

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ІНЖЕНЕРІЇ, ТРАНСПОРТУ ТА АРХІТЕКТУРИ
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему: «Дослідження впливу термічної обробки на азотовану сталь X28»

Шифр КвРМТВА 26. 22082.000. ПЗ


Рівень вищої освіти: Перший бакалаврський
Галузь знань: 13 Механічна інженерія
Напрямок підготовки (спеціальність): 132 «Матеріалознавство»
Освітньо-професійна програма Відновлення та технічний сервіс автомобілів

Виконав: студент 4-го курсу, група МТВА-22-1  Михайло ПОЛІЩУК

Керівник к.т.н., доц. каф ТАМ.  Володимир ГОНЧАР

До захисту допускаю:

зав. кафедри ТАМ д.т.н., проф.

 Олександр ДИХА

11 06 2026 р.

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет інженерії, транспорту та архітектури

Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

Освітній рівень бакалавр

Спеціальність

132 «Матеріалознавство».

Спеціалізація

«Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ТАМ



Диха О.В.

10.04 2026 року

ЗАВДАННЯ

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Поліщуку Михайлу Івановичу

Прізвище, ім'я, по батькові

1. Тема роботи: Дослідження впливу термічної обробки на азотовану сталь X28

керівник роботи: Гончар Володимир Антонович, к.т.н., доц. каф. ТАМ.

Прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання

Затверджено наказом університету від 20.01.2026 р. № 7 дод 14

2. Строк подання студентом проекту (роботи) на кафедру 10.06.2026 р.

3. Вихідні дані до проекту (роботи) Матеріали переддипломної практики.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

- 1) *провести літературний огляд із проблеми;*
- 2) *виконати детальний аналіз способів нанесення покриттів;*
- 3) *Провести аналіз способів контролю якості покриттів;*
- 4) *дослідити властивості зміцнених зразків.*

5. Перелік графічного матеріалу (презентація):

Розробити презентацію у вигляді слайдів з розкриттям питань відповідно до мети роботи.


6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання04 березня 2026 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	<i>Провести літературний огляд із проблеми</i>	3.05.2026	<i>вик</i>
2	<i>виконати детальний аналіз способів нанесення покриттів</i>	15.05.2026	<i>вик</i>
3	<i>Провести аналіз способів контролю якості покриттів, дослідити властивості зміцнених зразків</i>	20.05.2026	<i>вик</i>
4	<i>Оформлення роботи</i>	1.06.2026	<i>вик</i>
5	<i>Захист роботи</i>	.06.2026	

Студент	 Підпис	<u>М.І. Поліщук</u> Ініціали, прізвище
Керівник роботи	 Підпис	<u>В.А. Гончар</u> Ініціали, прізвище

РЕФЕРАТ

Студент гр. МТВА-22-1 Михайло Іванович Поліщук

Структура та обсяг пояснювальної записки. Кваліфікаційна робота на тему «**Дослідження впливу термічної обробки на азотовану сталь X28**» складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який налічує 27 найменувань, розміщених на 3 сторінках, та одного додатку розміщеного на 11 сторінках. Роботу викладено на 110 сторінках, з них 89 сторінок основного тексту, на яких розміщено 22 рисунків і 7 таблиць.

У роботі досліджено вплив температури азотування на структуру, фазовий склад, мікротвердість і зносостійкість корозійностійкої феритної сталі X28. Азотування проводили при температурах 550–950 °С з подальшим аналізом отриманих дифузійних шарів методами металографії, рентгенофазового аналізу та дюрOMETрії. Встановлено формування багатофазних азотованих шарів, до складу яких входять Fe₂N, Fe₄N, CrN, α-Fe та γ-Fe. Максимальна мікротвердість 15,5–16,0 ГПа досягнута після азотування при 550 °С. Показано, що азотування підвищує абразивну зносостійкість сталі X28 у 2,8 раза порівняно з вихідним станом.

