

На правах рукописи



**Демиденко Виталий Викторович**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ  
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГОЙ  
НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

05.02.07 – Технология и оборудование механической и физико-технической обработки

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Ремнёв Геннадий Ефимович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
**Шаркеев Юрий Петрович**

кандидат технических наук  
**Нестеренко Владимир Петрович**

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», г. Омск**

Защита состоится «9» ноября 2011 г. в 16.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.269.02 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «5» октября 2011 г.

Ученый секретарь  
совета по защите докторских и  
кандидатских диссертаций Д.212.269.02  
доктор физико-математических наук



Коровкин М. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В различных отраслях промышленности актуальным вопросом является подготовка поверхности под последующие технологические операции, в том числе удаление окалины, окисной пленки и органических загрязнений с поверхности изделий металлопроката. Традиционные методы очистки как правило дороги и связаны с использованием либо активных химических реагентов, либо механических способов. Первые экологически опасны, так как вызывают загрязнение окружающей среды. Вторые не всегда обеспечивают требуемое качество очистки и мало пригодны для обработки изделий фасонного профиля. Их общим недостатком является интенсивная коррозия поверхности изделий в атмосфере влажного воздуха.

Альтернативным методом подготовки металлопроката для для последующих технологических процессов в промышленности является обработка поверхности дуговым разрядом низкого давления. Этот метод позволяет не только очищать поверхность проката от оксидов и органических загрязнений, но и одновременно изменять свойства поверхностного слоя сталей и сплавов. Работы в данном направлении ведутся в разных фирмах и научных учреждениях РФ (Институт проблем машиноведения РАН г. Санкт-Петербург, МАТИ-РГТУ г. Москва, Сибирский государственный аэрокосмический университет г. Красноярск и т. д.) и за рубежом. Ими показана высокая степень очистки поверхности проката от любых загрязнений, сочетающейся с приемлемой производительностью и экологической чистотой вакуумно-дуговой обработки.

Данная работа посвящена изучению эффективности обработки стали дугой низкого давления с графитовым анодом и определению физико-механических и химических свойств модифицированного приповерхностного слоя с целью разработки технологии подготовки поверхности нелегированных сталей для последующих технологических операций, связанных с механической обработкой, сваркой и нанесением защитных покрытий или длительного хранения.

**Целью работы** является исследование физико-механических и химических свойств поверхностного слоя листового проката из низкоуглеродистой стали, обработанного электрической дугой низкого давления.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих **задач**:

1. Исследование влияния дуговой обработки на микроструктуру, элементный и фазовый состав поверхностного слоя низкоуглеродистой стали, а также его физико-механические характеристики (микротвердость, однородность свойств, адгезия и т. д.)
2. Изучение химических свойств обработанной поверхности: коррозионная стойкость в условиях городской атмосферы и других средах (органическая, нейтральная, морская вода).

**Научная новизна работы** заключается в одновременном определении комплекса физико-механических (включая адгезию) и химических (коррозионная стойкость) свойств и характеристик поверхностного слоя низкоуглеродистой стали, модифицированной дугой низкого давления в азоте с графитовым анодом, необходимых для промышленного применения:

1. Обработка дуговым разрядом низкого давления в азоте с графитовым анодом приводит к изменению практически всех физико-механических и химических свойств приповерхностного слоя вследствие термодинамически неравновесного процесса воздействия катодных пятен при одновременном насыщении поверхности атомарным и молекулярным углеродом.
2. Дифракционными и спектроскопическими методами установлено, что модифицированный слой имеет фазовый состав, принципиально отличающийся от полученного плавкой в электродуговых печах с науглероживанием, содержит большое количество несвязанного углерода, частично аморфизированного, со следами фуллерита  $C_{60}$  и отсутствии фаз графита, аустенита и мартенсита.
3. Наличие на поверхности большого количества аморфизированного углерода и железа способствует: 1) увеличению адгезии лакокрасочных покрытий за счет появления нескомпенсированных углеродных связей; 2) повышению коррозионной стойкости в условиях городской атмосферы и других агрессивных средах.

**Практическая значимость работы.** Проведенные исследования позволяют определить значимость изменения физико-механических и химических свойств приповерхностного слоя нелегированных конструкционных сталей на предмет использования данного метода обработки для подготовки проката к дальнейшим технологическим операциям: сварке, механической обработке и нанесению защитных покрытий или длительному хранению.

Установленное в исследованиях значительное повышение коррозионной стойкости поверхности стали Ст3, обработанной дугой низкого давления с графитовым анодом, в атмосферных условиях с повышенной влажностью воздуха позволяет значительно повысить срок хранения различных изделий из проката без изменения его свойств. Дуговая обработка является экологически безопасным, экономически наиболее эффективным технологическим процессом в крупнотоннажном производстве и позволяет увеличить эксплуатационный ресурс различных изделий путем применения подготовленной поверхности под нанесение лакокрасочных покрытий, в значительной степени снизить брак при проведении сварочных работ, уменьшить затраты на механическую обработку.

Результаты работы использованы в ОАО «Салаватнефтемаш» (Республика Башкортостан, г. Салават), ООО НПЦ «Шэрыкъ» (г. Салават) в разработке технологии вакуумно-плазменной обработки низкоуглеродистой стали. Получен акт внедрения научных и практических результатов диссертации.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Обработка низкоуглеродистой стали катодными пятнами дуги низкого давления в азоте с графитовым анодом приводит не только к устранению с поверхности проката оксидов и органических загрязнений с энергозатратами менее  $0,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч} / (\text{м}^2\cdot\text{мкм})$ , но и к существенной модификации структуры и свойств приповерхностного слоя толщиной до 40 мкм и появлению на поверхности аморфизированного слоя.
2. Термодинамически неравновесный химико-термический процесс воздействия катодных пятен преобразует низкоуглеродистую сталь в железоуглеродную

смесь с содержанием углерода от 35 % ат. до 10 % ат. в слое толщиной ~ 0,3 мкм и приводит к формированию фазового состава, принципиально отличного от состава железоуглеродистых сплавов, получаемых электродуговой плавкой, а именно исключению фаз графита, аустенита и мартенсита, появлению значительного количества несвязанного углерода и возникновению кластеров вплоть до образования молекулярного углерода в виде фуллерита C<sub>60</sub>.

3. Обработка поверхности низкоуглеродистой стали дугой низкого давления в азоте с графитовым анодом приводит к повышению стойкости к коррозии в условиях городской атмосферы и других агрессивных средах.
4. Очистка поверхности стали от оксидов и органических загрязнений дугой низкого давления с графитовым анодом приводит к насыщению приповерхностного слоя несвязанными атомами углерода, что заметно увеличивает адгезию подложки с лакокрасочным покрытием.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: IX-X Международной конференции «Модификация материалов пучками заряженных частиц и потоками плазмы» (Томск, 2008, 2010); VII-IX Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2008, 2010); XIV Международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (Астана, 2009); IV-V Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2008, 2009); VI Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2009).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы изложены в 9 научных работах, из которых 4 в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 5 в трудах научных конференций.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа изложена на 128 страницах машинописного текста, иллюстрируется 52 рисунками и 6 таблицами, состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 174 наименований и приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертации, представлены цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация результатов работы, структура и объём диссертации.

