

ЗНОСОСТІЙКІСТЬ АЗОТОВАНОЇ В ТЛЮЧОМУ РОЗРЯДІ СТАЛІ 08X18H10

*М. С. СТЕЧИШИН, М. Є. СКИБА, Н. М. СТЕЧИШИНА,
Н. С. МАШОВЕЦЬ, Н. К. МЕДВЕДЧУК*

Хмельницький національний університет

Досліджено вплив режимів безводневого азотування сталі 08X18H10 на її фазовий склад, розподіл основних легувальних елементів, вміст азоту в нітридному шарі, мікротвердість та питоми зношування. Показано, що зі збільшенням температури і тривалості азотування сталі 08X18H10 одночасно зі зростанням товщини азотованого шару вміст азоту в ньому зменшується і знижується твердість верхньої частини нітридної зони, але при цьому загальна твердість плавно зростає до максимальних значень, характерних для меж нітридної та дифузійної зон. Лабораторні випробування на гідроабразивне зношування показали, що порівняно з вихідним станом зносостійкість азотованої при $P = 120$ Па, $T = 600^\circ\text{C}$ упродовж 3 h сталі 08X18H10 зросла у два рази. Промислові випробування роторів центрифуг на збагачувальних фабриках підтвердили результати лабораторних досліджень.

Ключові слова: азотування, нержавні сталі, зносостійкість.

The influence of the modes of anhydrous nitriding of 08X18H10 steel on the phase composition, distribution of the main alloying elements, and the content of nitrogen in the nitride layer, microhardness distribution and specific wear of nitrided austenitic stainless steel was investigated. The conducted studies showed that with an increase in the temperature and duration of nitriding of 08X18H10 steel, simultaneously with the increase in the thickness of the nitrided layer, the nitrogen content in it decreases and a drop in the hardness of the upper part of the nitride zone is observed. At the same time the hardness gradually increases to the maximum values typical of the boundary of the nitride and diffusion zones. Laboratory tests on hydroabrasive wear showed that, compared to the initial state, the wear resistance of 08X18H10 steel, nitrided at $P = 120$ Pa, $T = 600^\circ\text{C}$ for 3 h, increased twofold. Industrial tests of centrifuge rotors at processing plant confirmed the results of laboratory studies.

Keywords: nitriding, stainless steels, wear resistance.

Вступ. Збільшення споживання ресурсів у промисловості є потужним каталізатором техногенного впливу на навколишнє середовище. Щоб зменшити витрати, необхідно підвищувати ресурс роботи важконавантажених деталей машин та технологічного обладнання методами поверхневого зміцнення (хіміко-термічна обробка (ХТО) [1–4], відновні та зміцнювальні покриття [5–8], наплавлені шари із порошкових дротів [9], синтез оксидних шарів на алюмінієвих покриттях та сплавах [10, 11] формування поверхневих нанокристалічних структур [12–18], які захищають матеріали від зношування [19–21] та дії агресивних середовищ [22]). Важливою проблемою є підвищення роботоздатності нержавних сталей. Так, аустенітні нержавні хромонікелеві сталі типу 08X18H10, 12X18H10Т широко використовують у харчовій, хімічній промисловості для виготовлення деталей, які працюють в умовах корозійного впливу. Ці сталі мають високу корозійну

тривкість, підвищені механічні характеристики, добре зварюються, але мають схильність, особливо в розчинах хлориду натрію, до міжкристалітної корозії в результаті скупчення на межах зерен карбідів, сірки та інших домішок [23, 24]. Суттєвим недоліком цих сталей є також невисока зносостійкість [24]. Для її підвищення часто використовують різні методи поверхневого зміцнення, зокрема ХТО. Однак пасивна плівка на поверхні, низький коефіцієнт дифузії і утворення шарів хімічних сполук, які блокують дифузію, суттєво ускладнюють це завдання [24].

Азотування нержавних сталей, насамперед у тліючому розряді, є найрозповсюдженішим методом ХТО [23–27]. Аналізуючи опубліковані матеріали, можна відмітити, що азотованість хромонікелевих сталей помітно гірша, ніж інших корозійностійких сталей [23, 26]. Дифузійний шар на них має меншу товщину, що особливо помітно зі збільшенням вмісту нікелю [26]. При цьому вплив азотування на зносостійкість нержавних сталей порівняно мало вивчений [27].

