

**Машиностроение и транспорт**

УДК 621.785.52:544.3:517.958  
DOI: 10.12737/22048

М.Ю. Семенов, П.Н. Демидов, М.Ю. Рыжова, И.П. Королев

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАССОПЕРЕНОСА УГЛЕРОДА ПРИ ЦЕМЕНТАЦИИ  
В АТМОСФЕРАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ  
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

Установлены закономерности влияния химических активностей углерода в графите, цементите и аустените на массоперенос при вакуумной и ионной цементации сталей. Данные закономерности использованы при разработке граничных условий математической модели вакуумной и ионной цементации. На основании квантово-механических

представлений обоснована ведущая реакция разложения ацетилена при цементации в атмосферах низкого давления.

**Ключевые слова:** диффузия, массоперенос, цементация, граничные условия, математическая модель, углеводородные среды.

M.Yu. Semyonov, P.N. Demidov, M.Yu. Ryzhova, I.P. Korolyov

**CARBON MASS TRANSFER REGULARITIES AT CASE-HARDENING  
IN LOW-PRESSURE ATMOSPHERE AND BOUNDARY CONDITIONS OF SIMULATOR**

By significant advantages over other methods of case-hardening possess processes carried out in oxygen-free environment, in particular, vacuum and ionic atmospheres which are used for surface strengthening the most critical parts of machinery and tools. These processes are characterized with a great amount of possible options of technological modes, an optimum choice of which is difficult through an experimental way. That is why a wide practical use found simulators of vacuum and ionic case-hardening in which the boundary conditions describe carbon mass transfer from working medium into metal. It is determined in an experimental way that at vacuum and ionic case-hardening in working medium having hydrocarbons, in particular, acetylene upon a saturated metal surface is formed either graphite or cementite which are a source for carbon diffuse into a metal depth. Thereupon at the

formation of simulators boundary conditions it is necessary to take into account that carbon activity in these stages is equal to 1. That is why in boundary conditions should be introduced carbon concentrations in austenite corresponding to these activities. An obtained earlier through methods of spectral analysis direct proportionality between a carbonizing capacity of working medium and an acetylene content in it is explained by hydrocarbon thermal decomposition offered by a basis reaction at which Pauly quantum-mechanical principle is carried out. The results obtained are true both for vacuum, and for ionic working medium used at case-hardening as the ionization of latter does not exceed 10% of vol.

**Key words:** diffusion, mass transfer, case-hardening, boundary conditions, simulator, hydrocarbon media

Для упрочнения высоконагруженных деталей машин для (зубчатых колес, подшипников и других), а также инструмента в аэрокосмической и автомобильной промышленности широко применяются различные способы вакуумной и ионной химико-термической обработки. Наиболее распространенным методом поверхностного упрочнения является цементация.

С целью раскрытия всех потенциальных возможностей современных сложнолегированных высокопрочных конструкционных сталей требуется проведение насыщения в бескислородных атмосферах,

исключающих обезуглероживание, при стабильных результатах обработки [1-4]. Некоторыми технологическими преимуществами перед вакуумной цементацией обладают процессы науглероживания в тлеющем разряде [5]. Вместе с тем процессы ионной цементации требуют больших затрат на оборудование, что послужило причиной сокращения их промышленного использования.

Особенностью указанных процессов является большая вариативность управляющих факторов, которая обуславливает необходимость применения расчетных ме-

тодов для оптимального выбора их режимов. Основу математических моделей данных процессов составляют кинетические уравнения диффузии, которые необходимо решать в соответствующих граничных условиях, отражающих закономерности массопереноса углерода из рабочей атмосферы в насыщаемую металлическую поверхность [6-8].

Математическое описание процесса науглероживания насыщаемой поверхности основано на выражении второго закона Фика:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(T, C) \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right),$$

где  $D(T, C)$  - коэффициент диффузии углерода при данной температуре  $T$ , К, и содержании углерода  $C$ , который в аустените может быть установлен по С. Wells, W. Batz и R.F. Mehl [9];  $C(x, \tau)$  - концентрация углерода в точке, соответствующей расстоянию от поверхности  $x$ , в момент времени  $\tau$ .

