

**ПРИМЕНЕНИЕ КАРБЮРИЗАТОРА НА ОСНОВЕ
ПОРОШКА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ
ПИРОЛИЗА (БИОУГЛЕРОДА), ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦИИ
СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

В. М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук, **В. А. ЛЕШОК**
Белорусский национальный технический университет
С. А. ЯНКОВСКИЙ, канд. техн. наук
Научно-образовательный центр И. Н. Бутакова

Изучены составы для порошковой цементации на основе порошка углерода, полученного методом пиролиза биологической массы, представленной кофейным жмыхом. Применение данных составов карбюризатора позволяет увеличить эффективную толщину цементованного слоя и износостойкость изделий в сравнении с цементацией в известном карбюризаторе и повышает качество поверхности изделия.

Ключевые слова: цементация, углерод, пиролиз, биоуглерод, химико-термическая обработка, термодиффузионное насыщение

**APPLICATION OF A CARBURETOR BASED ON CARBON
POWDER, OBTAINED BY PYROLYSIS (BIOCARBON),
FOR CEMENTATION OF STEEL PRODUCTS**

V. M. KONSTANTINOV, Dr. of Engineering Sciences, **V. A. LESHOK**
Belarusian National Technical University
S. A. YANKOVSKY, Ph. D in Technical Science
I. N. Butakov Scientific and Educational Center

Compositions for powder cementation based on carbon powder obtained by pyrolysis of the biological mass represented by coffee cake have been studied. The use of these carburetor compositions makes it possible to increase the effective thickness of the cemented layer and the wear resistance of products in comparison with cementation in a known carburetor and improves the surface quality of the product.

Keywords: cementation, carbon, pyrolysis, biocarbon, chemical and thermal treatment, thermal diffusion saturation

Введение. Проблема снижения энергетических затрат при химико-термической обработке (ХТО) была актуальна всегда. В структуре себестоимости многих изделий машиностроения ХТО занимает существенное место [1, 2]. Ранее были рассмотрены некоторые эффективные направления ускорения процессов ХТО [3–6]. Как известно, цементация – один из самых распространенных и энергоемких процессов ХТО. Так, например, цементация крупногабаритных колец специальных подшипников ОАО «Минский подшипниковый завод» требует не менее 45 ч при температуре 950 °С. Актуальными являются исследования с целью сокращения энергоемкости термодиффузионного насыщения стали углеродом [7].

Известны процессы насыщения стальных изделий в твердом карбюризаторе [8]. Общим признаком многих порошковых карбюризаторов является присутствие основного компонента – носителя углерода. Выполнены исследования по применению различных углеродсодержащих компонентов [9–11]. Очевидно, что цементация в твердом карбюризаторе не имеет широкого промышленного применения. Однако изучение альтернативных порошковых насыщающих смесей вместо традиционного карбюризатора может дать новые научные знания по интенсификации цементации. Речь идет об изучении процесса цементации в насыщающей смеси биоуглерода, который получен методом пиролиза кофейного жмыха.

Материалы и методики проведения исследований. В качестве исходной биологической массы для углерода, полученного методом пиролиза (УППП), применялся кофейный жмых, который предварительно обрабатывали паром. Температура пара составляла 110–130 °С, давление – 1,5–1,6 МПа. Кофейный жмых укладывали в термостойкий стальной контейнер, который загружали в муфельную электрическую печь. Скорость нагрева печи составляла 20 °С/мин, нагрев производился до температуры 600 °С. Пиролиз происходил в течение 1 ч в инертной среде аргона, который вдувался в муфель печи через систему обдува. С одной стороны система подключена к источнику газа, который подается в муфель печи через патрубок, обдувая биомассу. С другой стороны система отводит газы контейнера печи в вентиляционную шахту через газоанализатор. Скорость потока аргона составляла 145 мл/мин. После окончания пиролиза УППП охлаждался вместе с печью до комнатной

температуры, извлекался, измельчался на лабораторной мельнице и просеивался через сито на фракцию 70 мкм.

