

**М.Є. СКИБА, М.С. СТЕЧИШИН, В.В. ЛЮХОВЕЦЬ,
Н.М. СТЕЧИШИНА, М.В. ЛУК'ЯНЮК**

Хмельницький національний університет

КАВІТАЦІЙНО-ЕРОЗІЙНА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ АЗОТОВАНИХ В ТЛЮЧОМУ РОЗРЯДІ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ

У роботі на основі втомно-електрохімічної теорії корозійно-механічного зношування та структурно-енергетичної теорії кавітаційного руйнування металів досліджено вплив безводного азотування в тліючому розряді (БАТР) на кавітаційно-ерозійну зносостійкість конструкційних сталей 20, 45, 40X та 38ХМЮА в корозійно-активних середовищах-електролітах.

Ключові слова: кавітаційно-ерозійна зносостійкість, безводневе азотування, тліючий розряд.

M. SKYBA, M. STECHYSHYN, V. LIUKHOVETS, N. STECHYSHYNA, M. LUKIANIUK

Khmelnitskyi National University

CAVITATION-EROSION WEAR RESISTANCE OF STRUCTURAL STEELS NITRIDED IN A GLOW DISCHARGE

Cavitation and erosion resistance of structural steels in corrosion-active environments is determined by the physicochemical characteristics of their surfaces. Therefore, surface hardening methods are widely used to increase the cavitation resistance of steels. One of the methods of increasing the cavitation-erosion resistance is the method of anhydrous nitriding in glow discharge (BATR), which in addition to the effective protection of surfaces is environmentally friendly and due to the lack of hydrogen in the saturated gas mixture significantly improves the safety of operation of the plants for the closure of nitrogen. A scientifically sound approach to solving the problem of increasing the reliability and durability of equipment parts subject to cavitation-erosion wear is only possible taking into account the specificity of the destruction of surface layers in corrosive environments. On the basis of the fatigue-electrochemical theory of corrosion-mechanical wear and the structural-energy theory of cavitation fracture of metals, the effect of anhydrous nitriding in a glow discharge (BATR) on the cavitation-erosion wear resistance of structural steels 20, 45, 40X and 38KhMYuA in corrosive media is studied electrolytes.

Keywords: cavitation-erosion wear resistance, anhydrous nitriding, glow discharge.

Вступ

Кавітаційно-ерозійна зносостійкість конструкційних сталей в корозійно-активних середовищах визначається фізико-хімічними характеристиками їх поверхонь. Тому методи поверхневого зміцнення отримали широке поширення для підвищення кавітаційної стійкості сталей. Одним із методів підвищення кавітаційно-ерозійної зносостійкості є метод безводного азотування в тліючому розряді (БАТР), який крім ефективного захисту поверхонь є екологічно чистим і внаслідок відсутності водню в насичувальній газовій суміші значно поліпшує безпеку експлуатації установок для азотування та виключає можливість водневого окрихчування поверхонь азотування.

Науково обґрунтований підхід до вирішення проблеми підвищення надійності і довговічності деталей обладнання, що підлягають кавітаційно-ерозійному зношуванню, можливий лише з врахуванням специфіки руйнування поверхневих шарів у корозійно-активних середовищах.

До сьогоднішнього дня немає єдиної думки про можливий механізм кавітаційно-ерозійного руйнування поверхонь матеріалів. Сучасні теорії кавітаційного руйнування можна розділити на 4 групи:

1) засновані на теорії гідродинамічної дії рідин [1, 2]; 2) електрохімічної дії кавітаційної ерозії [3]; 3) теорії миттєвих хімічних реакцій [4]; 4) термодинамічної теорії кавітаційної ерозії [5].

Аналіз робіт, в яких розглядаються механізми кавітаційного руйнування поверхонь, показує, що більшість авторів [2, 3, 6, 7] підтримують розроблену Релеєм гідродинамічну теорію і рахують, що основним фактором кавітаційного руйнування є механічна дія бульбашки, яка руйнується на поверхні матеріалу. Разом з тим, важливе значення має і корозійний фактор [3, 8], який у ряді випадків може відігравати головну роль у кавітаційному руйнуванні. Найбільш загально прийнятою точкою зору в даний час є та, що кавітаційне руйнування металевих поверхонь являє собою корозійно-механічний процес, у якому взаємодіють механічний і корозійний фактори руйнування [3, 5, 8, 9, 10].

При цьому корозійно-механічне зношування не може розглядатися як просте сумування механічного та корозійного факторів руйнування. Корозійно-механічне зношування є складним процесом, в якому корозія служить каталізатором втомного руйнування. Тертя і кавітація, в свою чергу, активізують протікання корозії. Слід також відзначити, що автори розглядають і аналізують процеси корозійно-механічного зношування (КМЗ) не лише в системі «метал 1 + метал 2 + середовище» (M1 + M2 + C), але і КМЗ в системі «метал + середовище» (M + C).

Більшість дослідників [3, 10, 11] вважає, що кавітаційно-ерозійне зношування є наслідком мікроударного навантаження рідиною. При цьому зносостійкість матеріалів визначається не звичайними їх механічними характеристиками, а властивостями окремих мікрооб'єктів [12, 13]. Тому спроби встановлення залежності кавітаційно-ерозійної зносостійкості матеріалів від їх механічних властивостей виявились безуспішними [6].

Структурно-енергетична теорія кавітаційного руйнування металів [12, 13] у найбільшій мірі дозволяє дослідити кінетику і закономірності кавітаційного і гідроабразивного зношування матеріалів.

Мета роботи – на основі втомно-електрохімічної теорії КМЗ та структурно-енергетичної теорії кавітаційного руйнування металів дослідити вплив БАТР на кавітаційно-ерозійну зносостійкість металів в корозійно-активних середовищах-електролітах.

Методика проведення досліджень

Матеріали та середовища. Для дослідження впливу БАТР обрані конструкційні сталі 20, 45, 40Х та 38ХМЮА, які найбільш часто використовуються для азотування.

Досліди проводилися в модельних середовищах-електролітах: кислому – 2-відсотковий розчин лимонної кислоти $C_6H_8O_7 \times H_2O$; нейтральному – 3-відсотковий розчин NaCl; жорстка вода – $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0,343 г і $CaCl_2 \times 6H_2O$ – 0,61 г на 1 л дистильованої води; лужному – 25-відсотковий розчин оксиду кальцію CaO і 15% цукрози ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

Установка для дослідження кавітаційно-ерозійної зносостійкості та електрохімічних вимірювань. Кавітаційно-ерозійна зносостійкість металів, азотованих зразків досліджувалися на установці з магнітострикційним вібратором (МСВ). Установка (рис. 1) складається з ультразвукового генератора УЗДН-А потужністю 150 Вт, частотою коливань 22 кГц і амплітудою коливань концентратора 5...85 мкм. Дана установка аналогічна установці, описаній в роботі [14]. Установка містить два охолоджувальних контури з протилежною навивкою трубок змійовиків і пристосування для контролю приповерхневої температури зразка в процесі кавітації.