**Первая глава** посвящена обзору существующих методов очистки и подготовки поверхности сталей для использования в дальнейших технологических операциях или хранении. Основное внимание уделено перспективным пучково-плазменным технологиям, успешно конкурирующим с традиционными методами очистки и подготовки. В крупнотоннажном производстве наиболее эффективны экологически безопасные технологии, основанные на применении дуговых разрядов, поскольку эксплуатационные расходы в них в несколько раз меньше, чем для механических или химических способов обработки. Стоимость оборудования вакуумно-дуговой обработки сравнима или ниже, чем для экологически небезопасных механических или

химических способов. На основании выполненного обзора сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** представлено описание опытной установки «ВДО-I» электродуговой обработки поверхности листового проката из низкоуглеродистой стали. Представлены её конструкция, принцип действия и особенности режимов работы. Обоснован выбор параметров режима работы, а также приведены методика проведения экспериментов и методы исследования поверхности образцов.

Для проведения прикладных исследований, связанных с воздействием катодных пятен (КП) дуги низкого давления на конструкционные материалы, была создана экспериментальная установка «ВДО-I», ориентированная на разработку технологических процессов. Установка состоит из рабочей камеры, внутри которой расположен дуговой испаритель (ДИ), источников питания дуги постоянного тока и магнитных полей ДИ, стойки управления и вакуумной системы.

ДИ, представляющий собой анодный блок с двумя магнитными системами, содержит кольцевой графитовый анод, наружную и внутреннюю магнитные системы для создания постоянного и переменного магнитных полей соответственно. Анодное постоянное магнитное поле в разрядном промежутке между анодом и катодом создается с помощью соленоида и цилиндрических коаксиальных магнитопроводов из магнитомягких материалов с полюсами и служит для управления движением катодных пятен. Конфигурация постоянного магнитного поля в разрядном промежутке задавалась положением ДИ в рабочей камере и геометрией полюсных наконечников.

Наложение на плазменный канал дугового разряда внешнего переменного магнитного поля, параллельного электрическому, способствует повышению производительности обработки поверхности изделий. В этом случае наблюдается расширение пучка катодных пятен и образуется своеобразная «плазменная фреза», что приводит к улучшению однородности воздействия плазмы дугового разряда по поверхности изделия. Изменением величины разрядного тока дуги регулируется плотность энергии, приходящей на поверхностный слой.

Устойчивый режим работы ДИ наблюдался при межэлектродном зазоре  $d = 30$  мм и давлении азота в рабочей камере  $P_N = (100 - 300)$  Па. Величина постоянного магнитного поля составляла  $B = (5 - 50)$  мТл, ток дуги  $I_D = (100 - 150)$  А.

В откачанную до давления  $\sim 1$  Па рабочую камеру установки напускался азот до давления  $P = (100 - 200)$  Па. Кольцевой анод дугового испарителя был изготовлен из графита с пористостью 20-30 %. Схема эксперимента представлена на рисунке 1.

Катодом служил лист из низкоуглеродистой конструкционной стали марки Ст3 размером 500×800 мм и толщиной 1-5 мм, заземленный на корпус камеры. Расстояние между графитовым анодом и поверхностью стального листа  $d$  составляло 30 мм, ток дуги  $I_D = (100 - 150)$  А, время обработки поверхности  $t$  составило 60 с.

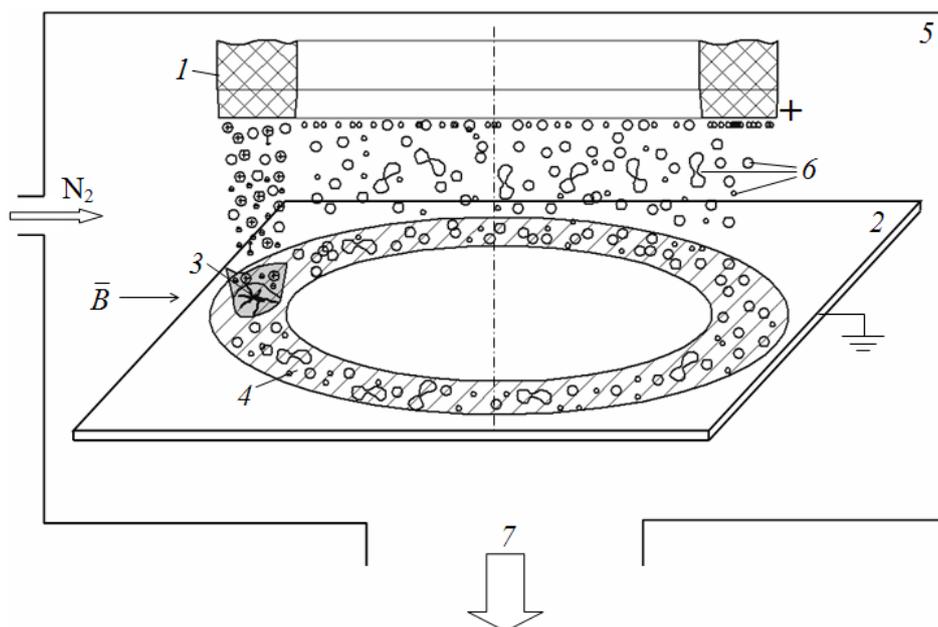


Рисунок 1 – Принцип действия опытной установки «ВДО-1»: 1 – кольцевой графитовый анод; 2 – обрабатываемый катод (прокатная сталь); 3 – область действия отдельного КП дуги; 4 – зона обработанной поверхности; 5 – рабочая камера; 6 – атомы и молекулы углерода, сублимированные с поверхности графита; 7 – откачка.  $\vec{B}$  – тангенциальное магнитного поле, создаваемое соленоидом постоянного тока.

При горении дуги катодные пятна, быстро перемещающиеся по поверхности, испаряют слой окалины и органических загрязнений. Продукты эрозии катода и растворенные в металле газы создают плазмообразующую среду для самоподдержания горения дуги. На поверхности стального листа при этом образуется кольцевой след (рисунок 2) шириной, примерно равной ширине анода.

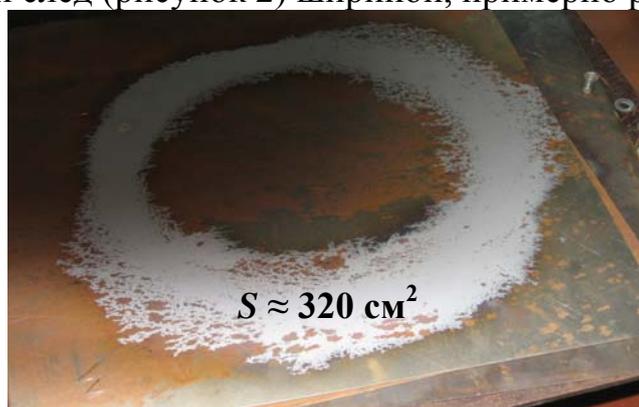


Рисунок 2 – Поверхность покрытого слоем окалины и органическими загрязнениями листа из стали Ст3 толщиной 1 мм, обработанного дугой низкого давления на опытной установке «ВДО-1».

Показателем эффективности технологического процесса являются удельные энергозатраты  $P_1$  по обработке единицы площади поверхности изделия.  $P_1$  для стали Ст3 (см. рисунок 2) при мощности, выделяемой при горении дуги,  $P = 3,5$  кВт, времени обработки  $t = 60$  с., площади очищенной поверхности  $S = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$  и толщине поверхностного слоя, удаленного действием КП дуги,  $\Delta \sim 4-5$  мкм составляет  $\sim 0,4$  кВт·ч / ( $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$ ). В исследуемых режимах величина  $P_1$  входит в диапазон оптимальных значений (0,2 – 0,8) кВт·ч / ( $\text{м}^2 \cdot \text{мкм}$ ), когда скорость

удаления поверхностных загрязнений соответствует современным требованиям к технологическим установкам, то есть  $P_1 \leq 1$  кВт·ч / (м<sup>2</sup>·мкм).

