

#### Библиографический список

1. Перовощиков С. И. Адаптация приведенных характеристик нагнетателей природного газа к техническому состоянию машин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2018. – № 1. – С. 100–105.
2. Перовощиков С. И. Уточнение приведенных характеристик центробежных нагнетателей в их аналитическом виде // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2018. – № 2. – С. 94–100.
3. Перовощиков С. И. Коррекция приведенных характеристик центробежных нагнетателей по результатам параметрической диагностики машин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 6. – С. 78–83.
4. Перовощиков С. И. Параметрическая диагностика технического состояния центробежных нагнетателей природного газа // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2011. – № 3 – С. 97–104.

#### Сведения об авторе

**Перовощиков Сергей Иванович**, д. т. н., консультант кафедры прикладной механики, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)467480, e-mail: perevoschikovsi@tyuiu.ru

#### Information about the author

**Perevoschikov S. I.**, Doctor of Engineering, Consultant at the Department of Applied Mechanics, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)467480, e-mail: perevoschikovsi@tyuiu.ru

## Материаловедение и технологии конструкционных материалов

УДК 669

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТПУСКЕ ВАНАДИЕВЫХ СТАЛЕЙ THERMODYNAMIC CONDITIONS OF CARBIDE FORMING DURING TEMPERING OF VANADIUM STEELS

**А. В. Афонаскин, А. Н. Венедиктов, И. М. Ковенский**  
A. V. Afonaskin, A. N. Venediktov, I. M. Kovenskiy

*Курганский государственный университет, г. Курган  
Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень*

*Ключевые слова: термодинамика; кинетика; отпуск; ванадиевая сталь; карбид ванадия  
Key words: thermodynamics; kinetics; temper; vanadium steel; vanadium carbide*

Ванадий широко используется для легирования стали. Он оказывает существенное влияние на ее свойства, образуя специальный карбид  $VC_{0,88}$ , который обеспечивает вторичную твердость в улучшаемых ванадиевых сталях. В связи с этим представляет значительный интерес рассмотрение термодинамических условий выделения карбида  $VC_{0,88}$  при отпуске закаленной стали (0,85 ат.% С и 0,65 ат.% V).

Исследуемую сталь закаливали с 1 260 °С 5 часов и подвергали изотермическому отпуску (700 °С) различной длительности. Преципитаты, выделяющиеся в процессе отпуска, идентифицировали с помощью электронно-графического и рентгенографического анализа карбидных осадков и с помощью электронной микроскопии тонких фольг. Результаты показывают, что в начале отпуска выделяется цементит, затем цементит растворяется, и на электронно-микроскопических снимках тонких фольг видны выделения, разрешаемые только по деформационному контрасту ферритной матрицы. Рефлексов, отвечающих каким-либо карбидным фазам, не обнаружено. Эти факты свидетельствуют о том, что в рассматриваемый период отпуска в стали образуются зоны атомов ванадия типа зон Гинье — Престона (зон ГП). При длительности отпуска 1,25 часа зоны ГП не фиксируются, и обнаруживаются тонкодисперсные карбиды ванадия  $VC_{0,88}$ . По-видимому, углерод, поступающий из растворяющегося цементита, насыщает зоны ГП, и последние превращаются в карбиды  $VC_{0,88}$ .

Эксперименты с помощью гамма-резонансной спектроскопии образцов после отпуска различной длительности подтверждают результаты фазового анализа.

Определение условий выделения карбида  $VC_{0,88}$  проводилось, исходя из общих термодинамических соотношений между активностью элементов в системе Fe–V–C, составом стали и температурой процесса. Активность ванадия в стали с 0,85 ат.% C и 0,65 ат.% V не определяли. Для расчета можно использовать данные об  $a_V$  в системе Fe–V [1] без учета влияния углерода на эту величину. Такое приближение не внесет существенной ошибки при малом содержании углерода [2].

При малых концентрациях ванадия в  $\alpha$ -Fe коэффициент его активности  $\gamma_V^\alpha$  постоянен и при 700 °C равен 0,106 [1] (экстраполируя данные [1] к низким температурам), то есть  $\gamma_V^\alpha < 1$  — тенденция к образованию ближнего порядка. Определяем активность ванадия  $a_V = \gamma_V^\alpha \cdot N_V = 0,106 \cdot 0,0059 = 0,000625$ ; активность углерода находим из выражения

$$\gamma_C = \gamma_C^\alpha \cdot f_C^V,$$

где  $\lg \gamma_C^\alpha = \frac{5050}{T} - 3,52$ ;  $\ln f_C^V = K_V \cdot N_V$ ;  $K_V = 1,92 \cdot K_{Cr}$  [2].

