



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115059** (13) **U**

(51) МПК (2017.01)

B23H 1/00

C23C 8/60 (2006.01)

C22C 37/00

C22C 37/06 (2006.01)

C22C 37/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2016 11901	(72) Винахідник(и):	Тарельник В'ячеслав Борисович (UA), Марцинковський Василь Сігізмундович (UA), Білоус Андрій Валерійович (UA), Жуков Олексій Миколайович (UA), Косенко Павло Вікторович (UA), Гапонова Оксана Павлівна (UA)
(22) Дата подання заявки:	24.11.2016	(73) Власник(и):	Марцинковський Василь Сігізмундович, вул. Березова, 2, сел. Сад, Сумський р-н, Сумська обл., 42343 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	27.03.2017	(74) Представник:	Лісна Тетяна Леонідівна, реєстр. №286
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	27.03.2017, Бюл.№ 6		

(54) СПОСІБ СУЛЬФІДУВАННЯ ПОВЕРХНІ СТАЛЕВИХ І ЧАВУННИХ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОЕРОЗІЙНОГО ЛЕГУВАННЯ

(57) Реферат:

Спосіб сульфидування поверхні сталевих і чавунних деталей методом електроерозійного легування (ЕЕЛ) електродом містить сірку. При виготовленні електрода на поверхні його заготовки з металу або сплаву формують заглиблення, які заповнюють консистентною речовиною, що містить сірку, а потім проводять ЕЕЛ поверхні, не чекаючи висихання консистентної речовини.

UA 115059 U

Корисна модель належить до галузі електрофізичної та електрохімічної обробки, зокрема до електроерозійного легування (ЕЕЛ), і може бути використана для обробки поверхонь термооброблених деталей.

Відомо спосіб насичення поверхні сталевих і чавунних деталей сіркою (сульфидування), який являє собою термохімічний процес обробки виробів, виготовлених із сплавів на залізній основі, для збагачення поверхневих шарів сіркою. Ефект сульфидування зводиться до створення на поверхні деталі плівки сульфідів. Останні підвищують поверхневу активність металів і сплавів, а також забезпечують змочування поверхні поверхнево активними речовинами і її опір схоплюванню. Сульфідна плівка, що має меншу міцність, ніж основний метал, легко руйнується при терті і відділяється від основи без пластичного деформування, запобігаючи схоплюванню поверхонь тертя. Плівка сульфиду заліза (FeS) підвищує зносостійкість поверхонь тертя і покращує їх припрацьовуваність. Феросульфідне покриття має досить високу пористість і вбирає велику кількість мастила, надаючи матеріалу властивості самозмащування. [Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин / В.Д. Зозуля, Е.Л. Шведков, Д.Я. Ровинский, Э.Д. Браун; Отв. Ред. И.М. Федорченко. АН УССР. Ин-т проблем материаловедения. - 2-е изд., перераб. и доп. - Киев: Наук, думка, 1990. - С. 203].

Традиційно спосіб сульфидування полягає в насиченні поверхневого шару металу (сталі, чавуну, сплавів титану і ін.) сіркою у відповідних соляних ваннах. Глибина сульфидованого шару досягає 50 мкм. Сульфидування може бути низько-, середньо-і високотемпературним (при 150...450; 540...580; 850...950 °С, відповідно). Шорсткість поверхонь, які пройшли сульфидування, трохи вища за вихідну, при цьому незначно збільшуються і розміри деталей. [Денисова Н.Е., Шорин В.А., Гонтарь И.Н., Волчихина Н.И., Шорина Н.С. Триботехническое материаловедение и триботехнология: учеб. Пособие / Под общей редакцией Н.Е. Денисовой. - Пенза: Изд-во Пенза гос. ун-та, 2006. - С. 178, 179].

Слід зазначити, що до недоліків традиційного способу сульфидування, крім збільшення шорсткості поверхні і розмірів деталі, слід віднести:

- нагрівання всієї деталі, а відповідно і структурні зміни металу;
- повідки і викривлення;
- тривалість процесу до трьох і більше годин;
- велика витрата електроенергії;
- негативний вплив на екологію та ін.