Исследования режимов работы установки позволили установить оптимальные диапазоны параметров, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры режима работы установки «ВДО-1»

Обрабатываемый материал	Рабочий газ	$P$ , Па	$d$ , мм	$I_c$ , А	$I_k$ , А	$U_d$ , В	$I_d$ , А
Сталь Ст3	азот	100 – 300	15 – 35	1 – 2	5 – 10	25 – 45	100 – 200

При сравнительных исследованиях на поверхности исходных образцов стали видимые следы ржавчины отсутствовали. Обработанные образцы изготавливались из очищенной кольцевой дорожки поверхности стального листа (см. рисунок 2).

Методы исследований и анализа, используемые в настоящей работе, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Методы исследований и анализа, используемые в данной работе

Метод	Прибор	Результат
Бесконтактная профилометрия	Micro Measure 3D station	Топография, микрорельеф
Оптическая микроскопия (металлография)	Olympus GX-71	Микроструктура поперечного шлифа
Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	Tesla BS-301	Морфология поверхности
Наноиндентирование	CSEM Nano Hardness Tester	Микротвердость, модуль Юнга
Оже-спектроскопия	Шхуна-2	Профиль распределения химических элементов
Рентгенофазовый анализ	Shimadzu XRD 6000	Фазовый состав
Поляризация электродных процессов	Графит-2	Поляризационные кривые
Склерометрия (скретч-тест)	Micro Scratch Tester	Акустическая эмиссия, сила трения

**В третьей главе** представлены данные сравнительных исследований морфологии поверхности, микроструктуры, микротвердости, элементного и фазового состава приповерхностного слоя низкоуглеродистой стали Ст3. Для определения результатов обработки исследуемой стали КП дуги низкого давления в азоте с графитовым анодом применялись дифракционные, микроскопические и спектральные методы.

Общий вид поверхности и профиль шероховатости (рисунок 3, а, в), полученные с помощью бесконтактного оптического профилометра, показывают, что исходный рельеф представляет собой регулярную игольчатую структуру со множеством мелких и глубоких впадин и острых пиков.

Воздействие КП дуги (рисунок 3, б, г) проявляется в частичном сглаживании поверхности, впадины становятся менее глубокими, а вершины более пологими. Обработанная поверхность приобретает вид, характерный для воздействия потоков высококонцентрированной плазмы на поверхность металла.

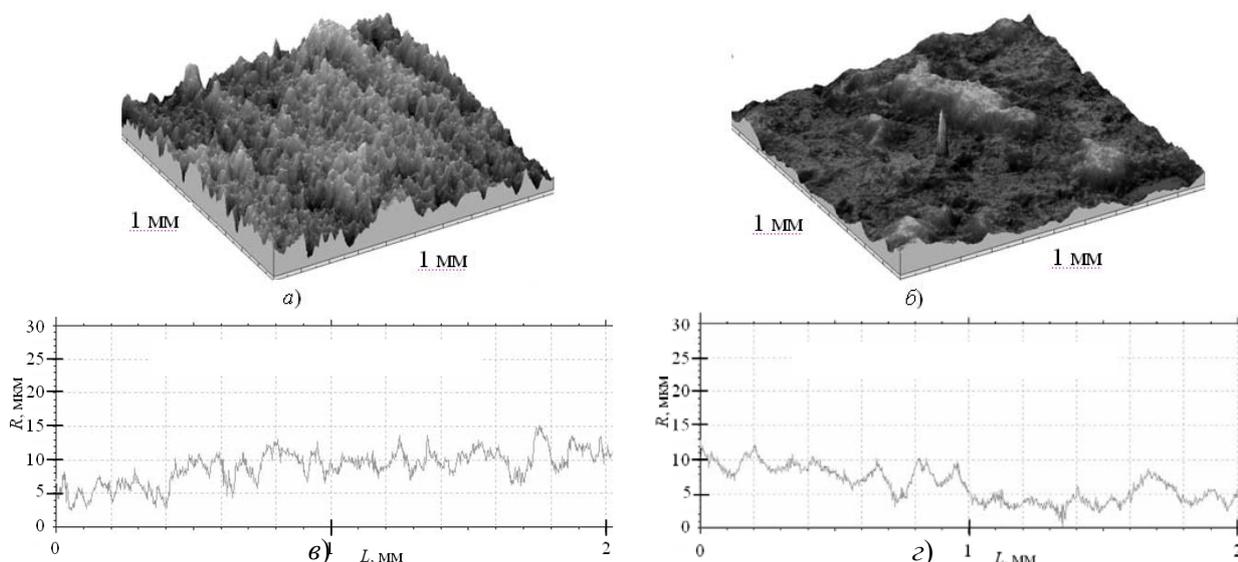


Рисунок 3 – Общий вид (*a, б*) и профиль шероховатости (*в, з*) поверхности образцов из стали Ст3 до (*a, в*) и после обработки дугой (*б, з*), полученные с помощью бесконтактного оптического профилометра.

Значения наибольшей высоты профиля  $R_{\max}$  и среднее арифметическое отклонение профиля  $R_a$  составляют для исходной поверхности  $\approx 8,8$  мкм и  $\approx 1,3$  мкм, для обработанной  $\approx 7,5$  мкм и  $\approx 1,1$  мкм соответственно.  $R_{\max}$  и  $R_a$  для исходной и обработанной поверхности хотя и отличаются незначительно, однако, на качественном уровне топография поверхности различна.

До и после обработки поверхности образцов дугой низкого давления проводилась съёмка поверхности с помощью РЭМ, результаты которой приведены на рисунке 4.

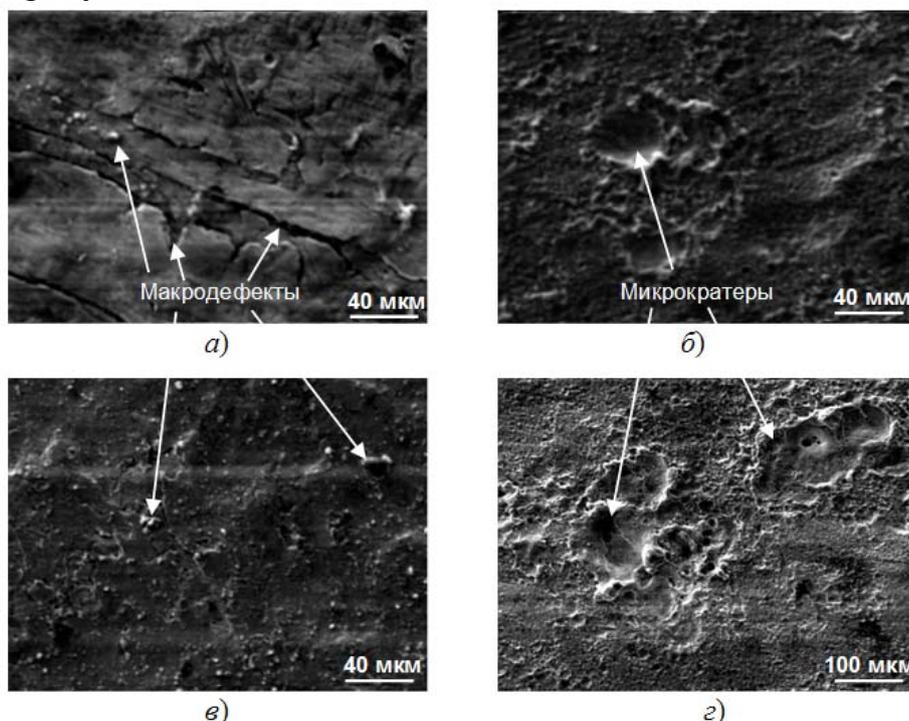


Рисунок 4 – Изображения поверхности образцов стали Ст3 исходных (*a, в*) и обработанных дугой (*б, з*), полученные с помощью РЭМ.