Карбюризатор состоял из смеси УПМП и углекислого бария при различной концентрации компонентов (таблица 1). Для приготовления смеси компоненты смешивались в лабораторном смесителе согласно заявленным пропорциям.

Таблица 1 – Состав карбюризатора для цементации на основе УПМП

№ состава	УПМП, масс. %	Углекислый барий, масс. %
1	100	0
2	99	1
3	98	2
4	97	3
5	96	4
6	95	5
7	94	6
8	93	7
9	92	8
10	91	9
11	90	10
12	89	11
13	88	12
14	87	13
15	86	14
16	85	15
17	84	16
18	83	17
19	82	18
20	81	19
21	80	20

Цементации подвергались образцы из стали марки 08А (таблица 2) диаметром 3 мм, длиной 15 мм (рисунок 1). Для термодиффузионного насыщения применялся стальной контейнер, дно которого покрыто слоем карбюризатора толщиной 20 мм. Стальные изделия укладывались горизонтально, сверху засыпался слой карбюризатора толщиной 20 мм. На каждом этапе засыпки карбюризатор подвер-

гался плотной трамбовке. С целью герметизации насыщающей среды и образцов от внешней атмосферы в процессе термодиффузионного насыщения предусматривалась система плавкого затвора контейнера: 1-й слой – просеянный кварцевый песок, фракция 90 мкм; 2-й слой – борный ангидрид (B_2O_3). Упакованный контейнер помещался в нагретую до $950\text{ }^\circ\text{C}$ электрическую камерную печь, скорость нагрева печи – $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для достижения требуемой толщины диффузионного слоя было выбрано время выдержки равное 2,5 ч. Контейнер с опытными образцами извлекался из печи, охлаждался на воздухе (скорость охлаждения – $185\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$) и распаковывался.



Рисунок 1 – Внешний вид опытных образцов

Таблица 2 – Химический состав стали 08А

C, %	Mn, %	Si, %	P, %	S, %
$\leq 0,10$	0,35–0,60	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$

После цементации образцы подвергали традиционной закалке. Температура нагрева под закалку изделий составляла $890\text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки при данной температуре – 10 мин. Охлаждающая среда – вода (температура – $20\text{ }^\circ\text{C}$). После закалки образцы подвергали отпуску при температуре $160\text{ }^\circ\text{C}$ с охлаждением на воздухе.

Металлографические исследования структуры исследуемых образцов осуществляли с помощью оптического микроскопа Leica, оснащенного цифровой камерой. Сканирующий электронный микроскоп MIRA3 TESCAN (Чехия) применялся для анализа морфологии поверхности изделий, а также для изучения порошка УППП.

МикродюрOMETрические исследования проводили с использованием твердомера ПМТ-3М при нагрузке на индентор 200 г. Трибологические испытания проводились на инерционном стенде ИМ-58. Скорость скольжения поверхностей составляла 14 м/с, давление в зоне контактного взаимодействия – 6 МПа. Материал контртела – сталь 40.

Результаты исследований и их обсуждение. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, частицы порошка биоуглерода имеют различный размер (рисунок 2). Преобладающий размер частиц в смеси составляет 30–40 мкм. Также были отмечены конгломераты частиц размерами 190–210 мкм, составляющие 3–5 % от общего количества частиц.