Свободная энергия образования карбида ванадия, по данным В. И. Малкина и В. В. Покидышева, почти не зависит от его состава, поэтому для дальнейших термодинамических расчетов будут использованы данные о  $\Delta G_{VC}$  из работы [3].

На рисунке представлена зависимость коэффициента активности углерода в ванадиевой стали  $\gamma_C^V$  от молярной доли ванадия  $N_V$  при  $T = 973$  °K. При  $N_V < 0,005$  коэффициент активности углерода  $\gamma_C^V > 25$  — образование цементита термодинамически возможно. При  $N_V > 0,005$  и  $\gamma_C^V < 25$  — образование цементита термодинамически невозможно. Однако в стали с  $N_V = 0,0059$  цементит образуется. По видимому, такое образование происходит в областях, обедненных ванадием, где  $N_V < 0,005$  и  $\gamma_C^V > 25$ .

Проведем термодинамическую оценку возможности выделения специального карбида  $VC_{0,88}$  при 973 °K из полностью разупорядоченного твердого раствора Fe–V–C, каким является сталь с 0,65 ат.% V и 0,85 ат.% C после закалки. Из работ И. А. Томилина и Ф. П. Шора известно, что при условии

$\ln a_V \cdot a_C^{0,88} < \frac{\Delta G_{VC_{0,88}}}{RT}$  образование специальных карбидов невозможно, а при

$\ln a_V \cdot a_C^{0,88} > \frac{\Delta G_{VC_{0,88}}}{RT}$  из твердого раствора выделится  $VC_{0,88}$ . Расчет показывает, что для исследуемой стали, когда она представляет полностью разупорядоченный

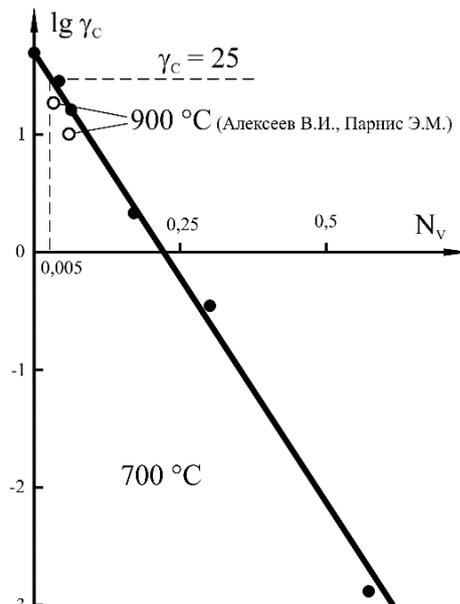


Рисунок. Зависимость  $\lg \gamma_C = f(N_V)$  для сталей с ванадием (отпуск 700 °C)

твердый раствор, образование карбидов ванадия при нагреве до 700 °С термодинамически невозможно и, как было показано выше, невозможно образование цементита. Единственный процесс, который допускает термодинамика, — это ближнее упорядочение вследствие неидеальности твердого раствора Fe–V. Процесс ближнего упорядочения проявляется в образовании в стали областей, обогащенных и обедненных атомами ванадия. В результате этого процесса термодинамические условия в обогащенных и обедненных областях изменяются, и в них становится термодинамически возможным образование карбидов: в обогащенных областях — карбида ванадия, в обедненных — цементита. Таким образом, можно сделать заключение, что карбидообразование в исследуемой стали начинается с ближнего упорядочения твердого раствора Fe–V, и в этом смысле процессы ближнего упорядочения можно квалифицировать как начало распада сплава. Эти процессы имеют все признаки спинодального распада, кроме одного: сталь является пересыщенным по ванадию твердым раствором неспинодального состава. Альтернативный механизм распада — механизм зародышеобразования — к процессам ближнего упорядочения неприменим.

Когда в областях, обедненных ванадием, достигается концентрация 0,5 ат.% V,  $\gamma_C^V$  достигает 25, и становится термодинамически возможным образование цементита. В этот момент, исходя из условия равновесности, в областях, обогащенных ванадием, концентрация последнего достигает всего лишь 0,85 ат.%, и образование VC<sub>0,88</sub>, по-прежнему невозможно. Поэтому цементит обнаруживается в стали первым (в обедненных областях). В обогащенных ванадием областях продолжает увеличиваться концентрация атомов ванадия как результат процессов ближнего упорядочения и диффузии атомов углерода в эти области. Однако в этих областях должен иметь место значительный дефицит атомов углерода, так как они уже участвуют в образовании цементита.