На поверхности необработанного образца наблюдается выход на поверхность крупных блоков мозаики с ярко выраженными границами,

микротрещинами, заусенцами и следами наклёпа (рисунок 4, *а, в*), возникшими в результате горячей прокатки стали. Модифицированная поверхность уже не содержит некоторых макродефектов, характерных для поверхности исходного образца, но имеет характерные следы в виде оплавления и кратеров разных размеров (рисунок 4, *б, г*), возникновение которых, по-видимому, связано со взрывом микрообъёмов под катодным пятном вследствие джоулева разогрева и выбросом расплавленного металла.

Микроструктура поперечного шлифа обработанного образца, полученная с помощью оптического металлографического микроскопа, представлена на рисунке 5, *а*, а соответствующая схема изменения зёрненной структуры модифицированного слоя – на рисунке 5, *б*.

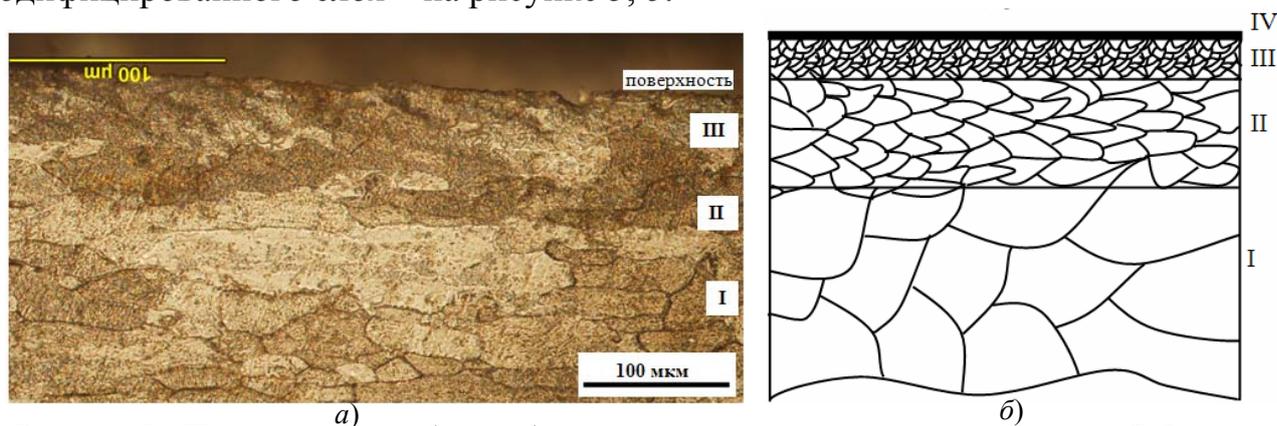


Рисунок 5 – Поперечный шлиф модифицированного поверхностного слоя стали Ст3 после обработки: *а* – микроструктура поперечного шлифа; *б* – зонная модель микроструктуры.

Поверхностный слой условно можно разделить на три зоны. Первая зона (I, рисунок 5, *а, б*) содержит исходную крупноблочную мозаику с вытянутыми вдоль направления прокатки зёрнами размером от 10 до 100 мкм, однако, выхода на поверхность крупных зёрен, как это наблюдалось для исходных образцов, нет. Вторая зона – переходная со столбчатыми кристаллами, вытянутыми вдоль направления прокатки стали (II, рисунок 5, *а, б*). В третьей зоне до глубины ~ 30-40 мкм структура является высокодисперсной вследствие перекристаллизации расплава под катодными пятнами дуги (III, рисунок 5, *а, б*). В течении всего периода работы ДИ атомы и молекулы углерода, сублимируемые с поверхности графитового анода, осаждаются на обрабатываемую поверхность. Вместе с атомами железа они образуют на границе остывающей поверхности аморфизированный слой толщиной ~ 10 нм (IV, рисунок 5, *б*).

Исследование микротвердости, модифицированного поверхностного слоя показало, что индентор при одинаковых уровнях нагрузки проникает в поверхностный слой необработанного образца приблизительно в 1,2 раза глубже по сравнению с обработанным. Средние значения микротвердости  $H_{\mu}$  и модуля Юнга  $E$  приповерхностного слоя образцов составили: для необработанного образца  $H_{\mu\text{ср}} \approx 1570$  МПа,  $E_{\text{ср}} \approx 65$  ГПа, для обработанного  $H_{\mu\text{ср}} \approx 1870$  МПа,  $E_{\text{ср}} \approx 185$  ГПа. Увеличение микротвердости слоя после дуговой обработки возрастает приблизительно на 20 % по сравнению с исходной, что обусловлено, главным образом, формированием плотной мелкозернистой структуры модифицированного слоя.

Обработанная поверхность в отличие от исходной не имеет макродефектов в виде трещин, границ зёрен, примесных включений, следов наклёпа и обладает более высокой однородностью физико-механических свойств, что подтверждается разбросом значений микротвёрдости для исходной и обработанной поверхностей (рисунок 6).

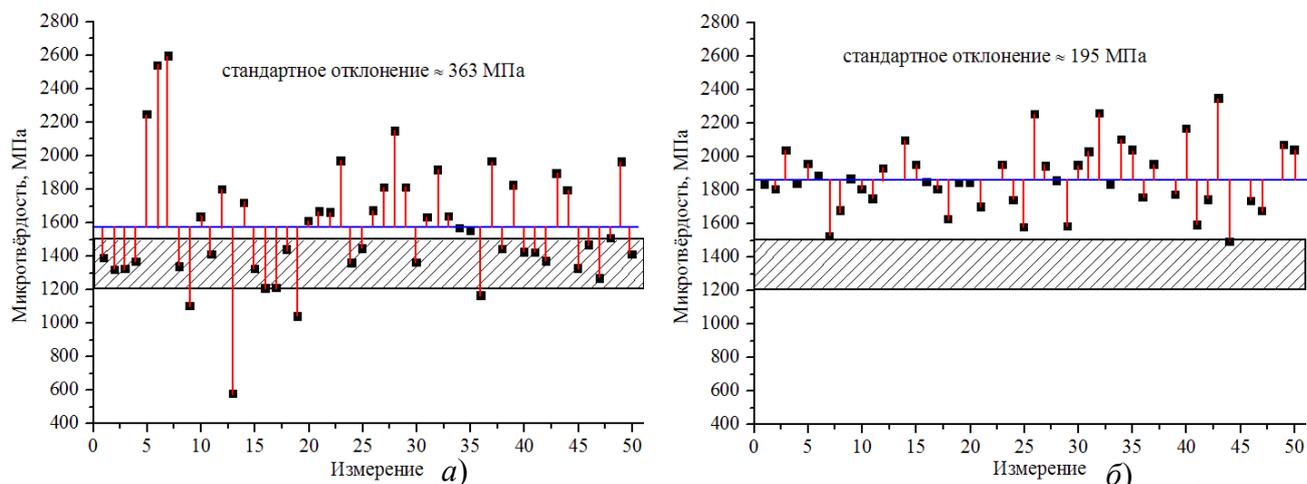


Рисунок 6 – Диаграммы разброса значений микротвёрдости поверхностного слоя образцов стали Ст3: *а* – исходный; *б* – обработанный. Заштрихованная область соответствует диапазону значений по ТУ 14-176-112-95.