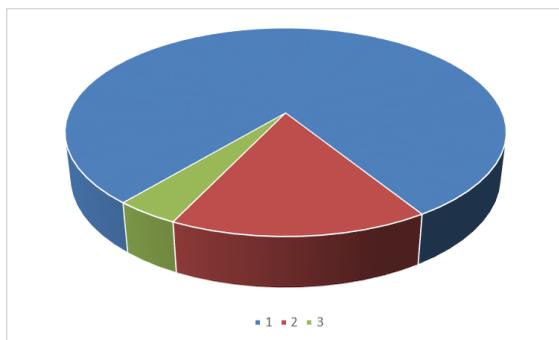


Рисунок 2 – Распределение размеров частиц порошка УПМП в объеме:
1 – 30–40 мкм; 2 – менее 30 мкм; 3 – более 40 мкм

Частицы УПМП имеют шаровидную и овальную форму, грани и ребра скруглены (рисунок 3, а). Доля острых углов в структуре порошка минимальна (рисунок 3, б). Отмечается слоистая повторяющаяся пористо-капиллярная структура частиц порошка УПМП. Средняя толщина слоя составляет 2–3 мкм. Количество слоев на частицу – 7–15 штук (рисунок 3, в). Диаметр капилляров – 0,4–1,2 мкм (рисунок 3, г).

Был проведен химический анализ применяемого биоуглерода (таблица 3). Следует отметить наличие в составе биоуглерода определенного количества калия. Это может оказывать определенное влияние на процесс цементации.

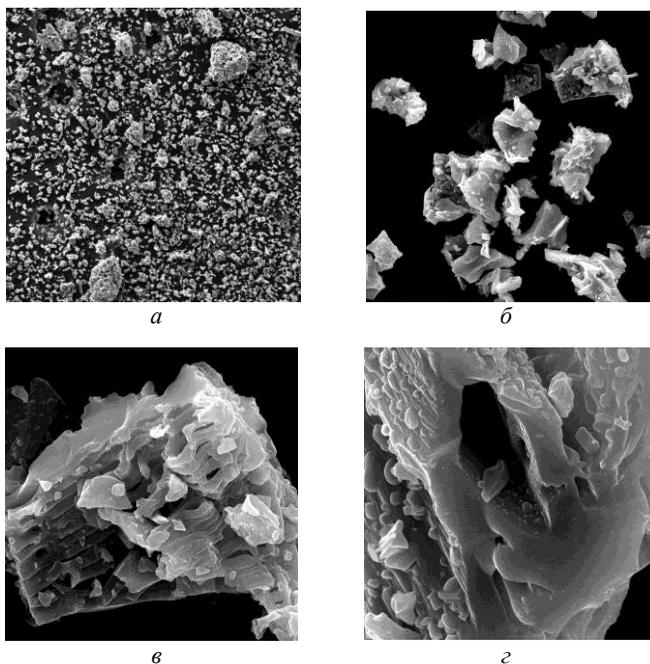


Рисунок 3 – Снимки сканирующей электронной микроскопии порошка УПМП при:
a – $\times 150$; *б* – $\times 2000$; *в* – $\times 10000$; *г* – $\times 20000$

Таблица 3 – Химический состав биоуглерода на основе кофейного жмыха

C, %	O, %	K, %	Ca, %	Mg, %	Al, %	P, %
89,0–93,0	4,2–4,5	4,8–5,4	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$

В качестве эталонного состава карбюризатора для порошковой цементации принят состав масс, %: углекислый барий – 20, древесный уголь – 80 [12]. За эффективную толщину диффузионного слоя бралось значение твердости 50 HRC. Установлено, что эффективная толщина цементованного слоя при насыщении с помощью предлагаемых составов на основе УПМП больше на 5–20 % в сравнении с традиционным составом (таблица 4).

Таблица 4 – Анализ толщины цементованного слоя

№ состава	Эффективная толщина цементованного слоя h_3 , мкм	Относительное увеличение толщины цементованного слоя ϵ , %
Эталон	0,625	–
1	0,650	4
2	0,656	5
3	0,656	5
4	0,656	5
5	0,663	6
6	0,681	9
7	0,694	11
8	0,725	16
9	0,731	17
10	0,750	20
11	0,744	19
12	0,725	16
13	0,688	10
14	0,669	7
15	0,663	6
16	0,656	5
17	0,656	5
18	0,656	5
19	0,656	5
20	0,650	4
21	0,656	5

Среди всех предложенных составов (таблица 1) лучшими себя показывают составы с содержанием компонентов, масс. %: УПМП – 89–93, углекислый барий – 7–11 (рисунок 4). Предполагается, что повышение эффективной толщины термодиффузионного слоя связано с морфологическим строением и химическим составом порошка УПМП на основе кофейного жмыха. Металлографический анализ подтвердил факт увеличения толщины цементованного слоя (рисунок 5).