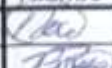
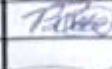

Метою кваліфікаційної роботи є розробка способів поверхневого зміцнення сталі X28, шляхом азотування та наступної термічної обробки, а також вивчення фазового складу, структури і властивостей одержаних покриттів

- **Завдання кваліфікаційної роботи** полягає у дослідженні способів зміцнення поверхні матеріалів та подальшого дослідження покриття за різними критеріями

Перелік ключових слів: *сталь, мікроструктура, фазовий склад, азотування, зносостійкість.*

Зміст

ВСТУП	6
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	9
1.1 Азотування. Методи азотування	9
1.2 Загальні уявлення про корозійно стійкі сплави	15
1.3 Корозійно стійкі хромисті сталі з вмістом хрому 25-35 %	42
1.3.1 Діаграма стану Fe-Cr	48
1.3.2 Діаграма стану Cr-C	52
1.4 Структура та триботехнічні характеристики модифікованого іонами азоту газотермічного покриття зі сталі 40X13	54
1.5. Аналіз і постановка задачі	63
2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	65
2.1 Матеріали дослідження	65
2.2 Методика нанесення покриттів	67
2.3 Рентгеноструктурний аналіз	69
2.4 Мікроструктурний аналіз та дюрOMETричний аналіз	72
2.5 Визначення зносостійкості	74
3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	77
3.1 Структура та фазовий склад азотованої сталі X28	78
3.2 Мікротвердість азотованої сталі X28	86
3.3 Відпал азотованої сталі X28	88
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	95.
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	97
ДОДАТКИ.....	100

КвРМТВА 26. 22082.000. ПЗ				
Змн	Арк.	№ докум.	Підпис	Дат
		Поліщук		
		Гончар		
		Реценз.		
		Н. Контр.	Бабак	
		Затверд.	Диха	
Дослідження впливу термічної обробки на азотовану сталь X28			Літ.	Арк.
				5
ХНУ група МТВА 22-1				

ВСТУП

Стрімкий розвиток сучасного машинобудування, авіаційної техніки, енергетичного комплексу та інших високотехнологічних галузей промисловості зумовлює постійну потребу у створенні та впровадженні матеріалів із підвищеними показниками міцності, довговічності та експлуатаційної надійності. Одним із найбільш ефективних шляхів підвищення ресурсу відповідальних деталей машин є застосування сучасних методів поверхневого зміцнення, серед яких особливе місце посідає азотування.

Азотування належить до прогресивних методів хіміко-термічної обробки, що забезпечують суттєве підвищення твердості поверхневих шарів металу, їх зносостійкості, контактної витривалості, опору схоплюванню, теплостійкості та корозійної стійкості. Завдяки комплексу зазначених переваг цей технологічний процес набув широкого поширення в різних галузях машинобудування під час виготовлення та відновлення деталей, які працюють в умовах інтенсивних механічних і температурних навантажень.

Важливою особливістю низькотемпературного азотування порівняно з іншими видами хіміко-термічної обробки, такими як цементація або нітроцементація, є мінімальний рівень деформацій та короблення оброблюваних деталей. Це пояснюється відсутністю фазових перетворень у процесі насичення поверхні азотом, а також відносно невисокими температурами проведення процесу, які зазвичай знаходяться в межах 500–650 °С. Завдяки цьому значно зменшується потреба у проведенні додаткових операцій механічної обробки після зміцнення, що сприяє скороченню виробничого циклу та підвищенню економічної ефективності технології. Лише для високоточних та особливо відповідальних виробів може виникати необхідність у виконанні завершального шліфування.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

Серед інших переваг азотування слід відзначити можливість формування поверхневих шарів із дуже високою твердістю, значним опором абразивному та адгезійному зношуванню, здатністю зберігати механічні властивості за температур до 500–600 °С, а також підвищеною стійкістю до впливу агресивних середовищ. Завдяки цьому азотовані деталі характеризуються тривалим терміном служби та високою надійністю в експлуатації.

Сучасні технології азотування передбачають використання широкого спектра параметрів керування процесом, які дозволяють цілеспрямовано впливати на формування структури дифузійного шару та його властивостей. До основних факторів належать температура і тривалість обробки, склад газового середовища, ступінь дисоціації аміаку, хімічний склад матеріалу та інші технологічні параметри. Зміна цих характеристик забезпечує можливість регулювання фазового складу, товщини зміцненого шару та комплексу його експлуатаційних властивостей безпосередньо під час проведення процесу азотування.