Встановлення двоконтурної системи охолодження дозволило, як показали проведені випробування [14], уникнути впливу температурного чинника на інтенсивність зношування поверхонь зразків.

Під час застосування двоконтурної системи охолодження робочого середовища втрати маси зразків сталі 45 в 3-відсотковому розчині NaCl зменшуються в 3,2 разу порівняно з одноконтурною і в 13,3 разу порівняно з результатами випробувань без системи охолодження середовища. Розроблена методика проведення кавітаційно-ерозійних випробувань з двоконтурною системою охолодження робочих середовищ дозволяє отримувати в лабораторних умовах результати більш наближені до характеристик зносостійкості в умовах експлуатації.

Кінетику електрохімічних процесів у статичі вивчали за допомогою потенціостату П-5827М і трьохелектродної комірки ЯСЭ-2. Розчини в цих дослідах перемішували магнітною мішалкою. Перед зняттям ПК зразки витримували в середовищі протягом часу, достатнього для встановлення перед початком вимірювання швидкості зміни потенціалу зразка не більше 10 мВ за 30 хв. ПК знімали в потенціостатичному режимі. Швидкість розгортки потенціалу (зміна потенціалу робочого електроду в часі) у всіх дослідах була постійною (при множенні швидкості потенціалу, рівному одиниці). У якості стандартного служив хлор-срібний електрод типу ЭВЛ-1М1, занурений в електроліт на 10...20 мм. Допоміжний – платиновий – електрод розміщували до повного занурення його контакту в робочому розчині. Струм між робочим і допоміжним електродами вимірювали мілівольтміліамперметром М20.

Установка УАТР – 1 для проведення безводневого азотування в тліючому розряді (БАТР).

Азотування досліджуваних зразків проводилися на установці УАТР-1, призначеній для поверхневої модифікації деталей, інструменту та оснащення методом БАТР.

Особливістю цієї установки є використання в якості насичуючого середовища в процесі азотування безводневих газових сумішей (суміші азоту з аргоном), що виключає водневе окрихчування поверхні металу. Відсутність водню в насичуючому середовищі, який є добрим відновником металу і нейтралізує кисень, вимагає застосування особливо чистих насичуючих газів (99,99%) і великої герметичності системи газопостачання та вакуумної камери. Навіть невелика кількість кисню (0,1%) викликає утворення окисів на поверхні металу і різко знижує дифузію азоту в метал. Тому на відміну від установок, що працюють з водневомісними насичуючими середовищами (аміак, суміш азоту з воднем), ця установка має в системі газозабезпечення кисневий уловлювач, який нейтралізує залишки кисню в насичуючому середовищі перед його попаданням у вакуумну камеру.

Для забезпечення незалежності енергетичних параметрів режиму БАТР установка була модернізована. У нашому випадку було запропоновано конструктивне рішення, представлене на рис. 2.

Корпус камери 1 слугує анодом, всередині якого розміщена підвіска катода 2, до неї під'єднаний стакан 3, у якому встановлюються зразки 8. З внутрішньої сторони стакан нагрівається спіральним нагрівачем 4 на керамічній трубці з виводом одного з кінців ніхромової обмотки через центральну керамічну трубку 5. Ступінь нагріву регулюється за допомогою автотрансформатора 6. Баластний реостат 7 застосовується для зміни співвідношень між струмом і напругою.

Контроль температури проводився за допомогою пірометра моделі АПРС-М. Вимірювальна система пірометра тарована в умовах, аналогічних реальному тліючому розряду.

Металографічний, рентгеноструктурний і мікрорентгеноспектральний аналіз. Металографічні дослідження після БАТР проводилися на циліндричних зразках, які розрізалися за діаметральною площиною (отримували два напівциліндра). Отримані площини шліфували і полірували під час промивання дистильованою водою та піддавали травленню в 3-відсотковому спиртовому розчині азотної кислоти (HNO_3).

Вимірювання товщини нітридної зони проводили на мікроскопі МИМ-10, що дозволяє проводити кількісний аналіз фазового та структурного складу азотованих поверхонь.

Мікротвердість визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 з навантаженням 0,98 Н з фіксацією значень мікротвердості як на поверхні, так і на відстані від неї 0; 25; 50; 100; 200; 300; 500 мкм.

Залишкові напруження знаходили за методом М. М. Давиденкова шляхом вимірювання величини прогину плоского зразка в процесі стравлювання азотованого шару [15].

Рентгенофазовий аналіз азотованих зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому випромінюванні залізного анода в діапазоні кутів q від 20° до 100° з кроком сканування $0,1^\circ$ і часом експозиції 10 с. Рентгенозйомка проводилася від поверхні вглибину азотованого шару.

Фазовий склад покриттів до і після термічної обробки аналізували на рентгенівській установці ДРОН-1 в Со-Ка-випромінюванні.

Хімічний склад поверхневих шарів поелементно аналізувався на енергодисперсійному спектрометрі «Link 860/500» з використанням програмного забезпечення DIGIMAP, що базується на дискретному скануванні електронним променем поверхні зразка або шліфа з фіксацією інтенсивності випромінювання в кожній точці сканування.

Оже-спектроскопія проводилася оже-мікрозондом «JEOL» JAMP-10S. Установка дозволяє проводити дослідження методами растрової електронної мікроскопії, електро-ожеспектроскопії.

Для дослідження розподілу елементів за товщиною покриття проводилося розпилення іонів аргону зі швидкістю 3 Нм/хв. Локальність зон дослідження при цьому становила біля 1 мкм. Мікротвердість покриття, розподіл мікротвердості за товщиною покриття визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 з навантаженням 0,98 Н.

