

УДК 539.42: 539.43:539.62: 546.11-123

ОСОБЛИВОСТІ РУЙНУВАННЯ НАВОДНЕНИХ ВИСОКОАЗОТНИХ МАРГАНЦЕВИХ СТАЛЕЙ В УМОВАХ ТЕРТЯ КОЧЕННЯ

О. І. БАЛИЦЬКИЙ¹, В. О. КОЛЕСНИКОВ², Я. ЕЛІАШ³, М. Р. ГАВРИЛЮК¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Луганський національний університет ім. Тараса Шевченка;

³ Західнопоморський технологічний університет, Щецин, Польща

Виявлено, що під час тертя кочення інтенсивність зношування наводнених зразків високоазотних марганцевих сталей у 7 разів вища, ніж ненаводнених. Зі збільшенням інтенсивності зношування спостерігали зміну кольору поверхні тертя контртіла та розмірів продуктів зношування. Зовнішній вигляд ненаводнених та наводнених продуктів зношування суттєво відрізняється (білий та темний колір, відповідно). Мікротвердість наводненого шару становила 7,6...8,2 GPa, а шару зі зруйнованих ділянок 4,2...4,9 GPa. У зруйнованих ділянках, що мають ознаки теплового схоплювання, спостерігали підвищений вміст карбідоутворювальних елементів (зокрема Мо), що підтверджує прискорення руйнування досліджених високоазотних сталей в умовах тертя кочення на ділянках, збагачених карбідами.

Ключові слова: водень, зношування, окрихчення, мікротвердість, коефіцієнт тертя.

З розвитком техніки розширюється область застосувань елементів конструкцій водневої енергетики та впроваджуються нові водневомісні середовища (в т.ч. змащувально-охолоджувальні рідини), які контактують з деталями трибоз'єднань. Серед водневотривких матеріалів відзначимо високоазотні хромомарганцеві сталі, які володіють підвищеними фізико-механічними властивостями ($\sigma_B = 1800...2000$ МПа, $K_{IC} = 200...300$ МПа \sqrt{m}) і вже широко використовуються в атомній енергетиці, будівництві, морській техніці, залізничному транспорті [1, 2]. Але під час тертя відбуваються значні зміни в поверхневих шарах і водневий чинник суттєво впливає на механізми і характер руйнування цих матеріалів, а отже, є потреба в подальшому дослідженні їх водневої деградації, особливо в умовах зношування. Показано [3], що малочутливою до водню є високоазотна сталь з границею міцності 900 МПа і пластичністю 60%, яку вона зберігає в середовищі водню до 650 К. Відмічено, що для високої водневої тривкості необхідно уникати появи нітридів. Попередні дослідження [1, 4, 5] корисні під час розроблення нових змащувально-охолоджувальних рідин, які використовуватимуть для обробки різанням високоазотних сталей. Це стосується, в першу чергу, особливостей руйнування та здатності утримувати змащувальну суміш.

Матеріали та методика експерименту. Досліджували інтенсивність зношування ненаводнених та наводнених зразків холоднодеформованих високоазотних марганцевих сталей під час сухого тертя, а також їх поверхні тертя та морфологію продуктів зношування. Наводнювали зразки з високоазотної сталі за густини струму 0,5 А/см² у 26%-му розчині сірчаної кислоти впродовж 3 h. Мета електролітичного наводнення сплавів – наситити воднем їх поверхневі та підповерхневі шари, здійснити триботехнічні випробування, зімітувавши тертя за максимальної дії водневого середовища.

Контактна особа: О. І. БАЛИЦЬКИЙ, e-mail: balitski@ipm.lviv.ua

Зносотривкість визначали на машині тертя СМТ1 (2070). Швидкість ковзання нижнього ролика становила 1480 RPM, а верхнього 1240 RPM (проковзування 15%). Нижній ролик ($\varnothing 42$ mm) виготовлений зі сталі 1.0503 (DIN) (HRC = 60) (аналог сталі 45), а верхній – з високоазотної сталі: сплав № 1 типу DDT 68 твердістю 45...50 (табл. 1). Лінійна швидкість верхнього ролика – 2,27 m/s, а нижнього – 3,08 m/s. В умовах сухого тертя навантаження становило 25...60 kg.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сталей, mass. %

Марка	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	N
Сплав № 1	0,06	0,52	19,4	17,5	0,13	2,08	0,14	0,97
1.0503*	0,42...0,5	до 0,40	0,5...0,8	до 0,40	до 0,40	до 0,10	–	–

* – S до 0,045%, P до 0,045.