Одним із головних показників, що визначають ефективність азотованих сталей у вузлах тертя, традиційно вважається твердість поверхневого шару. Загальноприйнятою є думка, що збільшення твердості сприяє підвищенню зносостійкості матеріалу, тому вибір марки сталі та режимів азотування часто орієнтується саме на досягнення максимальних значень цього показника. Проте результати численних досліджень свідчать, що між твердістю та зносостійкістю не завжди існує пряма залежність. У ряді випадків структура матеріалу, яка забезпечує найвищу твердість, не гарантує максимального опору зношуванню, оскільки вирішальне значення мають також фазовий склад, морфологія структурних складових і характер їх взаємодії під час експлуатації.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

Разом із численними перевагами азотування має і певні недоліки, які певною мірою обмежують сферу його використання. До них належать значна тривалість технологічного циклу, що може становити десятки годин, порівняно невелика товщина зміцненого шару, обмежена контактна витривалість окремих азотованих поверхонь, а також схильність поверхневих шарів до підвищеної крихкості. Незважаючи на це, у світовій практиці спостерігається стійка тенденція до поступової заміни традиційних високотемпературних методів хіміко-термічної обробки процесами азотування. Такий напрямок розвитку зумовлений появою нових наукових підходів і технологічних рішень, які дозволяють істотно скоротити тривалість процесу, підвищити якість дифузійних шарів та мінімізувати негативний вплив існуючих недоліків. У зв'язку з цим дослідження закономірностей формування структури та властивостей азотованих шарів залишається актуальним науково-технічним завданням, спрямованим на підвищення довговічності та надійності сучасних машин і механізмів.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Азотування. Методи азотування

Азотування належить до найбільш поширених методів хіміко-термічної обробки металевих матеріалів і ґрунтується на процесі дифузійного насичення поверхневих шарів виробів атомарним азотом. Внаслідок проникнення азоту в поверхневі шари металу відбувається формування зміцненої структури, яка забезпечує істотне покращення комплексу експлуатаційних характеристик деталей машин та механізмів.

Обробку сталей і сплавів методом азотування переважно здійснюють у середовищі частково дисоційованого аміаку, де під впливом підвищених температур відбувається його розкладання з утворенням активного азоту та водню. Залежно від температурного режиму розрізняють низькотемпературне та високотемпературне азотування. Низькотемпературні процеси реалізуються в інтервалі температур 500–600 °С, тоді як високотемпературна обробка може проводитися за температур до 1200 °С. Під час термічної дисоціації аміаку в робочому просторі печі формуються активні частинки та іонізовані компоненти, які беруть участь у процесі насичення поверхні азотом.

Технологія азотування широко застосовується для обробки сталей різних структурних класів, зокрема перлітних, феритних, мартенситних та аустенітних, а також чавунів і спеціальних конструкційних сплавів. У результаті формування азотованого шару значно підвищуються твердість поверхні, межа витривалості, стійкість до кавітаційного руйнування та корозійних процесів. Важливою перевагою такого зміцнення є збереження високих показників твердості навіть за нагрівання деталей до температур 400–450 °С, що дозволяє використовувати їх в умовах підвищених теплових навантажень.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

На сучасному етапі розвитку технологій застосовують декілька різновидів азотування, які відрізняються способом створення насичувального середовища. Найбільш поширеними є газове азотування в атмосфері аміаку, іонне азотування в тліючому розряді та азотування в рідких середовищах. Кожен із зазначених методів має власні технологічні особливості, переваги та сферу практичного застосування.

Технологічний цикл азотування передбачає послідовне виконання ряду операцій, спрямованих на забезпечення необхідної якості зміцненого шару. На першому етапі проводиться попередня термічна обробка заготовок для формування необхідних характеристик серцевини виробу. Після цього виконують механічну обробку, що забезпечує отримання заданих геометричних параметрів деталей. Для запобігання насиченню окремих поверхонь застосовують спеціальні захисні покриття, зокрема тонкі шари олова, нанесені електролітичним способом. Наступною операцією є безпосередньо процес азотування, після завершення якого здійснюють доведення та контроль якості готових виробів.

