

## КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ ЗНОШУВАННЯ АЗОТОВАНИХ СТАЛЕЙ У КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ

М. С. СТЕЧИШИН, Н. М. СТЕЧИШИНА, О. В. ДИХА,  
А. В. МАРТИНЮК, В. В. ЛЮХОВЕЦЬ, М. В. ЛУК'ЯНИЮК

*Хмельницький національний університет*

Проаналізовано фізико-хімічні і трибологічні характеристики азотованих у безводневому середовищі конструкційних сталей під час корозійно-механічного руйнування у кислому модельному середовищі. “Гнучкість” пристосування азотованих шарів до зміни умов зовнішнього навантаження пояснено досягненням мінімального відношення  $\Delta E/A$ . При цьому механізм мінімізації може бути різним. Встановлено, що за пружно-пластичного контакту процеси під час руйнування азотованих конструкційних сталей стабілізуються внаслідок утворення на поверхні щільних захисних плівок, а під час пластичного – через підвищення ефективності дії бар’єрного ефекту “debris-шару”. Вияснено вплив температури та цукрози на інтенсивність руйнування поверхонь.

**Ключові слова:** *корозійно-механічне руйнування, безводнє азотування в тліючому розряді, робота сил навантаження, внутрішня енергія.*

The analysis of physicochemical and tribological characteristics of corrosion and mechanical fracture of structural steels nitrided in anhydrous medium in an acidic model environment is carried out. It is shown that the high “flexibility” of the adaptation of nitrided layers to changes in external load conditions is explained by the condition of minimizing the  $\Delta E/A$  ratio, the mechanism of which may be different. In the case of elastic-plastic contact the processes in the case under fracture of structural steels nitrided in anhydrous medium occurs due to the formation of dense protective films on the fracture surface, and in the case of plastic contact – by increasing the barrier effect of the debris-layer. The influence of temperature and sucrose on the intensity of surface fracture is clarified.

**Keywords:** *corrosion-mechanical destruction, anhydrous nitriding in a glow discharge, work of loading forces, internal energy.*

**Вступ.** Структурно-фазовий стан поверхневих шарів металів визначає їх зносотривкість. Одним з ефективних методів поліпшення фізико-механічних властивостей поверхонь конструкційних сталей є хіміко-термічна обробка (ХТО), під час якої у контрольованих кисне- та азотовмісних газових середовищах формується градієнтний зміцнений шар. Змінюючи фізико-механічні характеристики такого шару, модифікованого киснем чи азотом, можна не тільки підвищити надійність та довговічність за різних видів навантаження [1, 2], а й суттєво збільшити зносотривкість металів [3, 4]. Корозійно-механічна міцність під час тертя та кавітації азотованих конструкційних сталей залежить від максимальних залишкових напружень стиску [5], подрібнення субзеренної структури та утворення впорядкованої коміркової дислокаційної структури [6].

Наведено [7] результати дослідження корозійно-механічного зношування (КМЗ) зміцнених азотуванням у безводневому середовищі і незміцнених конструкційних сталей і сірого чавуну СЧ20 у кислому модельному середовищі. Побудо-

вано також залежності інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя від тиску на фрикційному контакті та швидкості ковзання. Отримано інформацію про зміну співвідношення корозійного і механічного чинників руйнування під час КМЗ залежно від тиску і швидкості ковзання.

Нижче з урахуванням позицій фізико-хімічної механіки матеріалів, теоретичних тверджень трибології проаналізовано експериментальні результати, отримані раніше [7].

**Методика досліджень.** Випробовували якісні вуглецеві сталі 20 і 45, хромисту 40X (41Cr4) та хромоалюмінієву з молібденом 38X2MЮА (41CrAlMo7), а також сірий чавун СЧ20 (GG20). Досліди виконували у кислому модельному середовищі – 2%-му розчині лимонної кислоти  $C_3H_8O_7 \cdot H_2O$ .

Для безводневого азотування у тліючому розряді використовували промислову установку УАТР, додатково укомплектовану нагрівальними елементами, розміщеними в газорозрядній камері. Це дало можливість довільно міняти напругу  $U$  і густину струму  $j$  (відношення струму до загальної площі садки і підвіски).

