

КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ ЗНОШУВАННЯ КАРБОАЗОТОВАНИХ СТАЛЕЙ У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

М. С. СТЕЧИШИН¹, Н. М. СТЕЧИШИНА¹, Н. С. МАШОВЕЦЬ¹,
Д. В. ЗДОРЕНКО¹, М. І. ЦЕПЕНЮК², В. М. ЮСЬКІВ³

¹ Хмельницький національний університет;

² Тернопільський національний державний технічний університет імені Івана Пулюя;

³ Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено вплив безводневого азотування та карбоазотування в тліючому розряді з автономними характеристиками процесу на структуру і фазовий склад, електрохімічні та трибологічні властивості конструкційних сталей. Встановлено, що додавання пропану до аргонно-азотної газової суміші підвищує їх корозійно-механічну зносостійкість у 4–18 разів.

Ключові слова: азотування, конструкційні сталі, зносостійкість, коефіцієнт тертя.

The influence of hydrogen-free nitriding in a glow discharge with autonomous process characteristics on the structure and phase composition, electrochemical and tribological characteristics of structural steels was investigated. It was established that the addition of propane to the argon-nitrogen gas mixture increased their corrosion and mechanical wear resistance in 4–18 times.

Keywords: nitriding, structural steels, wear resistance, coefficient of friction.

Вступ. Регулюють фізико-хімічні властивості зміцнених безводневим азотуванням у тліючому розряді (БАТР) сталей здебільшого зміною параметрів процесу: температури, тиску газової суміші, її складу і тривалості дифузійного насичення [1, 2]. Останнім часом інтенсивно досліджують також вплив енергетичних параметрів БАТР (густини струму і напруги в газорозрядній камері) на характеристики зміцненого азотованого шару [3–5].

Розглянуто [6–8] корозійні, електрохімічні, міцнісні, трибологічні характеристики зміцнених БАТР конструкційних сталей у кислому середовищі, а аналогічних досліджень стосовно лужних середовищ обмаль. При цьому в працях [9–13] знайдені режими, які забезпечують високі показники фізико-механічних характеристик конструкційних сплавів, але при цьому для розширення технологічних можливостей процесу не використовують енергетичні параметри азотування. Крім того, ці режими азотування і відповідні їм експлуатаційні характеристики поверхонь не проаналізовані на основі загальних закономірностей фізики міцності і пластичності кристалічних тіл [14], а також недостатньо уваги приділено вивченню динамічної рівноваги процесів утворення і руйнування плівок вторинних структур [15]. Проте саме ці два напрямки досліджень структурного стану поверхневих шарів, які визначають зносостійкість вузлів тертя, дають змогу встановити загальні закономірності зношування і руйнування металів.

Згідно з енергетичною теорією, за БАТР відбуваються такі основні субпроцеси: утворення нітридів, розпорошення поверхні і дифузія азоту вглиб металу

[16, 17]. Їх енергетичні умови суттєво відрізняються. Так, нітриди утворюються за низьких значень енергій, а розпорошення поверхні активізується за високих показників напруги. Що вища густина струму, то інтенсивніша дифузія азоту, розпорошеного на поверхні, вглиб металу із утворенням нітридного і дифузійного шарів [3, 18]. Кожен із вищевказаних субпроцесів насамперед реалізується тоді, коли умови для нього найвигідніші [16, 19]. Співвідношення інтенсивності основних субпроцесів визначає структуру та фазовий склад азотованих шарів. Залежно від потокової комбінації енергетичних параметрів азотований шар формується за різними напрямками. Інтенсивність утворення тієї чи іншої фази може бути різною не тільки за значенням, але і за знаком, оскільки фаза, що попередньо утворилася, може зникнути. Так, нітридна фаза h_N внаслідок подальшої дифузії азоту вглиб металу зникає і утворюється зона внутрішнього азотування – α -твердий азотистий розчин або нітридний шар з невеликою кількістю фази γ (Fe_4N) [16, 17]. Наведені у цих працях результати підтверджені рентгеноструктурним аналізом та трибологічними випробуваннями і дають змогу зробити цілком очевидні висновки про суттєвий вплив напруги та густини струму на фізико-хімічні та трибологічні властивості азотованих шарів.