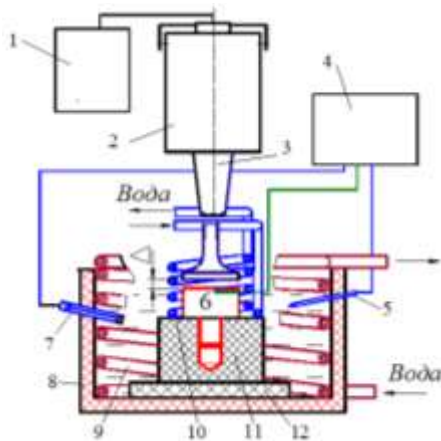


Рис. 1. Схема установки для кавітаційно-ерозійних випробувань і потенціостатичних досліджень матеріалів:
1 – генератор ультразвукових коливань УЗДН-А;
2 – магнітострикційний вібратор (МСВ); 3 – концентратор; 4 – потенціостат П-5827М; 5 – електрод порівняння (хлор-срібний); 6 – зразок (робочий електрод); 7 – платиновий (допоміжний) електрод; 8 – ванна з фторопласту Ф4;
9 – зовнішній контур охолодження; 10 – контур охолодження в зоні кавітації; 11 – вузол кріплення зразка;
12 – пластина опорна

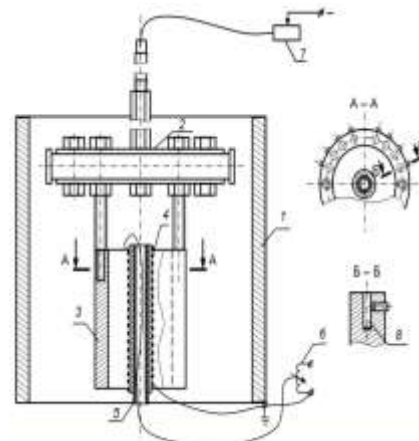


Рис. 2. Схема модернізації установки для реалізації процесу азотування у тліючому розряді з автономними параметрами насичення: 1 – корпус камери; 2 – підвіска; 3 – стакан;
4 – нагрівач; 5 – центральна керамічна трубка;
6 – автотрансформатор; 7 – баластний реостат; 8 – зразки

Виклад основного матеріалу

В ході проведення досліджень впливу режимних параметрів на фізико-хімічні властивості азотованих шарів металів експериментально знайдені режими, що забезпечують прийнятні характеристики міцності, пластичності, опір втомному руйнуванню і т. ін. Однак знайдені режими азотування і відповідні експлуатаційні характеристики поверхонь часто не розглядаються у взаємозв'язку з структурним і фазовим складом поверхневих шарів і не аналізуються на базі загальних закономірностей фізики міцності і пластичності кристалічних тіл.

Враховуючи, що зміна мікротвердості за товщиною дифузійного шару характеризує співвідношення і розподіл структурних і фазових складових покриття, а також може служити мірою енергоємності поверхневих шарів [15], досліджено вплив параметрів іонного азотування на зміну мікротвердості (рис. 3, а, б).

Аналіз отриманих результатів досліджень дозволив сформулювати загальні закономірності зміни мікротвердості нітридної зони залежно від зміни параметрів режиму азотування:

1) максимальна твердість підвищується з підвищенням вмісту вуглецю, кількості та виду легуючих елементів основи (криві 1...4 на рис. 3, а); наявність легуючих, особливо нітридоутворювальних елементів має набагато більший вплив на величину мікротвердості ніж вуглець (криві 1, 2, 3 на рис. 3 а);

2) з підвищенням температури азотування мікротвердість нітридної зони знижується і швидкість зниження підвищується зі збільшенням ступеня легування та вмісту вуглецю основи;

3) зі збільшенням вмісту азоту і тиску газового середовища мікротвердість зростає, але швидкість зростання набагато менша за швидкість її зниження при підвищенні температури;

4) збільшення часу азотування при незмінних температурі, тиску і складу газової суміші не змінюючи величину мікротвердості сприяє більш плавному її переходу до твердості основи з одночасним розширенням зони дії підвищених значень мікротвердості (рис. 3 б).

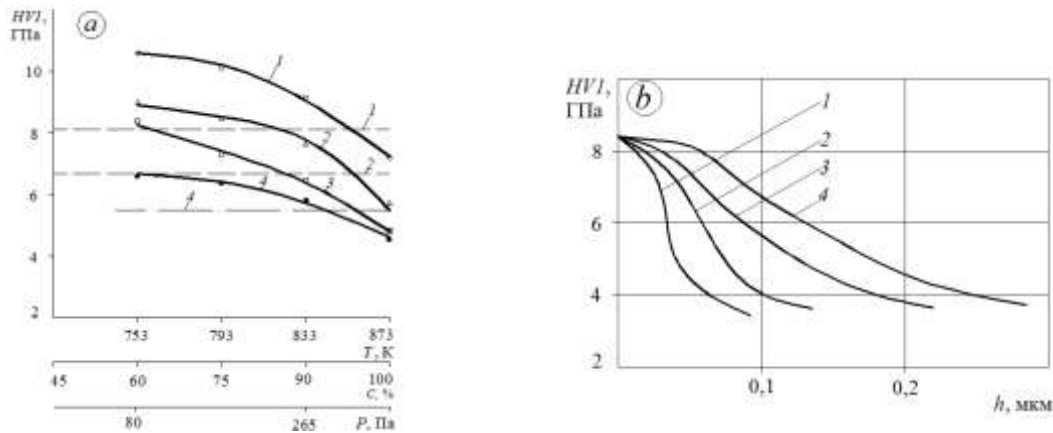


Рис. 3. а) Залежність мікротвердості нітридної зони від температури T , К (суцільні лінії); вмісту азоту C , % (штрихові лінії); тиску газової суміші p , Па (штрих-пунктирні лінії) для сталей: 1 – 38ХМЮА, 2 – сталь 40Х, 3 – сталь 45, 4 – сталь 20; б) Розподіл мікротвердості HV1 за товщиною дифузійного азотованого шару зразків сталі 40Х протягом 1 год – 1, 2 год – 2, 3 год – 3 і 4 год – 4

Максимальна мікротвердість нітридної зони отримана на сталі 38ХМЮА внаслідок того, що нітриди легуючих елементів мають вищу твердість, дисперсність, термічну стійкість порівняно з нітридами заліза, а зниження мікротвердості з підвищенням температури азотування пояснюється зниженням ступеню дискретності нітридів. Внаслідок того, що нітриди заліза відрізняються невеликою термічною стійкістю і великою швидкістю коагуляції [15, 16] твердість вуглецевих сталей мало залежить від температури азотування (крива 4 на рис. 3, а).

Згідно з даними [16] дисперсність включень нітридів легуючих елементів чинить вирішальний вплив на величину і розподіл мікротвердості за товщиною азотованого шару. Так, дослідження тонкої структури азотованої сталі 40Х за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-200 показали, що з підвищенням температури азотування з 833 до 873 К площа поверхні нітридів збільшується в середньому у 38 разів і, відповідно, знижується мікротвердість.

Отримані результати підтверджуються даними рентгеноструктурного аналізу. Відомо, що максимальна мікротвердість азотованого шару відповідає утворенню когерентних зародків нітридної фази, що викликають найбільші спотворення кристалічної ґратки матриці, усереднене значення яких характеризується шириною й інтенсивністю дифракційних максимумів γ' -фази. Зі збільшенням температури азотування і ростом нітридних часток когерентність порушується, спотворення ґратки матриці і твердість шару зменшуються (рис. 3, а).