Зразки високоазотних сталей виготовили з виплавлених у дуговій печі електродів, які для поліпшення чистоти переоплавили на установці електрошлакового переплаву під тиском. Після обточування їх піддали дифузійному відпалу та холодному зміцненню. Далі здійснили відпал для зняття напружень та чистову обробку. Холодна пластична деформація для цих зразків може досягати 60%. У мікроструктурі сплавів зафіксували аустенітну металеву матрицю.

Металографічні дослідження продуктів зношування виконували на мікроскопі Neophot 2, використовуючи при цьому персональний комп'ютер та цифровий фотоапарат Nikon. Поверхні тертя знімали на електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350. Мікротвердість поверхневого шару визначали до та після наводнювання, рентгеноструктурний аналіз здійснювали на установці ДРОН-2.

Результати та їх обговорення.

Експерименти виконували за сухого тертя (рис. 1). Під час тертя сплавів коефіцієнт тертя залишався стабільним, звукової емісії та схоплювання не спостерігали. Розміри продуктів зношування: 20...30 μm за навантаження 40 kg та 40...50 μm при 50 kg, але були і завдовжки 100 μm . Після наводнювання сплаву № 1 інтенсивність зношування зростала в 5 разів (рис. 1), а розміри продуктів зношування дорівнювали 350 μm при 25 kg і 600...1000 μm при 40 kg. Продукти зношування були і у межах частки мікрметрів, або кількох мікрметрів. На початковому етапі тертя одна сторона частинки гладка, а інша зі слідами виривів.

Після електролітичного наводнення поверхневий шар матеріалу суттєво змінюється, в першу чергу колір (рис. 2a), шорсткість поверхні, а також мікротвердість. Мікротвердість поверхневого наводненого шару становила 7,6...8,2 GPa, а поверхні у вихідному стані та з якої відокремився наводнений шар – 4,2...4,9 GPa (темний та металевий або білий колір, відповідно).

Як бачимо (рис. 2a), поверхня тертя після електролітичного наводнення суттєво відрізняється від блискучої металевий поверхні ролика у вихідному стані. З

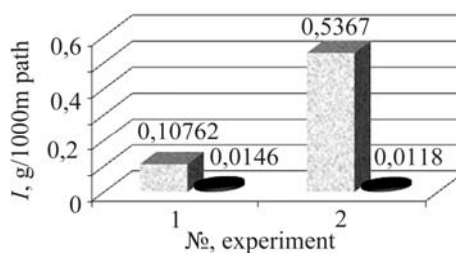


Рис. 1. Діаграма зношування сплавів в умовах сухого тертя за навантаження 40 kg (■ – високоазотна сталь; ● – сталь 1.0503): № 1 – вихідний стан; № 2 – після наводнювання.

Fig. 1. Diagram of wear of alloys in the dry friction conditions under loading of 40 kg (■ – high nitrogen steel; ● – steel 1.0503): № 1 – initial state; № 2 – after a hydrogenation.

поверхні, яка відразу після наводнення мала темний колір, за умов експерименту відбувалось перенесення матеріалу. Поверхня тертя наводненого ролика з темного кольору перетворювалась на металевий (білий) колір, а на поверхні тертя ролика зі сталі 1.0503, навпаки, з'являлись темні смуги по всьому його периметру, які мали ширину 5 mm (рис. 2b).

