

## КОРОЗИЙНО-МЕХАНІЧНЕ ЗНОШУВАННЯ АЗОТОВАНИХ СТАЛЕЙ У КИСЛИХ СЕРЕДОВИЩАХ

М. С. СТЕЧИШИН, М. Є. СКИБА, Н. М. СТЕЧИШИНА, А. В. МАРТИНЮК

*Хмельницький національний університет*

Наведено результати дослідження корозійно-механічного зношування (КМЗ) зміцнених азотуванням у безводневому середовищі і незміцнених сталей 20; 45; 40X; 38X2МЮА та сірого чавуну СЧ20 у кислому модельному середовищі. Побудовано залежності інтенсивності зношування, коефіцієнта тертя від тиску під час фрикційного контакту та швидкості ковзання. Отримано результати про зміну співвідношення корозійного і механічного чинників руйнування під час КМЗ залежно від цих параметрів. Результати випробувань пояснено у межах фізико-хімічної механіки матеріалів.

**Ключові слова:** *корозійно-механічне зношування, безводнє азотування в тліючому розряді, швидкість ковзання, тиск.*

The results of the study of corrosion-mechanical wear (CMW) of reinforced by nitriding in hydrogen-free medium and softened steels 20; 45; 40X; 38X2MЮА and gray cast iron СЧ20 in an acidic model environment are presented. The dependences of wear intensity, friction coefficient on pressure during friction contact and sliding speed are constructed. The data on the change in the ratio of corrosion and mechanical failure factors in the process of CMW depending on the pressure and sliding speed are obtained. Test results are explained from the standpoint of physicochemical mechanics of materials.

**Keywords:** *corrosion-mechanical wear, hydrogen-free nitriding in a glow discharge, sliding speed, pressure.*

**Вступ.** Для поліпшення надійності і довговічності обладнання харчових виробництв необхідно підвищити корозійно-механічну зносотривкість деталей, які контактують з корозивно-активними середовищами цих підприємств. Зупинка обладнання не лише призводить до великих збитків через зменшення об'єму продукції, але і через можливе псування продуктів переробки сировини.

Сьогодні корозійно-механічне зношування (КМЗ) розглядають (ДСТУ 28. 23 –94) не лише як тертя між двома металами, в зону контакту яких проникають корозивно-активні середовища, тобто в системах метал + середовище + метал ( $M_1+C+M_2$ ), але і в системах метал + середовище ( $M+C$ ).

Сучасні машини і обладнання експлуатують за підвищених колових і лінійних швидкостей, в умовах високих питомих тисків, навантажень, температур, вібрацій тощо. Для роботи в таких умовах потрібні деталі, робочі поверхні яких повинні володіти комплексом фізико-механічних властивостей. Тому для їх зміцнення доцільно використовувати порівняно дешеві вуглецеві низьколеговані сталі, яким притаманні такі ж властивості, як і високолегованим сталям і сплавам спеціального призначення. Одним зі способів поверхневого зміцнення є безводнє азотування в тліючому розряді (БАТР), коли вдається змінювати властивості в дуже широких межах залежно від умов зовнішнього навантаження, виду середовища, характеру зношування, температури в зоні контакту тощо.

Важливу роль у зносотривкості виробів відіграє структурно-фазовий стан поверхневих шарів металу. Одним з ефективних шляхів керувати їх структурою та характеристиками є хіміко-термічна обробка, яка у контрольованих кисне- та азотовмісних газових середовищах забезпечує формування градієнтно зміцненого шару. Залежно від характеристик приповерхневого шару, модифікованого киснем чи азотом, можна не тільки підвищити довговічність конструкційних матеріалів за різних умов навантаження [1–7], а й і позитивно вплинути на зносотривкість [8–11].

**Методика випроб.** Для дослідження БАТР вибрали конструкційні сталі 20; 45; 40X; 38X2МЮА, а також сірий чавун СЧ20. Крім того, більшість дослідів виконували в модельному середовищі: 2%-му розчині лимонної кислоти  $C_3H_8O_7 \cdot H_2O$ .

Під час експериментів використовували промислову установку УАТР, яка відповідає моделі діодного типу на постійному струмі і додатково укомплектована нагрівальними елементами, розміщеними в газорозрядній камері, що дало можливість довільно міняти напругу  $U$  і густину струму (відношення струму до загальної площі садки і підвіски).

