

БЕЗМАСЛЯНЫЕ ОХЛАЖДАЮЩИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

А. И. Гарост, А. Ф. Мазец

Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а
Белорусский государственный технологический университет
E-mail: garost@bstu.unibel.by

Реферат: Предложены смазочно-охлаждающие технологические среды на основе акриловых полимеров, приведены результаты исследований физико-химических и тепловых процессов при термической обработке углеродистых и легированных сталей в традиционно применяемых охлаждающих средах (воде, масле) и созданных на основе водорастворимых полимеров. Определены основные технологические условия, которые необходимо учитывать при разработке новых экологически безопасных сред для термической обработки металлов.

Ключевые слова: смазочно-охлаждающая технологическая среда, акриловые полимеры, термическая обработка, закалка, сплавы, структура, коррозионная стойкость.

Большинство смазочно-охлаждающих технологических средств и их концентраты имеют масляную основу. Утилизация отработанных маслосодержащих эмульсий связана с огромными экологическими проблемами, к тому же санитарно-гигиенические условия при применении таких материалов неудовлетворительные.

Применяемые в настоящее время для закалки масляные среды приводят к вспыхиванию пламени, заполнению цеха дымом, копотью, масляными парами, продуктами окисления и термического разложения углеводов. Процессы битумизации и окисления масла, протекающие при воздействии на него раскаленного металла, приводят к потере маслом охлаждающей способности, загрязнению ванны и образованию пригара на закаливаемых деталях. Очистка отработанных масляных ванн и утилизация мас-

ляных отходов приводит к загрязнению окружающей среды. Нефтяные масла с каждым годом становятся все дефицитнее.

В последние годы находят применение синтетические закалочные среды. Специальные присадки позволяют изменять охлаждающие свойства воды в широком диапазоне. К числу этих присадок относятся полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, метилцеллюлоза, глицерин, некоторые эфиры на основе фосфорной, кремниевой и многих органических кислот и др.

Разрабатываемые на основе отечественных водорастворимых полимеров (полиакриламидов, полиакрилатов) технологические среды предназначены для термической обработки деталей методом погружения [1—3]. Такие охлаждающие среды применяются как заменители минеральных масел при закалке в первую очередь легированных сталей. Безмасляные закалочные среды негорючи, не загрязняют окружающую среду и закаливаемые детали, нетоксичны, не выделяют в процессе закалки вредные или неприятно пахнущие вещества. Разрабатываемые охлаждающие среды могут работать в широком интервале температур (от 4 до 100 °С), стабильны при эксплуатации и обеспечивают высокое качество термически обрабатываемых деталей. Ожидаемый срок эксплуатации охлаждающих сред во много раз больше, чем масел. Не существует проблемы утилизации закалочной жидкости. По мере эксплуатации допускается корректировка состава за счет добавления воды или водного раствора полимера.

Нами исследована закаливающая способность на основе различных составов охлаждающих сред.

Известно, что вне зависимости от формы детали скорость охлаждения в широко применяемых средах определяется отношением поверхности тела S к его объему W . Показано также, что изменение содержания углерода в стали от 0.19 до 1.15% не оказывает влияния на эти величины (температура нагрева 875 °С).

Экспериментальные данные [4] показывают, что вне зависимости от формы и размеров тела скорость охлаждения определяется типом охлаждающей среды (рис. 1). Связь меж-

ду скоростью охлаждения v и отношением S/W описывается уравнением:

$$v = c(S/W)^n, \quad (1)$$

где c и n — постоянные величины.

Исследование тел различной формы и размеров, закаленных в воде и масле, показывает хорошее совпадение значений c и n , что позволяет сделать вывод о том, что использование более мягких охлаждающих сред (например, технических масел, водорастворимых полимеров) приводит к закономерному уменьшению величин c и n . Вычисленные постоянные c и n приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Постоянные уравнения (1)

Форма тела	Охлаждающая среда	n	c
Цилиндр	Раствор 5% NaOH в воде	1.84	3.86
Шар		1.75	3.89
Цилиндр	Вода	1.75	3.91
Параллелепипед		1.75	4.03
		1.75*	3.94*
Шар	Масло	1.40	3.22
Цилиндр		1.40	3.03
		1.40*	3.12*
Цилиндр	Воздух	1.15	0.31

* Средние значения c и n .