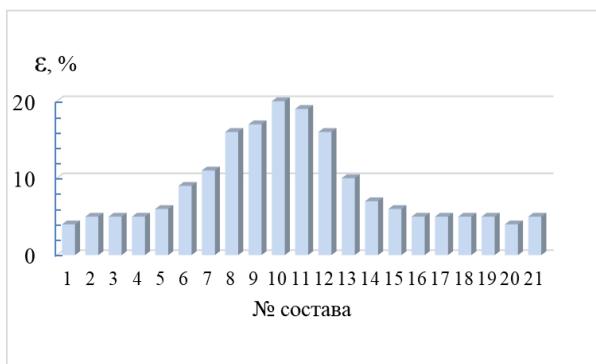


Рисунок 4 – Оценка относительного увеличения толщины цементованного слоя предлагаемых составов

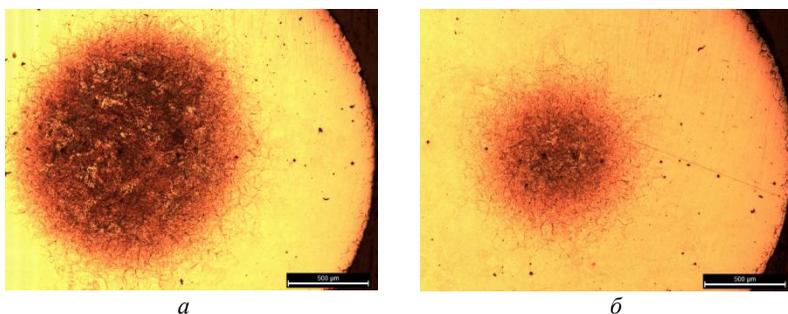


Рисунок 5 – Микроструктуры образцов после цементации в карбюризаторе: *а* – эталонном; *б* – на основе УПМП

Как известно [1, 2, 8], процесс твердой цементации характеризуется переносом углерода с поверхности углеродсодержащего компонента карбюризатора (образование СО) на поверхность насыщаемого изделия с последующей диссоциацией. Высказано предположение, что увеличение поверхности углеродсодержащего вещества приводит к повышению количества образования СО за единицу времени. Согласно данному предположению, была проведена оценка адсорбирующей поверхности методом, предложенным Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ). Результаты исследования по методу БЭТ УПМП составляет – 14,24 м²/г, древесного угля в составе карбюризатора – 7,48 м²/г. Следовательно, площадь поверхности пористого тела УПМП больше древесного угля. В процессе насыщения с поверхности УПМП образуется большее количество моле-

кул СО за единицу времени. Тем самым, повышается градиент концентрации углерода в реакционном объеме, обеспечивается увеличение толщины диффузионного слоя за равную единицу времени (интенсификация цементации).

Пиролиз биологической массы, представленной кофейным жмыхом после обработки паром в кофе-машине, позволяет получить УПМП чистотой 93 % по углероду с пониженным содержанием примесей (магний, алюминий, фосфор), в сравнении с древесным углем. Чистота и отсутствие примесей в УПМП предотвращают спекание карбюризатора и увеличивают качество поверхности изделия.

Увеличение эффективной толщины диффузионного слоя при применении предлагаемого состава (таблица 1, поз. 10) приводит к повышению износостойкости на 10 % в сравнении с эталонным составом (рисунок 6).