Мета роботи – дослідити трибологічні характеристики азотованих та карбоазотованих в тліючому розряді конструкційних сплавів із врахуванням енергетичних параметрів БАТР у лужному середовищі.

Методика досліджень. Для випробувань вибрано конструкційні сталі 20; 45; 40X; 38X2МЮА, а також сірий чавун СЧ20. Досліджували у водному розчині оксиду кальцію з рН 9...13. Розчин готували безпосередньо перед дослідом. Буферна ємність розчину дозволяла зберігати значення рН на початку і в кінці досліду в межах 0,2. Значення рН розчину визначали до і після досліду на універсальному йономері [20].

Для азотування в тліючому розряді 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 усадки і підвіски) [3].

Зносостійкість матеріалів досліджували у широкому діапазоні зовнішніх навантажень 1; 2; 4; 8; 12 МПа і швидкості ковзання 0,05; 0,5; 1 м/с на установці торцевого тертя в буферному водному розчині оксиду кальцію [3]. 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 корозійно-механічного зношування [6].

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

Результати дослідження та їх обговорення. За анодного окиснення заліза в лужних середовищах йони заліза реагують з йонами OH^- і утворюють на поверхні шар $Fe(OH)_2$. Потім реакція сповільнюється внаслідок низької швидкості дрейфу йонів Fe^{+2} через шар $Fe(OH)_2$ на межі його контакту з розчином і може припинитися зовсім [21]. У лужному середовищі (водному розчині оксиду кальцію з рН 13) за кімнатної температури корозію азотованих та незміцнених азотуванням матеріалів не виявили. Електрохімічні дослідження також це підтверджують. Після занурення зразків у розчин з лужної реакцією відразу спостерігали різке облагородження їх електродного потенціалу. При цьому електродний потенціал азотованих матеріалів у середньому на 150 mV позитивніший, ніж незміцнених, що свідчить про їх вищі захисні властивості [22].

Показано (рис. 1), що БАТР знижує коефіцієнт тертя і, відповідно, різко підвищує зносостійкість. Встановлено також, що за $v = 1$ м/с інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя мінімальні (рис. 2). Це пояснюємо встановленням гідродинамічного режиму тертя [15, 16]. Аналіз залежності зносостійкості від тиску показав (рис 1), що за тиску на фрикційному контакті до 4 МПа інтенсивність зношування зразків незначна, оскільки суцільні аморфізовані плівки, які утворюються в лужному середовищі, екранують поверхню тертя. В результаті зменшується електрохімічна гетерогенність та, відповідно, швидкість корозійних процесів. Підвищення тиску призводить до пластичної плинності та зростання площі фактичного контакту, з одного боку, та деформаційного зміцнення металу – з іншого. І хоча за пластичної деформації поверхневих шарів швидкість корозії збільшується, проте вона менша від швидкості механічного чинника руйнування (табл. 1). Так, зі збільшенням тиску на фрикційному контакті від 1 до 4 МПа частка корозійних втрат для незатованих зразків дещо зменшується, а за тиску 8...12 МПа знижується суттєво, особливо для незміцнених азотуванням поверхонь зразків, що свідчить про зростання впливу механічного чинника руйнування. При цьому для азотованих поверхонь частка корозійних втрат зменшується, але з меншою швидкістю, аніж для незміцнених азотуванням поверхонь. Останнє є свідченням підвищення корозійних і механічних характеристик азотованих поверхонь.