Відомо спосіб, коли сірку вводять в поверхню виробу способом електроіскрового легування (ЕІЛ) (те ж, що і ЕЕЛ). Для введення сірки її наносять на поверхню у вигляді порошкоподібного шару, виконують так зване "опудрювання" поверхні і через цей шар проводять легування матеріалами деталі або покриття. У процесі обробки нанесення порошкоподібної сірки повторюють 2-3 рази [Назаренко Н.И. Электроискровое легирование металлических поверхностей. - М. Машиностроение, 1976. - С. 27].

Однак даний спосіб не приводить до бажаного результату. Особливості формування властивостей і структури поверхневого шару визначаються сутністю ЕЕЛ, яка полягає в тому, що матеріал у пароподібному та рідкокапельному стані, викинутий із анода у вигляді пучка, що розширюється, потрапляє до між електродного простору, розігрітого надійшовши електричним імпульсом до температури, при якій можливе існування речовини в іонізованому стані. Ці частинки б'ються об поверхню катода (деталі), також локально розігріту електричним імпульсом, та вступають з нею у взаємодію, утворюючи сплави, тверді розчини або механічну суміш. Матеріал мікрованни, що утворилася на катоді, та частинки анода, що надходять, починають взаємодіяти між собою і з елементами газоподібного середовища, що оточує електроди.

Сірка не є електропровідним порошком, і для здійснення процесу ЕЕЛ (контакту легуючого електрода з легованою поверхнею) її необхідно відсунути легуючим електродом убік. При цьому попадання сірки в зону рідкої фази матеріалів електродів і утворення хімічних сполук у значній мірі ускладнено, а якщо і відбувається, то на окремих розрізнених ділянках. Суцільність на поверхні плівки сульфідів низька.

Відомо спосіб ЕІЛ сірчистим залізом сталей 45, Х12Ф, сірого і перлітного ковкого чавуну, який дозволив сформуванню на оброблюваній поверхні шар, збагачений сіркою товщиною 40-50 мкм. В результаті, значно зменшилася схильність сірого чавуну до утворення задирів при сухому терті, зменшився знос у 8-10 разів, а стійкість волоочильних матриць збільшилася в 3,5 рази [Электроискровое легирование металлических поверхностей / А.Е. Гитлевич, В.В. Михайлов, Н.Я. Парканский, В.М. Ревутский - Кишинев: Штинца, 1985. - С. 145].

Для здійснення даного способу електроди виготовляють з сірчистого заліза за такою технологією. Залізний порошок марки АМ, попередньо розкислений в атмосфері водню при 1100-11500С, змішують з технічною сіркою в кульовому млині протягом 1 год. Співвідношення

змішуваних матеріалів (у вагових відсотках): залізного порошку - 61 і сірки - 39. Після вивантаження з кульового млина суміш залізного порошку і сірки нагрівають під витяжкою у відкритому тиглі до тих пір, поки повністю не відбувається реакція утворення сірчистого заліза. Отримане сірчисте залізо, яке представляє собою пухку масу, подрібнюють, а потім розплавляють у селітовій або газовій печі. З розплавленого сірчистого заліза відливають електроди. Заливку здійснюють при 1100-1150 °С в ретельно висушені земляні форми з хорошим газопроникненням. Після охолодження і очищення від пригару електроди готові до застосування [А.Г. Щербинский. Способ насыщения поверхностей металла серой. АС № 139336. - Опубл. в бюллетене изобретений № 13 за 1961 г. - С. 2, 3], (прототип).

Незважаючи на надані вище позитивні результати, спосіб сульфидування із застосуванням як електродів ЕЕЛ сірчистого заліза має ряд недоліків:

- обмежене застосування при ЕЕЛ сталевих (залізних) електродів з нелегованих сталей;
- електроди з нелегованих сталей в процесі ЕЕЛ нагріваються, окислюються і руйнуються, що негативно впливає на якість сформованого покриття (висока шорсткість, низька суцільність, прижоги, приварювання окремих дрібних частинок із зруйнованого анода);
- електроди не застосовуються в механізованих установках через вигорання;
- зазначений спосіб виготовлення і спікання електродів є дорогим, трудомістким і екологічно шкідливим.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити спосіб, підвищивши якість покриття, зробити його дешевшим, достатньо простим і екологічно безпечним.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі сульфидування поверхні сталевих і чавунних деталей методом електроерозійного легування (ЕЕЛ) електродом, що містить сірку, згідно з корисною моделлю, при виготовленні електрода на поверхні його заготовки з металу або сплаву формують заглиблення, які заповнюють консистентною речовиною, що містить сірку, а потім проводять ЕЕЛ поверхні, не чекаючи висихання консистентної речовини.