Зносотривкість матеріалів досліджували у широкому діапазоні зовнішніх навантажень у різних робочих середовищах на установці торцевого тертя [12]. Вивчали характеристики тертя, зміну електродного потенціалу, будували поляризаційні катодні та анодні криві, за якими методом Тафеля визначали струми корозії і втрати від неї безпосередньо під час КМЗ.

Металографічно азотовані зразки досліджували після травлення в 3%-му спиртовому розчині азотної кислоти. Товщину нітридної зони вимірювали з допомогою мікроскопа МИМ-10. Мікротвердість визначали приладом ПМТ-3 за навантаження 0,98 N.

**Результати та їх обговорення.** Оптимальні режими БАТР вибирали, враховуючи відомі результати [13–15].

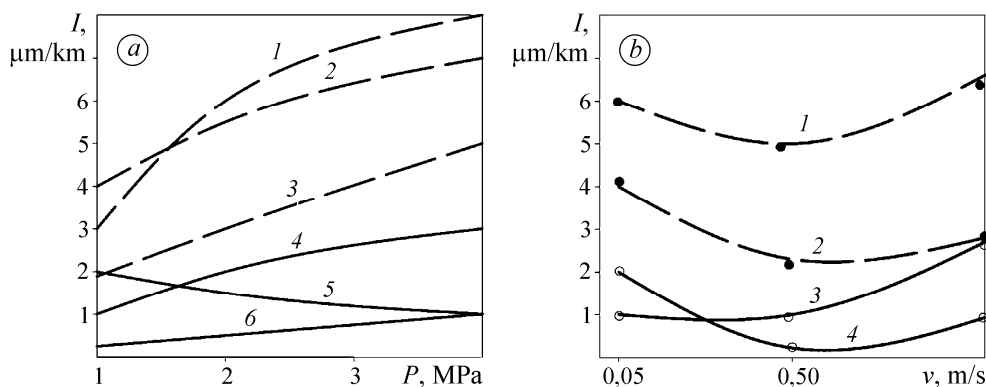


Рис. 1. Залежність інтенсивності зношування  $I$  сталі 40X у кислому середовищі від тиску  $P$  (а) і швидкості ковзання  $v$  (б): штрихові лінії – без зміцнення; суцільні – після азотування (а: 1, 4 –  $v = 1$  м/с, 2, 5 – 0,05, 3, 6 – 0,5; б: 1, 3 –  $P = 4$  МПа, 2, 4 – 1).

Fig. 1. Dependence of the wear intensity  $I$  of steel 40X in an acidic environment on pressure  $P$  (a) and sliding speed  $v$  (b): dashed lines – without hardening; solid – after nitriding (a: 1, 4 –  $v = 1$  m/s, 2, 5 – 0.05, 3, 6 – 0.5; b: 1, 3 –  $P = 4$  MPa, 2, 4 – 1).

Встановили (рис. 1), що зі збільшенням тиску у фрикційному контакті інтенсивність зношування зміцнених і незміцнених матеріалів зростає, а за швидкості ковзання  $v = 0,5$  м/с для азотованих шарів, навпаки, знижується (рис. 1а). Найменше зношуються незміцнені сталі 38X2МЮА і 40X за швидкості ковзання 0,5 м/с (рис. 1б), а зношування інших матеріалів (зміцнених азотуванням і незміцнених) з її збільшенням інтенсивніше (табл. 1). З підвищенням тиску у фрик-

ційному контакті коефіцієнт тертя  $f$  росте, а при  $v = 0,05$  м/с залишається постійним у всьому дослідженому діапазоні тисків (рис. 2а). За тиску 4 МПа він має максимум за швидкості  $v = 0,5$  м/с, а в інших випадках з її ростом знижується (рис. 2б).

**Таблиця 1.** Залежність інтенсивності зношування  $I$  ( $\mu\text{м}/\text{км}$ ) і коефіцієнта тертя  $f$  матеріалів у кислому середовищі від швидкості ковзання  $v$  і тиску  $P$