Попередня термічна підготовка зазвичай включає гартування та високий відпуск у температурному інтервалі 560–650 °С. Для мінімізації деформацій і забезпечення стабільності розмірів температура відпуску повинна перевищувати температуру майбутнього азотування на 20–40 °С. Перед проведенням хіміко-термічної обробки поверхні деталей ретельно очищують від мастильних матеріалів, оксидних плівок та інших забруднень шляхом електрохімічного знежирення з подальшим промиванням у відповідних розчинниках.

Процеси азотування можуть здійснюватися в широкому діапазоні температур та різноманітних насичувальних середовищах, що зумовлює значну кількість технологічних схем їх реалізації. Однією з найбільш відомих є класифікація, запропонована Ю.М. Лахтіним, в основу якої покладено

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

температурний критерій проведення процесу. Відповідно до цієї класифікації розрізняють низькотемпературне азотування, що здійснюється за температур нижче 600 °С, тобто нижче точки евтектоїдного перетворення на діаграмі стану системи Fe–N, та високотемпературне азотування, яке проводять за температур понад 600 °С. Такий поділ дозволяє більш повно враховувати особливості структуроутворення та прогнозувати властивості сформованих дифузійних шарів.

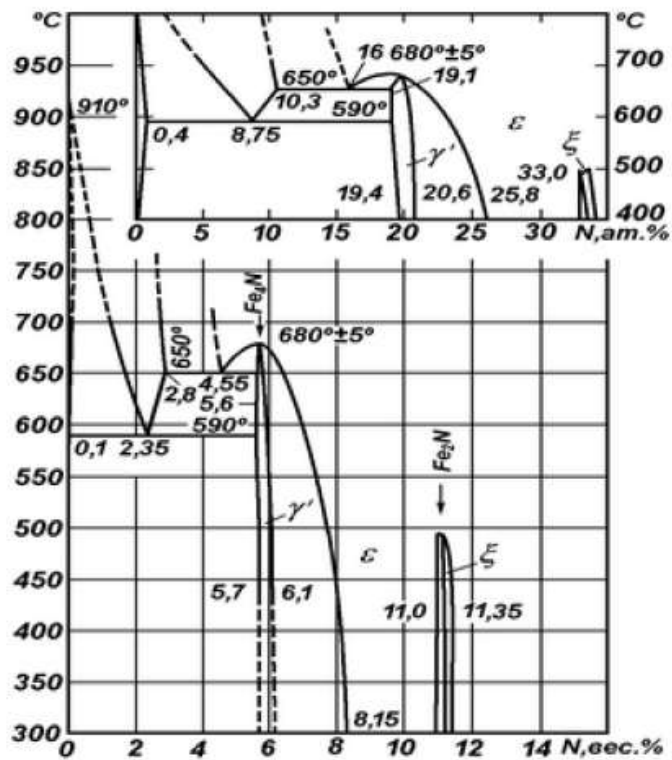


Рисунок 1.1 - Діаграма стану Fe-N [1]

Залежно від способу створення активного азотовмісного середовища розрізняють три основні технології азотування: газове, рідинне та іонно-плазмове. Кожен із зазначених методів характеризується власними особливостями формування дифузійного шару та сферою практичного застосування.

Найбільшого поширення в промисловості набуло газове азотування, яке вирізняється відносною простотою технологічної реалізації та

економічною ефективністю. Процес здійснюється переважно в атмосфері аміаку, ступінь дисоціації якого за температур 500–650 °С знаходиться в межах 20–70 %. У результаті розкладання аміаку утворюється активний азот, що забезпечує насичення поверхневих шарів металу та формування зміцненої структури. Завдяки доступності обладнання та невисокій вартості витратних матеріалів газове азотування залишається одним із найбільш затребуваних методів хіміко-термічної обробки.

Іонно-плазмове азотування характеризується вищою інтенсивністю дифузійних процесів порівняно з традиційною газовою технологією. Особливо помітною ця перевага є за невеликих витримок, коли швидкість насичення поверхні азотом істотно зростає. Саме скорочення тривалості обробки та можливість більш гнучкого керування параметрами процесу визначають перспективність використання іонно-плазмових технологій у сучасному машинобудуванні.

За характером зміцнення матеріалу азотування поділяють на поверхневе та об'ємне. Метою поверхневого азотування є формування зміцненого приповерхневого шару, що забезпечує підвищення твердості, зносостійкості, контактної витривалості, опору втомному руйнуванню та, в окремих випадках, корозійної стійкості в умовах дії слабкоагресивних середовищ. Таку обробку переважно проводять за температур 500–600 °С, що сприяє утворенню суцільної нітридної зони на поверхні виробу.