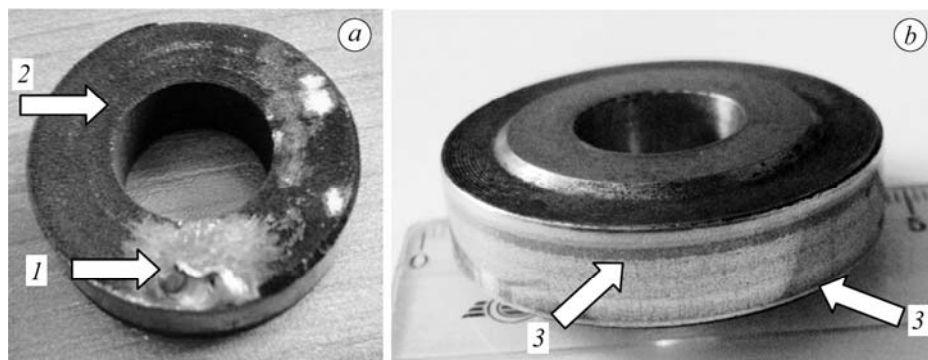


Рис. 2. Сталеві ролики після випробувань: *a* – сплав № 1; *b* – сталь 1.0503. 1 – місце, де був припаяний пристрій для фіксування ролика; 2 – поверхня ролика, що зазнала водневої корозії; 3 – смуги чорного кольору, які утворились на поверхні тертя під час експерименту.

Fig. 2. Steel rollers after tests: *a* – alloy № 1; *b* – steel 1.0503. 1 – place where a device is soldered for a roller fixing; 2 – roller surface, affected by hydrogen corrosion; 3 – black strips formed on the friction surface during experiment.

Припускаємо, що це пов'язано з перенесенням водню в умовах тертя з приповерхневих електролітично насичених шарів сплаву № 1 на сталь 1.0503. На користь цього свідчить те, що після очищення наводненого ролика за допомогою наждачного паперу (рис. 3, експеримент № 2) на його металевій поверхні також з'являлись чорні смуги (переважно у центральній частині), а згодом вони ж з'являлись і на ролику зі сталі 1.0503.

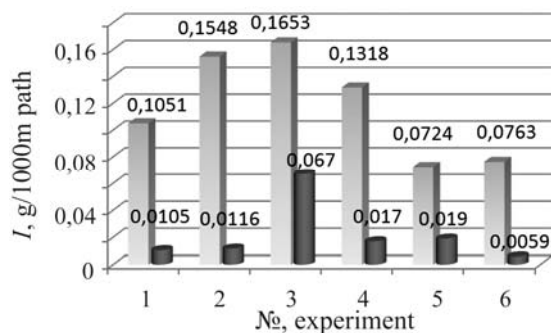


Рис. 3. Діаграма зношування сплавів в умовах сухого тертя за навантаження 25 kg (□ – сталь DDT68; ■ – сталь 1.0503).

Fig. 3. Diagram of alloys wear in the conditions of dry friction under loading of 25 kg (□ – DDT68 steel; ■ – 1.0503 steel).

Припрацювання поверхневих шарів, а також шорсткість поверхні відіграють значну роль під час зношування поверхонь [6]. На початку процесу тертя інтенсивність зношування зростала порівняно з ненаводненими сплавами. Припрацювати та обробляти поверхні тертя відразу після електролітичного наводнення не планували, бо намагались зімітувати тертя наводненого шару (рис. 3, експеримент № 2). Якщо зачищати поверхню наждачним папером, то знищуватиметься шар, насичений воднем, де мікротвердість значно вища, ніж у ненаводненого зразка.

Якщо порівняти результати експериментів № 2 та 3 (рис. 3), то інтенсивність зношування зростає для обох сплавів. Експерименти № 3–5 виконували впродовж 30 min один за одним відразу після електролітичного наводнення (експеримент № 5 через 70 h після наводнювання). Під час кожного експерименту момент