Следует обратить особое внимание на интенсивность мартенситного превращения при закалке. Хорошо известно, что кинетика мартенситного превращения в стали определяется температурой охлаждения. Скорость мартенситного превращения весьма слабо зависит от скорости охлаждения. Однако скорость охлаждения в мартенситном интервале существенно влияет на механические свойства закаленной стали. При закалке следует стремиться к замедленному охлаждению в области мартенситного превращения.

Значительный интерес представляет сопоставление кривых температурной зависимости скоростей охлаждения при

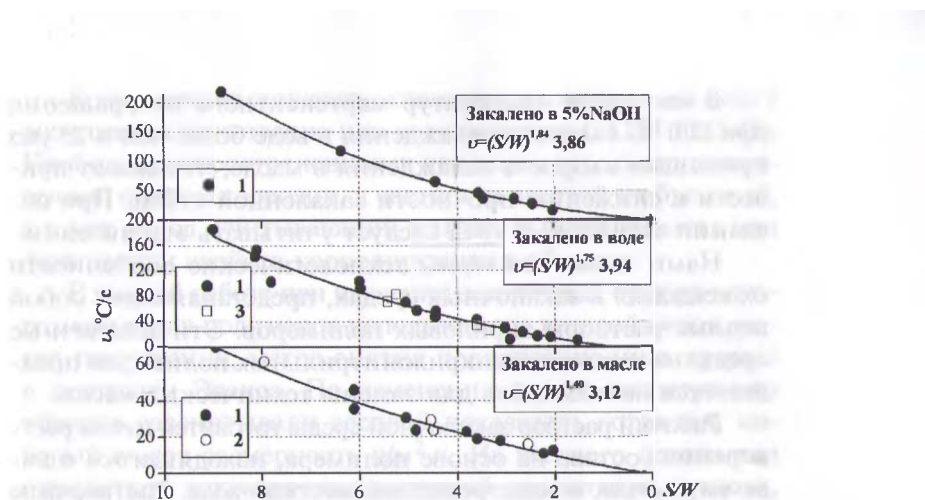


Рис. 1. Влияние отношения S/W на скорость охлаждения сердцевины при $720\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 — шары; 2 — цилиндры; 3 — параллелепипеды

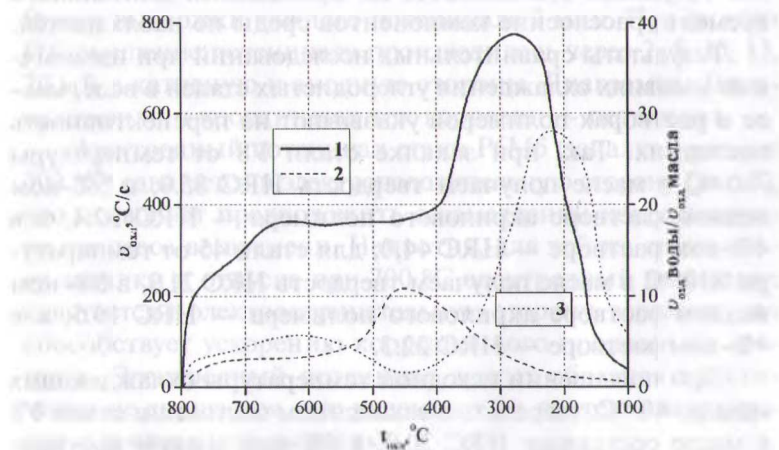


Рис. 2. Зависимость скорости охлаждения при закалке стального шара ($d = 20\text{ мм}$) от температуры охлаждения в воде (1) и масле (2) (штриховой кривой (3) показано отношение скоростей в интервале мартенситного превращения)

закалке в воде и масле (рис. 2). Скорость охлаждения в воде имеет максимальное значение ($\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C/c}$) при температуре $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Охлаждение в масле дает максимум скорости при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C/c}$).

В интервале температур мартенситного превращения при 200 °С скорость охлаждения в воде более чем в 25 раз превышает скорость охлаждения в масле, что может привести к снижению прочности закаленной стали. При создании закалочных сред следует учитывать эти явления.