Легуючі елементи, підвищуючи розчинність азоту в легованій γ' -фазі, призводять до зменшення коефіцієнта його дифузії і до зменшення товщини дифузійного шару. Товщина зменшується також по мірі збільшення вуглецю матриці. При цьому концентрація азоту в поверхневому шарі ϵ -фази змінюється незначно. Так, кількість ϵ -фази на сталі 20 становила 19%, а на сталі 45 – 21%.

Аналіз впливу параметрів іонного азотування на зміну товщини нітридної зони h_N і дифузійного шару h та мікротвердості HV1 показав можливість ефективного регулювання цих характеристик, насамперед, шляхом зміни температури азотування. Отже, температура азотування є найбільш універсальним і значним енергетичним параметром процесу (рис. 4). При цьому найбільш інтенсивний ріст дифузійного шару спостерігався для вуглецевої сталі 45 (крива 2 залежності $h=f(T)$ на рис. 4), а найменший для легованої сталі 38ХМЮА (крива 3 на рис. 4). Останнє пояснюється низькою рухомістю азоту в нітридах легуючих елементів, які блокують дифузію в твердому розчині [16]. Глибина та інтенсивність росту нітридної зони h_N , навпаки, збільшується при збільшенні ступеня легування нітридоутворювальними елементами, якими є більшість легуючих елементів за виключенням алюмінію і кремнію, які дещо знижують розчинність азоту [16]. У подальшому нітриди заліза і легуючих елементів заважають дифузії азоту в товщину металу і прискорюють розвиток зони внутрішнього азотування.

З підвищенням концентрації азоту в газовій суміші до 75% збільшується товщина нітридної зони h_N , але подальше збільшення азоту призводить до зменшення h_N , що можливо викликано погіршенням очистки поверхні металу внаслідок меншої кінетичної енергії іонів азоту порівняно з іонами аргону [15] (рис. 4, залежності $h_N=f(C\%, N_2)$).

Збільшення тиску азото-аргонної суміші практично не змінює товщину дифузійного шару h , але дещо збільшує товщину нітридної зони h_N (залежності $h=f(p)$ і $h_N=f(p)$ – штрих-пунктирні лінії на рис. 4).

Застосування методу активного планування експерименту дозволило отримати статистичні моделі впливу іонного азотування на товщину і мікротвердість зміцненого шару. У результаті статистичної обробки експериментальних даних при 5-відсотковому рівні значимості отримані наступні рівняння регресії:

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= 256,12 + 18,27x_1 \\ y_2 &= 16,72 + 0,95x_1 + 0,16x_2 + 0,20x_3 \\ y_3 &= 7,30 - 0,65x_1 + 0,08x_2 + 0,19x_3 \end{aligned} \right\}$$

де y_1 – загальна товщина дифузійного шару h ; y_2 – товщина нітридної зони h_N ; y_3 – мікротвердість HV1; x_1 – температура азотування; x_2 – вміст азоту в газовій суміші С, а x_3 – тиск газової суміші.

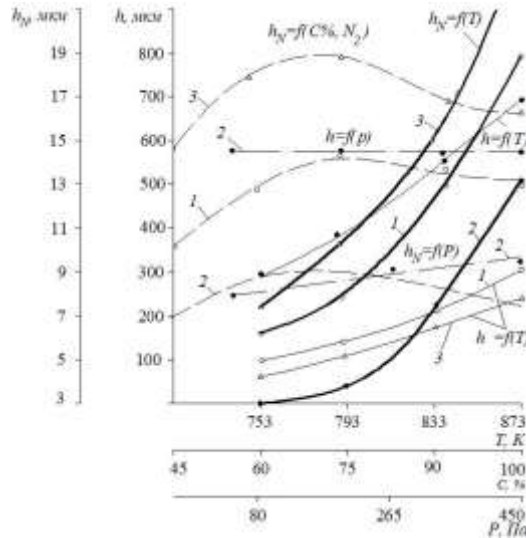


Рис. 4. Залежність глибини дифузійного шару h (суцільні тонкі лінії) і нітридної h_N (суцільні товсті лінії) зони від температури; від вмісту азоту С в насичувальній суміші (штрихові лінії) і від тиску p (штрих- пунктирні лінії) для сталей: 1 – 40X; 2 – 45; 3 – 38ХМЮА

Аналіз отриманих моделей підтверджує раніше отримані результати іонного азотування і дозволяє за відомими параметрами БАТР знайти товщину нітридної та дифузійної зон, а також мікротвердість нітридної зони.

В останній час все більше уваги приділяється вивченню структурного стану поверхневих шарів для аналізу процесів зношування металів на основі фізики міцності і пластичності кристалічних тіл [15].

За допомогою рентгеноструктурного аналізу знайдені зміни параметрів кристалічної ґратки залежно від зміни режимів іонного азотування, що дозволяє кількісно оцінити характеристики міцності поверхневого шару (рис. 5).

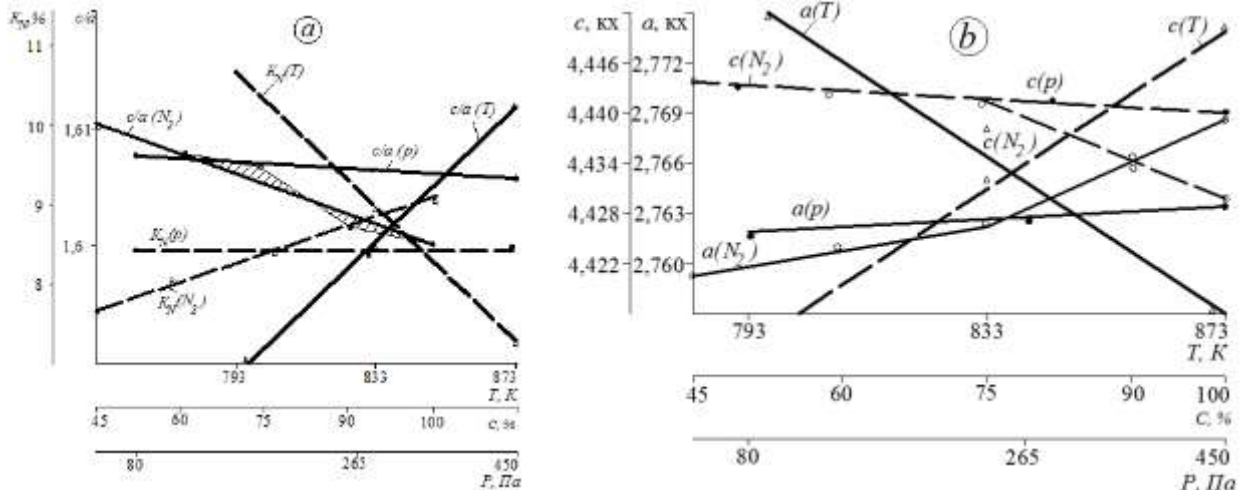


Рис. 5. а) Залежність відношення параметрів кристалічної решітки (c/a) і концентрації азоту в поверхневому шарі (K_N); б) параметрів c і a від режимів азотування (T, C, p) сталі 40X

Результати рентгеноструктурного аналізу підтверджуються результатами металографічного аналізу, величиною і характером розподілу мікротвердості (рис. 3). Так, параметр ґратки a суттєво зменшується, а параметр c , навпаки, суттєво збільшується при збільшенні температури азотування (рис. 5b), що призводить до збільшення відношення c/a (рис. 5a).