Полученные данные о распределении микротвёрдости  $H_{\text{цср}}$  указывают на снижение разброса ее значений для обработанной поверхности приблизительно в 1,8 раза по сравнению с исходной.

Концентрационные профили распределения элементов по глубине (рисунок 7), полученные с помощью Оже-спектроскопии для исходной необработанной поверхности стали Ст3, показывают повышенное (по сравнению с ГОСТ 380-94) содержание азота и кислорода до 300 нм, что обусловлено, по-видимому, шероховатостью поверхности образца и наличием микропор в неудаленных оксидах FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (см. рисунок 3, *а*).

В обработанном образце содержание азота в слое уменьшается, хотя дуга инициируется в азоте при давлении (100 – 200) Па, и значительная часть ионов и атомов азота внедряется в поверхность стали.

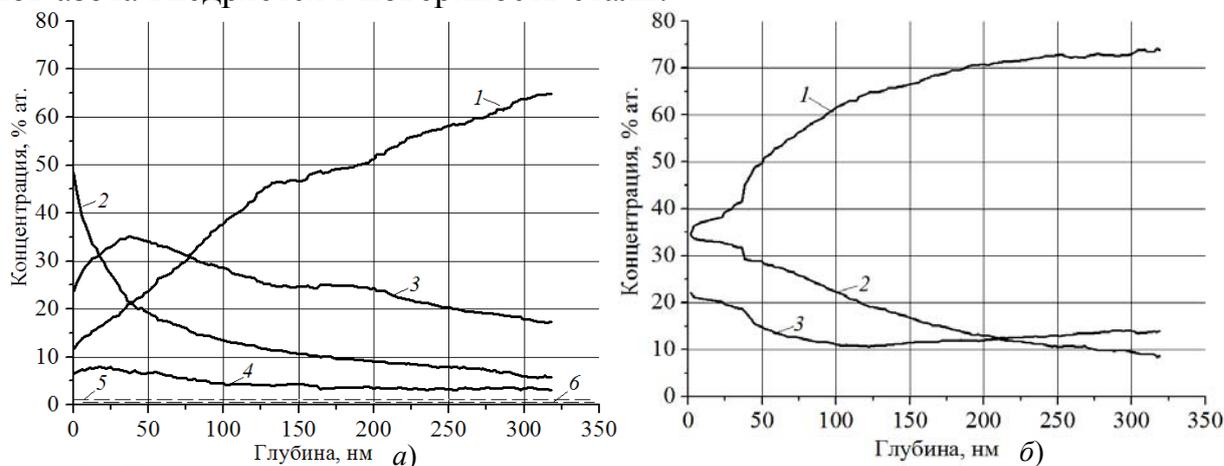


Рисунок 7 – Концентрационные профили распределения элементов в приповерхностном слое стали Ст3 до (*а*) и после обработки дугой низкого давления (*б*): 1 – Fe; 2 – C; 3 – O; 4 – N; 5 – S по ГОСТ 380-94; 6 – N и O по ГОСТ 380-94.

Мелкозернистая структура, большая площадь границ зерен и высокая плотность дислокаций может способствовать накоплению несвязанных атомов газов и углерода. Трудно удаляемый кислород может накапливаться либо в атомарном виде в местах локализации несвязанного углерода, присутствующего в местах скопления дислокаций, на границах зерен и т. д., либо вероятно его существование в виде соединений CO и CO<sub>2</sub>.

В области КП дуги плотность мощности достигает ( $10^6 - 10^7$ ) Вт/см<sup>2</sup>, а температура в катодном факеле ~ 5000 К. Оксиды и органические загрязнения при этом испаряются и диссоциируют. Атомы диссоциированных элементов ионизируются в соответствии со своими потенциалами ионизации, и часть ионов (для ионов Fe<sup>+</sup> большинство) возвращается на обрабатываемую поверхность. При этом концентрация атомов железа в обработанном слое существенно возрастает (рисунок 7, б, кривая 1), а непрерывный поток осаждающихся молекул и атомов углерода, сублимированных с поверхности графитового анода приводит к образованию аморфизированного железоуглеродного слоя толщиной ~ 10 нм.

Химико-термическое воздействие дуги низкого давления с графитовым анодом на поверхность стали приводит к возрастанию концентрации углерода до 35 % ат. на глубине ~ нескольких нм (рисунок 7, б, кривая 2), которая монотонно спадает до 10 % ат. на глубине ~ 350 нм. Термодинамически неравновесный процесс нагрева КП дуги приверхностного слоя и последующего охлаждения расплава в условиях насыщения его атомами и молекулами углерода формирует новую систему Fe – C с фазовым составом, принципиально отличающимся от состава, соответствующей термодинамически равновесному процессу выплавки стали в электродуговой печи (рисунок 8) [см. <sup>1</sup>].

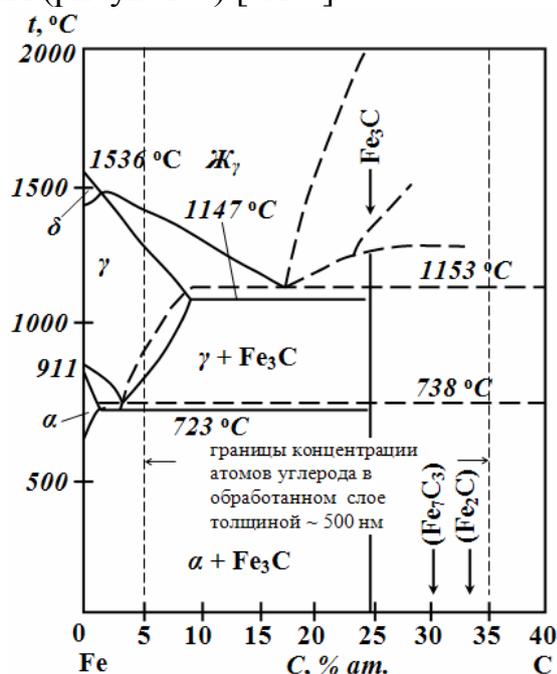


Рисунок 8 – Диаграмма состояния системы Fe – C для термодинамически равновесного процесса выплавки стали в электродуговой печи с концентрацией углерода (0 – 40) % ат.

<sup>1</sup> Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука, 1970. – 292 с.

На рисунке 9 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов стали Ст3 до и после обработки дугой низкого давления. Данные дифрактограммы (рисунок 9, а) указывают на наличие в модифицированном слое фаз  $\alpha$ -Fe, следы  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{N}$ .