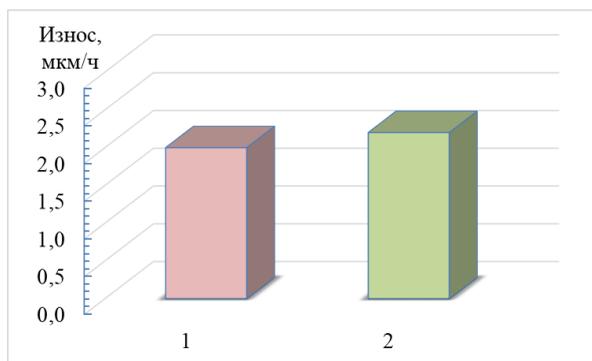


Рисунок 6 – Результаты трибологических испытаний цементованных образцов: 1 – цементация в экспериментальном составе (91 % УПМП, 9 % углекислый барий); 2 – цементация в стандартном карбюризаторе

Заключение. Изучена возможность цементации углеродистой стали в составе для порошковой цементации на основе углерода, полученного методом пиролиза. Исходной биологической массой для УПМП являлся кофейный жмых после обработки паром. Установлена возможность цементации в вышеуказанном составе. Установлено, что эффективная толщина цементованного слоя при насыщении в предлагаемых составах на основе УПМП больше на 5–20 % в сравнении с цементацией в традиционном твердом карбю-

ризаторе. Среди всех предложенных составов лучшим себя показали составы с содержанием компонентов, масс. %: УПМП – 89–93, углекислый барий – 7–11. Высказано предположение, что повышение эффективной толщины термодиффузионного слоя связано с морфологическим строением и химическим составом порошка УПМП. Данный вопрос требует дальнейшего исследования. Чистота и отсутствие примесей в УПМП, видимо, предотвращают спекание карбюратора и увеличивают качество поверхности изделия. Увеличение эффективной толщины диффузионного слоя при применении предлагаемого состава приводит к повышению износостойкости на 10 % в сравнении с эталонным составом.

Список литературы

- 1. Материаловедение:** Учебник / Б. Н. Арзамасов [и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – 648 с.
- 2. Химико-термическая обработка металлов и сплавов.** Справочник / Г. В. Борисенок [и др.]. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
- 3. Константинов, В. М.** Пути энергосбережения при термической и химико-термической обработке сталей за счет ускорения диффузионных процессов / В. М. Константинов, В. А. Кукареко // *Литье и металлургия.* – 2023. – № 4. – С. 72–80.
- 4. Пантелеенко, Ф. И.** О классификации способов интенсификации процессов химико-термической обработки металлов и сплавов / Ф. И. Пантелеенко, Л. С. Ляхович, Б. С. Кухарев // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: Вышэйшая школа, 1980. – С. 5–6.
- 5. Интенсификация процессов химико-термической обработки сталей / Л. Г. Петрова [и др.].** – М.: МАДИ, 2019. – 160 с.
- 6. Константинов, В. М.** Ускоренная диффузия легирующих элементов в железе при химико-термической обработке порошков во вращающемся контейнере / В. М. Константинов // *Доклады НАН Беларуси.* – 2007. – Т. 51. № 2. – С. 103.
- 7. Гринчук, П. С.** О проблемах развития отечественных технологий цементации конструкционных сталей / П. С. Гринчук, В. М. Константинов // *Наука и инновации.* – 2023. – № 1 (239). – С. 21–23.

8. **Минкевич, А. Н.** Химико-термическая обработка сталей / А. Н. Минкевич. – М.: Машгиз, 1950. – 432 с.
9. **Минкевич, А. Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А. Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 493 с.
10. **Твердый карбюризатор:** Авторское свид-во SU 111009 / Л. К. Лукша. – Опубл.: 1957.01.01.
11. **Состав карбюризатора для цементации деталей из низкоуглеродистой стали:** Патент РФ RU 2690630 / М. В. Чучкалов [и др.]. – Опубл.: 2019. 06.04.
12. **Карбюризатор** для цементации стальных изделий: Авторское свид-во SU 1836486 / И. М. Спиридонова [и др.]. – Опубл. 1993.08.23.
13. **Карбюризатор** древесноугольный. Технические условия: ГОСТ 2407-83. – М.: Государственный комитет по стандартам, 1983. – 11 с.