Нами также выявлены технологические особенности охлаждения в закалочных средах, представляющих собой водные растворы акриловых полимеров. Эти закалочные среды на основе полиакрилонитрильных полимеров предлагаются использовать для замены технических масел.

Рабочий раствор закалочной среды готовится путем растворения состава на основе полимера, находящегося в виде эмульсола, в водопроводной жесткой воде. Растворение проходит в течение 20—25 мин, в результате чего получается однородный состав маслоподобной консистенции. Состав сохраняет стабильность на протяжении длительного времени, расслоение компонентов среды не наблюдается.

Результаты сравнительных исследований при идентичных условиях охлаждения углеродистых сталей в воде, масле и растворах полимеров указывают на перспективность последних. Так, при закалке стали У8 от температуры 780 °С в масле получаем твердость HRC 35,0, в 5%-ном водном растворе акрилового полимера — HRC 32,4, а в 4%-ном растворе — HRC 44,0; для стали 45 от температуры 830 °С в масле получаем твердость HRC 21,9, в 5%-ном водном растворе акрилового полимера — HRC 19,5, а в 4%-ном растворе — HRC 22,3.

При повышении исходной температуры охлаждающих сред до 40 °С: твердость в закаленном состоянии стали У8 в масле составляет HRC 30,3, в 5%-ном водном растворе акрилового полимера — HRC 31,1, а в 4%-ном растворе — HRC 29,6. При исходной температуре охлаждающей среды 74 °С: твердость в закаленном состоянии стали У8 в масле составляет HRC 29,7, в 5%-ном водном растворе акрилового полимера — HRC 26,4, а в 4%-ном растворе — HRC 29,0.

Сравнительный анализ показывает, что ~4,3%-ный раствор полимера моделирует условия охлаждения сталей в технических маслах.

Коррозионная стойкость металлических материалов может оцениваться качественно или количественно (ГОСТ 6243-75). Наиболее распространенными являются методы количественной оценки коррозии, в частности весовой и объемный, а также метод, учитывающий изменение механических или физических свойств корродирующего образца.

В данной работе при изучении закалочных сред на основе акриловых полимеров использовался весовой метод, метод погружения, метод снятия поляризационных кривых и диаграмм Эванса. По изменению массы исследуемого образца рассчитывали весовой показатель коррозии, который имеет размерность $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$. Из весового показателя определяли ток коррозии, который сравнивали с током, полученным из поляризационных кривых (ПК).

Для снятия ПК использовали потенциометрический метод. Равновесный потенциал устанавливался в течение 5 мин. Время выдержки каждого потенциала 2 мин. При снятии ПК смещение потенциала производилось через 2, 5, 10, 15, 20 мВ в катодную и анодную стороны. Диаграммы Эванса строили в координатах ток коррозии — потенциал.

Электродный потенциал стали Р6М5 (закалка + отпуск $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) сдвигается в электроположительную сторону (рис. 3), что позволяет предположить о замедлении коррозионного процесса во времени. Напротив, для той же стали после закалки и отпуска при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ электродный потенциал сдвигается в электроотрицательную сторону, вероятно, это способствует ускорению коррозионного процесса во времени. Электродный потенциал других образцов практически не смещается, что указывает на протекание коррозии с постоянной скоростью.

Степень контроля может быть оценена из сравнения катодной поляризации $\Delta E_{\text{к}}$ и анодной поляризации $\Delta E_{\text{а}}$, отнесенных к разности равновесных потенциалов коррозионного элемента:

$$C_{\text{а}} = |\Delta E_{\text{а}}| / (|\Delta E_{\text{к}}| + |\Delta E_{\text{а}}|). \quad (2)$$

Анализируя диаграммы Эванса чугуна марки СЧ, стали Р6М5 (закалка + отпуск $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) и У10 (закалка) (рис. 4—5), по формуле (2) мы определили, что коррозия протекает