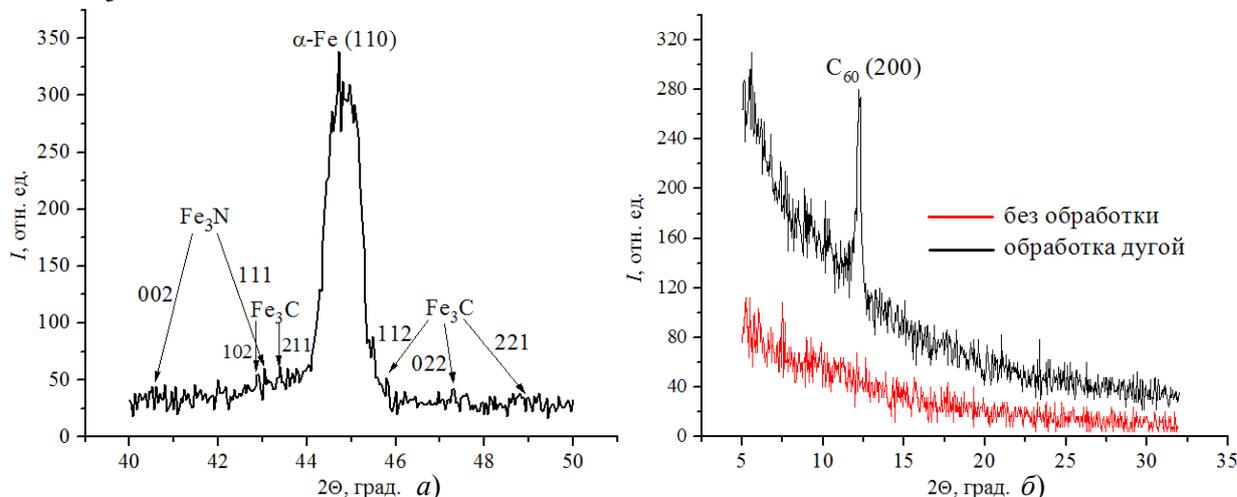


Рисунок 9 – Рентгеновские дифрактограммы приповерхностного слоя стали Ст3 толщиной  $\sim 500$  нм: а – после обработки дугой, диапазон  $2\theta = 40^\circ - 50^\circ$ ; б – диапазон  $2\theta = 5^\circ - 35^\circ$ .

Неравновесные условия кристаллизации расплава системы Fe – C, насыщенного углеродом (до 35 % ат.), приводят к изменению исходного фазового состава приповерхностного слоя, исследуемого скользящим рентгеновским пучком (рисунок 9, б). Вследствие фракционирования, реализуемого, если компоненты расплава не образуют твердого раствора, каждая из компонент может кристаллизоваться самостоятельно. При этом, по-видимому, первым, согласно фуллереновой модели формирования железуглеродистых сплавов, должен кристаллизоваться углерод, обладающий высоким средством к самоорганизации и более высокой температурой плавления.

Термодинамически неравновесный процесс остывания железуглеродистого сплава с концентрацией углерода (8 – 35) % ат. не приводит к образованию мартенсита, метастабильных высших карбидов ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{FeC}$ ) и аустенита, соответствующих классической диаграмме (рисунок 8), что подтверждает дифрактограмма (рисунок 9, а). Это можно объяснить либо недостаточно быстрым охлаждением, либо наличием конкурирующих процессов формирования углеродных соединений.

Процесс воздействия КП дуги на локальную область поверхности стали с одновременным насыщением ее углеродом (до 35 % ат.) и последующим высокоскоростным остыванием в соответствии с принципами нелинейной неравновесной термодинамики для пространственных диссипативных структур приводят систему Fe – C к образованию фаз и соотношений между ними, принципиально отличающихся от фаз при термодинамически равновесном процессе.

В исследованиях [см. <sup>2</sup>, <sup>3</sup>] установлено, что в железоуглеродистых сплавах углерод помимо фаз феррита с невысокой концентрацией дефектов, остаточного аустенита, карбидов и графита может находиться в состояниях, не соответствующих классическому определению фазы: в микронесплошностях сплава (аморфный углерод), в виде атмосфер Коттрелла и сегрегаций на дислокационных скоплениях.

По-видимому, значительная или большая часть углерода в обработанном дугой низкого давления с графитовым анодом приповерхностном слое стали Ст3 находится именно в этих состояниях. Дифрактограмма (рисунок 9, б), полученная методом скользящего пучка, для слоя толщиной  $\sim 500$  нм свидетельствует о присутствии квазиаморфных образований сложной композиции и наличии ясного рефлекса при  $2\theta \approx 12.5^\circ$ , соответствующего фуллериту  $C_{60}$  (200).

Аналогичные экспериментальные данные об элементном и фазовом составе для пяти образцов стали Ст3 позволяют предположить, что образование фуллерита  $C_{60}$  происходит в насыщенном (30-35 % ат.) углеродом приповерхностном слое термодинамически сильно неравновесной открытой системы Fe – C при перекристаллизации расплава. В процессе остывания этой системы происходит уменьшение растворимости углерода в железе и сегрегация его в области скопления дислокаций. Внедрение атомов углерода в кристаллическую решетку железа энергетически не выгодно, так как это приводит к ее деформации и искажению. Фрагменты углеродных структур, по-видимому, могут служить первичными центрами кристаллизации расплава, при которой происходит образование феррита и исключается образование аустенита. Этим можно объяснить отсутствие фазы графита на дифрактограмме (рисунок 9, б).

Исследование формирования и идентифицирование различных структур на основе углерода, в том числе и фуллеритов, в приповерхностном слое низкоуглеродистой стали является отдельной фундаментальной задачей, решение которой не было целью данной работы. Наши данные Оже- и рентгенофазового анализов свидетельствуют о возможности образования различных структур на основе углерода, в частности фуллерита  $C_{60}$ , в результате структурно-фазовых превращений в приповерхностном слое стали Ст3 при химико-термическом термодинамически сильно неравновесном процессе воздействия дуги низкого давления в азоте с графитовым анодом. По-видимому, термодинамически неравновесные условия протекания процессов расплавления и кристаллизации при одновременном насыщении поверхности атомами и молекулами углерода, идущего с раскаленного до  $T \sim 3000$  К графитового анода, способствуют образованию различных структур на основе углерода в железоуглеродистых сплавах. Разработка вопроса о формировании и идентифицировании этих

---

<sup>2</sup> Белоус М. В., Новожилов В. Б., Шаталова Л. А. и др. Распределение углерода по состояниям в отпущенной стали // Физика металлов и металловедение. – 1995. – Т. 79. – № 4. – С. 128 – 137.

<sup>3</sup> Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 238 с.

структур и их влиянии на свойства низкоуглеродистых сталей является перспективным продолжением настоящей работы.

**В четвертой главе** приводятся результаты испытаний на коррозионную стойкость обработанной дугой низкого давления с графитовым анодом поверхности образцов из низкоуглеродистой стали в условиях городской атмосферы и других агрессивных средах (органическая среда, морская вода, нейтральная среда). Для обоснования перспектив практического использования метода дуговой обработки сталей для нанесения защитных покрытий проведены исследования адгезии лакокрасочных покрытий на основе эмали.

Значительная часть изделий из конструкционных сталей подвергаются атмосферной коррозии. Эффективную защиту от коррозии поверхности изделий из нелегированных сталей можно обеспечить либо модифицированием свойств поверхностного слоя, либо осаждением защитных покрытий.

В ходе испытаний исходные и обработанные образцы стали Ст3 выдерживались в течение 1,5 лет в условиях городской атмосферы (г. Томск) при влажности ниже и выше критической.

В результате на обработанной поверхности видимых следов продуктов коррозии обнаружено не было (рисунок 10, *з*) в отличие от необработанной, большая часть которой подверглась интенсивной коррозии (рисунок 10, *б*). Существенное повышение стойкости к атмосферной коррозии обусловлено высокой химической однородностью обработанной поверхности, отсутствием дефектов, интенсифицирующих процесс коррозии, и антикоррозионными свойствами аморфизированного приповерхностного слоя.