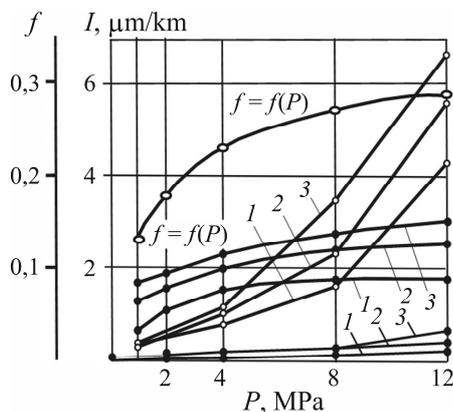


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Вплив тиску на фрикційному контакті на інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя сталі 40X у лужному середовищі за швидкості ковзання: 1 – 1 м/с; 2 – 0,5 м/с; 3 – 0,05 м/с. ○, ● – незміцнені та азотовані зразки, відповідно.

Fig. 1. Effect of pressure at the frictional contact on the intensity of wear and the friction coefficient of 40X steel in an alkaline environment at the sliding speed: 1 – 1 m/s; 2 – 0.5 m/s; 3 – 0.05 m/s. ○, ● – unstrengthened and hardened by nitriding samples, respectively.

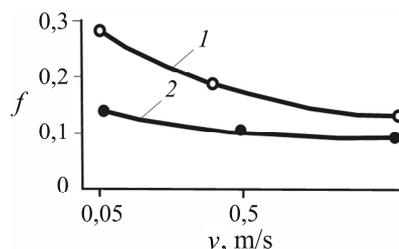


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Зміна коефіцієнта тертя f залежно від швидкості ковзання v за тиску $P = 8$ МПа сталі 40X в лужному середовищі: 1 – незміцнені; 2 – азотовані зразки.

Fig. 2. Change in the coefficient of friction f depending on the sliding speed v at a pressure of $P = 8$ MPa of 40X steel in an alkaline environment: 1 – unstrengthened; 2 – nitrided samples.

У статичі анодний процес розчинення металів у лужному середовищі загальмований і спостерігаємо пасивацію електрода, а за тертя безперервне видалення пасивних шарів зумовлює зміщення потенціалу в негативний бік та встановлення на електроді потенціалу активного стану (рис. 3). З підвищенням навантаження та швидкості ковзання зміщення потенціалу в негативну область посилюється, що призводить до зростання струму корозії та електрохімічного розчинення по-

верхні металу. З підвищенням тиску та швидкості ковзання збільшується тепло-відділення на фрикційному контакті, що призводить до зниження витрат енергії для пластичного деформування, прискорення зміцнення та знеміцнення поверхневих шарів металу. Відомо також [22], що за підвищених температур екранувальні властивості оксидів на залізвуглецевих сплавах помітно погіршуються через утворення розчинних комплексних сполук – фератів. У результаті зносостійкість суттєво знижується. За тертя ювенільні поверхні пасивуються і потенціал зміщується в позитивну сторону. Таким чином, зміна потенціалу поверхні тертя може бути характеристикою швидкості формування захисних плівок та переходу сталі в пасивний стан [6]. Швидкість зміни потенціалу після припинення тертя, визначена графічним диференціюванням кривих зміни потенціалу в часі, становила 26 і 60 mV/s для поліпшеної (після термічної обробки) і азотованої сталей відповідно, тобто після тертя захисні плівки азотованої сталі відновлюються суттєво швидше. Очевидно, це є однією з причин підвищення зносостійкості азотованої сталі 40X порівняно з поліпшеною у лужному середовищі. Дослідження залежності зносостійкості та коефіцієнта тертя сталі 40X у лужному середовищі від параметрів БАТР показали (рис. 4), що найбільший вплив на них має температура процесу. Найвищою зносостійкістю сталі досягають за азотування в середовищі 75% N₂ + 25% Ar в інтервалі температур 793...800 K та тиску насичувальної атмосфери 265 Pa. Коефіцієнт тертя зі зменшенням температури БАТР знижується. Водночас тиск газової атмосфери в газорозрядній камері на нього не впливає. З підвищенням концентрації азоту насичувальної суміші до 75% коефіцієнт тертя збільшується, але подальше зростання концентрації азоту аж до 100% не змінює його значення – $f = 0,11$, $v = 0,5$ m/s, $P = 12$ MPa).

