

УДК 621. 787: 620.176.

АЗОТУВАННЯ СТАЛЕЙ ПІД ЧАС МЕХАНОІМПУЛЬСНОЇ ОБРОБКИ

В. І. КИРИЛІВ

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

Виявлено, що під час механоімпульсної обробки сталі з використанням 10%-го водного розчину амінілу поверхневі шари насичуються азотом, через що мікротвердість зміцненого шару підвищується до 12 GPa. В результаті зростають зносотривкість пари тертя у 1,6–1,8 рази та корозійна тривкість за швидкістю корозії і глибинним показником.

Ключові слова: механоімпульсна обробка, азотування, зносо- та корозійна тривкість.

Встановлено [1, 2], що під час механоімпульсної обробки (МІО) під дією високошвидкісної термопластичної деформації у поверхневих шарах металу формується нанокристалічна структура (НКС) та відбуваються структурно-фазові перетворення внаслідок швидкісних нагріву і охолодження шляхом відводу тепла в інструмент, деталь та технологічне середовище (ТС). Тут характерним є те, що шари можна додатково легувати різними елементами шляхом підбору ТС і так змінювати їх фізико-механічні та корозійні властивості [3, 4]. Необхідно зауважити, що під час МІО нагріваються тільки поверхневі ділянки зміцнюваного металу, що унеможлиблює деформацію і жолоблення деталей та зміну структури серцевини. Її можна застосовувати для локальних важконавантажених ділянок деталей машин, не змінюючи структури матричного матеріалу. Для поліпшення експлуатаційних властивостей, зокрема, зносотривкості, втомної міцності та корозійної тривкості в промисловості використовують азотування [5].

Нижче вивчено вплив цього процесу під час МІО на фізико-механічні та корозійні властивості сталі.

Методики досліджень. Використовували циліндричні зразки діаметром 20 mm із армо-заліза та сталей 20 і 45 у ферито-перлітному стані. МІО здійснювали на спеціальному пристрої [6] за таких режимів: лінійна швидкість обертання зміцнювального інструменту 70 m/s, частота обертання зразків $0,21 \text{ s}^{-1}$, поздовжня подача інструменту 2 mm/revol. Як ТС для насичення азотом використовували 10%-ий водний розчин амінілу (ТУ-6-00-5743167-106-90). У зоні фрикційного контакту (ФК) деталі та інструмента поверхневі ділянки зразків нагрівали до температур вище точки поліморфного перетворення A_{c3} за одночасного пластичного зсувного деформування зі швидкостями $(10^2 \dots 10^3) \text{ s}^{-1}$. Контактний тиск досягав 0,6 GPa, швидкість охолодження – біля 1500 K/s внаслідок відводу тепла в ТС, зміцнювальний інструмент і деталь.

Розподіл азоту в поверхневих шарах досліджували на ОЖЕ-спектрометрі фірми “Balcers”. Їх травлення здійснювали пучком іонів Ag^+ з енергією 2 keV і діаметром 4 mm зі швидкістю 2...70 A/s. Поверхню зразка збуджували пучком електронів з енергією 3 keV і діаметром 0,7 mm. Базовий тиск у аналітичній камері 10^{-10} Torr [5].

Контактна особа: В. І. КИРИЛІВ, e-mail: kyryliv@ipm.lviv.ua

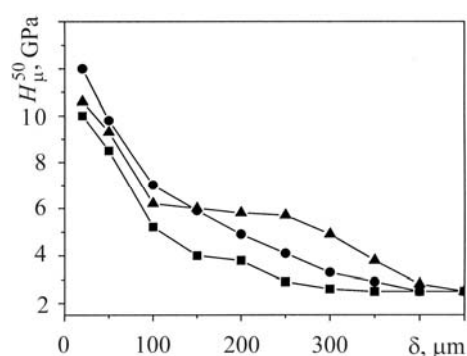
Фазовий склад поверхневих шарів сталей після зміцнювальної обробки вивчали на дифрактометри-дифрактографі ДРОН-3 у CuK_α -випромінюванні ($U = 30 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$) з кроком $0,05^\circ$ та експозицією у точці 4 s. Обробляли дифрактограми, використовуючи програмне забезпечення Powder Cell [7]. Рентгенограми ідентифікували за картотекою JCPDS-ASTM [8].