Як консистентну речовину застосовують сірчану пасту і/або сірчану мазь.

Кількість сірки можна збільшувати додаванням колоїдної сірки.

Насичення сіркою із застосуванням ЕЕЛ здійснюють при енергії розряду від $W_p=0,02$ Дж до $W_p=1,70$ Дж.

Після насичення сіркою методом ЕЕЛ з енергією розряду $W_p<0,55$ Дж поверхню піддають без абразивній ультразвуковій фінішній обробці (БУФО).

Після насичення сіркою методом ЕЕЛ з енергією розряду $W_p=0,55-1,7$ Дж поверхню піддають шліфуванню.

Як матеріал для виготовлення електродів використовують корозійностійкі метали - хром, нікель, молибден, нержавіючі сталі 12 × 18Н10Т, 07 × 16Н6 30 × 13, нікелеві сплави ХН58МБЮД, ХН60ВТ, ХН50ВМТЮБ.

При цьому насичення сіркою із застосуванням ЕЕЛ виконують при енергії розряду від $W_p=0,02$ Дж до $W_p=1,70$ Дж. Крім того, після насичення сіркою методом ЕЕЛ з енергією розряду $W_p<0,55$ Дж поверхню піддають без абразивній ультразвуковій фінішній обробці (БУФО), а після насичення сіркою методом ЕЕЛ з енергією розряду $W_p=0,55-1,7$ Дж поверхню піддають шліфуванню.

Матеріалом для виготовлення електродів можуть служити такі корозійностійкі метали, як хром, нікель, молибден, нержавіючі сталі 12 × 18Н10Т, 07 × 16Н6 30 × 13, нікелеві сплави ХН58МБЮД, ХН60ВТ, ХН50ВМТЮБ та інші.

Спосіб, що заявляється, підвищує якість покриття, він у порівнянні з прототипом дешевший, достатньо простий і екологічно без шкідливий.

З огляду на те, що метод сульфидування застосовується для усунення схоплювання деталей в парах тертя, то для зниження шорсткості поверхні доцільно застосовувати:

- при сульфидуванні з енергією розряду $W_p<0,55$ Дж - метод без абразивної ультразвукової фінішної обробки (БУФО);
- при сульфидуванні з енергією розряду $W_p=0,55-1,7$ Дж - метод шліфування. При цьому товщина сульфидованого шару буде знижуватися на 50 мкм.

Суть корисної моделі пояснюють креслення.

На Фіг. 1 зображено електроди з нержавіючої сталі 12 × 18Н10Т Ø 3 мм, на які нанесена різьба;

на Фіг. 2 - електрод з нанесеною консистентною речовиною у вигляді сірчаної мазі;

на Фіг. 3 - електроди з нанесеною консистентною речовиною у вигляді сірчаної мазі з додаванням колоїдної сірки;

на Фіг. 4 - топографія ділянки поверхні сталі 20 після сульфидування методом ЕЕЛ;

на Фіг. 5 - спектр гладкої поверхні;

на Фіг. 6 - спектр шорсткої поверхні;

на Фіг. 7 - спектр пори;

на Фіг. 8 - спектр всієї поверхні;

на Фіг. 9 - точки сканування по елементного складу покриття по глибині шару

5 При здійсненні способу на заготовку електрода у вигляді дроту, прутка і ін. наносили заглиблення будь-яким відомим способом (кернінням, протягуванням через філь'єру, нанесенням різьби і т.п.).

10 На Фіг. 1 показані електроди з нержавіючої сталі 12 × 18Н10Т Ø 3 мм, на які нанесена різьба, призначені для сульфидування поверхонь деталей методом ЕЕЛ на механізованій установці моделі "ЭИЛ-9". У поглиблення різьби вносили сірку у вигляді рідкої пасти (наприклад, у вигляді сірчаної мазі), Фіг. 2, з вмістом сірки 33,3 %. Кількість сірки можна збільшувати за рахунок введення її у мазь, наприклад, у вигляді колоїдної сірки, Фіг. 2. Після видалення надлишків, не чекаючи висихання мазі на електродах, виконували ЕЕЛ заданих поверхонь деталей.