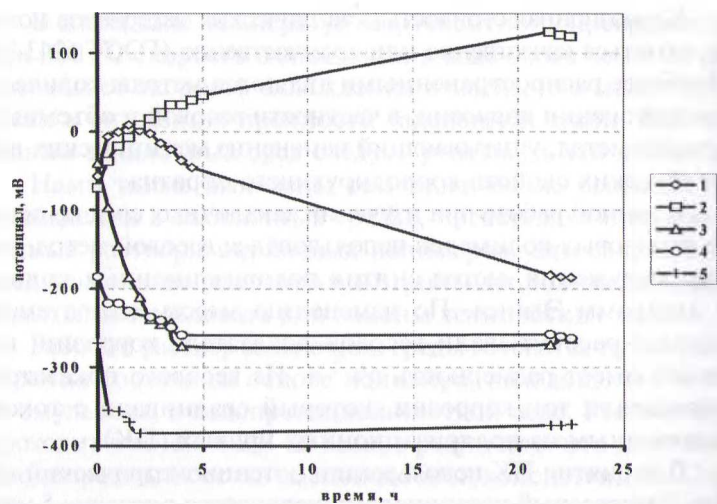


Рис. 3. Зависимость электродных потенциалов серого чугуна, сталей Р6М5 и У10 от продолжительности испытаний в 5%-ных водных растворах акриловых полимеров: 1 — Р6М5 (закалка + отпуск 700 °С); 2 — Р6М5 (закалка + отпуск 300 °С); 3 — У10 (закалка); 4 — У10 (закалка + отпуск 300 °С); 5 — серый чугун

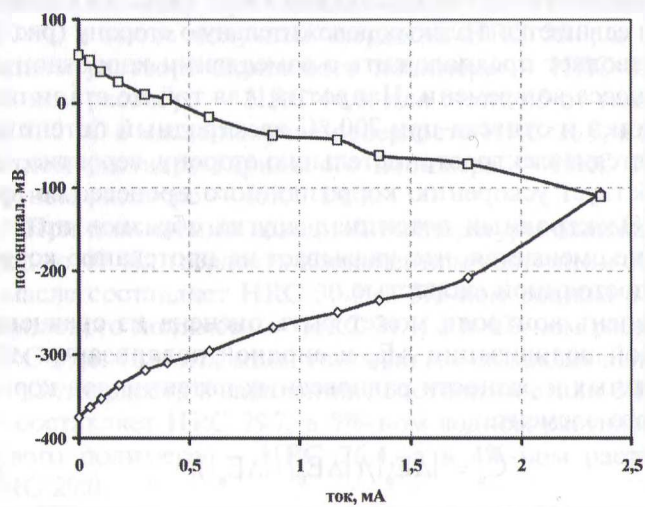


Рис. 4. Диаграмма Эванса для стали Р6М5 (закалка + отпуск 300 °С) в 5%-ных водных растворах акриловых полимеров: А — анодная кривая; К — катодная кривая

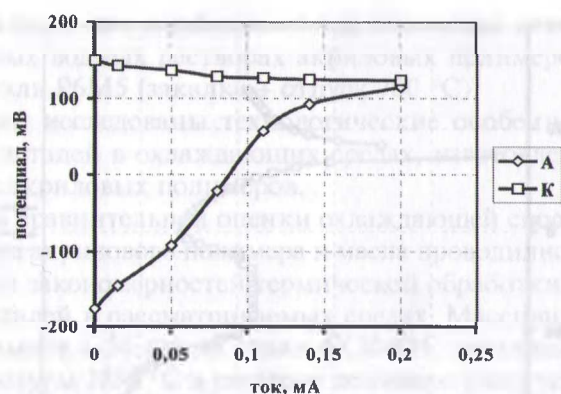


Рис. 5. Диаграмма Эванса для стали У10 (закаленное состояние) в 5%-ных водных растворах акриловых полимеров: А — анодная кривая; К — катодная кривая

с анодным контролем и соответственно равна 73.91, 90.74 и 60.78%.

Из поляризационных кривых для отпущенной при 300 °С стали Р6М5 и закаленной стали У10 (рис. 6) находим, что на анодной ПК для образца стали Р6М5 (закалка + отпуск 300 °С) наблюдается участок пассивации в области потенциалов 100—300 мВ при критической плотности тока, равной 42 мкА/см², и у стали У10 пассивация присутствует в области потенциалов 150—350 мВ при критической плотности тока, равной 70 мкА/см².

По изменению массы рассчитывали весовой показатель коррозии, а из него определяли ток коррозии i_m , А/м²:

$$i_m = K_m/q, \quad (3)$$

где q — электрохимический эквивалент металла, г/(А ч).