Мета роботи – дослідити вплив режимів безводневого азотування в тліючому розряді на фазовий склад, розподіл основних легувальних елементів, вміст азоту в нітридному шарі, розподіл мікротвердості та питомий знос нержавної аустенітної сталі 08X18H10 (AISI 304)

Методики досліджень. Холоднодеформовані пластинчасті зразки сталі 08X18H10 азотували на установці ННВ-6.6-И1 в сумішах азоту та аргону різного складу. Основні дослідження виконали в суміші 75% N₂ + 25% Ar. Температура обробки – від 450 до 700°C, тривалість від 1 до 50 h. Перед азотуванням упродовж 25...30 min очищували поверхню зразків катодним розпиленням за різниці потенціалів від 1100 до 1300 V.

Фазовий рентгенівський аналіз виконували на установці Дрон-3 у FeK_α-випромінюванні. Розподіл основних легувальних елементів досліджували на аналізаторі Camebax. Мікротвердість азотованих зразків вимірювали мікротвердоміром ПМТ-3 за навантаження 100 g.

Вміст азоту визначали за допомогою газового аналізатора азоту і кисню серії ТС-300. Для цього від азотованого зразка механічно відділяли пробу – поверхневий шар завтовшки 0,5 mm. У приладі застосовано метод плавлення у потоці інертного газу. Зважену пробу поміщали в графітовий тигель, виготовлений з графіту високої чистоти і плавили у потоці гелію за температури 1400°C, достатній для повного виділення кисню, азоту та водню. Азот у пробі виділяється у молекулярному вигляді. Гази проходили через комірку теплопровідності, у якій вимірювали концентрацію азоту, потім її перераховували в концентрацію в азотованому шарі відомої товщини.

Зносостійкість азотованих зразків визначали в умовах, що імітують гідроабразивне зношування, характерне для деталей збагачувального обладнання. Випробували на установці за методиками описаними раніше [25, 26]. Абразивним середовищем слугувала суспензія карборундової крихти зі зерном від 0,2 до 0,5 mm у 3%-му розчині хлориду натрію.

Результати дослідження та їх обговорення. Азотований шар складається з двох зон: нітридної і дифузійної (зони внутрішнього азотування). Зі збільшенням тривалості обробки спочатку утворюється дифузійна зона, яка має вигляд світлої смуги (рис. 1a). Межі зерен, лінії ковзання, двійники залишаються добре помітними у цій зоні. Потім утворюється нітридна зона, яка під час травлення ніталем набуває сірого кольору (рис. 1b).

Загальна глибина азотованого шару закономірно зростає зі збільшенням тривалості обробки (рис. 2). Його мікротвердість також підвищується, але швидкість її зростання після 10...12 h насичення азотом зменшується.

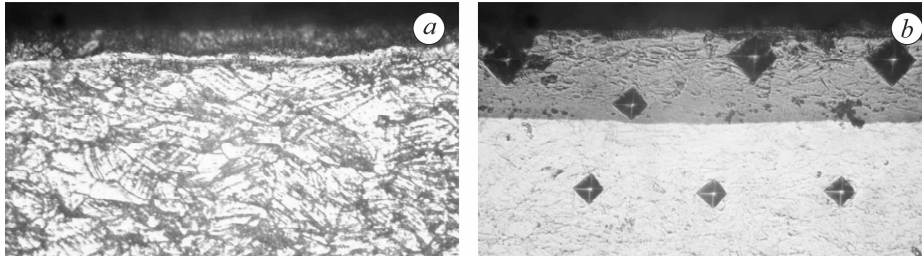
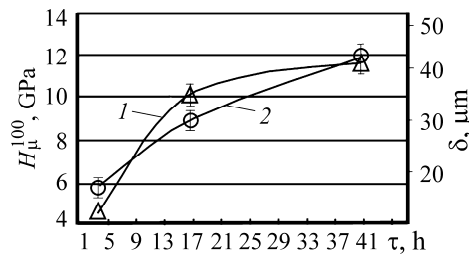


Рис. 1. Азотований шар на зразку, обробленому при 580°C впродовж 1 h (a) та 620°C, 6 h (b), тиск 80...95 Pa ($\times 520$).

Fig. 1. Nitriding layer on the treated sample at 580°C, 1 h (a) and 620°C, 6 h (b), pressure 80...95 Pa ($\times 520$).

Рис. 2. Залежність максимальної мікротвердості H_{μ}^{100} (1) і глибини δ азотованого шару (2) від тривалості τ азотування.