Поскольку процессы вакуумной цементации всегда проводятся по циклическому режиму, представляющему собой чередование стадий активного насыщения, когда в рабочую камеру подается под низким давлением (порядка 100 Па) углеродсодержащий газ (например ацетилен), и пассивных стадий диффузионного выравнивания, когда производится вакуумирование камеры [7;10], то науглероживающая способность среды изменяется с течением времени процесса. Схожая картина наблюдается и при ионных процессах, когда объемная доля углеродсодержащей компоненты газовой смеси устанавливается попеременно на высоком и низком уровнях.

Изменение науглероживающей способности ионной и вакуумной атмосфер в течение процесса обуславливает наличие временной зависимости концентрации углерода на поверхности и, как следствие, зависимости скорости массопереноса насыщаемого вещества от времени. В этой связи при моделировании вакуумных и циклических ионных режимов цементации необходимо использовать так называемое граничное условие 3-го рода [7]:

$$-D(T, C) \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = \beta [C_{атм} - C(0, \tau)],$$

где  $\beta$  - кинетический коэффициент массопереноса;  $C_{атм}$  - науглероживающая способность насыщающей среды.

В выражении (2), как и в выражении (1), из практических соображений использованы концентрации углерода (в частности, учитывали, что эмпирические зависимости коэффициента диффузии разработаны для концентраций), однако более точной с точки зрения термодинамических и кинетических представлений является запись выражения (2), в которой концентрации заменены активностями:

$$-D(T, C) \frac{\partial a(0, \tau)}{\partial x} = \beta [a_{атм} - a(0, \tau)],$$

где  $a(0, \tau)$  - термодинамическая активность углерода в точке, соответствующей расстоянию от поверхности  $x=0$ , в момент времени  $\tau$  при соответствующих начальных и граничных условиях;  $a_{атм}$  - науглероживающая способность насыщающей среды в единицах активности.

Источником углерода при вакуумной цементации является тонкий граничный слой, состоящий при науглероживании углеродистых, а также низко- и среднелегированных сталей из аморфного графита, а при насыщении комплексно-легированных теплостойких сталей мартенситного класса - из тонкой карбидной пленки [10;11].

Аналогичная ситуация наблюдается и при цементации в средах, активированных тлеющим разрядом.

Таким образом, насыщение углеродом при вакуумной и ионной цементации происходит из фаз, активность углерода в которых достигает 1. Для графита такой активности соответствует 100 % углерода, для легированного или нелегированного цементита - примерно 6,7 %.

При этом основной фазой - матрицей, насыщаемой при цементации, - является легированный или нелегированный цементит, внутри которого в случае насыщения сложнолегированных сталей образуется развитая карбидная фаза сложного состава по механизмам внутреннего науглероживания 1-го и 2-го рода [12;13].

В этой связи кинетика науглероживания аустенита определяется, в соответ-

ствии с выражением (3), разностью активностей углерода в его источнике (графите или цементите) и на насыщаемой поверхности аустенита. При достижении равновесия массоперенос прекращается.

При помощи термодинамического расчетного программного средства Thermo-calc® 4.0 [14] для температур в интервале 880-1040 °С определены концентрации углерода, при которых активность равна 1 (рис. 1). Данным концентрациям соответствует предельная растворимость углерода в аустените. Для 940 °С предельная растворимость соответствует максимальной концентрации углерода в диффузионном слое стали 20, определенной в работе [7]

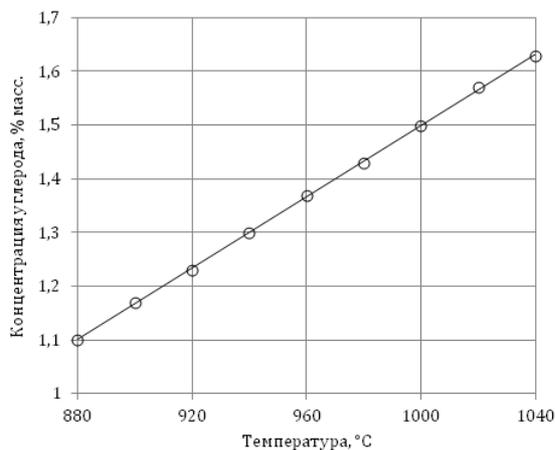


Рис. 1. Зависимость концентраций углерода, соответствующих активности в аустените, равной 1,0 от температуры науглероживания

При этом при расчетах по формуле (2) в качестве  $C_{атм}$  следует подставлять значение предельной насыщенности углеродом аустенита, соответствующее активности, равной 1 (рис. 1).

