

## ЛИТЕРАТУРА

7. Подлозный Э.Д. О распространении продольных волн вдоль стержня при пенетрации его в упругую среду—ч.1//Машиностроение.— Мн., 2001.— Вып.17.— С. 347–351. 8. Гельфанд И.М. Шилов Г.Е. Обобщенные функции и действия над ними. Вып. 1, Физматгизд., М., 1959. 9. Шварц Л. Математические методы для физических наук. М., изд-во “Мир”, 1965.

УДК 621.891.8

А.Ф. Присевок

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ВЫБОРА ВОДОРОДОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Белорусская государственная политехническая академия  
Минск, Беларусь*

*Термодинамический анализ адсорбции и абсорбции водорода металлами, а также результаты многочисленных экспериментальных и теоретических исследований систем “металл–водород” [1–15 и др.] свидетельствуют о том, что водород растворяется в окта- и тетрапорах кристаллической решетки металлов в ионизированном состоянии, накапливается в порах и других дефектах кристаллической решетки в молекулярной форме, вступает в химическое взаимодействие с различными элементами и фазами, имеющимися в металлах и сплавах, а также адсорбируется внутри металла на поверхностях микрополостей, пор, микротрещин и т.п. и сегрегирует на несовершенствах кристаллической решетки.*

В зависимости от условий насыщения водородом и природы сплавов будут преобладать те или иные формы состояния водорода в металлах, между которыми существует динамическое равновесие. Различные формы существования водорода в стали подтверждаются опытами фракционного определения водорода в металлах [4–7]. С целью предотвращения диспергирования металлов, работающих в водородосодержащих средах, предпринимаются попытки создания композиционных материалов, пассивирующих к адсорбции и сорбции водорода, не разрушающихся при длительной эксплуатации и обладающих улучшенными техническими характеристиками.

Известно [2, 5–7], что взаимодействие водорода с металлами (не образующими гидридов) зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых являются:

- химическое сродство металлов с водородом;
- радиусы междоузлий для различных металлов;
- радиус электронной оболочки водорода.

В то же время распределение водорода в металлах и особенно в сплавах осуществляется неравномерно и, главным образом, в поверхностных слоях, а наибольшая концентрация его, в зависимости от градиента температуры, отмечена по границам зерен стали, по границам раздела карбид-матрица, в порах, во внутренних трещинах, около включений, что приводит к возникновению поля упругих напряжений. При высокотемпературном (600–800 °С) наводороживании дефекты кристаллической решетки не играют решающей роли в процессах адсорбции; определяющими факторами здесь являются электронная структура металлов и способность элементов и других фаз образовывать химические соединения с водородом. При сравнительно невысоких температурах (180–300 °С), наоборот, дефекты кристаллической решетки металла играют значительную роль при наводороживании. Так, насыщение деформированного (при трении) металла водородом приводит к его сегрегации в дефектных местах кристаллической решетки, а количество растворенного водорода во много раз превышает его растворимость в междоузлиях кристаллической решетки. При кинетическом анализе состояние адсорбционных процессов определяется температурой (Т), давлением (Р) и количеством (концентрацией) водорода, растворенного в единице объема металла (S). В общем виде эта зависимость имеет вид:

$$\Phi(S, P, T) = 0.$$

При термодинамическом анализе можно не учитывать поверхностных явлений и рассматривать адсорбцию водорода в объеме металла, а концентрацию его выражать в мольных долях, в атомных по массе или объемных процентах, кубических сантиметрах на 100 г металла, миллионных долях (ppm) и т.д. Для наиболее распространенной системы железо-водород соотношение различных единиц таково: 1 ppm = 0,0001% (по массе) = 0,00553% (ат.) = 0,0873% (объемн.) = 1,11 см<sup>3</sup>/100 г.