References

1. **Materialovedenie** [Materials Science]: Textbook / B. N. Arzamasov [et al.] – Moscow: Moscow State Technical University named after N. E. Bauman Publ., 2003. – 648 p.
2. **Himiko-termicheskaya obrabotka metallov i spлавov: spravochnik** [Chemical-thermal treatment of metals and alloys: directory] / G. V. Borisenok [et al.] – Moscow: Metallurgiya Publ., 1981. – 424 p.
3. **Konstantinov, V. M.** *Puti energosberezheniya pri termicheskoy i himiko-termicheskoy obrabotke stalej za schet uskoreniya diffuzionnyh processov* [Ways to save energy during thermal and chemical-thermal treatment of steels by accelerating diffusion processes] / V. M. Konstantinov, V. A. Kukareko // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2023. – No. 4. – P. 72–80.
4. **Panteleenko, F. I.** *O klassifikacii sposobov intensivizacii processov himiko-termicheskoy obrabotki metallov i spлавov* [On the classification of methods for intensifying the processes of chemical-thermal processing of metals and alloys] / F. I. Panteleenko, L. S. Lyahovich, B. S. Kuharev // *Metallurgiya: respublikanskij mezhvedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers*. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 1980. – P. 5–6.

5. Intensifikaciya *processov himiko-termicheskoy obrabotki stalej* [Intensification of chemical-thermal treatment processes of steels] / L. G. Petrova [et al.] – Moscow: Moscow Automobile and Highway Institute Publ., 2019. – 160 p.

6. Konstantinov, V. M. *Uskorennaya diffuziya legiruyushchih elementov v zheleze pri himiko-termicheskoy obrabotke poroshkov vo vrashchayushchemsya kontejnere* [Accelerated diffusion of alloying elements in iron during chemical-thermal treatment of powders in a rotating container] / V. M. Konstantinov // *Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi = Reports of the National Academy of Sciences of Belarus.* – 2007. Vol. 51, No. 2. – P. 103.

7. Grinchuk, P. S. *O problemah razvitiya otechestvennyh tekhnologij cementacii konstrukcionnyh stalej* [On the problems of development of domestic technologies for cementation of structural steels] / P. S. Grinchuk, V. M. Konstantinov // *Nauka i innovacii = Science and innovation* – 2023. – No (239). – P. 21–23

8. Minkevich, A. N. *Himiko-termicheskaya obrabotka stalej* [Chemical-thermal treatment of steels] / A. N. Minkevich. – Moscow: Mashgiz Publ., 1950. – 432 p.

9. Minkevich, A. N. *Himiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical-thermal treatment of metals and alloys] / A. N. Minkevich. – Moscow: Mashinostroenie Publ., 1965. – 493 p.

10. Tverdyj karbyurizator [Solid carburizer] / L. K. Luksha. Copyright certificate SU 111009. Publ. 1957.01.01.

11. Sostav karbyurizatora dlya cementacii detalej iz nizkouglerodistoj stali [Carburizer composition for case hardening of low carbon steel parts] / M. V. Chuchkalov: Patent RF RU 2690630. Publ. 2019. 06.04.

12. Karbyurizator dlya cementacii stal'nyh izdelij [Carburizer for carburizing steel products] / I. M. Spiridonova [et al.]. Copyright certificate SU 1836486. Publ. 1993.08.23.

13. Karbyurizator drevesnougol'nyj [Charcoal carburizer]. Specifications: State standard 2407-83. – Moscow: State Committee on Standards, 1983. – 11 p.

Поступила 23.11.2024
Received 23.11.2024