На відміну від поверхневого, об'ємне азотування спрямоване на зміну властивостей значної частини матеріалу. У процесі такої обробки формується протяжний дифузійний шар, у якому дисперсні частинки нітридних фаз рівномірно розподіляються в азотованій матриці. При цьому характерна для традиційного азотування суцільна нітридна зона на поверхні відсутня. Завдяки цьому забезпечується комплексне зміцнення не лише поверхні, а й внутрішніх об'ємів матеріалу.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

За температурними режимами проведення процесу для сталей прийнято розрізняти низькотемпературне та високотемпературне азотування. Граничною температурою є приблизно 590 °С, що відповідає евтектоїдному $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ -перетворенню на діаграмі фазової рівноваги системи залізо–азот. Нижче цієї температури реалізуються процеси низькотемпературного азотування, тоді як вищі температури характерні для високотемпературних режимів.

Високотемпературне азотування широко застосовується для підвищення механічних характеристик високолегованих сталей, жароміцних сплавів та спеціальних конструкційних матеріалів. Такий спосіб насичення дозволяє формувати в матеріалі розвинену систему дисперсних зміцнювальних фаз, що позитивно впливають на його міцність і стабільність властивостей за підвищених температур експлуатації. Серед різновидів об'ємного зміцнення значного поширення набуло також об'ємне окиснення, закономірності якого достатньо детально досліджені та впроваджені у практику термічної обробки.

Під об'ємним азотуванням розуміють процес формування в структурі матеріалу протяжного дифузійного шару, який містить дисперсні частинки термодинамічно стабільних нітридів, рівномірно розподілених у матриці. На відміну від традиційного поверхневого азотування, основною метою цього процесу є не локальне зміцнення поверхні, а покращення комплексу властивостей усього об'єму матеріалу. Одним із найважливіших результатів такого зміцнення є підвищення жароміцності та тривалої міцності сплавів, що працюють за високих температур і значних механічних навантажень.

Відомо, що максимальний ефект зміцнення досягається завдяки поєднанню декількох механізмів. Поряд із твердорозчинним зміцненням матриці атомами азоту важливу роль відіграє дисперсійне зміцнення за рахунок утворення нітридних частинок. Саме така комбінація забезпечує

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

високий рівень механічних характеристик і стабільність структури протягом тривалої експлуатації. Подібний принцип реалізується також під час використання карбідів, карбонітридів, оксидів та інтерметалідних фаз, які широко застосовуються для підвищення міцності сучасних сталей і сплавів.

Рівень зміцнення, що досягається в результаті об'ємного азотування, визначається концентрацією азоту в твердому розчині, дисперсністю та кількістю зміцнювальних частинок, їх морфологією, характером розподілу й ступенем взаємодії з матрицею. Саме ці фактори значною мірою формують комплекс механічних і експлуатаційних властивостей обробленого матеріалу.

Залежно від механізму утворення зміцнювальних фаз виділяють об'ємне азотування першого та другого роду. Для процесів першого роду характерне виділення нітридів основного металу безпосередньо в матриці. Такі структури утворюються переважно в технічно чистих металах або сплавах, що містять легувальні елементи з меншою спорідненістю до азоту, ніж основний метал. Однак сформовані нітриди часто схильні до коагуляції, що обмежує їх зміцнювальний ефект.

Найбільш ефективним вважається об'ємне азотування другого роду, при якому в структурі утворюються високодисперсні нітриди легувальних елементів із підвищеною термодинамічною стабільністю. Саме така структура забезпечує максимальний рівень зміцнення та довготривале збереження властивостей матеріалу в умовах експлуатації.

Можливість використання високотемпературного азотування для сталей різних структурних класів, нікелевих сплавів і тугоплавких металів, зокрема титану, молібдену, ніобію, ванадію та хрому, підтверджена численними дослідженнями. При цьому підвищення температури процесу застосовується не лише для отримання ефекту об'ємного азотування, але й для інтенсифікації дифузійних процесів та скорочення тривалості обробки.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

Експлуатаційні характеристики азотованих матеріалів можуть цілеспрямовано регулюватися шляхом зміни хімічного складу сплаву та основних параметрів процесу, серед яких особливе значення мають температура, тривалість обробки та величина азотного потенціалу насичувального середовища на окремих стадіях азотування.