Особенностью цементации в атмосферах, активированных тлеющим разрядом, является прямая зависимость активности углерода от объемной доли в газовой среде (в которой ацетилен, как правило, разбавляется в пределах до 3-5 % об. аргоном либо молекулярным азотом), представленная на рис. 3.

(рис. 2). Таким образом, углеродный потенциал среды при вакуумной цементации, равный активности на поверхности 1, соответствует углеродному потенциалу чистого графита, выделяющегося при диссоциации ацетилена на поверхности в виде сажи. Схожая ситуация, с поправкой на влияние легирования стали, имеет место при науглероживании в вакууме хромоникелевой стали 20X2Н4А.

Изложенные обстоятельства дают возможность утверждать о существовании при цементации в атмосферах чистого ацетилена низкого давления углеродного потенциала, равного 1, или 100 %.

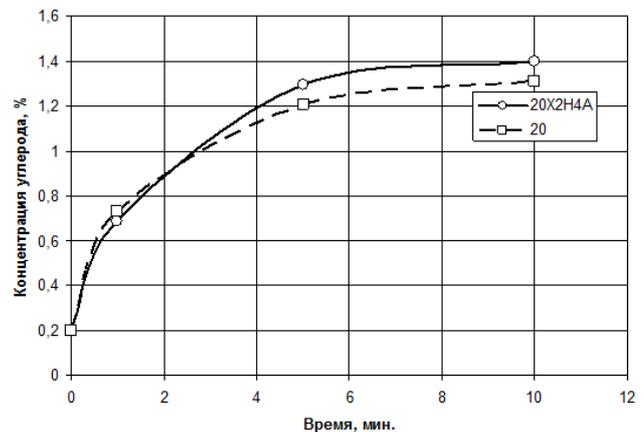


Рис. 2. Изменение поверхностной концентрации углерода в процессе вакуумной цементации при 940 °С образцов из сталей 20 и 20X2Н4А в атмосфере низкого давления (экспериментальные данные [7])

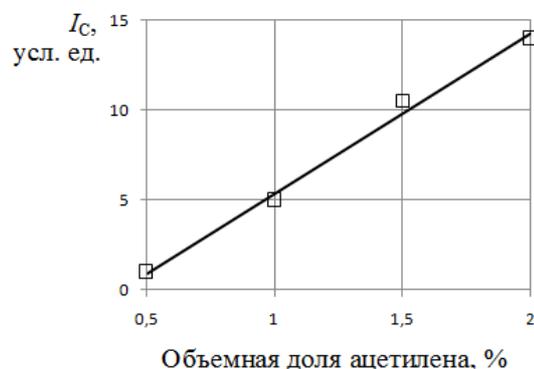


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности  $I_C$  спектральной линии свободного углерода на поверхности насыщаемого металла от объемной доли ацетилена, определенная методом спектральной диагностики [15]

В работе [15], с учетом прямой зависимости между концентрацией углерода и содержанием ацетилен в рабочей среде, установлена ведущая реакция разложения аммиака:



Такая точка зрения соответствует предположению, что первым этапом диссоциации молекул ацетилен является образование из каждой молекулы двух радикалов СН, имеющих три ненасыщенные связи [16]. Эти связи стимулируют развитие хемосорбции, способствуют удержанию части радикалов на поверхности и их последующему каталитическому разложению на углерод и водород. Незавершенное электронное строение атомов железа (незаполненная d-орбиталь) обуславливает их высокое сродство к углероду. Атомы железа способствуют разрыву  $\sigma$ -связи С-Н, вступают в связь с атомами углерода, переходящими в твердорастворное состояние и диффундирующими вглубь металла. Одновременно другая часть радикалов СН выступают в качестве носителей углерода, удаляемого с насыщаемой поверхности [17]. Экспериментально присутствие радикалов СН подтверждено полученными А.Е. Смирновым результатами спектрального анализа ионизированной атмосферы [18].