Весовой показатель коррозии определяется:

$$K_m = \Delta m/(S \cdot \tau), \quad (4)$$

где Δm — потеря массы образца, г; S — площадь погруженного образца, м²; τ — время, ч.

Результаты коррозионных исследований (табл. 2 и 3) металлических образцов, рассчитанные по формулам (3) и (4),

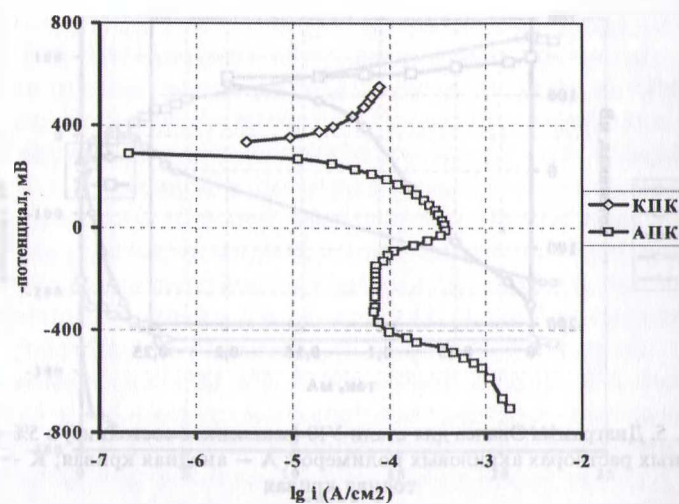


Рис. 6. Поляризационные кривые стали У10 (закаленное состояние) в 5%-ных водных растворах акриловых полимеров: КПК — катодная поляризационная кривая; АПК — анодная поляризационная кривая

Т а б л и ц а 2. Скорость коррозии металлических материалов в 5%-ных водных растворах акриловых полимеров

Марка стали	K_m , г/(м² ч)	i_m , мкА/см²
Сталь Р6М5 (закалка + отпуск 700 °С)	0.01108	1.06
Сталь Р6М5 (закалка + отпуск 300 °С)	0.02582	2.48
Сталь У10 (закалка)	0.05408	5.19
Сталь У10 (закалка + отпуск 300 °С)	0.05318	5.10
Чугун марки СЧ	0.11585	11.12

Т а б л и ц а 3. Глубинный показатель коррозии и балл стойкости металлических образцов в закалочных средах на основе акрилового полимера

Образец	Закалочная среда на основе акрилового полимера	
	K_n , мм/год	Балл стойкости
Р6М5 (закалка + отпуск 700 °С)	0.0123	4
Р6М5 (закалка + отпуск 300 °С)	0.0287	4
У10 (закалка)	0.0601	5
У10 (закалка + отпуск 300 °С)	0.0591	5
Ферритный серый чугун	0.1288	6

показывают, что наибольшей коррозионной стойкостью в 5%-ных водных растворах акриловых полимеров обладает сталь Р6М5 (закалка + отпуск 700 °С).

Были исследованы технологические особенности закаливания деталей в охлаждающих средах, изготовленных на основе акриловых полимеров.

Для сравнительной оценки охлаждающей способности раствора акрилового полимера и масла проводились исследования закономерностей термической обработки различных деталей в рассматриваемых средах. Массивные детали штампов (~50 кг) из стали 4Х5МФС закаливались от температуры 1030 °С в растворе полимера (получена твердость HRC 46) и масле (получена твердость HRC 46).

В обоих случаях получена однотипная структура — массивный мартенсит (рис. 7, а, б). После отпуска при 550 °С структура и твердость практически не изменились (рис. 7, в, г).