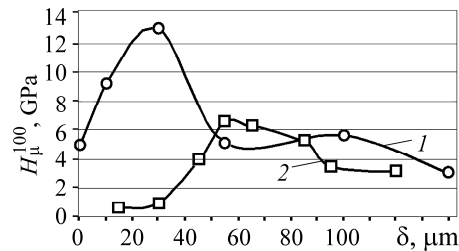
Fig. 2. Dependence of the maximum microhardness H_{μ}^{100} (1) and the depth δ of the nitrided layer (2) on the duration τ of nitriding.



Зміна розподілу мікротвердості за глибиною шару показала, що зі збільшенням тривалості обробки ($> 2...3$ h) мікротвердість верхньої частини нітридної зони безперервно знижується (рис. 3), а підвищення температури обробки сприяє ще більшому її зменшенню.

Рис. 3. Зміна мікротвердості H_{μ}^{100} за глибиною δ азотованого шару зразків, оброблених за різними режимами: 1 – 450°C, 50 h; 2 – 630°C, 5 h.

Fig. 3. Change in microhardness H_{μ}^{100} along the depth δ of the nitrided layer of samples treated under different modes: 1 – 450°C, 50 h; 2 – 630°C, 5 h.



Максимум твердості припадає на шар завтовшки від 30 μm за температури азотування 450°C і до 50 μm при 630°C, що відповідає межі нітридного шару з дифузійною зоною. При цьому мікротвердість становить від 6000 до 13000 МПа [27]. У напрямку до поверхні твердість знижується, досягаючи мінімальних значень від 500 до 700 МПа (рис. 3). При цьому у нітридній зоні утворення пор, розтріскування не спостерігаємо.

Для порівняння мікротвердості досліджуваної сталі азотували за схожими режимами зразки хромистої сталі 12X17. Вимірювання показало, що у верхній частині нітридної зони також може відбуватися зниження твердості. Однак зниження становить від 2000 до 4000 МПа за твердості нітридної зони від 11000 до 13000 МПа. Глибина шару на сталі 12X17 приблизно дорівнює глибині на хромо-нікелевій сталі 08X18N10.

Такий характер зміни мікротвердості азотованого шару хромонікелевої сталі можна пояснити механізмом формування шару. Відповідно до нього, азот, що дифундує у поверхневий шар зразка, з'являється при розпаді нітридів, які осіли на поверхню з робочого простору печі. Нітриди утворюються за взаємодії атомів металу, що випарувалися з поверхні зразка і азоту. Вони і є шаром з пониженою твердістю. Однак не можемо пояснити монотонне підвищення твердості від поверхні зразка до дифузійної зони (рис. 3). Очевидно, зниження твердості є наслідком якихось процесів у нітридній зоні, які відбуваються паралельно зі зростанням шару.

Для вивчення фазового і хімічного складу азотованого шару зразків виконали рентгенівський і мікрорентгеноспектральний аналізи. Визначити розподіл азоту за глибиною шару не вдалося. Однак аналіз показав максимум концентрації хрому в шарі нітридної зони з максимальною мікротвердістю (рис. 4).

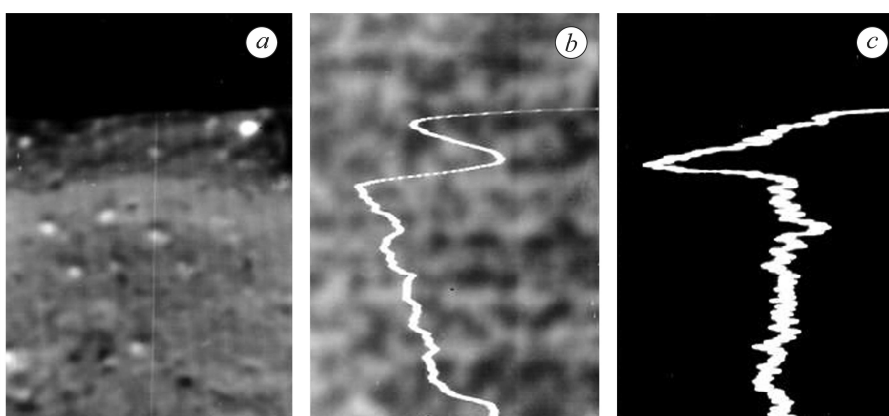


Рис. 4. Поперечний перетин азотованого зразка у відбитих електронах (*a*, $\times 200$), розподіл заліза (*b*) і хрому (*c*) за глибиною азотованого шару.