Внаслідок дифузії азоту вглибину дифузійного шару при підвищенні температури азотування, його концентрація K_N на поверхні нітридного шару зменшується, а отже зменшується кількість азоту і, відповідно, мікротвердість нітридного шару (рис. 5а).

Зменшення спотворень кристалічної ґратки (зменшення відношення c/a) зі збільшенням концентрації азоту в газовій суміші (лінія $c/a(N_2)$ на рис. 5а) одночасно компенсується підвищенням концентрації азоту в нітридній зоні $K_M(N_2)$ (рис. 5а) і призводить до незначного збільшення мікротвердості поверхневого шару (рис. 4).

Збільшення тиску газової суміші практично не змінює відношення параметрів $c/a(p)$ (рис. 5а), що підтверджується характером зміни параметрів $c(p)$ і $a(p)$ на рис. 6б і в заданих умовах зміна тиску газової суміші практично не впливає на мікротвердість нітридної зони (пряма 4 на рис. 3а).

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що незалежно від складу газової атмосфери в поверхневому шарі утворюється ϵ ($Fe_{2.3}N$), γ' (Fe_4N) і α -фази. При цьому, фазовий склад і співвідношення фазових структур в азотованому шарі можна регулювати шляхом зміни режимних параметрів азотування T , C і p (рис. 6 а, б, с).

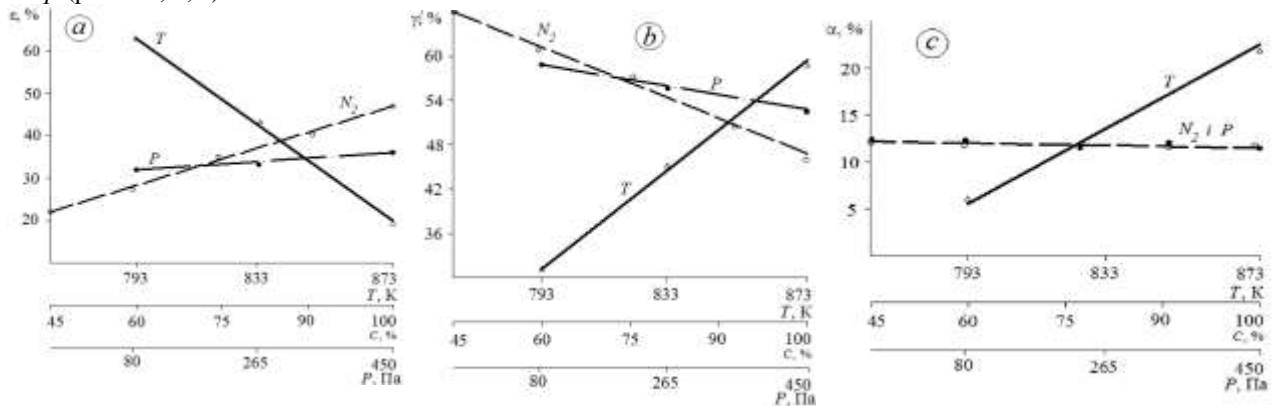


Рис. 6. Залежність фазового складу дифузійного шару сталі 40X від режимів іонного азотування (T ; C ; p): а) вміст ϵ -фази; б) γ' -фази; с) α -фази, %

Аналіз отриманих залежностей показує, що найбільш суттєво впливає на кількість утворення тих чи інших фаз температура процесу іонного азотування. Так, з її підвищенням зменшується кількість ϵ -фази в поверхневому шарі (рис. 6а) і одночасно збільшується кількість γ' - і α -фаз (рис. 6 б, с). Зі збільшенням вмісту азоту і тиску газової суміші збільшується кількість ϵ -фази (рис. 6а) і зменшується кількість γ' -фази (рис. 6б). При цьому концентрація азоту і тиск газової суміші практично не впливає на вміст α -фази (рис. 6с), кількість якої контролюється лише температурою іонного азотування в тліючому розряді, яка, в свою чергу, залежить від енергетичних характеристик процесу (густини струму і напруження на електродах газорозрядної камери).

Враховуючи різку різницю фізико-хімічних властивостей фазових структурних складових азотованого шару і можливість регулювання їх кількості і співвідношення між ними, виявляються широкі можливості отримання шарів із заданими характеристиками поверхонь.

Як показали багаточисельні дослідження [15, 17–19] структура шару і його фазовий склад визначають експлуатаційні характеристики виробів. Зокрема, для відкритих пар тертя (зубчасті колеса, зірочки ланцюгових передач, пальці конвеєрів і т.д.) застосовуються деталі з високою твердістю, сформовані на базі ϵ -фази (Fe_2N). Для закритих пар тертя (підшипники ковзання, зубчасті колеса, коробки передач і т.д.) необхідне формування азотованого шару з розвинутою нітридною зоною, яка складається з малоазотистих пластичних нітридних фаз γ і γ' (Fe_3N і Fe_4N), які добре приробляються та локалізують пластичні деформації і перешкоджають розвитку процесу руйнування деталі.

Основний вклад в підвищення границі витривалості при знакозмінних навантаженнях має зона внутрішнього азотування (α -фаза). Для підвищення жароміцності також основне значення має зона внутрішнього азотування, але 2-го роду, тобто коли утворюються нітриди легуючих елементів TiN, ZrN і HfN [16].

У випадку експлуатації деталей в корозійних середовищах при підвищених температурах бажано отримувати дифузійні шари з поверхневою нітридною зоною. Володіючи високою корозійною стійкістю ϵ -фаза блокує транспорт атомів кисню в матрицю і перешкоджає дії ефекту адсорбційного пониження міцності (ефект Ребіндера) в статичних умовах і в умовах дії знакозмінних напружень [15, 16].

Подальші рентгеноструктурні дослідження фазових структурних складових іонно-азотованих шарів дозволять глибше зрозуміти механізми їх утворення, оцінити кількісний та якісний їх вплив на фізико-хімічні властивості азотованих поверхонь і, що найважливіше, змінювати ці властивості залежно від умов експлуатації деталей машин.