Таблиця 1. Вплив корозійного чинника на руйнування сталі 40X у лужному середовищі ($v = 0,05$ m/s)

Тиск, MPa	Струм корозії, A/m ²	Швидкість корозії	Загальні втрати маси	Частка корозійних втрат, %
		g/(m ² ·h)		
1	0,183	0,190	0,223	85
2	0,296	0,308	0,376	82
4	0,456	0,474	0,640	74
8	2,493 / 0,550	2,593 / 0,573	5,403 / 0,924	48 / 62
12	2,718 / 0,970	3,027 / 1,010	10,095 / 2,062	30 / 49

Примітка: чисельник – поліпшення (термічна обробка), знаменник – азотування (793 K, 75% N₂ + 25% Ar, 265 Pa).

Отримані залежності пояснюємо зміною кількісного співвідношення фазових компонент азотованого шару, яка найбільше залежить від температури азотування (рис. 4). Так, за температури 753 K на поверхні активно формується ϵ -фаза, яка через твердість і крихкість зумовлює високий коефіцієнт тертя та знижену зносостійкість [21]. За температури 873 K внаслідок високої інтенсивності дифузійного потоку незначна кількість ϵ -фази (~ 20% згідно з працею [21]) має велику кількість мікропор, тріщин тощо, які є центрами руйнувань за циклічного навантаження, що також призводить до інтенсивного зношування (рис. 4). Однак пластичність нітридної зони можна підвищити додаванням у насичувальну атмосферу вуглецевовмісних компонентів. Тому далі досліджували на зразках, зміцнених комбінованим режимом: температура 793 K, тиск 265 Pa, 75% N₂ + 25% Ar (3 h) та 90% N₂, 10% пропану (1 h). У результаті інтенсивність зношування сталі 40X змен-

шилася в 15 разів (табл. 2). Відповідно до праць [22, 23], у лужних середовищах (рН 11) поверхневі шари повинні бути твердими зі значними макро- та мікронапругами, що зменшує їх зношення в результаті диспергування [24]. Відомо також [8, 25], що карбіди легувальних елементів є ефективними зміцнювачами зони внутрішнього азотування залізної матриці. Зносостійкість матеріалів у лужному середовищі після їх комбінованого безводневого карбоазотування в тліючому розряді підвищується в 4–18 разів порівняно з неазотованими.

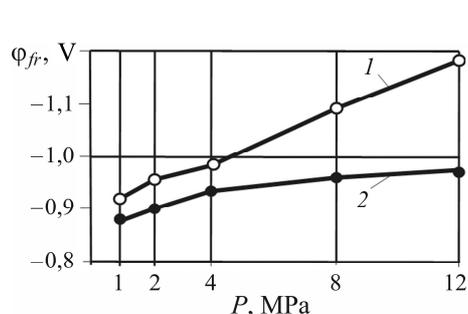


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Кінетика зміни потенціалу тертя сталі 40X у лужному середовищі при $v = 1$ м/с залежно від тиску на фрикційному контакті P :
1 – поліпшення (термічна обробка); 2 – азотування.

Fig. 3. Kinetics of changes in the friction potential of 40X steel in an alkaline environment at $v = 1$ m/s depending on the pressure on the friction contact P :
1 – improvement (heat treatment); 2 – nitriding.

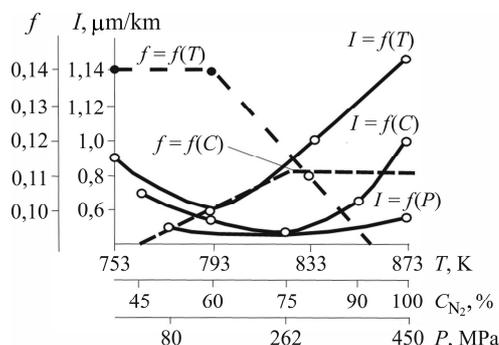


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Залежність інтенсивності зношення I та коефіцієнта тертя f сталі 40X у лужному середовищі від параметрів азотування T , C , P за швидкості ковзання $v = 0,5$ м/с та тиску на фрикційному контакті $P = 12$ МПа.