Саме завдяки можливості комплексного впливу на структуру та властивості матеріалів азотування сьогодні вважається одним із найбільш ефективних методів хіміко-термічної обробки. Його застосування забезпечує суттєве підвищення твердості, зносостійкості, протизадирних характеристик, теплостійкості, корозійної стійкості та втомної міцності деталей, що визначає широкі перспективи використання цієї технології в сучасному машинобудуванні.

1.2 Загальні уявлення про корозійно стійкі сплави

Корозійна стійкість сплавів на основі заліза значною мірою визначається їхнім хімічним складом. Введення до складу сталей легувальних елементів, зокрема хрому, нікелю, молібдену, кремнію та інших компонентів, дозволяє суттєво підвищити опір металу корозійному руйнуванню в різних експлуатаційних середовищах.

Особливе значення серед легувальних елементів має хром. За його вмісту понад 12 % у сплавах на основі заліза формується стійкий пасивний поверхневий шар, що забезпечує високу корозійну стійкість в атмосферних умовах. Саме тому залізохромисті сплави відносять до групи нержавіючих матеріалів. Крім атмосферної корозії, хром ефективно підвищує стійкість сплавів і в ряді інших середовищ, насамперед окиснювального характеру. Завдяки цій властивості хромовмісні сталі широко використовують для

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

виготовлення обладнання та апаратури, призначених для роботи з азотною кислотою та іншими агресивними речовинами.

Високі показники корозійної стійкості демонструють як хромисті, так і хромонікелеві нержавіючі сталі, а також високолеговані хромисті чавуни. Поєднання антикорозійних властивостей із достатньою механічною міцністю забезпечує їх широке застосування при виготовленні деталей, конструкцій та хімічного обладнання різного призначення, що експлуатуються в умовах агресивного впливу навколишнього середовища.

Здатність сталей і сплавів протистояти корозійному руйнуванню залежить від сукупності факторів, серед яких визначальними є хімічний склад матеріалу, його структурний стан, характеристики корозійного середовища та рівень механічних напружень, що виникають під час експлуатації. Від поєднання цих чинників залежать механізми розвитку корозійних процесів і швидкість деградації металу.

Залежно від умов роботи виробів та особливостей технологічної обробки нержавіючі сталі можуть піддаватися різним формам корозійного руйнування. Найбільш поширеними є суцільна (рівномірна), місцева або точкова, міжкристалітна корозія, а також корозія під напруженням. Кожен із зазначених видів має специфічний механізм розвитку та різний ступінь впливу на довговічність конструкцій.

Характерним прикладом рівномірної корозії є процес травлення нержавіючих сталей у розчинах сірчаної та соляної кислот, а також у сумішах азотної, плавикової та соляної кислот. У таких умовах руйнування металу відбувається відносно рівномірно по всій поверхні виробу, що призводить до поступового зменшення його товщини та поперечного перерізу.

При рівномірному корозійному руйнуванні показником стійкості матеріалу може слугувати кількість металу, яка перейшла в розчин у процесі взаємодії з агресивним середовищем. Саме тому корозійну стійкість часто

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

визначають за втратою маси зразка, віднесеною до одиниці площі поверхні та одиниці часу, яку виражають у $[г/(м^2 \times год)]$. В окремих випадках інтенсивність корозії оцінюють за глибиною проникнення руйнування в матеріал, яку прийнято виражати в мм/рік.

Для практичного порівняння корозійної стійкості різних сталей і сплавів найчастіше використовують п'ятибальну шкалу оцінювання, що базується на величині втрат маси металу внаслідок корозійного впливу, виражених у $[г/(м^2 \times год)]$. Поряд із нею існує також десятибальна система класифікації, яка дозволяє більш детально диференціювати матеріали за рівнем їхньої корозійної стійкості, проте на практиці вона застосовується значно рідше (табл. 1.1 [59]).