15 Для насичення сіркою поверхні зразка зі сталі 20 розміром 15×15×8 наносили покриття методом ЕЕЛ спеціальним електродом-інструментом з нержавіючої сталі 12 × 18Н10Т на установці моделі "Элитрон -22А" з енергією розряду $W_p=0,55$ Дж.

20 Електрод-інструмент довжиною 30-35 мм виготовляли з дроту Ø 3 мм зі сталі 12 × 18Н10Т шляхом нарізування різьби М3 на довжину 25 мм. Заглиблення, отримані на поверхні електрода, заповнювали сірчаною маззю, концентрація сірки в якій становила 33,3 %. Надлишки мазі видаляли серветкою.

Якісний аналіз та кількісний склад покриттів на зразках проводили на сканувальному електронному мікроскопі Ремм -102 виробництва БАТ "SELMI", оснащеному рентгенівським спектрометром на базі кремній-літєвого напівпровідникового детектора.

25 Мікрофотографії ділянок поверхні досліджуваних зразків отримані з різними рівнями збільшення в режимі формування зображення струмом вторинних електронів при прискорювальній напрузі 20 кВ на електронній гарматі мікроскопа і струмі зонда (пучка) 200 пікоампер. При цьому на поверхні покриття вибиралися 3 характерні точки (рівне покриття, шорстке покриття, пора) і в кожній точці визначався поелементний склад нанесеного шару.

30 Крім того, поелементний склад нанесеного шару визначався по глибині шару з різним кроком сканування.

У режимі рентгенівського мікроаналізу прискорювальна напруга становила 20 кВ, струм пучка - 1 наноампер. Збуджуване електронним пучком характеристичне рентгенівське випромінювання детектували напівпровідниковим детектором.

35 Розрахунок вагових (масових) відсотків концентрації здійснювався методом порівняння досліджуваних зразків з еталонами. При цьому враховувалися фізичні поправки на атомний номер, поглинання випромінювання і флуоресценцію (метод трьох поправок).

На Фіг. 4 показана топографія поверхні сформованого шару з вибраними трьома характерними ділянками (1 - гладка поверхня, 2 - шорстка поверхня, 3 - пора).

40 Спектр поверхні і поелементний склад, як у характерних точках, так і всієї досліджуваної поверхні, показаний, відповідно, на Фіг. 5-8 і у Таблиці 1.

Склад покриття в характерних точках і по всій досліджуваній поверхні (поелементно).

Таблиця 1

Досліджувана точка, ділянка (Σ) поверхні	Елементи, %							
	S	Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Fe
1	0,56	0,20	0,24	0,60	16,20	9,30	0,71	72,16
2	0,60	0,21	0,22	0,58	17,21	8,89	0,69	71,60
3	0,53	0,23	0,18	0,62	15,23	9,19	0,83	73,19
Σ	0,55	0,87	0,21	0,60	16,87	9,07	0,89	70,94

45 Розподіл елементів у міру поглиблення від поверхні при кроці сканування 15 мкм, згідно з Фіг. 9, представлено в Таблиці 2.

Склад покриття у міру поглиблення від поверхні (поелементно)

Таблиця 2

Досліджувана точка поверхні	Елементи, %							
	S	Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Fe
1	0,41	0,23	0,24	0,58	9,21	5,21	0,61	83,51
2	0,31	0,19	0,22	0,51	5,23	3,19	0,34	90,01
3	0,12	0,20	0,21	0,62	3,19	2,23	0,21	93,22
4	0,09	0,21	0,23	0,57	1,16	1,21	0,17	96,36
5	0,06	0,16	0,16	0,54	0,53	0,76	-	97,79
6	0,03	0,24	0,17	0,53	0,21	0,25	-	98,57

Таким чином, у результаті проведених досліджень, спрямованих на вдосконалення процесу сульфидування сталевих підкладок методом ЕЕЛ, встановлено:

1. При насиченні сіркою поверхні сталі 20 методом ЕЕЛ із застосуванням спеціального електроду-інструменту з нержавіючої сталі 12 × 18Н10Т на установці моделі "Елітрон -22А" з енергією розряду $W_p=0,55$ Дж концентрація сірки на поверхні становить 0,53-0,60 %.