Матеріал		Швидкість ковзання $v$ , м/с								
		0,05			0,5			1		
		Тиск у фрикційному контакті $P$ , МПа								
		1	2	4	1	2	4	1	2	4
Сталь 20	$I$	$\frac{4}{2}$	$\frac{5,5}{1}$	$\frac{7}{0,4}$	$\frac{2}{0,25}$	$\frac{10}{0,5}$	$\frac{14}{1,2}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{7}{3,5}$	$\frac{9}{5}$
	$f$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,20}{0,14}$	$\frac{0,39}{0,25}$	$\frac{0,65}{0,54}$	$\frac{0,07}{0,06}$	$\frac{0,12}{0,10}$	$\frac{0,19}{0,16}$
Сталь 45	$I$	$\frac{4}{2}$	$\frac{5,5}{1}$	$\frac{7,0}{0,7}$	$\frac{2,00}{0,25}$	$\frac{8,00}{0,5}$	$\frac{10}{1,1}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{7}{3}$	$\frac{9}{4}$
	$f$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,20}{0,14}$	$\frac{0,35}{0,25}$	$\frac{0,63}{0,53}$	$\frac{0,07}{0,06}$	$\frac{0,12}{0,10}$	$\frac{0,19}{0,16}$
Сталь 40X	$I$	$\frac{4}{2}$	$\frac{5,5}{1,5}$	$\frac{7}{1}$	$\frac{2,00}{0,25}$	$\frac{3,0}{0,5}$	$\frac{5}{1}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{8}{3}$
	$f$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,20}{0,14}$	$\frac{0,32}{0,24}$	$\frac{0,54}{0,50}$	$\frac{0,07}{0,06}$	$\frac{0,11}{0,09}$	$\frac{0,18}{0,15}$
Сталь	$I$	$\frac{4}{2}$	$\frac{5,5}{1,5}$	$\frac{7}{1}$	$\frac{2,00}{0,25}$	$\frac{3,0}{0,5}$	$\frac{5,0}{0,9}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{6,0}{1,5}$	$\frac{8}{2}$
38X2МЮА	$f$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,20}{0,14}$	$\frac{0,32}{0,24}$	$\frac{0,53}{0,50}$	$\frac{0,07}{0,06}$	$\frac{0,11}{0,09}$	$\frac{0,18}{0,15}$
Чавун	$I$	$\frac{5}{2}$	$\frac{6,5}{1,5}$	$\frac{10}{1}$	$\frac{2,0}{0,3}$	$\frac{6,0}{0,6}$	$\frac{19}{1,1}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{10}{4}$
СЧ20	$f$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,32}{0,25}$	$\frac{0,24}{0,08}$	$\frac{0,28}{0,20}$	$\frac{0,32}{0,30}$	$\frac{0,06}{0,05}$	$\frac{0,09}{0,08}$	$\frac{0,15}{0,11}$

**Примітка:** у чисельнику – без зміцнення; у знаменнику – після азотування (843 К, 75%  $\text{N}_2$  + 25%  $\text{Ar}$ , 265 Па, 4 h).

Зниження інтенсивності зношування сталей 40X і 38X2МЮА зі збільшенням швидкості ковзання від 0,05 до 0,5 м/с пояснюють скороченням часу зіткнення окремих плям контакту, взаємодії корозивного середовища з ювенільними ділянками поверхні й часткового прояву гідродинамічного ефекту.

Для незміцнених сталей 20, 45 і чавуну СЧ20 максимальну інтенсивність зношування зафіксували при  $v = 0,5$  м/с і  $P = 4$  МПа, що викликано, очевидно, активізацією механічного чинника руйнування. Для азотованих матеріалів мінімальна зносотривкість відповідає швидкості 1 м/с і тиску 4 МПа.

Збільшення інтенсивності зношування чавуну СЧ20 за цих умов (табл. 1) пояснюють пришвидшеним розвитком графітизації, яку візуально виявили на поверхні у вигляді рифлеутворень і яка значно знижує механічні характеристики поверхні.

Виявили (рис. 3), що на початку випробувань потенціал поверхні тертя різко зсувається в позитивний бік. Далі – поступово у зворотному напрямку до встановленого значення. Найбільший його зсув в негативний бік зафіксували при  $v = 0,5$  м/с і  $P = 4$  МПа (див. рис. 1b і 2b). Однак амплітуда зміни потенціалу при  $v = 0,5$  і 1 м/с становить  $\Delta\phi_1 = -45$  і  $\Delta\phi_2 = -80$  мВ, що відповідає зміні термодинамічного потенціалу поверхні  $\Delta U_1 = 8,7 \cdot 10^4$  і  $\Delta U_2 = 15,4 \cdot 10^4$  кДж/м<sup>2</sup> [13].