При БАТР в поверхневому шарі формуються залишкові напруження стиску [16, 18–20], які є однією з причин підвищення кавітаційно-ерозійної стійкості, корозійно-механічної зносостійкості азотованих поверхонь металів. Встановлено, що залишкові напруження досягають максимуму після 4 год азотування

[15]. Рентгеноструктурним аналізом також встановлено, що незалежно від складу газової атмосфери в поверхневих шарах усіх азотованих матеріалів утворюються ϵ (Fe₂₋₃N), γ' (Fe₄N) і α -фази (Fe₁₆N₂). Автори робіт [15, 16] стверджують про наявність на азотованій поверхні ξ -фази. Нітриди розміщуються на поверхні в порядку зростання вмісту азоту в фазах: $\xi \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$. Наявність на поверхні ξ -фази нами не виявлено.

Проведені дослідження показують, що фазовий склад і співвідношення фазових структур в азотованому шарі можна регулювати шляхом зміни параметрів БАТР: складу газової атмосфери в камері, тиску і температури.

Аналіз отриманих даних також показує, що найбільш суттєво впливає на кількість утворених тих чи інших фаз температура іонного азотування. Так, з її підвищенням зменшується кількість ϵ -фази і збільшується кількість γ' - і α -фаз. При цьому вміст азоту і тиск газової суміші не впливає на кількість α -фази, вміст якої контролюється лише температурою процесу азотування [15, 18]. Проведені нами дослідження вказують і на те, що товщина нітридної зони, загальна товщина дифузійного шару, мікротвердість поверхні, величина і характер розподілу напружень стиску контролюються, в основному, температурою процесу азотування. Вище сказано, що максимум внутрішніх напружень стиску знаходиться на віддалі 10...15 мкм від поверхні, тобто після проходження ξ - і ϵ -фаз. Ξ -фаза утворюється в результаті фазової перекристалізації при охолодженні в тих областях ϵ -фази, де концентрація азоту складає 11...11,35% по масі [16]. Ξ - і ϵ -фази містять велику кількість пор, стінки яких окиснені. Окиснення стінок пор проходить при охолодженні зразків на поверхні внаслідок того, що поверхневі об'єми ϵ -фази з'єднані з поверхнею каналами, які пропускають кисень повітря. Таким чином, у процесі зародження і розвитку фаз проходить релаксація залишкових напружень і їх зсув вглибину дифузійного шару (рис. 7). Наявність цих мікропор і мікротріщин сприяє інтенсивному корозійно-механічному зношуванню, особливо на початковому етапі циклічних навантажень при терті та кавітації. Отже, зменшення температури азотування призводить до збільшення максимуму залишкових внутрішніх напружень, що вказує на зменшення поверхневої мікропористості і до збільшення циклічної довговічності поверхні.

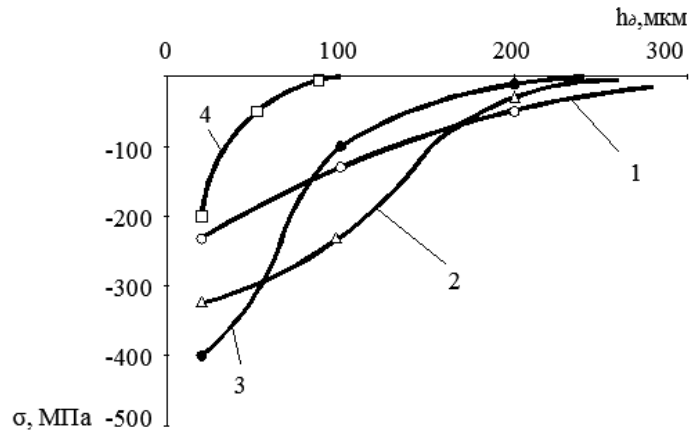


Рис. 7. Зміна залишкових напружень по товщині дифузійного шару іонно-азотованої поверхні сталі 40X залежно від температури азотування, °С: 1 – 600; 2 – 560; 3 – 520 при $\tau=6$ год і 4 – 600 при $\tau=4$ год

Випробовування на кавітаційно-ерозійну зносостійкість азотованих зразків в 3% розчині хлориду натрію показали, що зносостійкість зміцнених зразків майже в 9 разів вища порівняно з неазотованими (рис. 8а). Кавітаційно-ерозійна зносостійкість сталей 20 і 45 в цьому ж середовищі після азотування зросла в 4,7 і 5,3 разу, відповідно (рис. 8б). Останнє пояснюється підвищенням фізико-механічних корозійних та втомних характеристик азотованого шару поверхонь металів.

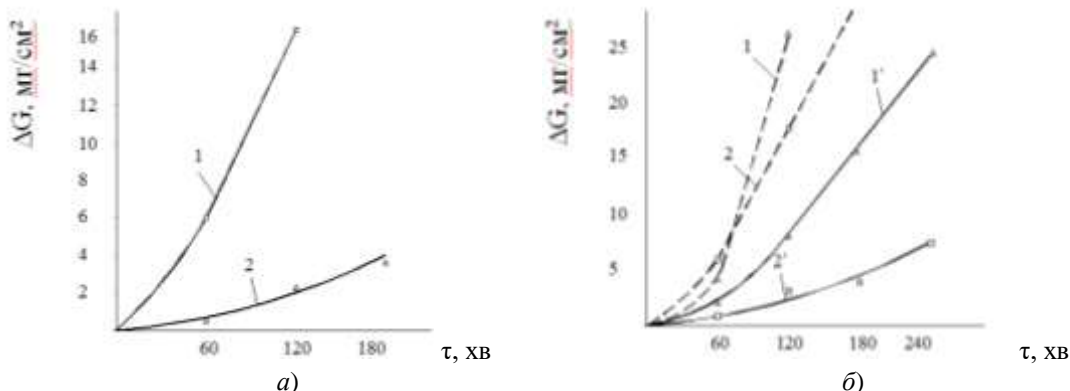


Рис. 8. а) Кавітаційно-ерозійна зносостійкість сірого чавуна СЧ20: 1 – до азотування і 2 – після азотування; б) сталей: 1 і 1' – сталь 20; 2 і 2' – сталь 45 відповідно до і після азотування в 3% розчині кухонної солі

Корозійна стійкість у першому наближенні може бути характеристикою кавітаційної зносостійкості металу в даному середовищі. Тому було проведено порівняльний аналіз електрохімічних параметрів азотованих і неазотованих поверхонь сталей 20 і 45 в 3% водному розчині кухонної солі. Так, аналіз поляризаційних кривих показує значне зниження швидкості протікання корозійних процесів на поверхнях азотованих зразків порівняно з неазотованими. На поляризаційних кривих (ПК) азотованих зразків у статиці і в динаміці (кавітації), є ділянки пасивного стану (рис. 9), а ПК не азотованих зразків ідуть набагато крутіше (анодна та катодна гілки ПК на рис. 9б крива 3), що вказує на більшу швидкість протікання анодних і катодних реакцій. Крім того, і в статиці, і при кавітації проходить зміщення рівноважного потенціалу в область більш додатних значень: від -570 мВ для сталі 45 в статиці до -390 мВ для цієї ж сталі після азотування.