2. У міру поглиблення, концентрація сірки плавно знижується і на глибині 75 мкм складає близько 0,06 %.

3. Кількість легуючих елементів електроду - інструменту зі сталі 12 × 18Н10Т хрому, нікелю і титану, у міру поглиблення, плавно зменшується, відповідно, з 16, 9; 9; і 0,9 % на поверхні до 1,2; 1,2 і 0,2 % на глибині 60 мкм.

У Таблиці 3 наведені результати сульфидування зразків зі сталі 20 і високоміцного чавуну ВЧ60 спеціальним електродом з нержавіючої сталі 12 × 18Н10Т, виготовленим за способом, що заявляється Сульфидування відбувалося на установках моделі "Елітрон-22А" і "Елітрон-52А" при енергіях розряду, відповідно, 0,02-0,55 і 0,9-1,7 Дж.

Результати сульфидування зразків зі сталі 20 і високоміцного чавуну ВЧ60.

Таблиця

Матеріал зразка	Енергія розряду, W_p , Дж	Глибина сульфидованого шару, мкм	Вміст сірки, %	Шорсткість поверхні, Ra, мкм
Сталь 20	0,02	10	0,05 -0,85**	0,7
	0,05	25	0,05-0,80	1,7
	0,11	35	0,05-0,70	2,9
	0,36	50	0,05-0,65	5,2
	0,55	75	0,06-0,60	6,2
	0,90	90	0,06-0,50	7,9
	1,70	100	0,06-0,40	13,7
Високоміцний чавун ВЧ 60	0,02	10	0,05-0,85	0,8
	0,05	30	0,04-0,70	1,9
	0,11	40	0,05-0,65	3,1
	0,36	50	0,05-0,60	5,8
	0,55	75	0,05-0,50	6,7
	0,90	90	0,04-0,45	8,4
	1,70	100	0,05-0,40	14,6

* - Вміст сірки в нижній частині сульфидованого шару;

** - Вміст сірки на поверхні сульфидованого шару.

Вибір граничних значень енергії імпульсів для здійснення процесу сульфидування обумовлений природою взаємодії електродів з твердими металами, що деформуються.

Нижня межа енергії імпульсу $W_p=0,02$ Дж обмежується ефективністю способу. Збільшення енергії імпульсу вище верхньої межі $W_p>1,70$ Дж призводить до різкого зниження якості поверхневого шару (шорсткість Ra більше 20 мкм, суцільність менше 80 %).