Зносотривкість досліджували на машині тертя МІ-1М за схемою кільце–вкладка в оливо-абразивному середовищі, застосовуючи зразки-кільця діаметром 40 mm. Вживали оливу марки ТАП-30 з додатком 0,1 mass.% кварцового піску дисперсністю до 40 μm за навантаження 1,0; і 2,0 МПа та швидкості ковзання 0,9 m/s. За критерій зношування приймали втрату ваги за відповідний проміжок часу (через 1 h). Зважували зразки на аналітичній вазі ВЛА-20г-М з точністю $\pm 4 \text{ mg}$.

Корозійну тривкість після МІО з поверхневим насиченням азотом вивчали за методом прямої корозиметрії, застосовуючи циліндричні зразки діаметром і довжиною 20 mm [9].

Рис. 1. Мікротвердість сталі 45, обробленої в мінеральній оливі (■), ТС для науглецювання (▲) та в амінілі (●).

Fig. 1. Microhardness of steel 45 treated in mineral oil (■), technological environment (TE) for carbonization (▲), nitrogencontaining environment aminil (●).



Результати випробувань. Встановили [4, 10], що в азотовмісному середовищі в зоні інтенсивної пластичної деформації тертям поверхневі шари зміцнюваного металу насичуються азотом. Під час МІО в зоні ФК відбуваються термодеструкція, розпадання середовища та насичення шарів легувальними елементами. Полімерний складник ТС в інтервалі 1100...1200 K розкладається за механізмом ланцюгової радикальної деполімеризації з утворенням безпосередньо на нагрітій поверхні металу високої концентрації вуглецевмісних низькомолекулярних речовин, різного типу вільних радикалів, пірополімерного залишку й атомів (вуглецю, азоту, водню тощо), які активно взаємодіють з поверхнею і дифундують у деформований метал [11, 12]. Піролізат може проявляти каталітичну активність, пришвидшуючи розпадання полімерних молекул до елементарних ланцюгів або груп ланцюгів та впливаючи на насичення металу. Цей процес у зоні обробки стимулюють високі тиски (0,6...1,0 GPa) і температури, які за певних режимів сягають 1100...1600 K.

Вміст азоту на поверхні армко-заліза, обробленого в азотовмісному ТС, за результатами ОЖЕ-спектрометрії становить 1,8...2,7 mass.%, а на глибині 50 μm досягає 0,7...0,9 mass.% [4]. ТС, адсорбуючись на металі під дією високих температури і механічних напружень, піддається механо- і термодеструкції [11]. При цьому утворюються високоактивні осколки макромолекул, які здатні взаємодіяти з оброблюваним металом, знижуючи вільну поверхневу енергію і полегшуючи його деформування. Під час МІО в зоні ФК макромолекули полімеру адсорбуються на металі, відбувається їх механо- і термодеструкція; утворюються мікрорадикали, внаслідок деполімеризації яких виділяються атомарний водень, азот і вуглець, якими насичується метал.

Рентгенівськими дослідженнями в сталі 20 виявлено феритно-аустенітну структуру з розміром зерна фериту 14,5 нм, а в сталі 45 після обробки в амінілі – ферито-аустенітно-цементитну. При цьому розміри зерен становили 14...20 нм. У поверхневому шарі, який складається із α - та γ -Fe[N]-твердого розчину, виділень нітридних фаз не зафіксовано, що, очевидно, пов'язано з високою розчинністю азоту в наноструктурованому α - та γ -залізі. Це підтверджують відомі результати [10], про те, що розчинність азоту в подрібненому α -Fe[N]-твердому розчині підвищується втричі за феритної НКС, отриманої на поверхні α -заліза високошвидкісним тертям. Мікротвердість сталі 45 досягає 11,5...12,0 GPa, а максимальна глибина зміцненого шару 300 μm (рис. 1), що дещо перевищує ці показники у ТС для науглецювання [13] і спричинено осколками високодисперсної цементитної фази, яка під час МІО в азотовмісному ТС не розпалась повністю, як під час обробки в оливних ТС, де формується мартенситно-аустенітна структура, а цементит повністю розпадається. Слід зауважити, що ТС для науглецювання забезпечує дещо більшу глибину зміцнення порівняно із амінілом, що викликано різними їх охолоджувальними властивостями.