#### 1. Закономерности распределения водорода в металлах и сплавах

Теплота процесса растворения водорода в металлах складывается из теплоты диссоциации водорода и собственно теплоты растворения атомов водорода в металле. Диссоциация водорода сопровождается затратой энергии и величина ее всегда отрицательна. Теплота растворения атомов водорода, характеризующая энергию связи с атомами металла, всегда положительна.

При эндотермической адсорбции водорода, когда при непосредственном взаимодействии металла с молекулярным водородом гидриды не образуются, термины “адсорбция”, “растворение” и “окклюзия” могут только в первом приближении характеризовать равновесное насыщение металла водородом. Адсорбция водорода в металлах VIA–VIIIА и IB групп протекает с общим суммарным отрицательным эффектом (эндотермическое растворение), поэтому количество абсорбированного водорода с повыше-

нием температуры возрастает (рис. 1). Для этих металлов зависимость растворимости водорода от температуры при постоянном давлении водорода 0,1 МПа имеет вид:

$$S = K_S \exp(-\Delta H/2 RT),$$

где:  $S$  – количество растворенного водорода;  $K_S$  – константа;  $\Delta H$  – теплота абсорбции, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К.

Обычно температурная зависимость растворимости водорода в металлах представляется уравнением:

$$\lg S = (-\Delta H/4,576T) + const.$$

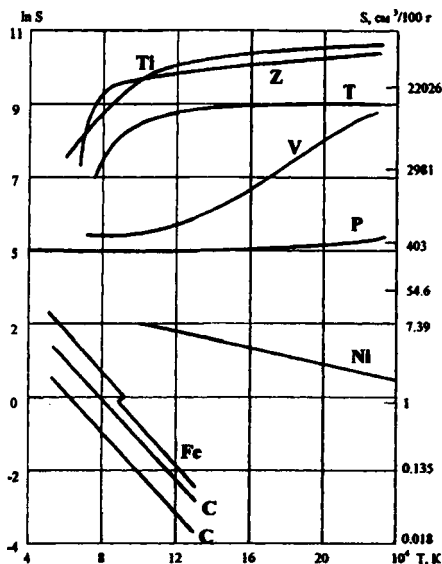


Рис. 1. Зависимость абсорбции водорода от обратной температуры  $1/T$ , К для ряда металлов

Графическая зависимость  $\lg S - 1/T$  выражается прямой линией, по наклону которой можно найти теплоту абсорбции ( $\Delta H$ ). Зависимость между водородом в порах, его концентрацией и температурой, приведенная на рис. 2, свидетельствует о том, что с повышением температуры и уменьшением концентрации водорода давление в порах снижается. На основании анализа термодинамического состояния системы металл - водород можно судить о возможности образования химических соединений или твердых растворов в конкретных металлах и сплавах.

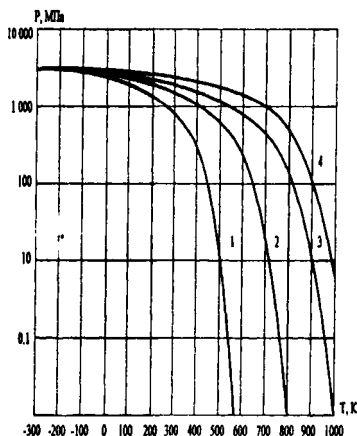


Рис. 2. Зависимость давления водорода в порах от температуры для стали с различным содержанием водорода (в мл/100г – цифры у кривых).