Данный феномен можно объяснить на основе квантово-механических представлений. Разрушенные ковалентные  $\sigma$ -

связи С-С образованы электронами с противоположными спинами [19]. Таким образом, два высвободившихся радикала СН имеют свободные s-электроны при атомах С с противоположными спинами. При этом все свободные электроны ферромагнетика (железа) имеют спин, противоположный спину внутренних электронов металла. Образовывать связь со свободными s-электронами радикалов СН могут только электроны с противоположным спином (принцип Паули). Поэтому только каждый второй радикал СН, спин электрона свободной связи которого противоположен спину электрона свободной связи железа, может вступать в связь с металлом.

Вероятно, впоследствии радикалы СН образуют вместе с атомами водорода предельные (типа метана) или непредельные стабильные углеводороды.

При этом факт проведения процесса цементации в тлеющем разряде на квантово-механические эффекты существенного влияния не имеет, так как при проведении науглероживания в средах, активированных тлеющим разрядом, содержание ионизированных компонентов не превосходит 5-10 % об. [18].

С учетом изложенного предлагаемый механизм диссоциации ацетилен представляется возможным распространить и на вакуумную цементацию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Otto, F.J. Vacuum carburizing of aerospace and automotive materials /F.J. Otto, D.H. Herring //Heat Treating Progress. – 2005. – Т. 5. – № 1. – С. 33-37.
- Kula, P. New vacuum carburizing technology /P. Kula, J. Olejnik, J. Kowalewski //Heat Treating Progress. – 2001. – Vol. 1. – № 1. –Р. 57–65.
- Atena, H. Niederdruck-Aufkohlung mit Hochdruck-Gasabschreckung: Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten und Anlagentechnik /H. Atena, F. Schrank //HTM. Härterei-technische Mitteilungen. – 2002. – Vol. 4. – № 57. – P. 247-256.
- Смирнов, А.Е. Применение вакуумной термической и химико-термической обработки для упрочнения тяжело нагруженных деталей машин, приборов и инструмента /А.Е. Смирнов, М.Ю. Семенов //Наука и образование: электрон. журн. – 2014. – № 2. – URL: <http://technomag.bmstu.ru/doc/700036.html> (дата обращения: 10.01.2016).
- Reinhold, B. Plasma carburizing: exotic with potential /B. Reinhold //International Heat Treatment & Surface Engineering. – 2009. – Vol. 3. – № 4. – P. 136-140.
- Семенов, М.Ю. Проектирование технологий поверхностного упрочнения высоконагруженных зубчатых колес на основе расчетного метода /М.Ю. Семенов //Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2014. – № 2. – С. 16-22.
- Семенов, М.Ю. Расчет концентрационных кривых углерода при вакуумной цементации сталей /М.Ю. Семенов, А.Е. Смирнов, М.Ю. Рыжова //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 1(691). – С. 38-42.
- Родионов, А.В. Расчет концентрационных кривых углерода при цементации в активированной