Fig. 4. Dependence of the intensity of wear I and the coefficient of friction f of 40X steel in an alkaline medium on the nitriding parameters T , C , P at the sliding speed $V = 0.5$ m/s and pressure on the frictional contact $P = 12$ MPa.

Таблиця 2. Інтенсивність зношення I та коефіцієнт тертя f матеріалів у лужному середовищі при $v = 0,5$ м/с та $P = 12$ МПа

Параметри	Сталь 20	Сталь 45	Сталь 40X	Сталь 38X2МЮА	Чавун СЧ20
I , $\mu\text{m}/\text{km}$	6 / 0,8	6 / 0,65	5,5 / 0,3	5,5 / 0,5	6 / 1,4
f	0,24 / 0,09	0,24 / 0,1	0,24 / 0,12	0,24 / 0,13	0,24 / 0,13
Коефіцієнт підвищення стійкості	7,5	9,2	18,3	18,3	4,3

Примітка: чисельник – поліпшення (термічна обробка), знаменник – карбоазотування (793 K, 75% N_2 + 25% Ar, 265 Pa).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що у лужному середовищі (водному розчині оксиду кальцію з рН 13) за кімнатної температури корозія азотованих та незміцнених азотуванням матеріалів відсутня. Електрохімічні дослідження також це підтвердили. Після занурення зразків у розчин з лужної реакцією відразу спостерігали різке облагородження їх електродного потенціалу. При цьому електродний потенціал азотова-

них матеріалів у середньому на 150 mV позитивніший незміцнених, що свідчить про їх вищі захисні властивості. У статистиці анодне розчинення металів у лужному середовищі загальмоване і електрод пасивується, а за тертя безперервне видалення пасивних шарів зумовлює зміщення потенціалу в негативний бік та встановлення на електроді потенціалу активного стану. З підвищенням навантаження та швидкості ковзання потенціал зміщується в негативну область сильніше, що призводить до зростання струму корозії та електрохімічного розчинення поверхні металу. Підвищення тиску спричиняє пластичну плинність та зростання площі фактичного контакту, з одного боку, та деформаційне зміцнення металу – з іншого. І хоча за пластичної деформації поверхневих шарів швидкість електрохімічної корозії зростає і що вищий тиск на фрикційному контакті, то швидкість корозії збільшується, проте вона менша від швидкості механічного чинника руйнування. БАТР за комбінованим режимом: температура 793 К, тиск 265 Па, 75% N₂ + 25% Ar (3 h) та 90% N₂, 10% пропану (1 h) спричинило зменшення інтенсивності зношування сталі 40X в 15 разів.