Fig. 4. Cross-section of a nitrided sample in reflected electrons (*a*, $\times 200$), distribution of iron (*b*) and chromium (*c*) along the depth of the nitrided layer.

Зіставлення розподілу концентрацій хрому і заліза, а також мікротвердості за глибиною азотованого шару дають змогу зробити висновок про висхідну дифузію хрому в шар з максимальним вмістом азоту. Причому дифузійний потік направлений, вочевидь, від поверхні вглиб зразка. Цей висновок підтверджується результатами пошарового рентгенівського аналізу.

Першу зйомку здійснювали безпосередньо на поверхні азотованого зразка, потім стравлювали поверхневі шари царською горілкою. Розмір видаленого шару визначали мікрометром фірми Mitutoyo з точністю 1 μm . Товщина нітридної зони досліджуваних зразків – 30 μm . Відносний вміст фаз оцінювали за інтегральною інтенсивністю ліній. У напрямі від поверхні вглиб нітридної зони вміст нітридів збільшується (рис. 5). Це найхарактерніше для нітриду CrN.

Враховуючи результати розподілу твердості за глибиною шару зразків, азотованих за різними режимами (див. рис. 3), логічно було б припустити, що зі збільшенням товщини нітридної зони середній вміст азоту в ній повинен зменшуватися (див. таблицю). Зниженню концентрації азоту сприяє збільшення тривалості і, особливо, температури обробки. Враховуючи результати пошарового рентгенівського аналізу, можна припустити, що це відбувається у результаті розпаду нітридів і виділення азоту в атомарному і молекулярному вигляді. З верхньої частини нітридної зони азот, очевидно, видаляється в атмосферу.

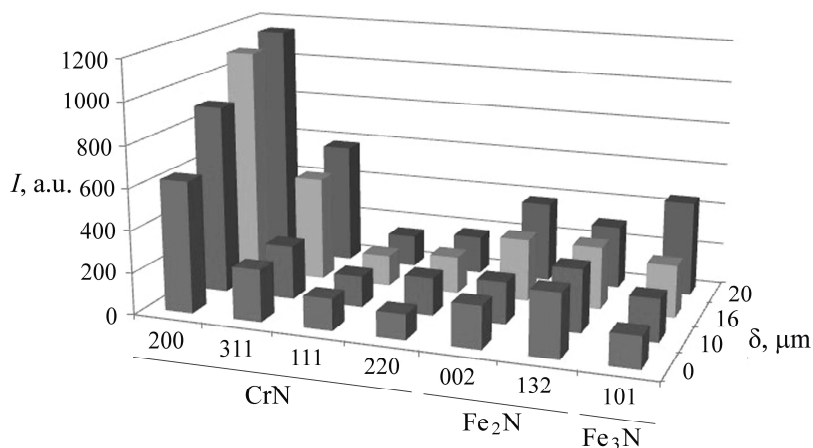


Рис. 5. Зміна відносної інтегральної інтенсивності I ліній нітридів за глибиною нітридної зони δ .

Fig. 5. Change of the relative integral intensity I of the nitride lines along the depth of the nitrated zone δ .

Вміст азоту в нітридній зоні зразків, азотованих за різними режимами

Режим обробки			Товщина нітридної зони, μm	Вміст азоту в нітридній зоні, %
P , Pa	T , $^{\circ}\text{C}$	τ , h		
80	450	50	29	7,9
80	580	3	30	9,5
120	600	3	42	4,15
80	620	3	51	3,3
95	640	6	65	5,4

Випробування на гідроабразивне зношування показали, що порівняно з вихідним станом стійкість азотованої при $P = 120$ Pa, $T = 600^{\circ}\text{C}$ упродовж 3 h сталі 08X18N10 зросла у 2 рази. Для порівняння випробовували зразки, вкриті електрохімічно твердим хромом товщиною 200 μm . Їх гідроабразивна зносостійкість підвищилася в 1,2 рази. Під час випробувань спостерігали сколи або відшарування хромованого покриття, а на азотованому шарі таких дефектів не помітили.

Для запобігання процесам, які призводять до зниження твердості нітридної зони, змінювали режим азотування: температуру, тиск, тривалість обробки (див. таблицю), але якісний розподіл мікротвердості в нітридній зоні цих зразків залишався без змін (див. рис. 3).

Лабораторні результати підтвердили промисловими випробуваннями. Азотували ротори центрифуг виробництва ТОВ "Техносоюз", призначені для зневоднення вугільного концентрату. Випробування, виконані на різних збагачувальних фабриках, показали, що зносостійкість азотованих роторів зросла у 1,5–2 рази.