Зносотривкість матеріалів у широкому діапазоні зовнішніх навантажень і в різних робочих середовищах вивчали на установці торцевого тертя. Визначали характеристики тертя, зміну електродного потенціалу, будували поляризаційні катодні та анодні криві, за якими методом Тафеля знаходили струми корозії і втрати від неї безпосередньо під час корозійно-механічного руйнування [8].

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

**Результати та їх обговорення.** Згідно з теорією зовнішнього тертя робота сил тертя [9]

$$A = Q + \Delta E, \quad (1)$$

де  $\Delta E = \Delta E_{vn} + E_c$ . Тут  $E_c$ ,  $\Delta E_{vn}$  – зміна внутрішньої енергії, а  $E_c$  – енергії, затраченої на зсув і проковзування у поверхневому шарі, тобто енергія  $\Delta E$  еквівалентна термодинамічному потенціалу поверхні  $\Delta U$  або внутрішній енергії пружних спотворень ґраток з дислокаціями.

Щоб забезпечити трансформацію та руйнування поверхонь у режимі нормального зовнішнього тертя, необхідно виконати умову [9]

$$\frac{\Delta E}{A} = \frac{\Delta U}{A} \rightarrow \min. \quad (2)$$

Згідно зі структурно-енергетичною теорією питома сила зовнішнього тертя

$$Ap = A / \Delta V = \int_0^L FdL / Sh, \quad (3)$$

де  $\Delta V$  – зношений об'єм поверхні тертя;  $F$  – сила тертя;  $L$  – шлях тертя;  $S$  – площа поверхні тертя;  $h$  – знос. Тобто робота тертя  $A = Ap \cdot \Delta V$ .

Використавши отримані раніше експериментальні результати і теоретичні залежності [7], одержали:  $\Delta E/A = \Delta U/A = 8,7 \cdot 102/400 = 2,2$ , якщо  $v = 0,5$  m/s, і  $\Delta U/A = 15,4 \cdot 102/550 = 2,8$ , якщо  $v = 0,1$  m/s. Таким чином, високу “гнучкість” пристосування азотованих шарів залежно від умов зовнішнього навантаження пояснює умова мінімізації відношення  $\Delta E/A$ .

Механізм мінімізації може бути різним. Якщо при  $v = 0,5$  m/s КМЗ стабілізується внаслідок утворення на поверхні тертя щільних захисних плівок, то при  $v = 0,1$  m/s – через підвищення ефективності бар'єрного “debris-шару”. Відсут-

ність схоплювання під час тертя пояснюють [10] особливим “бар’єрним ефектом” азотованих шарів.

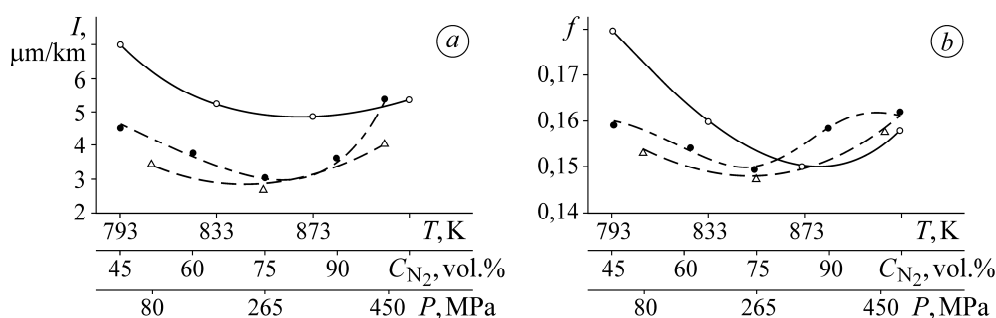
Один із чинників, що суттєво впливає на поведінку азотованих шарів, є температура поверхні тертя, яка зі збільшенням тиску у фрикційному контакті підвищується (табл. 1). При цьому на азотованій поверхні вона значно нижча, ніж на нормалізованій, через більшу теплоємність нітридів заліза порівняно зі залізом [11], що запобігає температурним спалахам на поверхні під час тертя.