- газовой среде /А.В. Родионов, Н.М. Рыжов, Р.С. Фахуртдинов, Е.Н. Жидков //Металловедение и термическая обработка металлов. – 1991. – № 7. – С. 28-31.
9. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах: [пер. с нем.] /Е. Фромм, Е. Гебхардт. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
10. Рыжов, Н.М. Вакуумная цементация хромоникелевых сталей /Н.М. Рыжов, А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, А.И. Мордовин //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – № 2. – С. 25-29.
11. Рыжов, Н.М. Особенности вакуумной цементации в ацетилене теплостойкой стали /Н.М. Рыжов, А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, Л.М. Мулякаев, В.И. Громов //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 6. – С. 10-15.
12. Семенов, М.Ю. Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Ч. I /М.Ю. Семенов //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 5(695). – С. 31-38.
13. Семенов, М.Ю. Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Ч. II /М.Ю. Семенов //Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 6(696). – С. 32-37.
14. Andersson, J.O. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science /J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, Sh. Pingfang, S. Bo //Calphad. – 2002. – Т. 26. – № 2. – С. 273-312.
15. Семенов, М.Ю. Кинетика массопереноса углерода и азота в ионизированных атмосферах /М.Ю. Семенов, А.Е. Смирнов, П.Н. Демидов, М.М. Лашнев //Наука и образование: электрон. журн. – 2012. – № 9. – <http://technomag.edu.ru/en/doc/452489.html> (дата обращения: 10.01.2016).
16. Мордовин, А.И. Анализ эффективности газовых сред при вакуумной цементации /А.И. Мордовин, А.Е. Смирнов, Л.П. Фомина, Н.М. Рыжов //Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 11. – С. 31-35.
17. Теснер, П.А. Образование углерода из углеродородов газовой фазы /П.А. Теснер. – М.: Химия, 1972. – 136 с.
18. Смирнов, А.Е. Разработка способов активного контроля и автоматизация процесса ионной цементации легированных сталей: дис. ... канд. техн. наук /А.Е. Смирнов. – М., 1991. – 198 с.
19. Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике. Вып. 8,9. Квантовая механика /Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – М.: Мир, 1978. – 528 с.
1. Otto, F.J. Vacuum carburizing of aerospace and automotive materials /F.J. Otto, D.H. Herring //Heat Treating Progress. – 2005. – Т. 5. – № 1. – С. 33-37.
2. Kula, P. New vacuum carburizing technology /P. Kula, J. Olejnik, J. Kowalewski //Heat Treating Progress. – 2001. – Vol. 1. – № 1. – P. 57-65.
3. Atena, H. Niederdruck-Aufkohlung mit Hochdruck-Gasabschreckung: Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten und Anlagentechnik /H. Atena, F. Schrank //HTM. Härtereitechnische Mitteilungen. – 2002. – Vol. 4. – № 57. – P. 247-256.
4. Smirnov, A.E. Application of vacuum thermal and chemical thermal treatment for strengthening heavily loaded machinery parts, devices and tools /A.E. Smirnov, M.Yu. Semyonov //Science and Education: electronic journal. – 2014. – № 2. – URL: <http://technomag.bmstu.ru/doc/700036.html> (address date: 10.01.2016).
5. Reinhold, B. Plasma carburizing: exotic with potential /B. Reinhold //International Heat Treatment & Surface Engineering. – 2009. – Vol. 3. – № 4. – P. 136-140.
6. Semyonov, M.Yu. Design of technologies for heavily-loaded cog-wheels surface strengthening based on computation method /M.Yu. Semyonov //Problems of Ferrous Metallurgy and Material Science. – 2014. – № 2. – pp. 16-22.
7. Semyonov, M.Yu. Computation of concentration-response carbon curves at vacuum case-hardening of steel /M.Yu. Semyonov, A.E. Smirnov, M.Yu. Ryzhova //Metal Science and Metal Thermal Treatment. – 2013. – № 1(691). – pp. 38-42.
8. Rodionov, A.V. Computation of concentration-response carbon curves at case-hardening in activated atmosphere /A.V. Rodionov, N.M. Ryzhov, R.S. Fakhurtdinov, E.N. Zhidkov //Metal Science and Metal Thermal Treatment. – 1991. – № 7. – pp. 28-31.
9. Fromm, E. *Gases and Carbon in Metals*: [transl. from Germ.] /E. Fromm, E. Hebbardt. – М.: Metallurgy, 1980. – pp. 712.
10. Ryzhov, N.M. Vacuum case-hardening of chromium-nickel steel /N.M. Ryzhov, A.E. Smirnov, R.S. Fakhurtdinov, A.I. Mordovin //Metal Science and Metal Thermal Treatment. – 2008. – № 2. – pp. 25-29.
11. Ryzhov, N.M. Peculiarities of vacuum case-hardening in acetylene of heat-resisting steel /N.M. Ryzhov, A.E. Smirnov, R.S. Fakhurtdinov, L.M. Mulyakayev, V.I. Gromov //Metal Science and Metal Thermal Treatment. – 2004. – № 6. – pp. 10-15.
12. Semyonov, M.Yu. Structure control of carburized layers in heat-resisting steel. Part I /M.Yu. Semyonov // Metal Science and Metal Thermal Treatment. – 2013. – № 5(695). – pp. 31-38.
13. Semyonov, M.Yu. Structure control of carburized layers in heat-resisting steel. Part II /M.Yu. Semyonov // Metal Science and Metal Thermal Treatment. – 2013. – № 6(696). – pp. 32-37.
14. Andersson, J.O. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science /J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, Sh. Pingfang, S. Bo //Calphad. – 2002. – Т. 26. – № 2. – С. 273-312.
15. Semyonov, M.Yu. Kinetics of carbon and nitrogen mass transfer in ionized atmosphere / M.Yu. Se-