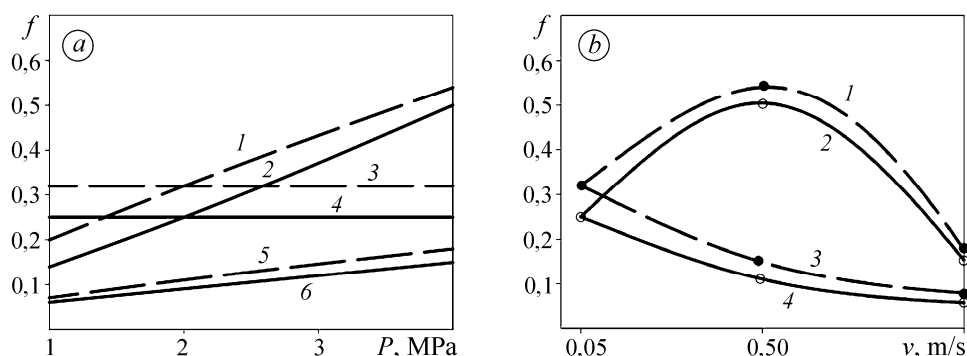


Рис. 2. Залежність коефіцієнта тертя  $f$  сталі 40X у кислому середовищі від тиску  $P$  (а) і швидкості ковзання  $v$  (б); штрихові лінії – без зміцнення; суцільні – після азотування (а: 1, 2 –  $v = 0,15$  m/s, 3, 4 – 0,05, 5, 6 – 1; б: 1, 2 –  $P = 4$  МПа, 3, 4 – 1).

Fig. 2. Dependence of the friction coefficient  $f$  of steel 40X in an acidic environment on pressure  $P$  (a) and the sliding speed  $v$  (b); dashed lines – without hardening; solid – after nitriding (a: 1, 2 –  $v = 0,15$  m/s, 3, 4 – 0,05, 5, 6 – 1; б: 1, 2 –  $P = 4$  МПа, 3, 4 – 1).

Коефіцієнт  $g$  (відношення сил відштовхування до сил притягання дислокацій) пропорційний термодинамічному потенціалу поверхні (за інших сталей параметрів), тобто при  $v = 1$  m/s він у  $\approx 1,8$  рази більший, ніж при 0,5 m/s [16], через що полегшуються умови виходу дислокацій на поверхню, а отже, підвищується інтенсивність зношування. Однак зниження інтенсивності зношування азотованих сталей при  $v = 0,05$  m/s зі збільшенням тиску у фрикційному контакті вимагає пояснення.

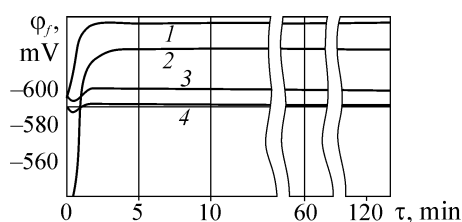


Рис. 3. Кінетика зміни електродного потенціалу  $\phi_f$  азотованої сталі 40X (843°C, 75%  $N_2 + 25\%$  Ar, 265 Па) під час тертя у кислому середовищі залежно від тиску  $P = 4$  МПа, швидкості ковзання  $v$  і часу  $\tau$ : 1, 3 –  $v = 0,5$ ; 2 – 1; 4 – 0,05.

Частка корозійного чинника зношування в загальному процесі азотованої сталі 40X зі збільшенням тиску зменшується. Побудовані за результатами табл. 2 залежності корозійного й механічного чинників руйнування від тиску свідчать (рис. 4), що при  $v = 0,05$  m/s швидкість загальних втрат маси  $v_r$ , аж до  $P = 4$  МПа, контролюється швидкістю корозійних втрат, яка знижується зі збільшенням тиску у фрикційному контакті. Цілком очевидно, що в початковий момент корозійно-механічного впливу утворювані ювенільні поверхні покриваються захисними плівками (ріст  $v_{\text{mech}}$  до  $P = 2$  МПа), які екранують поверхню тертя від впливу кисло середовища (зниження  $v_{\text{cor}}$  до  $P = 2$  МПа), а зусилля у фрикційному контакті недостатні для їх руйнування [17].

Очевидно, що високий коефіцієнт тертя (рис. 2a) і низьку інтенсивність зношування для легованих сталей 40X і 38X2МЮА (див. див. рис. 1b) за швидкості  $v = 0,5$  m/s також можна пояснити формуванням щільних захисних плівок, міцність яких набагато вища, ніж на вуглецевих сталях [17].