**Таблиця 1.** Температура азотованої поверхні сталі 40X під час тертя у кислому середовищі залежно від умов навантаження під час фрикційного контакту

$v = 0,5 \text{ m/s}$			$v = 1 \text{ m/s}$		
$P, \text{ MPa}$			$P, \text{ MPa}$		
1	2	4	1	2	4
298 / 298	318 / 303	333 / 313	298 / 298	333 / 313	363 / 338

**Примітка.** Чисельник – нормалізація, знаменник – азотування.

Встановили (див. рисунок, графік *a*), що сталь 40X найменш зносотривка під час азотування при 793 К, що зумовлено формуванням крихкої  $\epsilon$ -фази [12]. З ростом температури до 873 К її тривкість збільшується, що викликано поліпшенням релаксаційної здатності поверхневих шарів внаслідок зниження концентрації азоту. З подальшим підвищенням температури до 913 К зносотривкість знижується.



Залежність інтенсивності руйнування  $I$  під час КМЗ (*a*) і коефіцієнта тертя (*b*) сталі 40X у кислому середовищі від параметрів йонного азотування (швидкість ковзання  $v = 1 \text{ m/s}$ , тиск  $P = 4 \text{ MPa}$ ): ○ –  $f(T)$ ; ● –  $f(C_{N_2})$ ; △ –  $f(P)$ .

Dependence of the intensity of destruction  $I$  at the CMW (*a*) and of the coefficient of friction  $f$  (*b*) of 40X steel in an acidic medium on the parameters of ion nitriding (sliding speed  $v = 1 \text{ m/s}$ , pressure  $P = 4 \text{ MPa}$ ): ○ –  $f(T)$ ; ● –  $f(C_{N_2})$ ; △ –  $f(P)$ .

Її зменшення з підвищенням тиску азото-аргонної суміші до 450 МПа і збільшення у ній вмісту азоту також пояснюють ростом кількості  $\epsilon$ -фази у поверхнево-му шарі [12]. Найоптимальніша його структура формується при  $T = 843...873 \text{ K}$ , вмісту азоту 75% і тиску газового середовища 265 МПа (див. рисунок), що викликано не лише високою твердістю зміцненого шару, але і особливістю його структури.

Найменший коефіцієнт тертя відповідає температурі азотування 873 К, вмісту азоту 75% і тиску середовища 265 МПа (див. рисунок).

Відомо [13], що щільно упаковані гексагональні ґратки прагнуть орієнтуватися так, щоб базисна (гексагональна) площа була паралельна напрямку ковзання. При цьому сили зв'язку між сусідніми гексагональними базисними пло-

щинами порівняно слабкі, що призводить до зменшення коефіцієнта тертя і унеможливорює схоплювання або перешкоджає його виникненню [14, 15].

Зі збільшенням вмісту азоту у газовому середовищі кількість нітриду  $Fe_3N$  у поверхневому шарі зменшується, а отже, підвищується опір корозійно-механічному руйнуванню азотованих поверхонь [12].

Таким чином, за результатами досліджень впливу рівня і характеру розподілу залишкових напружень стиску по товщині азотованого шару [5] можна зробити такі висновки: за пружно-пластичного контакту ( $v = 1$  м/с,  $P = 2$  і  $4$  МПа і при  $v = 0,5$  м/с,  $P = 4$  МПа) з їх збільшенням опір зношуванню посилюється; за пластичного ( $v = 0,05$  м/с,  $P = 4$  МПа) тривкість досліджуваних матеріалів не залежить від них. Отже, залишкові напруження не є об'єктивним і однозначним критерієм зносостійкості поверхневих азотованих шарів. Аналогічний висновок можна зробити і про вплив твердості на зносотривкість.

Чимало напівпродуктів цукрового виробництва (дифузійний, сульфатований, сатурований, дефекований, соки, сиропи, утфель, патока) містять багато цукрози. Щоб розробити обґрунтовані рекомендації з вибору матеріалів, які працюють у цих середовищах, необхідно з'ясувати, як впливає цукроза на корозійно-механічну міцність азотованих сталей (табл. 2).