ВИСНОВКИ

Зі збільшенням температури і тривалості азотування сталі 08X18N10 одночасно зі зростанням товщини азотованого шару спостерігаємо зниження твердості верхньої частини нітридної зони до мінімальних значень від 500 до 700 МПа. При цьому загальна твердість плавно зростає до максимальних значень, характерних для межі нітридної та дифузійної зон. Визначивши концентрацію азоту в азотованих зразках, бачимо (див. таблицю), що зі зростанням товщини нітридної

зони вміст азоту в ній знижується. Цьому сприяє збільшення тривалості і, особливо, температури обробки. Найімовірніша причина – дисоціація азоту. Лабораторні випробування на гідроабразивне зношування показали, що порівняно з вихідним станом зносостійкість сталі 08X18H10, азотованої при $P = 120$ Pa, $T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ h, зросла у два рази. Промислові випробування роторів центрифуг на збагачувальних фабриках підтвердили результати лабораторних досліджень.

1. *Thermomdiffusion* saturation of the surface of VT22 titanium alloy from a controlled oxygen–nitrogen-containing atmosphere in the stage of aging / V. M. Fedirko, I. M. Pohrelyuk, O. H. Luk'yanenko, S. M. Lavrys', M. V. Kindrachuk, O. I. Dukhota, O. V. Tisov, and V. V. Zahrebel'nyi // *Materials Science*. – 2018. – **53**, № 5. – P. 691–701.
<https://doi.org/10.1007/s11003-018-0125-z>
2. *Formation* of oxynitride layers on titanium alloys by gas diffusion treatment / I. Pohrelyuk, O. Yaskiv, O. Tkachuk, and D. B. Lee // *Metals and Mater. Int.* – 2009. – **15**, № 6. – P. 949–953. <https://doi.org/10.1007/s12540-009-0949-z>
3. *Effect* of preliminary ball burnishing on wear resistance of the nitrided VT22 alloy / I. M. Pohrelyuk, V. M. Fedirko, and S. M. Lavrys // *J. of Friction and Wear*. – 2017. – **38**, № 3. – P. 221–224. <https://doi.org/10.3103/S1068366617030114>
4. *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.
<https://doi.org/10.3103/S1068366620040108>
5. *Improvement* of wear resistance of aluminum alloy by HVOF method / V. Hutsaylyuk, M. Student, Kh. Zadorozhna, O. Student, H. Veselivska, V. Gvosdetskii, P. Maruschak, and H. Pokhmurska // *J. of Mater. Research and Technol.* – 2020. – **9**, № 6 – P. 16367–16377.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.102>
6. *Effect* of high-temperature corrosion on the gas-abrasive resistance of electric-arc coatings / M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, V. V. Hvozdet's'kyi, M. Y. Holovchuk, and M. S. Romaniv // *Materials Science*. – 2009. – **45**, № 4. – P. 481–489.
<https://doi.org/10.1007/s11003-010-9205-4>
7. *Mechanical* properties of arc coatings sprayed with cored wires with different charge compositions / M. Student, V. Hvozdet's'kyi, T. Stupnytskyi, O. Student, P. Maruschak, O. Prentkovskis, and P. Skačkauskas // *Coatings*. – 2022. – **12**, № 7. Article № 925.
<https://doi.org/10.3390/coatings12070925>
8. *The effect* of increasing the air flow pressure on the properties of coatings during the arc spraying of cored wires / M. Student, V. Hvozdet's'kyi, O. Student, O. Prentkovskis, P. Maruschak, O. Olenyuk, and L. Titova // *J. of Mech. Eng.* – 2019. – **69**, № 4. – P. 133–146.
<https://doi.org/10.2478/scjme-2019-0048>
9. *Mechanical* characteristics and wear resistance of the cladding layers obtained by melting of cored wires with simultaneous vibration of substrate / M. Student, A. Vojtovych, H. Pokhmurska, O. Student, and P. Maruschak // *J. of Mech. Eng.* – 2019. – **69**, № 1. – P. 109–122.
<https://doi.org/10.2478/scjme-2019-0009>
10. *Effect* of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminum alloys / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Dovhunyk, V. Posuvailo, O. Student, P. Maruschak, and I. Koval'chuk // *Metals*. – 2019. – **9**, № 3. Article № 280. <https://doi.org/10.3390/met9030280>
11. *The effect* of heat treatment on the structural-phase state and abrasive wear resistance of a hard-anodized layer on aluminum alloy 1011 / M. Student, I. Pohrelyuk, J. Padgurskas, V. Hvozdet's'kyi, Kh. Zadorozna, H. Chumalo, O. Student, and I. Kovalchuk // *Coatings*. – 2023. – **13**, № 2. Article № 391. <https://doi.org/10.3390/coatings13020391>
12. *Mechanical* fabrication methods of nanostructured surfaces / H. Nykyforchyn, V. Kyrlyliv, O. Maksymiv, and O. Zvirko // *Handbook of modern coating technologies. Fabrication methods and functional properties*. – Amsterdam: Elsevier, 2021. – P. 25–67.
<https://doi.org/10.1016/C2012-0-06047-4>