## 2. Химическая степень сродства металлов с водородом — основной путь создания водородостойких металлов и сплавов

Растворимость водорода в сталях и сплавах используют для оценки их применимости в эксплуатации при различных температурах и давлениях. Так, на термодинамическое равновесие системы железо – легирующий элемент (ЛЭ) – водород влияет не только парциальное давление растворенного газа, но и концентрация легирующего элемента. Поэтому в сравниваемых условиях (P, T) активность водорода, растворенного в железе, равна активности водорода, растворенного в сплаве, т.е.  $[a_n]_{Fe} = [a_n]_{Fe - ЛЭ}$ . Обычно адсорбционные процессы сопровождаются экзо- или эндотермической теплотой, которая затрачивается или выделяется при насыщении водородом металлов. В то же время процесс растворения водорода в металлах складывается из целого ряда элементарных физико-химических процессов, каждый из которых имеет определенную энергию активации. При этом адсорбционные процессы на поверхности металла и адсорбционные на внутренних микроповерхностях протекают с выделением тепла. Истинное растворение водорода в стали происходит с поглощением тепла. Химическое взаимодействие водорода с металлами сопровождается выделением тепла; ассоциация в дефектах кристаллической решетки происходит с мгновенным (порядка  $10^{-3}$  с) выделением большого количества тепла ( $\sim 435$  кДж/моль) благодаря освобождению энергии связи. При низких, комнатных и повышенных температурах скорость диффузии водорода в металлах на несколько порядков выше, чем для других примесей внедрения. Так в  $\alpha$ -железе при  $20^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии водорода в

$10^{12}$  раз больше коэффициента диффузии углерода и азота [2, 7]. При низких температурах процесс диффузии представляет собой зонное движение; при комнатных – термически активированные (некогерентные) процессы, при повышенных температурах (до  $200^{\circ}\text{C}$ ) – термически активированные надбарьерные переходы; при температурах более высоких (свыше  $400^{\circ}\text{C}$ ) – жидкостную диффузию [7]. Первые три механизма весьма важны при выборе и создании водородостойких материалов (металлов и сплавов), а тепловые процессы, протекающие при взаимодействии водорода с металлами и сплавами, были положены в основу выбора и создания водородостойких покрытий. Известно, что по характеру взаимодействия с водородом металлы разделены на несколько групп.

В качестве исследуемой была принята третья группа металлов, включающая Fe, Cr, Ni, Cu, Hg, Co, Al, Pt, которые растворяют водород с образованием истинных растворов (эндотермические окклюдеры) и тем самым оказывают влияние на его подвижность за счет формирования кристаллической решетки, фазового состава, структуры и т.д. Установлено, что легирование сталей и сплавов хромом (Cr) оказывает замедляющее действие на диффузионную подвижность водорода. Наиболее заметно это действие проявляется при введении Cr до 12–14 %. Резкое снижение диффузионной подвижности водорода отмечено при введении в сплавы кремния (Si), твердые растворы которого неоднородны, атомы кремния образуют в сплаве (металле) комплексы, не растворяющие водород, а, следовательно, и непроницаемые для него. Особый интерес представляют сведения о диффузии водорода в никеле (Ni). Так, в сплавах, содержащих ~ 37 % Ni, коэффициент диффузии водорода очень незначителен. В то же время следует отметить, что только по параметрам диффузии отдельных металлов нельзя судить об их влиянии на диффузионную подвижность водорода в сплавах. Необходимо учитывать влияние легирующих элементов (ЛЭ) на фазовый состав, структуру, образование новых фаз и т.д.

Выполненный анализ и сравнительная оценка эффективности получения водородостойких покрытий на рабочих поверхностях металла позволили отдать предпочтение порошковым самофлюсующимся сплавам на никелевой основе: Ni-Cr-B-Si. Эти сплавы применяют для нанесения защитных покрытий на детали, работающие при интенсивном износе и одновременном воздействии агрессивной среды, высоких температур и давлений.

Для третьей группы металлов, являющихся основой самофлюсующихся сплавов (Ni свыше 70% и Cr до 20%) характерно увеличение растворимости водорода с повышением температуры, причем изменение концентрации водорода в металле пропорционально корню квадратному из давления, что свидетельствует об образовании “истинных растворов”. Кинетика образования таких растворов определяется тремя различными процессами: поверхностной адсорбцией (физической или активированной), растворением водорода в прилегающих к поверхности областях и диффузией водорода

да в глубь металла. Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленного из вышеупомянутых процессов. Также известно [5 – 7], что растворимость водорода в металлах может определяться химическими факторами подобно процессу химической сорбции. Это подтверждается тем, что эндотермические поглотители, которые растворяют водород в количестве менее 0,1 % (ат), располагаются между экзотермическими аккладерами, которые способны поглотить водород в количестве, более 0,1 % (ат), и элементами не абсорбирующими водород вообще или очень мало (W, Au, Zn, Ta, In, Tl, Hg). Отсюда следует, что взаимодействие водорода с металлами (которые не образуют гидридов) зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых являются химическое сродство элементов с водородом, радиусы междоузлия для различных металлов и радиус электронной оболочки водорода.