**Таблиця 2. Вплив цукрози на корозійно-механічну міцність сталі 40Х**  
( $v = 1$  м/с,  $P = 4$  МПа)

Показники навантаження за тертя	Вода дистильована	Вода дист. + 15% цукрози	Буферний розчин лимонної кислоти	Буферний розчин лимонної кислоти + 15% цукрози
Інтенсивність руйнування, $\mu\text{m}/\text{km}$	12 / 1,4	2,8 / 0,8	8,0 / 2,6	5,3 / 1,8
Коефіцієнт тертя	0,19 / 0,15	0,16 / 0,14	0,18 / 0,15	0,15 / 0,14

**Примітка.** Чисельник – без зміцнення, знаменник – азотування (843 К, 75%  $N_2$  + 25% Ar, 265 Pa, 4 h).

Підвищення міцності матеріалів у розчинах цукрози пояснюють зменшенням їх електропровідності, а також поліпшеними змащувальними властивостями цукрози. Зокрема, після додавання 15% цукрози зносотривкість поліпшеної та азотованої сталі 40Х у дистильованій воді збільшується відповідно в 1,6 і 4,3 рази, а в буферному розчині лимонної кислоти + 15% цукрози – у 1,4 і 1,5 рази.

### ВИСНОВКИ

Отримано трибологічні характеристики азотованих шарів в корозивно-активних середовищах харчових виробництв залежно від параметрів азотування та фазових складників азотованого шару. “Гнучкість” пристосування азотованих шарів до зміни умов зовнішнього навантаження пояснено досягненням мінімального відношення  $\Delta E/A$ . При цьому механізм мінімізації може бути різним. Якщо при  $v = 0,5$  м/с КМЗ стабільне внаслідок утворення на поверхні тертя щільних захисних плівок, то при  $v = 0,1$  м/с – через ріст ефективності дії бар’єрного ефекту “debris-шару”.

1. Trush V. S., Lukianenko O. H., and Stoev P. I. Influence of modification of the surface layer by penetrating impurities on the long-term strength of Zr–1% Nb alloy // Materials Science. – 2020. – 55, № 4. – P. 585–589. DOI:10.1007/s11003-020-00342-z.

2. *Fedirko V. M., Luk'yanenko O. H., and Trush V. S.* Influence of the diffusion saturation with oxygen on the durability and long-term static strength of titanium alloys // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 3. – P. 415–420. DOI: 10.1007/s11003-014-9735-2
3. *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. – **41**, № 4. – P. 333–337. DOI:10.3103/s1068366620040108.
4. *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. Conf.: of BALTRIB'2017; Ed.: by prof. J. Padgurskas*. – 2017. – P. 41–46. DOI: 10.15544/baltrib.2017.09.
5. *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.
6. *Fedirko V. N., Luk'yanenko A. G., and Trush V. S.* Solid-solution hardening of the surface layer of titanium alloys. Part 2. Effect on metallophysical properties // *Metal Sci. and Heat Treatment*. – 2015. – **56**, № 11. – P. 661–664. DOI: 10.1007/s11041-015-9818-1.
7. *Корозійно-механічне зношування азотованих сталей у кислих середовищах / М. С. Стечишин, М. Є. Скиба, Н. М. Стечишина, А. В. Мартинюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2022. – **58**, № 2. – С. 121–126.
8. *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
9. *Костецкий Б. И.* Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техніка, 1970. – 336 с.
10. *Дубинин Г. К.* Влияние химико-термической обработки на структурно-энергетическое состояние поверхности металла // *Металловедение и терм. обработка металлов*. – 1995. – № 7. – С. 69–71.
11. *Самсонов Г. В.* Нитриды. – К.: Наук. думка, 1999. – 380 с.
12. *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, and N. M. Stechyshyna // Materials Science*. – 2017. – **53**, № 3. – P. 343–349.
13. *Geede A. W. J.* Friction and wear as related to the composition, structure and properties of metals // *Int. Metals Rev.* – 1999. – **24**, № 2. – P. 57–67.
14. *Gregory J. S.* The best of both worlds surface treatment to help wear resistance // *Chartered Mech. Eng.* – 1997. – **24**, № 7. – P. 41–47.
15. *Grellet B.* Traitements thermiques et traitements de surface pour un conditionnement rationnel des surfaces frottantes // *Traitement thermique*. – 1998. – **130**. – P. 57–60.

*Одержано 01.08.2022*