тертя зменшувався, а відтак і коефіцієнт тертя. В експерименті № 6 на поверхні тертя сірий шар вже не з'являвся. Аналіз результатів показує, що з часом ці сплави адаптуються до умов тертя, знижується інтенсивність зношування для обох матеріалів (зменшується момент тертя). Інтенсивність зношування наводненого сплаву стабілізується (рис. 3, експерименти № 5, 6), а для сталі 1.0503 взагалі знос найменший серед всіх дослідів. Можна висунути гіпотезу, що перенасичення високоазотних сплавів воднем викликає інтенсивне зношування, але після зменшення об'ємної кількості водню в поверхневих шарах (до 7 ppm) воно стабілізується. Крім того, переноситься наводнений матеріал з поверхні одного ролика на інший, ймовірно, що у деяких мікрооб'ємах підвищується мікротвердість та збільшується кількість водню через дифузію з поверхні сплаву № 1, що також може сприяти зростанню інтенсивності зношування сталі 1.0503 (рис. 3, експеримент № 3). Ці процеси могли пришвидшуватись, бо в умовах тертя значно підвищується температура. Під час роботи вузла тертя локальні температури мікрошару в зоні фрикційного контакту можуть досягати $\sim 800^{\circ}\text{C}$ [7]. Дія розчиненого в металі водню проявляється в умовах сухого тертя на боковій поверхні роликів за температури від 60°C до 140°C , але в зоні контакту вона, зазвичай, значно вища.

Водень окрихчує більшість металів та може зменшувати їх пластичність і міцність [8, 9]. Він легко дифундує і вступає в реакції як на поверхні, так і в глибині металу. Найсприятливіші умови протікання процесів за участю водню виникають на малих ділянках ювенільних поверхонь металу, непокритих окисною плівкою. Відомо, що нержавні сталі такого типу мають на своїй поверхні пасивувальну окисну плівку товщиною від 5 nm [10]. Тому, ймовірно, що вихід водню на поверхню здійснюватиметься в першу чергу там, де цієї плівки немає – на ділянках, де водень може концентруватись у великій кількості, або в найслабших місцях, наприклад, карбідах. Як бачимо (рис. 4a), поверхня має численні пошкодження, які виникли в умовах теплового schoплювання.

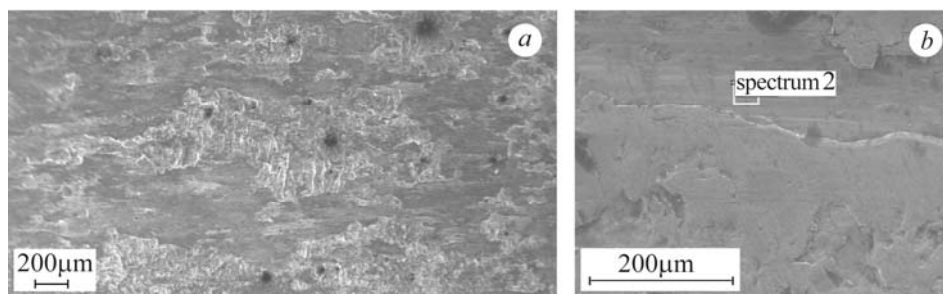


Рис. 4. Поверхня тертя сплаву № 1 (a) та контртіла (b) за умов сухого тертя після наводнення ($P = 25 \text{ kg}$; $V = 2,25 \text{ m/s}$). $\times 35$.

Fig. 4. Friction surface of alloy № 1 (a) and counterbody (b) in the conditions of dry friction after hydrogenation ($P = 25 \text{ kg}$; $V = 2.25 \text{ m/s}$). $\times 35$.

Найефективніше зміцнення в легованих сталях досягається фазами, які здатні розчинятися в твердому розчині (наприклад, в аустеніті під час нагріву), а потім виділятися з нього в дрібнодисперсному стані і зберігатися за температур технологічної обробки і використовуватись у деталях трибоспряжень. До ефективних зміцнювачів належать: карбіди VC, NbC, MoC і нітриди VN, NbN, а також комплексні фази на їх основі. Оптимальне зміцнення від твердих дисперсних частинок досягають за умови, коли вони досить малі і відстань між ними в твердому розчині також мала. Забезпечується цей процес відповідним підбором легувальних елементів і режимів термічної обробки (гартування і високий відпуск, гартування і низький відпуск), що дає можливість отримати структуру з високими триботехнічними характеристиками. Тому для досліджуваних сплавів прово-

дили ретельний локальний елементний аналіз по розподілу легувальних елементів у структурних складниках (рис. 5, табл. 2).