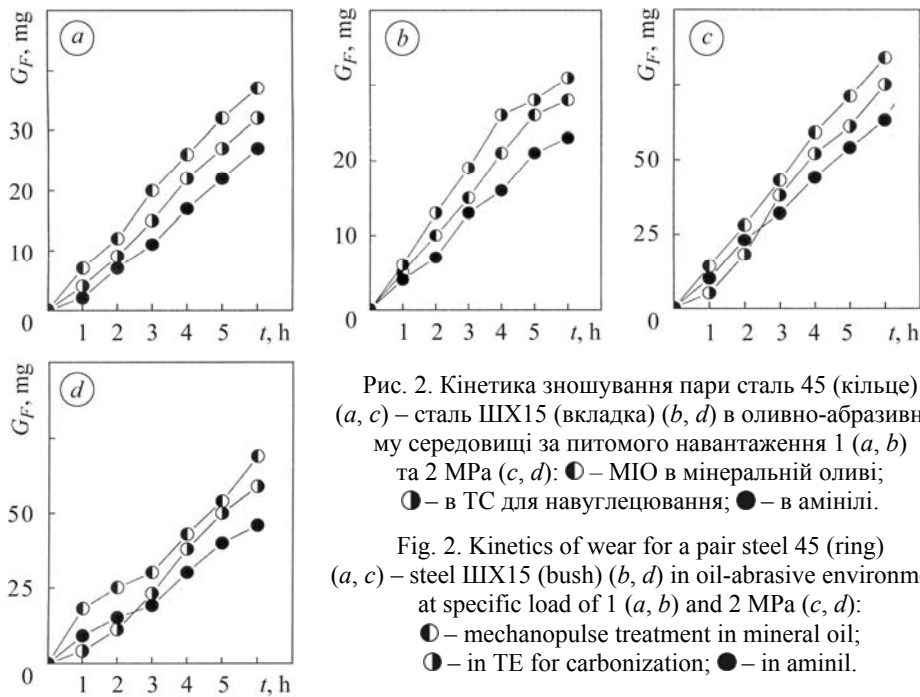


Рис. 2. Кінетика зношування пари сталь 45 (кільце) (a, c) – сталь ШХ15 (вкладка) (b, d) в оливно-абразивному середовищі за питомого навантаження 1 (a, b) та 2 МПа (c, d): ○ – МІО в мінеральній оливі; ◐ – в ТС для науглецювання; ● – в амінілі.

Fig. 2. Kinetics of wear for a pair steel 45 (ring) (a, c) – steel ШХ15 (bush) (b, d) in oil-abrasive environment at specific load of 1 (a, b) and 2 MPa (c, d): ○ – mechanopulse treatment in mineral oil; ◐ – in TE for carbonization; ● – in aminil.

Виявлено [14], що МІО підвищує зносотривкість сталей порівняно з гартуванням у 1,5–2,0 рази. Тому порівнювали результати дослідження зносотривкості сталі 45, обробленої в ТС для азотування, після МІО у мінеральній оливі і в ТС для науглецювання. Азотована поверхня з НКС має низький коефіцієнт тертя (0,025...0,04) в оливі за питомого навантаження 2 МПа. Встановлено (рис. 2), що МІО в ТС для азотування забезпечує вищу зносотривкість, ніж в мінеральній оливі [14] і ТС для науглецювання за навантаження 1 і 2 МПа [13].