**Таблиця 2. Співвідношення корозійного й механічного чинників руйнування залежно від тиску під час тертя сталі 40X у кислому середовищі**

Тиск, МПа	Струм корозії, А/м <sup>2</sup>	Швидкість корозії	Інтенсивність механічного чинника руйнування	Швидкість загального зношування	Частка корозійного чинника руйнування, %
1	1,77	1,84	0,16	2	92
2	0,86	0,9	0,6	1,5	60
4	0,41	0,43	0,57	1	43

З підвищенням тиску у фрикційному контакті від 1 до 2 МПа різко послаблюється вплив корозійного чинника і посилюється механічного до  $P = 4$  МПа. Далі механічний чинник руйнування починає переважати корозійний [18–20].

#### ВИСНОВКИ

Для зміцнених азотуванням поверхонь тертя конструкційних сталей і сірого чавуну встановлено залежності зміни інтенсивності зношування, коефіцієнта тертя від тиску у фрикційному контакті і швидкості ковзання. Порівняно характеристики тертя для аналогічних неазотованих матеріалів у кислому середовищі. Встановлено, що з ростом тиску у фрикційному контакті інтенсивність зношування зміцнених азотуванням і незміцнених поверхонь усіх досліджених матеріалів з підвищенням швидкості ковзання зростає і при 0,05 м/с для азотованих поверхонь спадає.

Слід відмітити, що зі збільшенням тиску вона мінімальна за швидкості ковзання 0,5 м/с. Коефіцієнт тертя з ростом тиску і швидкості ковзання для зміцнених і незміцнених матеріалів підвищується і лише за швидкості 0,05 м/с практично залишається сталим. Високий коефіцієнт тертя і низьку інтенсивність зношування легованих сталей за швидкості 0,5 м/с пояснюють утворенням щільних захисних плівок, міцність яких набагато вища, ніж на вуглецевих сталях і сірих чавунах, а зусилля у фрикційному контакті недостатні (за тиску до 4 МПа) для їх руйнування, тому переважає корозійний чинник зношування.

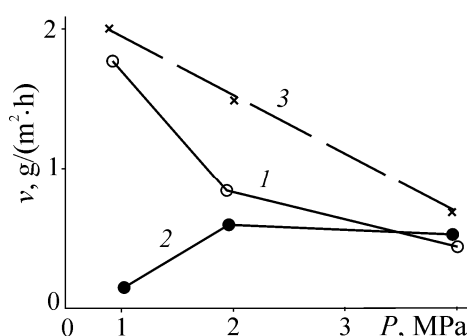


Рис. 4. Залежність швидкостей корозійного  $v_{\text{corr}}$  (крива 1), механічного  $v_{\text{mech}}$  (2) і загального  $v_{\text{total}}$  (3) зношування під час тертя сталі 40X у кислому середовищі від тиску у фрикційному контакті  $P$  ( $v = 0,05$  м/с).

Fig. 4. Dependence of the corrosion rate  $v_{\text{corr}}$  (curve 1), mechanical  $v_{\text{mech}}$  (2) and total  $v_{\text{total}}$  (3) wear during friction of steel 40X in an acidic environment on the pressure is the friction contact  $P$  ( $v = 0.05$  m/s).

1. *Influence of thermochemical treatment on properties of tubes from Zr–1Nb alloy* / V. S. Trush, V. N. Fedirko, A. G. Luk'yanenko, M. A. Tikhonovsky, and P. I. Stoev // *Problems of Atomic Sci. and Techn.* – 2018. – **114**, № 2. – P. 70–75.
2. *Influence of the diffusion saturation with oxygen on the durability and long-term static strength of titanium alloys* / V. M. Fedirko, O. H. Luk'yanenko, and V. S. Trush // *Materials Science.* – 2014. – **50**, № 3. – P. 415–420. DOI: 10.1007/s11003-014-9735-2).