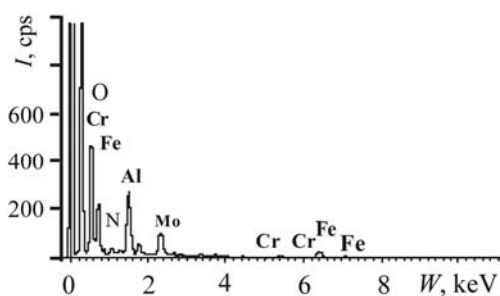


Рис. 5. Спектр № 2 (з дисперсією за енергією) характеристичного рентгівського випромінювання елементів поверхні досліджуваної високоазотної сталі.

Fig. 5. Spectrum № 2 (with energy dispersion) of characteristic X-ray irradiation of the elements of investigated high-nitrogen steel.

Наведено (табл. 2) результати рентгеноструктурного аналізу. Як бачимо (рис. 6a), інтенсивне руйнування спостерігали на ділянках № 1 та № 3.

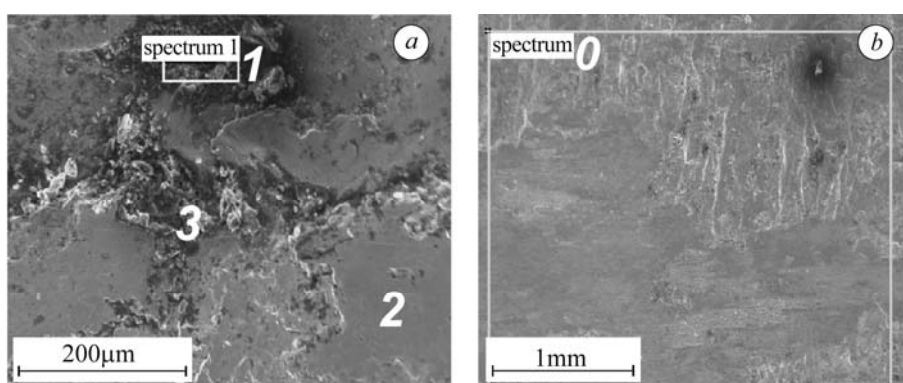


Рис. 6. Фрагмент поверхні, зруйнованої тертям, з ділянками теплового схоплювання (a) та поверхня, де інтенсивне руйнування матеріалу під час тертя та теплового схоплювання не відбулося (b): 0–3 – номери спектрів (див. табл. 2) відповідають номерам ділянок.

Fig. 6. Fragment of the surface fractured by friction with regions of thermal setting (a) and surface without the intense fracture of the material during friction and thermal setting (b): 0–3 – spectrum numbers (see Table 2) correspond to the number of areas.

Таблиця 2. Результати локального елементного аналізу з поверхні сплаву № 1

Елемент	Спектр № 0		Спектр № 1		Спектр № 2		Спектр № 3	
	vol. %	at. %	vol. %	at. %	vol. %	at. %	vol. %	at. %
N K	0,87	2,80	–	–	1,58	4,78	0,00	0,00
O K	8,04	22,70	18,70	42,77	10,05	26,72	23,81	54,96
Al K	–	–	7,99	10,83	1,06	1,61	0,83	1,14
Si K	1,05	1,70	1,19	1,54	–	–	1,05	1,38
Cr L	18,90	16,42	18,04	12,70	17,57	14,37	6,63	4,71
Fe L	67,70	54,77	42,05	27,56	67,94	51,72	42,54	28,13
Mo L	3,45	1,62	12,05	4,60	1,80	0,80	25,13	9,67

Результати (табл. 2) свідчать про те, що на ділянках № 1 та № 3 існує підвищений вміст Mo (12,05 та 25,13 vol.%) та Cr (18,04 та 6,63 vol.%). Отже, в цих місцях розташовані карбіди, що містять Mo, Cr, а відтак катастрофічні ознаки руйнування зафіксовані саме в карбідах. Найближчий з таким складом є метало-подібний карбід $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6$, який зміцнює сталь. Відомо, що саме карбіди

мають підвищену крихкість порівняно з металевою матрицею. Отже, такий тип карбіду зміцнює металеву матрицю та фіксується в ній завдяки подібності металевих ґраток аустеніту та карбіду, але руйнується в умовах тертя. Саме ковалентний тип зв'язку відповідає за крихкість карбідів. Серед виявлених елементів зафіксовано невеликий вміст Si, який у кристалічну ґратку карбідів та залізовуглецевих сплавів додає ковалентну складову, що сприяє посиленню крихкого характеру руйнування. У спектрі № 2 Si не виявлений, а вміст Mo мінімальний. Ймовірно, що підвищений вміст водню на ділянці між карбідом та аустенітною матрицею також спричинив руйнування сплаву. Для всіх спектрів зафіксували вміст Cr, який зміцнює твердий розчин, а також сприяє появі карбідів.