Определим состав зон атомов ванадия, когда становится термодинамически возможно их превращение в карбиды VC<sub>0,88</sub>. Предположим, что образование областей, обогащенных и обедненных атомами ванадия, равновероятно. Тогда методом проб и ошибок можно подсчитать, что в исследуемой стали при T = 973 °K образование VC<sub>0,88</sub> становится термодинамически возможным в обогащенных ванадием областях, содержащих более 12 ат.% V (содержание ванадия в обедненных областях в это время составляет 0,03 ат.% и  $\gamma_C^V = 35$ ). Однако кинетически образование VC<sub>0,88</sub> из зон атомов ванадия произойти не может, так как 75 % всего углерода связаны в карбиды железа Fe<sub>3</sub>C (по данным гамма-резонансной спектроскопии). В этом случае единственным возможным процессом продолжает, по видимому, оставаться процесс ближнего упорядочения твердого раствора Fe–V, процесс образования и развития зон ГП.

На определенном этапе этого процесса, когда активность атомов ванадия в зонах превысит активность атомов углерода, связанных в цементите, то есть когда  $a_V^{\text{зоны}}$  будет больше  $a_C^{Fe_3C}$ , становится возможным растворение цементита, переход атомов углерода через твердый раствор в зоны и образование VC<sub>0,88</sub>. Таким образом, расчеты показывают, что растворение цементита становится термодинамически возможным, когда  $a_V^{\text{зоны}} > 0,29$ , что соответствует концентрации атомов ванадия в зонах, большей 45 ат.%.

#### Библиографический список

1. Myles K. M., Aldred A. T. – Journal of Physical Chemistry. – 1964. – Issue 68 (I). – С. 64.
2. Могутнов Б. М., Томилин И. А., Шварцман Л. А. Термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. – 206 с.
3. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов. – М.: Металлургия, 1865. – 240 с.

**Сведения об авторах**

**Афонаскин Александр Васильевич**, д. т. н., профессор кафедры энергетики и технологии металлов, Курганский государственный университет, г. Курган, тел. 8(3522)432652

**Венедиктов Анатолий Николаевич**, к. т. н., доцент кафедры материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89044902920, e-mail: venediktovan@tyuiu.ru

**Ковенский Илья Моисеевич**, д. т. н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения и технологии конструкционных материалов, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

**Information about the authors**

**Afonaskin A. V.**, Doctor of Engineering, Professor at the Department of Energy and Metal Technology, Kurgan State University, phone: 8(3522)432652

**Venediktov A. N.**, Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 89044902920, e-mail: venediktovan@tyuiu.ru

**Kovenskiy I. M.**, Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Material Science and Technology of Structural Materials, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)283610, e-mail: kovenskijim@tyuiu.ru

УДК 669.017

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ  
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО НИКЕЛЯ  
И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**INFLUENCE OF CONDITIONS FOR OBTAINING COATINGS  
ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED  
NICKEL AND ITS ALLOYS**

**А. А. Кулемина, А. В. Афонаскин, И. М. Ковенский, В. В. Поветкин**

A. A. Kulemina, A. V. Afonaskin, I. M. Kovenskiy, V. V. Povetkin

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень  
Курганский государственный университет, г. Курган

*Ключевые слова: структура; отжиг; коррозионная стойкость*  
*Key words: structure; annealing; corrosion resistance*

Модифицирование поверхности с помощью гальванических покрытий — один из наиболее известных и эффективных способов, позволяющих кардинальным образом изменить ее свойства. Применение гальванических покрытий в качестве защитных и защитно-декоративных известно довольно давно, однако потенциал, связанный с изменением структуры, а, следовательно, и свойств получаемых покрытий посредством термической обработки, изучен не в полной мере.

В работе рассматриваются условия получения и термической обработки покрытий никелем и сплавами Ni-Mo на его основе, которые могут использоваться в качестве защитных для нефтепромыслового оборудования. Покрытия толщиной 9–12 мкм электроосаждали при различных режимах (табл. 1) и подвергали отжигу в среде аргона, варьируя температурно-временными параметрами.

Таблица 1

*Покрывтия и условия получения*

Материал покрытия	Состав электролита, г/л	Режим осаждения
Ni	NiSO <sub>4</sub> — 200–220 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — 25–30 NaCl — 8–10	Температура — 50–60 °C Катодная плотность тока — 1,2–2,5 А /дм <sup>2</sup>
Ni-Mo	NiSO <sub>4</sub> — 150 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> — 1–10 KCl — 20 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> — 5	Температура — 20–60 °C Катодная плотность тока — 2–15 А /дм <sup>2</sup>

При электроосаждении параметры тока варьировались от «мягких» до «жестких». Под «мягкими» понимали значения до 0,33 Е/Епр, «средними» — 0,33–0,66 Е/Епр и «жесткими» — свыше 0,66 Е/Епр, где Е/Епр — интегральный