13. Kyryliv V., Kyryliv Ya., and Sas N. Formation of surface ultrafine Grain Structure and their physical and mechanical characteristics using vibration-centrifugal hardening // *Adv. in Mater. Sci. and Eng.* – 2018. – Article № 3152170. <https://doi.org/10.1155/2018/3152170>
14. Wear resistance of the surface nanocrystalline structure under an action of diethylene glycol medium / H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, O. Maksymiv, V. Kochubie, R. Boyko, and V. Dovhunyuk // *Applied Nanoscience.* – 2019. – **9**, № 1. – P. 1085–1090. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0690-3>
15. Influence of the deformation mode on the force conditions of formation of the surface nanostructure of 40Kh steel / V. Kyryliv, V. Gurey, O. Maksymiv, I. Hurey, and Y. Kulyk // *Materials Science.* – 2021. – **57**, № 3. – P. 422–427. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00556-9>
16. Umemoto M., Todaka K, and Tsuchiya K. Formation of nanocrystalline structure in carbon steels by ball drop and particle impact techniques // *Mater. Sci. and Eng.: A.* – 2004. – **375–377**. – P. 899–904. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.198>
17. Olugbade T. O. and Lu J. Literature review on the mechanical properties of materials after surface mechanical attrition Treatment (SMAT) // *Nano Mater. Sci.* – 2020. – **2**. – P. 3–31. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.04.002>
18. Effects of laser heat treatment combined with ultrasonic impact treatment on the surface topography and hardness of carbon steel AISI 1045 / D. Lesyk, S. Maartinez, B. Mordyuk, V. Dzemelinskyi, A. Lamikiz, and G. Prokopenko // *Opt. Laser Technol.* – 2019. – **111**. – P. 424–438. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.09.030>
19. Quintino L. Overview of coating technologies // *Surface Modification by Solid State Processing.* – Cambridge: Elsevier, 2014. – P. 1–24. <https://doi.org/10.1533/9780857094698.1>
20. Recent progress on wear-resistant materials: designs, properties, and applications / W. Zhai, L. Bai, R. Zhou, X. Fan, G. Kang, Y. Liu, and K. Zhou // *Advanced. Science.* – 2021. – **8**. – Article ID 2003739. <https://doi.org/10.1002/advs.202003739>
21. A short review on the influence of mechanical machining on tribological and wear behavior of components / W. Kuang, Q. Miao, W. Ding, and H. Li // *The Int. J. of Advanced Manufacturing Technology.* – 2022. – **120**. – P. 1401–1413. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-08895-w>
22. Hydrogen permeability of the surface nanocrystalline structures of carbon steel / H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska, V. I. Kyryliv, and O. V. Maksymiv // *Materials Science.* – 2015. – **50**, № 5. – P. 67–73. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9774-3>
23. Стечишина Н. М., Стечишин М. С., Машовець Н. С. Корозійно-механічна зносостійкість деталей обладнання харчових виробництв. – Хмельницький: ХНУ, 2022. – 181 с.
24. Stress-corrosion wear of nitrided steels in acid media / M. Stechyshyn, M. Skyba, N. Stechyshyna, and A. Martynyuk // *Materials Science.* – 2022. – **58**, № 2. – P. 274–280. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00660-4>
25. Механізми руйнування вуглецевих сталей при мікроударному навантаженні в корозійно-абразивних середовищах / М. С. Стечишин, М. В. Лук'янюк, В. П. Терещенко, А. І. Береговий // *Вісник ХНУ.* – 2007. – № 5. – С. 66–74.
26. 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. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0156-5>
27. 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 media // *Materials Science.* – 2018. – **53**, № 5. – P. 724–731. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0129-8>

Одержано 22.12.2022