- myonov, A.E. Smirnov, P.N. Demidov, M.M. Lashnev // *Science and Education: electronic journal* – 2012. – № 9. – <http://technomag.edu.ru/en/doc/452489.html> (address date: 10.01.2016).
16. Mordovin, A.I. Analysis of atmosphere efficiency at vacuum case-hardening /A.I.Mordovin, A.E. Smirnov, L.P. Fomina, N.M. Рыжов // *Strengthening Techniques and Coatings*. – 2008. – № 11. – pp. 31–35.
17. Tesner, P.A. *Carbon Formation from Hydrocarbon of Gaseous Phase* /P.A. Tesner. – M.: Chemistry, 1972. – pp. 136.
18. Smirnov, A.E. Development of Methods for Active Control and Automation of Ionic Case-Hardening of Alloyed Steel: *Thesis for Can.Eng. degree competition* /A.E. Smirnov. – M., 1991. – pp.198.
19. Feinman, R. Feinman's Lectures on Physics. Edition. 8,9. *Quantum Mechanics* /R. Feinman, R. Leiton, M. Sands. – M.: Mir, 1978. – pp. 528.

Статья поступила в редколлегию 16.01.2016.

Рецензент: д.т.н., профессор  
МГТУ им. Н.Э. Баумана

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

**Семенов Михаил Юрьевич**, д.т.н., доцент кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана, тел.: (903)-660-88-81, email: [szigona.podzogin@gmail.com](mailto:szigona.podzogin@gmail.com).

**Демидов Павел Николаевич**, ген. директор ООО «Интерпром», тел.: (985)-784-46-49, email: [pdemidov.sunfruit@yandex.ru](mailto:pdemidov.sunfruit@yandex.ru).

**Рыжова Мария Юрьевна**, ст. преподаватель кафедры «Математическое моделирование» МГТУ им. Н.Э. Баумана, тел. (499)- 263-67-50, email: [mathmod@bmstu.ru](mailto:mathmod@bmstu.ru).

**Королев Илья Павлович**, студент 4-го курса кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана, тел. (499)-263-68-24, email: [ilikor94@gmail.com](mailto:ilikor94@gmail.com).

**Semyonov Mikhail Yurievich**, D.Eng., Assistant Prof. of the Dep. "Material Science", Bauman STU of Moscow, Phone: (903)-660-88-81, email: [szigona.podzogin@gmail.com](mailto:szigona.podzogin@gmail.com).

**Demidov Pavel Nikolayevich**, Director-General of "Interprom" Co., Phone: (985)-784-46-49, email: [pdemidov.sunfruit@yandex.ru](mailto:pdemidov.sunfruit@yandex.ru).

**Ryzhova Maria Yurievna**, Senior Lecturer of the Dep. "Mathematical Modeling", Bauman STU of Moscow, Phone: (499)- 263-67-50, email: [mathmod@bmstu.ru](mailto:mathmod@bmstu.ru).

**Korolyov Iliya Pavlovich**, fourth-year student of the Dep. "Material Science", Bauman STU of Moscow, Phone. (499)-263-68-24, email: [ilikor94@gmail.com](mailto:ilikor94@gmail.com).