1. *Каплун В. Г., Каплун П. В. Ионное азотирование в безводородных средах: монография.* – Хмельницький: ХНУ, 2015. – 315 с.
2. *Formation mechanism of a black layer between TiN and ion-nitrided steel treated in a duplex process / W. S. Beak, S. C. Know, J. J. Rha, B. G. Chea, and J. Y. Lee // Thin Solid Films.* – 2003. – **429**. – P. 174–178.
3. *Influence of the power parameters of hydrogen-free nitriding in glow discharge on the physicochemical properties of 40Kh / N. M. Stechyshyna, M. S. Stechyshyn, V. P. Oleksandrenko, A. A. Lytvynenko, A. V. Martynyuk, V. Yu. Sukhenko, and M. I. Tsepeniuk // Materials Science.* – 2022. – **57**, № 4. – P. 484–491. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00569-y>
4. *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**, № 5. – P. 343–350. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0081-z>
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. DOI:10.1007/s11003-018-0197-9
6. *Corrosion and electrochemical characteristics of the metal surfaces (nitrided in glow discharge) in model acid media / M. S. Stechyshyn, N. M. Stechyshyna, and V. S. Kurskoi // Materials Science.* – 2018. – **53**, № 5. – P. 724–731. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0129-8>
7. *Формування зносостійких нітридних шарів при комбінованому азотуванні / І. М. Погрелюк, О. І. Яськів, І. М. Пастух, Н. С. Машовець // Проблеми трибології.* – 2006. – № 4. – С. 113–116.
8. *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. DOI: 10.1007/s11003-018-0156-5
9. *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. Tykhuovs'kyi // Materials Science.* – 2016. – **56**, № 2. – P. 209–215. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9945-x>
10. *Influence of the functional layer on the operating characteristics of Zr–1% Nb alloy at a temperature of 380°C / V. S. Trush, V. M. Fedirko, V. M. Voyevodin, P. I. Stoev, A. G. Luk'yanenko, and V. A. Panov // Materials Science.* – 2021. – **57**, № 2. – P. 234–239. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00537-y>
11. *Effect of heat treatment in oxygen-containing medium on fatigue life of zirconium alloy / V. Trush, P. Maruschak, M. Student, S. Lavrys, and A. Luk'yanenko // J. of Mechan. Eng.* – 2022. – **72**, № 2. – P. 211–218. <https://doi.org/10.2478/scjme-2022-0030>
12. *Topography, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride coatings on titanium / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys', A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // Proc. of the 9th Int. Conf. BALTTTRIB'2017.* – Kaunas, 2017. – P. 41–46. <https://doi.org/10.15544/baltrib.2017.09>

13. *Trush V.* Effect oxidation and nitriding on the properties of zirconium alloys // *Eastern-European J. of Enterprise Technol.* – 2017. – **86**, № 2/11. – P. 34–42.
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.97446>
14. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирсов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. – К.: Наук. думка, 1975. – 315 с.
15. *Костецкий Б. И.* Трение, смазка и износ в машинах. – К.: Техника, 1970. – 336 с.
16. *Пастух І. М.* Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков: Нац. научн. центр “Харьковский физико-технический институт”, 2006. – 364 с.
17. *Пастух І. М., Соколова Г. Н.* Энергетические предусловия азотирования в тлеющем разряде с независимыми параметрами // *Проблемы трибологии.* – 2013. – № 4. – С. 53–57.
18. *Пастух І. М., Соколова Г. М., Здибель О. С.* Анализ структуры поверхностного шару, азотованого в тліючому розряді // *Вісник Хмельницьк. нац. ун-ту: Технічні науки.* – 2014. – № 3. – С. 147–151.
19. *Каплун П. В.* Контакт на витривалість та зносостійкість сталей з покриттями при терті кочення: монографія. – Хмельницький: ХНУ, 2018. – 274 с.
20. *Pye D.* Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing. – Ohio: ASM Int., 2003. – 260 p.
21. *Formation mechanism of a black layer between TiN and ion-nitrided steel treated in a duplex process / W. S. Beak, S. C. Know, J. J. Rha, B. G. Chea, and J. Y. Lee // Thin Solid Films.* – 2003. – **429**. – P. 174–178.
22. *Особливості корозійного та механічного впливу рідких середовищ на корозійно-ерозійне руйнування сталей / Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, А. І. Бассараб, Я. М. Гладкий // Проблеми трибології.* – 1999. – № 1. – С. 3–11/
23. *Дмитриченко М. Ф., Мнацаканов Р. Г., Мікосянчик О. О.* Триботехніка та основи надійності машин: навчальн. пос. – К.: Інформавтодор, 2006. – 216 с.
24. *Steel Heat Treatment. Metallurgy and Technologies / Ed.: G. E. Totten.* – Portland, Oregon: Taylor & Francis Group, 2006. – 820 p. <https://doi.org/10.1201/NOF0849384523>
25. *Шевеля В. В., Олександренко В. П.* Трибохимия и реология износостойкости: монографія. – Хмельницький: ХНУ, 2006. – 278 с.

Одержано 15.02.2024