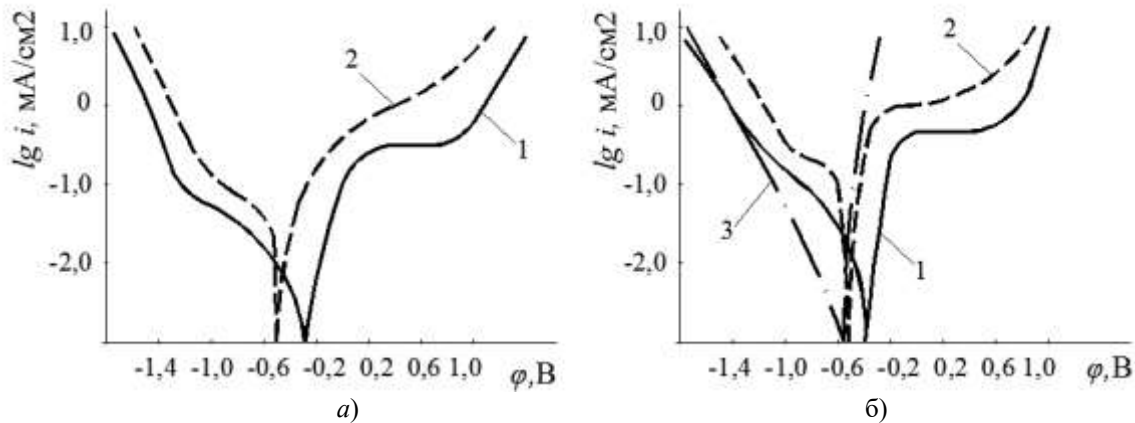


Рис. 9. Поляризаційні криві азотованих зразків сталі 20 (а) і сталі 45 (б) в 3% розчині NaCl : 1 – статика; 2 – кавітація; 3 – сталь 45, нормалізована в статиці

Зменшення швидкості протікання анодних і катодних реакцій і зсув рівноважного потенціалу в додатну область пояснюються утворенням на поверхні високоазотистої ϵ -фази, яка має високу корозійну стійкість. Електродний потенціал по товщині ϵ -фази практично не міняється, що обумовлено незначною зміною вмісту азоту в границях цієї фази [15]. Кількісно знайти міру підвищення корозійної стійкості азотованих зразків порівняно з неазотованими можна, порівнявши струми корозії за розробленою нами методикою їх знаходження. Так, струм корозії сталі 45 в 3% розчині NaCl в статиці дорівнює 0,008 мА, а для азотованої сталі 45 – 0,003 мА, що 2,67 рази менше. Отже, підвищення кавітаційно-ерозійної зносостійкості азотованих сталей обумовлено також підвищенням їх корозійної стійкості.

Таким чином, шляхом зміни технологічних режимів іонного азотування металів (температури, тиску і складу газової суміші) можна в широкому діапазоні змінювати властивості поверхневих азотованих шарів: фізико-механічні, корозійні, електрохімічні, а відтак і характеристики зносостійкості залежно від параметрів зовнішнього навантаження, його виду, характеристик робочого середовища і т. ін. При цьому найбільш відчутно на зміну усіх властивостей поверхневих азотованих шарів впливає температура азотування. З її зменшенням збільшується кількість ϵ -фази і збільшується корозійна стійкість, збільшується максимум внутрішніх залишкових напружень стиску, підвищується мало- і багатоциклова довговічність, мікротвердість поверхневого шару. Разом з тим, проведені розрахунки зміцнення конструкційних сталей за теорією Мотто і Набаро для когерентних виділень нітридів і за теорією Орована для некогерентних виділень показав, що існуючі технології іонного БАТР дозволяють теоретично досягнути значно вищого рівня зміцнення азотованих шарів.

Література

1. Богачев И.Н. Кавитационное разрушение и кавитационно-стойкие сплавы / И.Н. Богачев. – М. : Металлургия, 1972. – 192 с.
2. Новицкий А.Е. Повышение долговечности деталей оборудования молочной промышленности, подверженных коррозионно-механическому изнашиванию : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. Наук : спец. «Машины и аппараты пищевой промышленности» / Новицкий А.Е. – К., 1984. – 20 с.
3. Прейс Г.А. О природе коррозионно-механического изнашивания металлов / Г.А. Прейс // Трение и износ. – Минск, 1987. – Т. 8. – С. 792–797.
4. Карелин В.Я. Износ лопастных гидравлических машин и насосов от кавитации / В.Я. Карелин. – М. : Машиностроение, 1970. – 184 с.
5. Эрозия / [под ред. К. Прис ; пер. с англ.]. – М. : Мир, 1982. – 464 с.
6. Эльпинер И.Е. Кавитация / И.Е. Эльпинер // Акустический журнал АН СССР. – 1969. – № 5. – С. 135–139.
7. Надежность и долговечность машин / [Костецкий Б.И., Носовский И.Г., Бершадский Л.И., Караулов А.К.]. – К. : Техніка, 1975. – 404 с.
8. Кнэпп Р. Кавитация / Кнэпп Р., Дэйли Дж., Хэммит Ф. ; [пер. с англ.]. – М. : Мир, 1974. – 687 с.