3. *Solid-solution* hardening of the surface layer of titanium alloys. Part 1. Effect on mechanical properties / V. N. Fedirko, A. G. Luk'yanenko, and V. S. Trush // *Metal Sci. and Heat Treatment*. – 2014. – **56**, № 7. – P. 368–373. DOI: 10.1007/s11041-014-9764-3
4. *Influence* of modification of the surface layer by penetrating impurities on the long-term strength of Zr–1% Nb alloy / V. S. Trush, O. H. Lukianenko, and P. I. Stoev // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 4. – P. 585–589. DOI:10.1007/s11003-020-00342-z
5. *Influence* of oxynitriding on antifriction properties of Ti–6Al–4V titanium alloy / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, O. V. Tkachuk, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and S. M. Lavrys // *J. of Friction and Wear*. – 2020. – **4**, № 41. – P. 333–337. DOI:10.3103/s1068366620040108.
6. *Effect* of thermochemical treatment in regulated gas media on the thermal resistance of Zr1%Nb alloy / V. M. Fedirko, O. H. Luk'yanenko, V. S. Trush, P. I. Stoev, and M. A. Tykhonovs'kyi // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 2. – P. 209–215. DOI: 10.1007/s11003-016-9945-x.
7. *Influence* of thermochemical treatment on the oxidation of fuel cladding tubes made of Zr1% Nb alloy / V. M. Voyevodin, V. M. Fedirko, V. S. Trush, O. H. Luk'yanenko, P. I. Stoev, V. A. Panov, and M. A. Tykhonovsky // *Materials Science*. – 2021. – **56**, № 4. – P. 509–515. DOI:10.1007/s11003-021-00457-x
8. *Physicochemical* properties of the surface layers of 40kh steel after hydrogen-free nitriding in glow discharge / M. S. Stechyshyn, M. E. Skyba, N. M. Stechyshyna, A. V. Martynyuk, R. S. Mardarevych // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 6. – P. 892–898.
9. *Improvement* of the antifriction properties of VT6 titanium alloy / O. H. Luk'yanenko, I. M. Pohrelyuk, I. L. Pobol', V. S. Trush, and S. M. Lavrys' // *Materials Science*. – 2018. – **54**, № 1. DOI:10.1007/s11003-018-0153-8
10. *Topography*, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride on titanium / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // *Proc. of BALTTTRIB'2017*. – P. 41–46. DOI:10.15544/baltrib.2017.09.
11. *Solid-solution* hardening of the surface layer of titanium alloys. Part 2. Effect on metallographical properties / V. N. Fedirko, A. G. Luk'yanenko, and V. S. Trush // *Metal Sci. and Heat Treatment*. – 2015. – **56**, № 11. – P. 661–664. DOI: 10.1007/s11041-015-9818-1.
12. *Каплун В. Г., Каплун П. В.* Ионное азотирование в безводородных средах. – Хмельницький: ХНУ, 2015. – 314 с.
13. *Influence* of the ionic nitriding of steels in glow discharge on the structure and properties of the coatings / M. S. Stechyshyn, A. V. Martynyuk, Y. M. Bilyk, V. P. Oleksandrenko, N. M. Stechyshyna // *Materials Science*. – 2017. – **53**, № 3. – P. 343–349.
14. *Stechyshyn M. S., Stechyshyna N. M., and Kurskoi V. S.* Corrosion and electrochemical characteristics of the metal surfaces (nitrided in glow discharge) in model acid medium // *Materials Science*. – 2018. – **53**, № 5. – P. 724–731.
15. *Пастух И. М.* Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
16. *Strength* and plasticity of the surface layers of metals nitrided in glow discharge / M. S. Stechyshyn, N. M. Stechyshyna, A. V. Martynyuk, and M. M. Luk'yanyuk // *Materials Science*. – 2018. – **54**, № 5. – P. 55–60.
17. *Шевеля В. В., Олександренко В. П.* Трибохимия и реология износостойкости. – Хмельницький: ХНУ, 2006. – 278 с.
18. *Residual* stresses in layers of structural steels nitrided in glow discharge / M. S. Stechyshyn, M. E. Skyba, M. M. Student, V. P. Oleksandrenko, and M. V. Luk'yanyuk // *Materials Science*. – 2018. – **54**, № 3. – P. 395–399.
19. *Соколова Г. М.* Прогнозування результатів азотування у тліючому розряді на основі енергетичної моделі процесу // *Вісник Хмельницьк. нац. ун-ту. Сер. Техн. науки*. – 2016. – № 2. – С. 117–120.
20. *Пастух І. М.* Процеси у вакуумно-дифузійних газорозрядних технологіях модифікації поверхонь сталей і сплавів // *Вісник техн. ун-ту Поділля*. – 2000. – № 6. – С. 124–135.

Одержано 12.11.2021