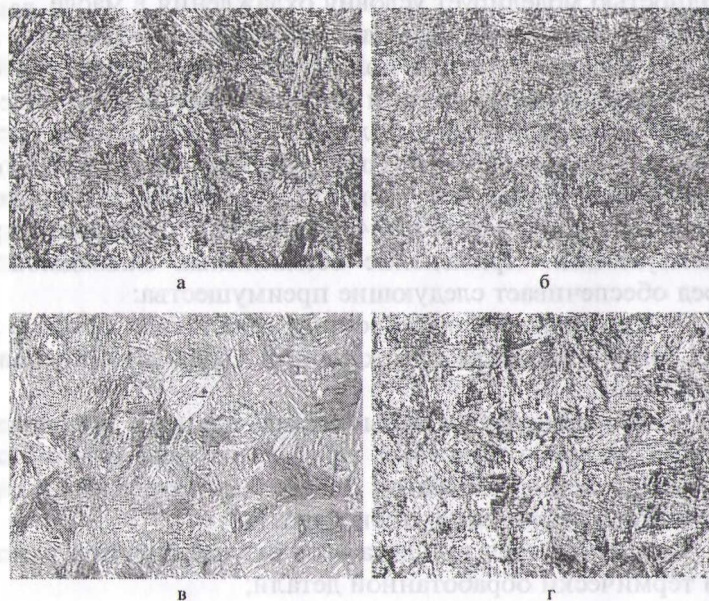


Рис. 7. Микроструктура (×500) стали 4Х5МФС в закаленном (а, б) состоянии (а — закалка проводилась в растворе полимера; б — закалка проводилась в масле) и после отпуска (в, г) при 550 °С (в — закалка проводилась в растворе полимера; г — закалка проводилась в масле)

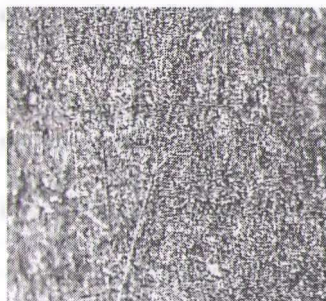


Рис. 8. Микроструктура ($\times 500$) пружины (сталь 65Г), закаленной в 3.3%-ном водном растворе полимера

В разработанной охлаждающей среде подвергались закалке от температуры 830 °С пружины с сечением проволоки 3 мм, изготовленные из стали 65Г. Общий объем закалочной среды 30 л с концентрацией полимера 3.3%. Исходная температура охлаждающей жидкости 52 °С, в которой охладили около 3 кг деталей, после чего температура среды поднялась до 63 °С. После закалки получен мартенсит (рис. 8). Твердость составила HRC 57—58.

Проведенные исследования показали, что применение безмасляных охлаждающих сред с концентрацией 3.0—3.3% полностью моделирует условия охлаждения в масле.

Охлаждающие среды для термической обработки на основе водорастворимых полимеров негорючи, не загрязняют окружающую среду и закаливаемые детали, совершенно нетоксичны, не выделяют в процессе закалки вредные или неприятно пахнущие вещества. Разработанные закалочные среды могут эксплуатироваться в широком интервале температур (от 4 до 100 °С), стабильны при эксплуатации. Применение безмасляных охлаждающих сред обеспечивает следующие преимущества:

- стоимость рабочего состава закалочной среды в 20 раз ниже стоимости охлаждающей среды из минеральных масел;
- не наблюдается вспыхивание пламени при погружении детали, отсутствует заполнение цеха дымом, копотью, масляными парами, продуктами окисления и термического разложения углеводородов;
- уменьшается толщина слоя окалина на поверхности термически обработанной детали;
- отсутствует проблема утилизации отходов охлаждающей среды;
- срок эксплуатации разработанных сред значительно выше, чем из минеральных масел;

— для корректировки состава охлаждающей среды добавляют воду или водный раствор полимера;

— требуемые условия охлаждения при термической обработке изделий из конкретных марок сплавов могут задаваться изменением концентрации рабочего раствора.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Гарост А. И. *Технологические особенности применения экологически безопасных закалочных сред на основе водорастворимых полимеров*. Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Техника и технология защиты окружающей среды». Минск: БГТУ, 2006, 156—158.

[2] Гарост А. И. *Энерго- и ресурсосберегающие металлургические технологии*. Труды Междунар. науч.-техн. конф. «Металлургия и литейное производство 2007. Беларусь» (Жлобин, 6—7.09.2007 г.). Жлобин: ПО «БМЗ», 2007, 321—324.

[3] Гарост А. И. *Безмасляные охлаждающие среды для термической обработки металлов*. Тез. докл. XX междунар. науч.-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Минск, 2007, 105.

[4] *Термическая обработка в машиностроении*: Справочник / Под ред. Ю. М. Лахтина, А. Г. Рахштадта. М.: Машиностроение, 1980.