З ростом питомого навантаження до 2 МПа залежність зносотривкості від видів ТС не міняється (рис. 2c, d), хоча втрата маси пари тертя відчутніша. Вища ефективність МІО з азотуванням пов'язана з дещо більшою мікротвердістю азотованого поверхнього шару та нижчим коефіцієнтом тертя порівняно з обробкою в мінеральній оливі та в ТС для науглецювання (0,05) [15]. Необхідно за-

уважити, що зносотривкість незміцнених вкладок пари тертя також підвищується для всіх варіантів МІО та питомих тисків. Це пояснюють суттєвим зниженням коефіцієнта тертя пари зі зміцненими поверхнями [15, 16], що викликано зміною вкладання електронів *d*-орбіталей у металевий зв'язок [17]. Міжатомна взаємодія, підвищуючись всередині металу, знижується на поверхні.

Вивчаючи корозійні властивості зразків зі сталі 45 у 3%-му водному розчині NaCl, виявили [9], що азотування не тільки поліпшує її електрохімічні характеристики [18], але й тривкість за швидкістю і глибинним показником (див. таблицю). З тривалістю витримки швидкість корозії знижується і ця залежність підпорядкована загальним закономірностям процесу в нейтральних середовищах; продукти корозії закріплюються на поверхні зразка, створюючи екранувальний ефект. Для мікролегованих зразків початок корозії затримується і першу її стадію зафіксовано лише через 1–2 days.

Корозійна тривкість мікролегованих зразків зі сталі 45 в 3%-му водному розчині NaCl

Стан поверхні зразків	Час витримання τ , h	Швидкість корозії K_m , g/cm ² ·h	Глибинний показник, mm/year
Шліфовані	100	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,85
МІО з азотуванням		–	0,66
МІО з науглецюванням	192	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,84
Шліфовані		$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,79
МІО з азотуванням	288	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,59
Шліфовані		–	0,74
МІО з азотуванням		$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,36

Отже, ТС для азотування розширює можливості МІО і забезпечує вищі проти відомих ТС зносо- та корозійну тривкість сталі 45. Отримана товщина зміцненого шару (~250 μ m) достатня для більшості деталей, які працюють в умовах зношування та дії слабоагресивного корозивного середовища. Близькі до сформованих параметри азотованого шару за класичної дифузії можна отримати впродовж 34 h за температури 813 K [19]. Таким чином, азотування під час МІО не тільки поліпшує експлуатаційні властивості, але й знижує матеріальні і енергетичні витрати.

РЕЗЮМЕ. Показано, что в процессе механоимпульсной обработки стали с использованием 10%-го водного раствора аминила поверхностные слои насыщаются азотом, вследствие чего микротвердость упрочненного слоя повышается до 12 GPa. В результате износостойкость пари трения возрастает в 1,6–1,8 раза, а также увеличивается коррозионная стойкость по скорости коррозии и глубинному показателю.

SUMMARY. It is shown that during the process of steel mechanopulse treatment using 10% aqua solution of aminil the presurface layers are saturated by nitrogen. Such saturation increases the microhardness of the strengthened layer up to 12 GPa. As a result the wear resistance of friction pair in 1.6–1.8 times. The corrosion resistance by corrosion rate and depth index increases also.

1. *Поверхнева* нанокристалізація сталей високошвидкісним тертям / Г. М. Никифорчин, В. І. Кирилів, Н. В. Крет, В. А. Волошин // Наук. нотатки. – Луцьк, 2007. – С. 325–329.
2. *Никифорчин Г. М., Кирилів В. І., Волошин В. А.* Фізико-механічні властивості приповерхневих нанокристалічних структур, отриманих високошвидкісним тертям // Сб. докл. IX Междун. научн.-техн. конгресса термистов и металловедов / Под ред. И. М. Нелюдова и В. М. Шулаева (21–25 апреля 2008). – Харьков, 2008. – 2. – С. 170–177.