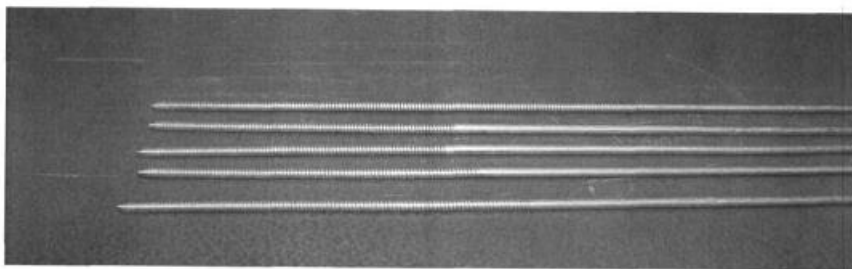


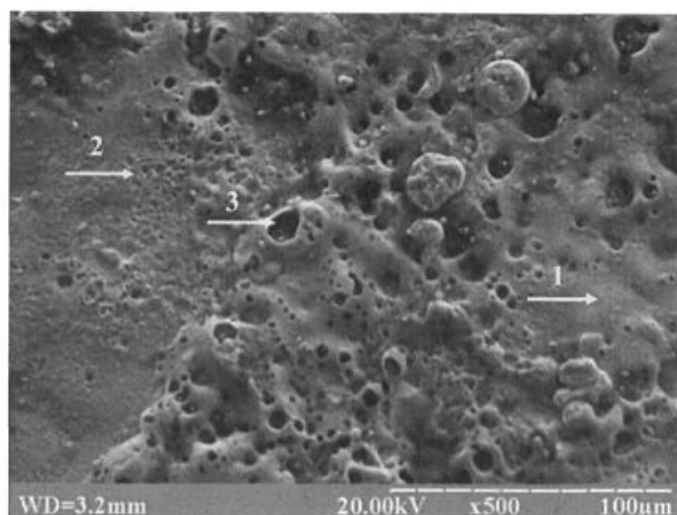
Fig. 1



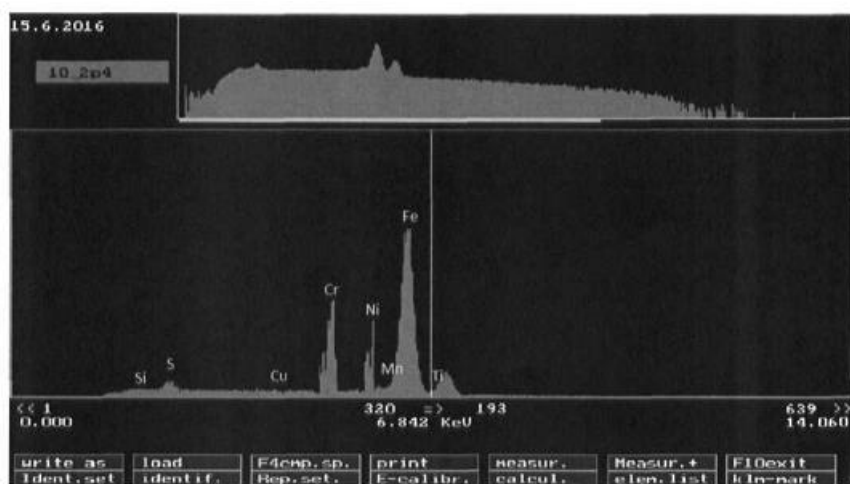
Fig. 2



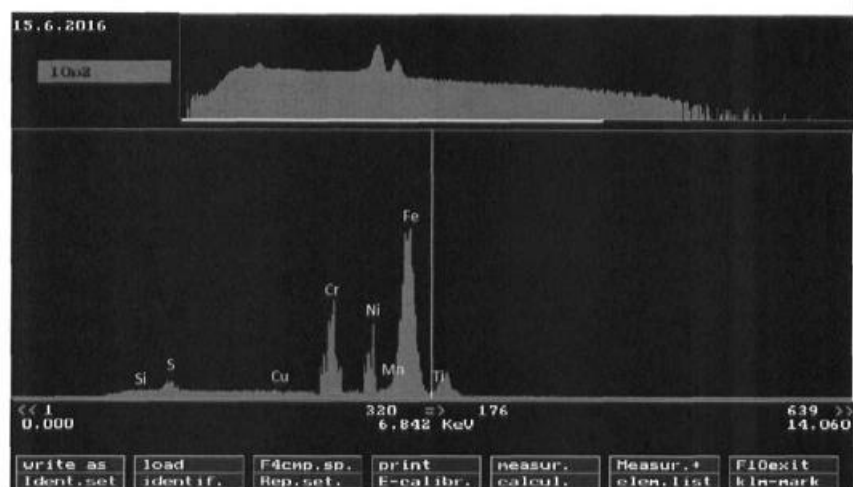
Fig. 3



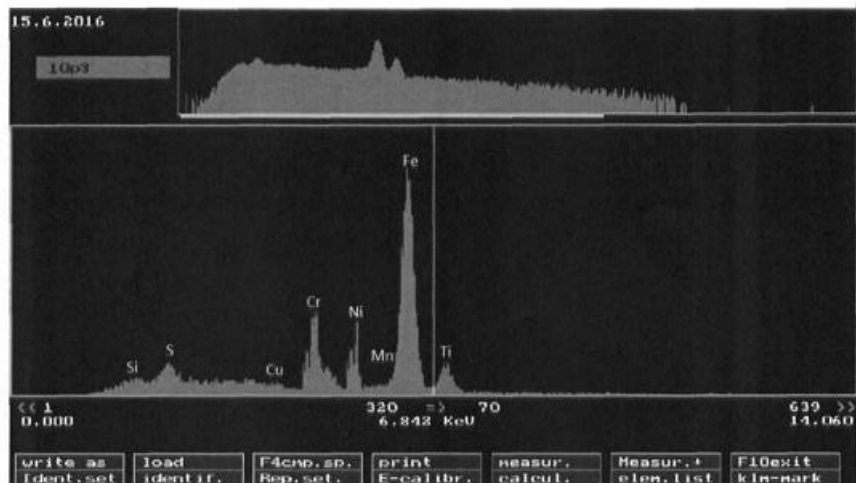
Фиг. 4



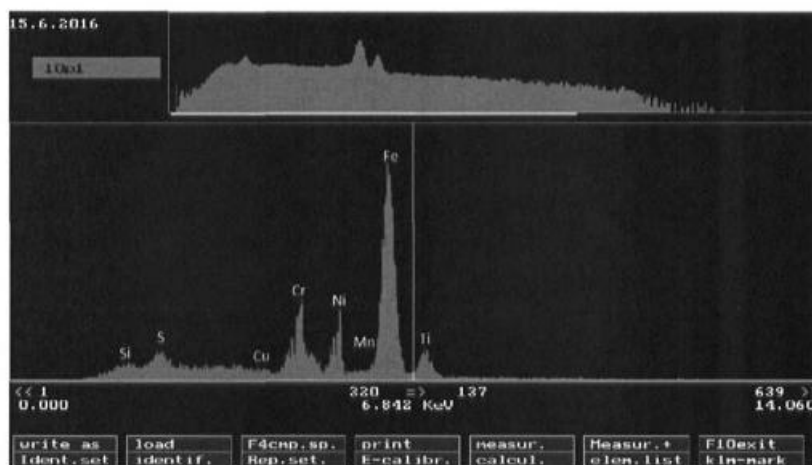
Фиг. 5



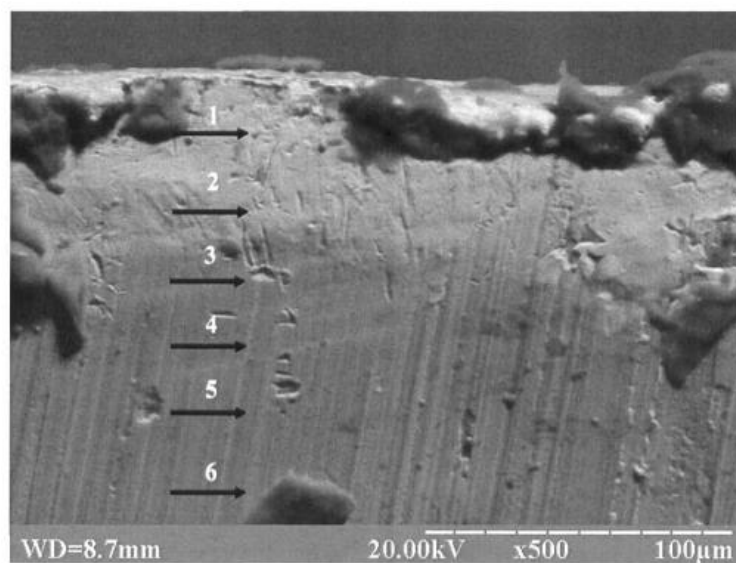
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 1. Спосіб сульфидування поверхні сталевих і чавунних деталей методом електроерозійного легування (ЕЕЛ) електродом, що містить сірку, який **відрізняється** тим, що при виготовленні електрода на поверхні його заготовки з металу або сплаву формують заглиблення, які заповнюють консистентною речовиною, що містить сірку, а потім проводять ЕЕЛ поверхні, не чекаючи висихання консистентної речовини.
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як консистентну речовину застосовують сірчану пасту і/або сірчану мазь з вмістом сірки 33,3 %.
3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що кількість сірки збільшують додаванням колоїдної сірки.
4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що насичення сіркою із застосуванням ЕЕЛ здійснюють при енергії розряду від $W_p=0,02$ Дж до $W_p=1,70$ Дж.
- 15 5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що після насичення сіркою методом ЕЕЛ з енергією розряду $W_p<0,55$ Дж поверхню піддають безабразивній ультразвуковій фінішній обробці (БУФО).
6. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що після насичення сіркою методом ЕЕЛ з енергією розряду $W_p=0,55-1,7$ Дж поверхню піддають шліфуванню.
- 20 7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як матеріал для виготовлення електродів використовують корозійностійкі метали - хром, нікель, молібден, нержавіючі сталі 12Х18Н10Т, 07Х16Н6 30Х13, нікелеві сплави ХН58МБЮД, ХН60ВТ, ХН50ВМТЮБ.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601