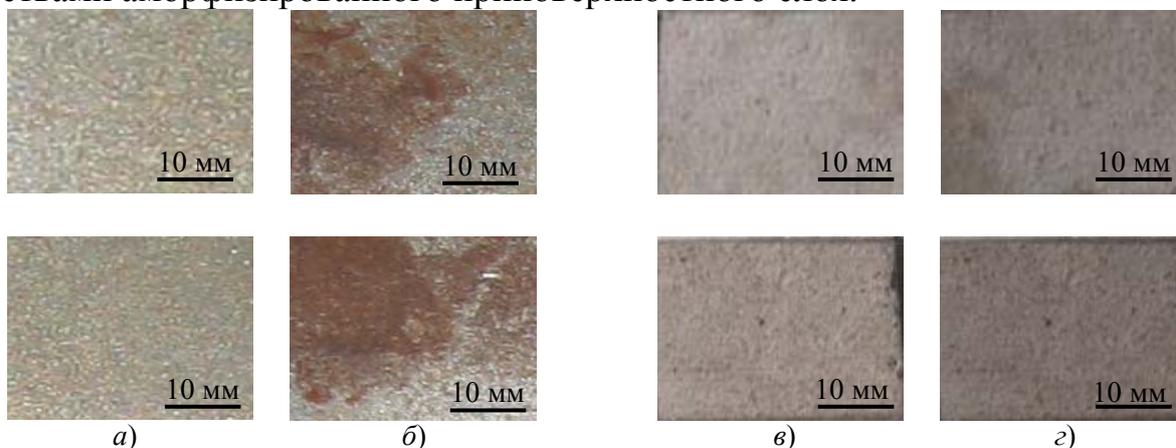


Рисунок 10 – Поверхность образцов стали Ст3 до (*а, в*) и после испытаний в атмосферных условиях г. Томска (*б, г*): *а, б* – без обработки; *в, г* – после обработки дугой.

Для практического использования метода обработки сталей дугой низкого давления с графитовым анодом весьма важным является его влияние на адгезию поверхности стали Ст3 к защитным покрытиям. Такие физико-механические свойства, как прочность, пластичность, твердость и адгезия системы покрытие – подложка связаны между собой. Адгезия покрытия с подложкой зависит от совместимости материалов, отсутствия примесей на поверхности подложки и ее состояния, то есть шероховатости, наличия различных пленок (в первую очередь окисных), примесей и микроструктуры границы раздела. Наличие оксидов на поверхности или её окисление в процессе осаждения покрытий снижает

прочность сцепления. В нашем случае лакокрасочные покрытия наносились на исходные (без видимых следов ржавчины на поверхности) и модифицированные дугой низкого давления с графитовым анодом.

Сравнение данных скретч-теста лакокрасочных покрытий показывает, что критическая нагрузка  $F_C$  начала разрушения покрытия составляет для необработанной подложки  $\approx 4,2$  Н (рисунок 11, *а*), для обработанной дугой  $\approx 7$  Н (рисунок 11, *б*), то есть адгезия покрытия с подложкой возрастает на 60 %.

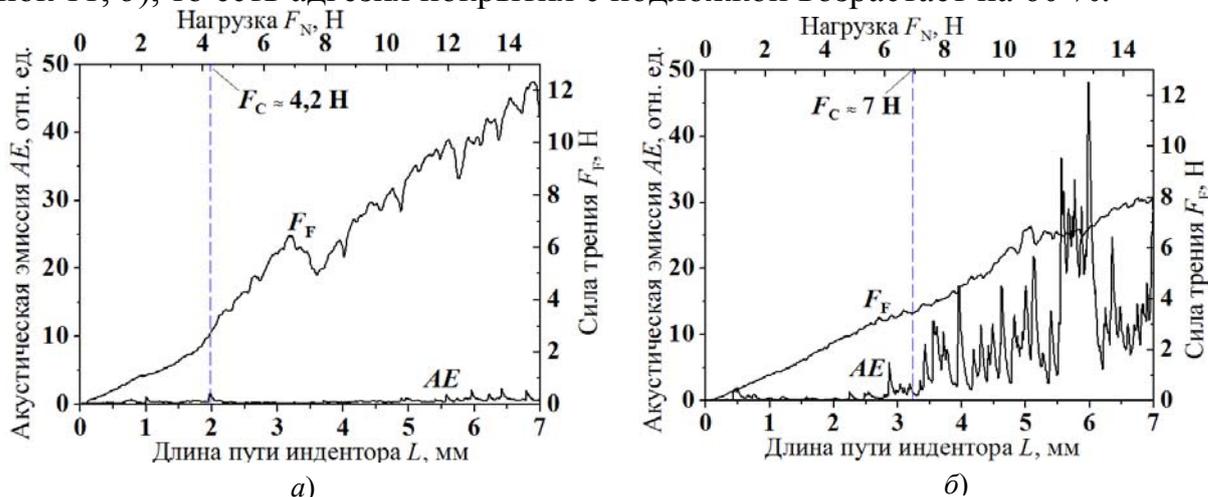


Рисунок 11 – Сигналы акустической эмиссии (AE) и силы трения ( $F_T$ ), полученные при проведении скретч-теста: *а* – без предварительной обработки подложки; *б* – обработка подложки дугой.

Характер разрушения покрытия для обработанных подложек существенно отличается от исходных (рисунок 12).

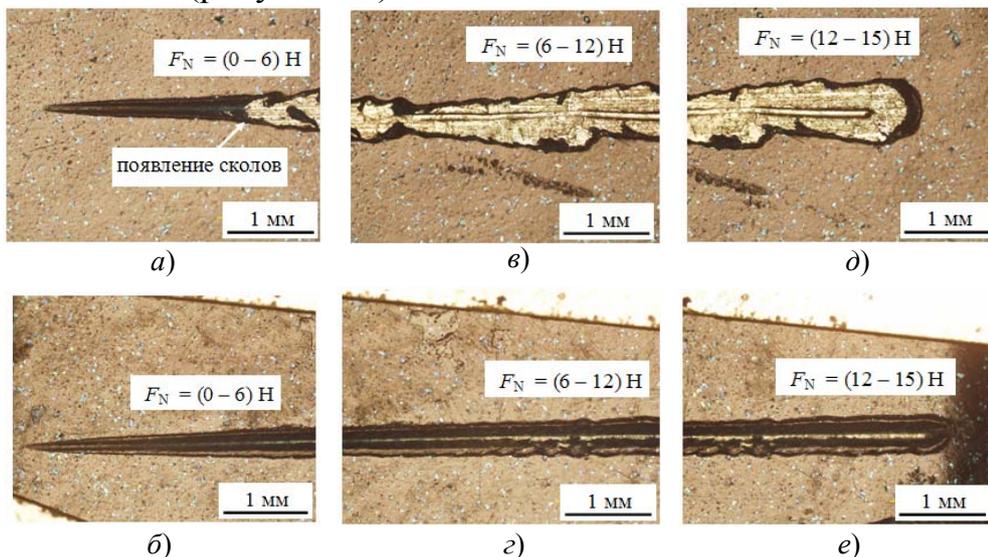


Рисунок 12 – Оптические изображения следов индентора на поверхности лакокрасочного покрытия после проведения скретч-теста: *а, в, д* – без обработки; *б, г, е* – обработанные дугой.