9. Томашов Н.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М. : Металлургия, 1973. – 232 с. – (Сер. «Успехи современного металловедения»).
10. Прейс Г. Повышение износостойкости оборудования пищевой промышленности / Г.А. Прейс, Н.А. Сологуб, О.И. Некоз. – М. : Машиностроение, 1979. – 208 с.
11. Сухенко Ю.Г. Технологічні методи забезпечення довговічності обладнання харчової промисловості : монографія / Сухенко Ю.Г., Некоз О.І., Стечишин М.С. – К. : Елерон, 1993. – 108 с.
12. Погодаев Л.И. Износостойкость материалов и деталей машин при гидробразивном и кавитационном изнашивании : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук : спец. “Машинні апарати харчової промисловості” / Погодаев Л.И. – М., 1979. – 46 с.
13. Погодаев Л.И. Структурно-энергетическая модель кавитационного изнашивания / Л.И. Погодаев, М.А. Боднарский, А.И. Некоз // Пробл. трения и изнашивания : Респ. межвед. науч.-техн. сб. – 1983. – Вып. 24. – С. 3–6.
14. Пат. 56019 UA, МПК G01N 29/04. Установка для кавітаційно-ерозійних випробувань полімерних матеріалів / Стечишин М.С., Мартинюк А.В. ; заявник Хмельницький національний університет. – № u 201004876 ; заявл. 23.04.2010 ; опубл. 27.12. 2010, Бюл. № 24, 2010.
15. Стечишин М.С. Довговічність деталей обладнання харчової промисловості при корозійно-механічному зношуванні : автореф. дис. на здобуття ступеня докт. техн. наук : спец. “Тертя та зношування в машинах” / М.С. Стечишин. – Хмельницький, 1998. – 32 с.
16. Теория и технология азотирования / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, Г. И. Шпис, З. Бёмер. – М. : Металлургия, 1991. – 320 с.
17. Некоз А.И. Влияние термодиффузионно-хромированных покрытий на кавитационно-эрозионную стойкость чугуна СЧ18 в растворе NaCl / А.И. Некоз, М.С. Стечишин, Н.А. Сологуб, А.Н. Кудрик // Пробл. трения и изнашивания : Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К. : Техніка, 1985. – Вып. 27. – С. 43–48.
18. Каплун В.Г. Научные основы технологии упрочнения деталей машин и инструмента ионным азотированием в безводородных средах : автореф. дис. докт. техн. наук. / Каплун. В.Г. – К., 1991 – 40 с.
19. Пастух І.М. Фізико-технічна обробка поверхні металів безводневим азотуванням в тліючому розряді : автореф. дис. докт. техн. наук / Пастух. І.М. – 2008. – 40 с.
20. Пастух І.М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / І.М. Пастух.– Харьков : ННЦ «Харьковский физико-технический институт», 2006. – 364 с.

References

1. Bogachev I.N. Kavitationnoe razrushenie i kavitationno-stojkie splavy / I.N. Bogachev. – М. : Metallurgiya, 1972. – 192 s.
2. Novickij A.E. Povyshenie dolgovechnosti detalej oborudovaniya molochnoj promyshlennosti, podverzhennyh korrozionno-mehaničeskomu iznashivaniyu : avtoref. dis. na soiskanie uchenoj stepeni kand. tehn. Nauk : spec. “Mashiny i apparaty pishevoj promyshlennosti” / Novickij A.E. – К., 1984. – 20 s.
3. Prejs G.A. O prirode korrozionno-mehaničeskogo iznashivaniya metallov / G.A. Prejs // Trenie i iznos. – Minsk, 1987. – Т. 8. – С. 792–797.
4. Karelin V.Ya. Iznos lopastnyh gidravličeskikh mashin i nasosov ot kavitacii / V.Ya. Karelin. – М. : Mashinostroenie, 1970. – 184 s.
5. Eroziya / [pod. red. K. Pris ; per. s angl.]. – М. : Mir, 1982. – 464 s.
6. Elpiner I.E. Kavitaciya / I.E. Elpiner // Akustičeskij zhurnal AN SSSR. – 1969. – № 5. – S. 135–139.
7. Nadezhnost i dolgovečnost mashin / [Kosteckij B.I., Nosovskij I.G., Bershadskij L.I., Karaulov A.K.]. – К. : Tehnika, 1975. – 404 s.
8. Knepp R. Kavitaciya / Knepp R., Dejli Dzh., Hemmit F. ; [per. s angl.]. – М. : Mir, 1974. – 687 s.
9. Tomashov N.D. Korroziya i korrozionnostojkie splavy / N.D. Tomashov, G.P. Chernova. – М. : Metallurgiya, 1973. – 232 s. – (Ser. «Uspehi sovremenogo metallovedeniya»).
10. Prejs G. Povyshenie iznosostojkosti oborudovaniya pishevoj promyshlennosti / G.A. Prejs, N.A. Sologub, O.I. Nekoz. – М. : Mashinostroenie, 1979. – 208 s.
11. Sukhenko Yu.H., Nekoz O.I., Stechishyn M.S. – К. : Eleron, 1993. – 108 s.
12. Pogodaev L.I. Iznosostojkost materialov i detalej mashin pri gidrobrazivnom i kavitacionnom iznashivanii : avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya d-ra tehn. nauk : spec. “Mashinni aparati harchovoyi promyslovosti” / Pogodaev L.I. – М., 1979. – 46 s.
13. Pogodaev L.I. Strukturno-energetičeskaya model kavitacionnogo iznashivaniya / L.I. Pogodaev, M.A. Bodnarskij, A.I. Nekoz // Probl. treniya i iznashivaniya : Resp. mezhved. nauch.-tehn. sb. – 1983. – Vyp. 24. – S. 3–6.
14. Pat. 56019 UA, МПК G01N 29/04. Ustanovka dlia kavitatsiino-eroziinykh vyprobuvan polimernykh materialiv / Stechishyn M.S., Martyniuk A.V. ; zaiavnyk Khmelnytskyi natsionalnyi universytet. – № u 201004876 ; zaiavl. 23.04.2010 ; opubl. 27.12. 2010, Biul. № 24, 2010.
15. Stechishyn M.S. Dovhovichnist detalei obladnannia kharchovoi promyslovosti pry koroziiino-mekhanichnomu znoshuvanni : avtoref. dys. na zdobuttia stupenya dokt. tekhn. nauk : spets. “Tertia ta znoshuvannia v mashynakh” / M.S. Stechishyn. – Khmelnytskyi, 1998. – 32 s.
16. Teoriya i tehnologiya azotirovaniya / Yu. M. Lahtin, Ya. D. Kogan, G. I. Shpis, Z. Byomer. – М. : Metallurgiya, 1991. – 320 s.
17. Nekoz A.I. Vliyanie termodiffuzionno-hromirovannyh pokrytij na kavitacionno-erozionnuyu stojkost chuguna SCh18 v rastvore NaCl / A.I. Nekoz, M.S. Stechishin, N.A. Sologub, A.N. Kudrik // Probl. treniya i iznashivaniya : Resp. mezhved. nauch.-tehn. sb. – К. : Tehnika, 1985. – Vyp. 27. – S. 43–48.
18. Kaplun V.G. Nauchnye osnovy tehnologii uprochneniya detalej mashin i instrumenta ionnym azotirovaniem v bezvodородnyh sredah : avtoref. dis. dok. tehn. nauk. / Kaplun. V.G. – К., 1991 – 40 s.
19. Pastukh I.M. Fizyko-tekhnična obrobka poverkhnii metaliv bezvodnevym azotuvanniam v tliiuchomu rozriadi : avtoref. dys. dokt. tekhn. nauk / Pastukh. I.M. – 2008. – 40 s.
20. Pastuh I.M. Teoriya i praktika bezvodородnogo azotirovaniya v tleyushem razryade / I.M. Pastuh.–Harkov : NNC «Harkovskij fiziko-tehnicheskij institut», 2006. – 364 s.

Рецензія/Peer review : 25.1.2020 р.

Надрукована/Printed : 14.2.2020 р.

Стаття рецензована редакційною колегією