Нержавні сталі, що містять хром та вуглець, здатні утворити і виділяти карбіди за нагріву до температури 480...700°C. Виділяються карбіди внаслідок реагування з хромом і, зазвичай, відкладаються на межах зерен. Утворення карбідів призводить до зменшення в сплаві кількості хрому. Тому матеріал, що безпосередньо примикає до частинок карбіду, має значно гіршу корозійну тривкість, а також нижчі фізико-механічні властивості на деяких ділянках, ніж первинний сплав.

Підвищений вміст кисню в спектрі № 3 можна пояснити активними трибопроцесами під час руйнування внаслідок зростання температур, коли в умовах схоплювання інтенсивно окиснюється поверхня. Атомарний вміст кисню у карбіді, де відбувалось теплове схоплювання, у 2 рази вищий, ніж на незруйнованій ділянці (рис. 6а, спектр № 2).

Спектр № 2 вказує на присутність азоту на незруйнованій ділянці в умовах інтенсивного зношування. Азотистий аустеніт має г.ц.к. ґратку, де атоми азоту розподілені у центрі куба (неузгодження до 12%), що відповідає заняттю вакансій приблизно половини центрів елементарної ґратки. Зафіксований Al може вказувати й на присутність найстійкіших нітридів у сталі – AlN. Алюміній належить до неперехідних металів та його нітрид не можна віднести до фаз втілення.

Таким чином, інтенсивність зношування наводнених зразків у кілька разів вища в умовах тертя кочення (сухого тертя). Це пов'язано з перенасиченням поверхневих шарів воднем, внаслідок чого виникає інтенсивне водневе зношування (за класифікацією Д. Н. Гаркунова), ознаками якого є миттєве руйнування поверхні на глибину до 1...2 μm , особлива морфологія поверхонь тертя та розміри продуктів зношування, а також збільшення майже у 2 рази моменту тертя порівняно з ненаводненими сплавами. З часом інтенсивність зношування наводнених сплавів спадає. Це можна пояснити як зменшенням кількості водню у поверхневих шарах, так і припрацьованістю поверхонь тертя.

ВИСНОВКИ

Отримано експериментальні результати для зносоствивкості високоазотних холоднодеформованих хромомарганцевих сталей в умовах сухого тертя та після електролітичного наводнювання. Швидкість ковзання нижнього ролика становила 1480 RPM, а верхнього 1240 RPM (проковзування 15%). Інтенсивність зношування наводнених зразків до 5 разів вища, ніж ненаводнених. З часом (через 70 h) інтенсивність зношування наводнених роликів суттєво зменшується. Зі зростанням інтенсивності зношування контртіла візуально спостерігали зміну кольору поверхні тертя на ньому. Збільшувалися також і розміри продуктів зношування – від 25...100 μm за навантаження 50 kg та більше 350 μm у наводнених зразках за навантаження 40 kg. Зовнішній вигляд продуктів зношування ненаводнених та наводнених частинок відрізняється: наводненні темного кольору з розмірами ~1000 μm , а ненаводнені з металевим блиском (або білі) та меншого розміру. Мікротвердість наводненого шару 7,6...8,2 GPa, а шару зі зруйнованих ділянок 4,2...4,9 GPa. У зруйнованих ділянках, що мають ознаки теплового схоплювання, спостерігали підвищений вміст карбідоутворювальних елементів (Mo). Відтак є

докази того, що руйнування високоазотних сплавів в умовах тертя качення відбувалось саме у карбідах. Підвищений вміст водню на ділянці між карбідом та аустенітною матрицею також пришвидшив руйнування сплаву.