### **3. Влияние концентрации легирующих элементов (п. э.) на термодинамическое равновесие системы Fe – л.э. – водород**

Представления о количественных закономерностях и процессе диффузии водорода в металлах являются основой для большинства сплавов, в которых не происходят процессы гидридообразования. Введение легирующих элементов приводит к изменению внутреннего строения металла, его структуры и фазового состава, состояния поверхности, дефектности и т.д. Все эти изменения могут существенно влиять на диффузионную подвижность водорода в металле. На поверхности входа и выхода водорода из металла могут образовываться слои, так же существенно влияющие на диффузионные процессы. Элементы внедрения снижают подвижность водорода, так как образуют соединения в металле менее проницаемые для водорода. Занимая междоузлия в кристаллической решетке они препятствуют перемещению атомов водорода. Так, Арчаковым Ю. И. [7] отмечено, что легирование металлов хромом в пределах 12–14% (что характерно для самофлюсующихся сплавов) замедляет диффузионную подвижность водорода, а повышенные эксплуатационные свойства самофлюсующихся сплавов обусловлены не только присутствием в них хрома и никеля, но также бора и кремния. Флюсующие элементы В и Si, вводимые в каждую частицу порошка в определенном количестве (2–4 % и 3–5 % соответственно) диффузионным путем требуемой толщины и фазового состава, обеспечивают: самофлюсуемость, высокую технологичность порошка и повышенную прочность сцепления с упрочняемой поверхностью детали. Бор и кремний образуют с никелем легкоплавкие эвтектики с температурой плавления 950–1080 °С, восстанавливают окисные пленки на поверхности частиц порошка и подложки с образованием борсиликатных шлаков, снижают выгорание легирующих элементов, образуют бориды никеля  $Ni_3B$  и хрома  $CrB$  и  $Cr_5B_3$ , имеющих высокую твердость и пластичность по сравнению с карбидами.

Теоретические и экспериментальные исследования особенностей формирования микроструктуры и фазового состава водородостойких покрытий из самофлюсую-

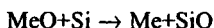
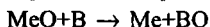
щихся сплавов и композиций на их основе [15], а также систематизация и анализ основных порошковых сплавов отечественного и зарубежного производства показали, что самофлюсующиеся сплавы, содержащие бор и кремний, по значимости представляют собой важную самостоятельную группу сплавов. Они многофазны и состоят из матричного  $\alpha$  и  $\gamma$  – твердого раствора, боридов и карбидов.

Результаты исследований состава и структуры покрытий из наиболее распространенных самофлюсующихся сплавов на никелевой основе [12–15] позволяют сделать следующие обобщения:

1. Формирование защитного покрытия с заданным структурным состоянием определяется оптимальным температурно-временным воздействием, превышение которого активизирует диффузионные процессы и шлакообразование, резко снижает процентное содержание легирующих элементов, главным образом бора и кремния.

2. Самофлюсующиеся многокомпонентные Ni-Cr-B-Si-C сплавы являют собой композицию элементов, позволяющую формировать покрытия следующего комплекса свойств:

– способность сплава в процессе термической обработки к восстановлению окисных пленок, образовавшихся на подложке и на частицах порошка, и образованию монолитного покрытия. Это свойство достигается за счет наличия в составе сплава флюсующих элементов бора и кремния, которые по реакции замещения



раскисляют окисные пленки и выходят на поверхность в виде боросиликатного шлака.