Если для покрытия, нанесенного на исходную поверхность подложки, сколы участков покрытия наблюдаются даже на начальном этапе его разрушения (рисунок 12, *а*) и далее при увеличении нагрузки они становятся массивными и протяженными (рисунок 12, *в, д*), то на обработанной подложке разрушение покрытия происходит только вдоль границы воздействия индентора. Во всем диапазоне нагрузок сколов покрытия, осажденного на модифицированную

поверхность, подобных рисунку 12, а, в, д, не было зарегистрировано даже при максимальных нагрузках на индентор в конце канавки износа (рисунок 12, е).

Отсутствие сколов участков покрытия во всем диапазоне прикладываемых нагрузок говорит об изменении характера разрушения с адгезионно-когезионного на когезионный.

Анализ данных измерения силы трения индентора (рисунок 13) показал (в диапазоне нормальных нагрузок  $F_N$  от 4 до 15 Н) её снижение в среднем на 30 % для покрытия, осажденного на обработанную подложку, по сравнению с исходной.

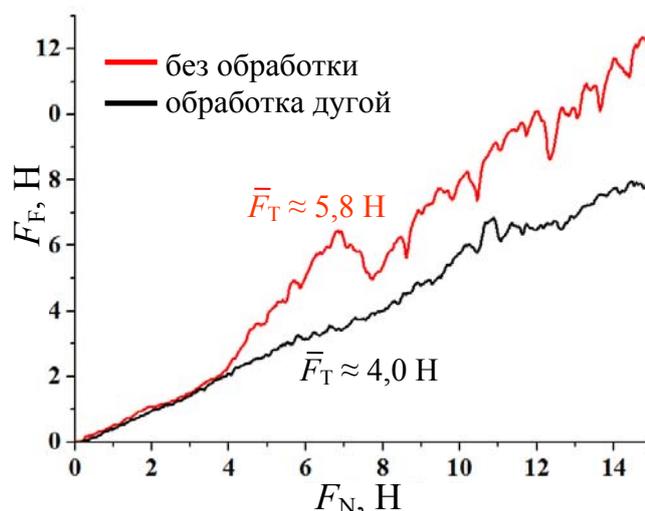


Рисунок 13 – Зависимость силы трения ( $F_T$ ) от нормальной нагрузки на индентор ( $F_N$ ), полученные при проведении скретч-теста лакокрасочного покрытия.

Данная тенденция может быть объяснена повышением упругости системы покрытие – подложка для образцов, обработанных дугой низкого давления.

При толщине наносимого покрытия  $\sim 40-50$  мкм существенно большей параметра  $R_a \sim 1-1,5$  мкм все выступы на поверхности надежно перекрыты, и влияние шероховатости на результаты скретч-теста в данном случае не существенно.

Повышенное содержание атомов углерода на поверхности ( $\sim 35$  % ат.), по видимому, приводит к появлению значительного количества нескомпенсированных углеродных связей, которые устанавливаются затем между углеродом подложки и молекулами лакокрасочного покрытия, то есть обработка поверхности дугой низкого давления способствует формированию прочных связей между подложкой и лакокрасочным покрытием.

Присутствие поверхностных микродефектов на образцах с модифицированной поверхностью способствует увеличению плотности зародышей покрытия и сводит к минимуму опасность появления пор на границе раздела покрытие – подложка.

### Основные результаты и выводы работы

1. Обработка проката из конструкционной нелегированной стали является не только экологически безопасным и экономически эффективным методом очистки поверхности от оксидов и органических загрязнений, но и высокопроизводительным средством подготовки проката для технологических

- операций в крупнотоннажном производстве, связанных со сваркой, механической обработкой и нанесением защитных покрытий.
2. Обработка стального проката дугой низкого давления в азоте с графитовым анодом приводит к переплаву и насыщению углеродом поверхностного слоя, устранению прокатных макродефектов (трещины, наклеп, заусенцы и т. д.) и образованию высокодисперсной однородной структуры до глубины ~ 30-40 мкм с развитым рельефом поверхности и повышенной микротвердостью.
  3. Фазовый состав приповерхностного слоя, формируемый при термодинамически неравновесном процессе воздействия дуги низкого давления, принципиально отличается от классического состава при термодинамически равновесном процессе выплавки стали в электродуговой печи, а именно отсутствием фаз графита, аустенита, мартенсита и высших карбидов.
  4. Обработка поверхности низкоуглеродистой стали Ст3 дугой в азоте при давлении (100 – 200) Па приводит к увеличению в приповерхностном слое доли состояний углерода, не соответствующих классическому определению фазы: в микронесплошностях сплава (аморфный углерод), в виде атмосфер Коттрелла, сегрегаций на дислокационных скоплениях и фрагментов углеродных структур, в том числе фуллерита  $C_{60}$ .
  5. Обработка дугой низкого давления в азоте с графитовым анодом приводит к существенному повышению устойчивости поверхности стали Ст3 к атмосферной коррозии в условиях города и других агрессивных средах.
  6. Обработка поверхности стали Ст3 дугой низкого давления в азоте с графитовым анодом приводит к повышению адгезии лакокрасочного покрытия, обусловленной очисткой поверхности и ее активацией за счет насыщения несвязанным углеродом.

#### **Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

##### **Статьи, входящие в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК:**

1. Демиденко В. В., Ремнёв Г. Е., Лямина Г. В. и др. Коррозионная стойкость поверхности конструкционной стали, модифицированной импульсными концентрированными потоками энергии // Известия вузов. Физика. – 2009. – № 8/2. – С. 390 – 393.
2. Демиденко В. В., Потёмкин Г. В., Старостин Г. Т. и др. Установка вакуумно-дуговой обработки поверхности конструкционных материалов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2010. – № 2. – С. 26 – 31.
3. Демиденко В. В., Найден Е. П., Потёмкин Г. В., Ремнёв Г. Е. Синтез фуллеритов в стали под действием дугового разряда низкого давления // Письма в журнал технической физики. – 2010. – Т. 36, вып. 17. – С. 30 – 34.
4. Демиденко В. В., Потёмкин Г. В., Ремнёв Г. Е. и др. Модификация свойств конструкционной стали катодным пятном дуги низкого давления // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 5. – С. 43 – 49.

### **Публикации в других научных изданиях:**

5. V.V. Demidenko, G.V. Potemkin, G.E. Remnev Modification of properties of structural steel treated by vacuum arc discharge // 9<sup>th</sup> International Conference on Modification Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, 2008, PP. 427 – 430.
6. Демиденко В. В., Потёмкин Г. В., Ремнёв Г. Е., Макеев В. А. Экспериментальная установка для изучения очистки поверхности конструкционных материалов дуговым разрядом // Труды 7-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва, 2008. – С. 190 – 196.
7. N.I. Kozhevnikova, V.V. Zhavoronkov, V.V. Demidenko Application of gels on the basis of methacrylic copolymers for testing and purification copper and steel surfaces // Proceedings of VI International Conference of Students and Young Scientists «Prospects of Fundamental Sciences Development», Tomsk, 2009, PP. 395 – 398.
8. V.V. Demidenko, G.V. Lyamina, I.A. Kurzina, G.E. Remnev corrosion investigations of low-carbon structural steel surface treated by low-pressure arc discharge // 10<sup>th</sup> International Conference on Modification Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, 2010, PP. 382 – 386.
9. Демиденко В. В., Потёмкин Г. В., Ремнёв Г. Е. Адгезионные свойства лакокрасочного покрытия на конструкционной стали, обработанной дугой низкого давления // Труды 9-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва, 2010. – С. 238 – 244.