3. *Максимишин М. Д.* Структурно-фазовые изменения при импульсном упрочнении стали и их влияние на работоспособность деталей машин: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львов, 1986. – 16 с.
4. *Кирилів В. І., Коваль Ю. М.* Поверхневе легування сталей зі спеціальних технологічних середовищ // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – **37**, № 5. – С. 103–105.
(*Kyryliv V. I. and Koval' Yu. M.* Surface alloying of steels from special process media // *Materials Science*. – 2001. – **37**, № 5. – P. 816–819.)
5. *Азотирование и карбонитрирование* / Р. Чаттерджи-Фишер, Ф.-В. Эйзелл, Р. Хофман и др.: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1990. – 280 с.
6. *А. с. 1199601 СССР*, МКИ⁴ И24И 39/04. Устройство для упрочнения наружных цилиндрических поверхностей деталей / В. И. Кырылиев, Т. Н. Каличак, Ю. И. Бабей. – Оpubл. 23.12.85; Бюл. № 47.
7. *Krous W., Nolze G.* Powder Cell – A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – **29**. – P. 301–303.
8. *Powder Diffraction File 1973: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases.* – Inorganic-Philadelphia, 1974.
9. *Вплив* поверхневого легування під час механоімпульсної обробки на корозійну тривалість сталі / В. І. Кирилів, З. В. Слободян, П. Я. Сидор, О. Д. Лінинська // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – **39**, № 4. – С. 115–116.
(*Kyryliv V. I., Slobodyan Z. V., Sydor P. Ya., and Linyns'ka O. D.* Effect of surface alloying in the course of mechanical-pulse treatment on the corrosion resistance of steel // *Materials Science*. – 2003. – **39**, № 4. – P. 601–604.)
10. *Юркова О. І.* Формування наноструктури та механічних властивостей в α -залізі під час інтенсивної пластичної деформації тертям: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Київ, 2008. – 38 с.
11. *Сероштан Т. П.* Об интенсификации процессов диффузионного насыщения сталей в полимерных средах. Защитные покрытия на металлах // Респ. мажвед. сб. науч. тр. / Под ред. И. М. Федорченко. – Киев, 1989. – Вып. 23. – С. 4–8.
12. *Латышев В. Н.* Повышение эффективности СОЖ. – М.: Машиностроение, 1975. – 88 с.
13. *А.с. 1678858 СССР*, МКИ⁵ С21Д 5/00, С 23 С 8/00. Способ упрочнения поверхности изделий / Т. Н. Каличак, В. И. Кырылиев, А. И. Сошко и др. – Оpubл. 23.09.91; Бюл. № 23.
14. *Бабей Ю. И.* Физические основы импульсного упрочнения стали и чугуна. – К.: Наук. думка, 1988. – 240 с.
15. *Кирилів В. І.* Підвищення зносотривкості середньовуглецевої сталі нанодиспергуванням поверхневих шарів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 1. – С. 111–114.
(*Kyryliv V. I.* Improvement of the wear resistance of medium-carbon steel by nanodispersion of surface layers // *Materials Science*. – 2012. – **48**, № 1. – P. 119–124.)
16. *Васильев М. А., Прокопенко Г. И., Филатова В. С.* Нанокристаллизация металлических поверхностей методами интенсивной пластической деформации (обзор) // *Успехи физики металлов*. – 2004. – **5**. – С. 345–399.
17. *Бакли Д.* Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Пер. с англ. А. В. Белого, Н. К. Мышкина. – М.: Машиностроение, 1986. – 360 с.
18. *Деякі особливості формування на сталі нанокристалічних поверхневих шарів з підвищеною корозійною тривалістю* / О. Максимів, В. Кирилів, З. Слободян, Л. Маглатюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів: Спец. вип. – 2010. – № 8. – С. 402–405.
19. *Тюрин Ю. Н., Жадкевич М. Л.* Плазменные упрочняющие технологии. – К.: Наук. думка, 1988. – 240 с.

Одержано 12.02.2013