– относительно невысокая температура плавления (1100–1150°C) обеспечивается за счет образования в сплаве сложной легкоплавкой эвтектики Ni-B-Si, преимущественно  $\gamma$  - Ni + Ni<sub>3</sub>B.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по триботехнике / Под общ. ред. М. Хебды, А.В.Чичинадзе. В 3-х т. Т. 1. Теоретические основы. – М.: Машиностроение, 1989. – 400 с. 2. Водород в металлах. Прикладные аспекты. / Под ред. Г. Алефельда, И.Фелькля. Пер. с англ. В 2-х томах. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – 430 с. 3. Достижения науки о коррозии и технология защиты от нее. Коррозионное растрескивание металлов / Под ред. М.Фонтана, Р.Стзала: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 448 с. 4. Гаркунов Д. М. Триботехника. – М.: Машиностроение. 1985. – 424 с. 5. Водород в металлах. Основные свойства. Т.1 / Под ред. Г.Алефельда, И.Фелькля. Пер. с англ. В 2-х томах. – М.: Мир. 1981. – Т. 1. – 475 с. 6. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с. 7. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали / М.: Металлургия, 1985. – 192 с. 8. Дас Аджай Кумар. Разработка технологии нанесения газотермических покрытий для защиты конструкционных сталей от воздействия

водородных сред. Диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. – Мн., 1988, – 235 с.

9. Присевок А. Ф., Овчинников Л. С., Могиллин В. И. Автоматизированная оценка пористости напыленных защитных покрытий // Механизация и автоматизация производства. – 1988 – № 9. – С. 13–14.

10. Присевок А. Ф., Кураш В. В., Спиридонов Н. В. Биохимический путь выделения водорода при получении продуктов микробиологического производства // Долговечность трущихся деталей машин. Вып. 4. – М.: Машиностроение, 1990. – С. 269–274.

11. Присевок А. Ф., Кураш В. В., Спиридонов Н. В. Исследование механизма водородного изнашивания деталей узлов трения технологического оборудования производства микробиологического синтеза // Долговечность трущихся деталей машин. Вып. 5. – М.: Машиностроение, 1990. – С. 216–224.

12. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сталей и сплавов. – М.: Металлургия. 1982. – 230 с.

13. Кураш В. В. Технологическое обеспечение формирования эксплуатационных свойств машин производств микробиологического синтеза // Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Мн., 1991. – 235с.

14. Prisevok A. F., Beliaev G. Ya. Kipnis I. Yu. Timofeev A. V. Mechanism of Metal and Alloy Wearing in Hydrogen – Containing Media. Int. J. Hydrogen Energy. Printed in Great Britain. 1996. – Vol. 21, № 11/12, P. 1005–1008.

15. Присевок А. Ф. Технология формирования газотермических водородостойких покрытий. Научное издание. – Мн.: ВУЗ – ЮНИТИ БГПА, 1998. – 214 с.

УДК 621.791.92

Т. К. Романова, А. Б. Митрофанова, Д. Л. Кожуро

## **УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ДЕТАЛЕЙ, ВОССТАНОВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ НАПЛАВКОЙ ПОРОШКОВ ИЗ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ**

*Белорусский государственный аграрный технический университет  
Минск, Беларусь*

Основная причина разрушения деталей, работающих в условиях циклического нагружения – усталость металла. Усталостное разрушение начинается с поверхностного слоя, от физико-механических свойств которого зависит в значительной степени предел выносливости. Образовавшиеся в покрытиях при электромагнитной наплавке (ЭМН), электромагнитной наплавке с поверхностно-пластическим деформированием (ЭМН с ППД) и ЭМН с ППД и трехкратным отпускком металлургические дефекты в виде пор, трещин, остаточных напряжений растяжения и другие, а также при последующей механической обработке покрытий царапины, риски, мелкие трещины, шлифовальные прижоги резко снижают усталостную прочность. Эти дефекты, являясь в процессе работы детали концентраторами напряжений, образуют очаги