РЕЗЮМЕ. Выявлено, что при трении качения интенсивность изнашивания наводороженных образцов высокоазотистых марганцевых сталей в пять раз выше, чем ненаводороженных. С увеличением интенсивности износа наблюдали изменение цвета поверхности трения на контртеле и размеров продуктов износа. Внешний вид ненаводороженных и наводороженных продуктов износа существенно отличается (белый и темный цвет соответственно). Микротвердость наводороженного слоя составляла 7,6...8,2 GPa, а слоя из разрушенных участков 4,2...4,9 GPa. В разрушенных участках, имеющих признаки теплового схватывания, наблюдали повышенное содержание карбидообразующих элементов (в частности Mo), что подтверждает интенсивное разрушение исследованных высокоазотистых сталей в условиях трения качения на участках, обогащенных карбидами.

SUMMARY. It was found that during rolling friction the intensity of wear of the hydrogenated specimens of high-nitrogen manganese steels is five times higher than of the non-hydrogenated specimens. With the increase of the wear intensity the colour change of the counterbody friction surface and the sizes of the wear products were observed. The internal view of the non-hydrogenated and hydrogenated wear products is significantly different (white and dark colours correspondingly). Microhardness of the hydrogenated layer (dark colour) was 7.6...8.2 GPa and of the layer with destroyed sections (dark) – 4.2...4.9 GPa. In the fractured areas with signs of thermal setting the increased content of carbide-containing elements (in particular of Mo) was observed, thus proving the intensive fracture of the investigated high-nitrogen steels under rolling friction in the carbides-enriched areas.

1. *Балицький О. І., Колесніков В. О., Кубицький Е.* Підвищення тріщиностійкості зношування марганцевих чавунів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – **41**, № 1. – С. 67–71. (*Balytskyi O.I., Kolesnikov V.O., and Kaviak P.* Tribotechnical properties of austenitic manganese steels and cast-irons under sliding friction conditions // *Materials Science.* – **41**, № 5. – 2005. – P. 624–630.)
2. *Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довідн. пос. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 8: Міцність матеріалів і довговічність елементів конструкцій атомних електростанцій / О. І. Балицький, О. В. Махненко, О. О. Балицький та ін. / Під ред. О. І. Балицького. – К.: ВД “Академперіодика”, 2005. – 544 с.*
3. *Ткачев В. І., Холодный В. І., Витвицкий В. І.* Водородная усталость сталей // *Int. Scientific J. for Alternative Energy and Ecology ISJAEE.* – 2004. – № 3 (11). – С. 34–36.
4. *Балицький О. І., Колесніков В. О.* Дослідження продуктів зношування високоазотних марганцевих сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – **45**, № 4. – С. 93–99. (*Balyts'kyi O. I. and Kolesnikov V. O.* Investigation of wear products of high nitrogen manganese steels // *Materials Science.* – 2009. – **45**, № 4. – P. 576–581.)
5. *Балицький О. І., Колесніков В. О., Еліаш Я.* Дослідження зносотривкості високоазотних сталей за умов сухого тертя ковзання // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 5. – С. 78–82. (*Balyts'kyi O. I., Kolesnikov V. O., and Elias J.* Study of the wear resistance of high-nitrogen steels under dry sliding friction // *Materials Science.* – 2013. – **48**, № 5. – P. 642–646.)
6. *Колесніков В. А.* Исследование триботехнических свойств высокоазотистых марганцевых сталей после наводороживания // Всеукр. конф. молодых ученых “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології”: тези доп. – К.: ІПМ НАН України, 2008. – С. 130.
7. *Деев А. А.* Акустические колебания в фрикционном контакте как способ контроля поверхностей трения на этапе приработки двигателей внутреннего сгорания // *Вестник Рязанского гос. ун-та им. С. А. Есенина.* – 2010. – № 4 (29). – С. 28–31.
8. *Матюшенко В. Я.* Износостойкость наводороженных металлов // *Исследование водородного износа.* – М.: Наука, 1977. – С. 24–27.
9. *Гельд П. В., Рябов Р. А.* Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
10. *Карлсон Л.* Нержавеющая сталь – прошлое, настоящее и будущее // *Suvirinimas. Сварка – журнал о сварочных технологиях и материалах.* – 2004. – № 1 (4). – С. 17–20.

Одержано 03.01.2013