У сучасній зарубіжній практиці для оцінювання корозійної стійкості металевих матеріалів дедалі частіше використовується спрощена трибальна система класифікації, яка дозволяє оперативно визначати рівень опору сплавів корозійному руйнуванню в конкретних умовах експлуатації (табл. 1.2). Застосування такої шкали забезпечує зручність порівняння результатів досліджень та полегшує вибір матеріалів для роботи в агресивних середовищах.

Відомості щодо корозійної стійкості хромистих і хромонікелевих сталей, визначені з використанням як традиційних, так і спрощених систем оцінювання, наведені в численних наукових публікаціях і довідкових джерелах [60, 62–69]. Аналіз наведених даних свідчить про високий рівень корозійної стійкості зазначених матеріалів у широкому спектрі експлуатаційних середовищ, що обумовлює їх широке використання в сучасному машинобудуванні, хімічній промисловості та інших галузях техніки.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

Таблиця 1.1 - П'яти- та десятибальні шкали корозійної стійкості [59]

П'ятибальна шкала			Десятибальна шкала		
Бал	Втрата ваги г/(м ² ×ч)	Характеристика корозійної стійкості матеріалу	Бал	Втрата ваги г/(м ² ×ч)	Характеристика корозійної стійкості матеріалу
1	<0,10	Дуже стійкий	1	<0,001	Цілком стійкий
2	0,10-1,0	Стійкий	2	0,001-0,005	Дуже стійкий
3	1,0-3,0	Порівняно стійкий	3	0,005-0,01	
4	3,0-10	Малостійкий	4	0,01-0,05	
5	>10	Нестійкий	5	0,05-0,10	Стійкий
Примітка. Формула перерахунку втрати ваги у швидкість корозії: $П = \frac{8,76K}{\gamma} = \text{мм/рік}$ де К – втрата ваги, г/(м ² ×ч) П – швидкість корозії, мм/рік γ – питома вага металу			6	0,1-0,5	Відносно стійкий
			7	0,5-1,0	
			8	1,0-5,0	Малостійкий
			9	5,0-10	
			10	>10	Нестійкий

Таблиця 1.2 - Трибальна шкала корозійної стійкості

Бал	1	2	3
Втрата ваги г/(м ² ×ч)	<0,10	<1,0	>1,0
Характеристика матеріалу	стійкий	незначна корозія	нестійкий

Необхідно зазначити, що суттєвим недоліком багатьох довідкових і літературних джерел є недостатнє врахування специфічних умов перебігу корозійних процесів. У більшості випадків наведені дані характеризують лише загальну корозійну стійкість матеріалів без урахування впливу механічних напружень, схильності до міжкристалітної або точкової корозії, рівня аерації

середовища, а також особливостей руйнування на межі поділу рідкої та газової фаз. Тому для об'єктивної оцінки поведінки сталей і сплавів у реальних умовах експлуатації недостатньо враховувати лише втрату маси зразків під впливом корозійного середовища. Важливе значення має також аналіз механізмів взаємодії матеріалу з конкретним середовищем та особливостей розвитку корозійних процесів. Оцінювання корозійної стійкості металевих матеріалів здійснюється за допомогою різноманітних методик випробувань, описаних у роботах [60–63, 70].

Висока корозійна стійкість нержавіючих сталей і сплавів переважно пов'язана з явищем пасивації металів. Найбільш інтенсивно процеси пасивації проявляються в окиснювальних середовищах під дією сильних окисників, до яких належать азотна кислота, хлорна кислота та її солі, біхромати й перманганати. До ефективних окиснювачів також належить кисень, який може впливати на поверхню металів як у складі повітря, так і в розчиненому стані в електролітах [61].

Серед легувальних елементів найбільшою здатністю до пасивації в окиснювальних середовищах характеризуються хром і алюміній. Для цих металів утворення захисного пасивного шару відбувається самочинно як у повітрі, так і в кисневмісних середовищах. Важливою особливістю таких плівок є їх здатність до самовідновлення. У разі механічного пошкодження захисний шар швидко формується повторно, забезпечуючи подальший захист металу від корозійного впливу навколишнього середовища.

Дослідження показали, що на поверхні заліза після пасивації в азотній кислоті формується оксидна плівка товщиною близько 30–40 Å, тобто вона складається лише з декількох атомних шарів оксиду [72]. Незважаючи на незначну товщину, така плівка суттєво знижує інтенсивність корозійних процесів.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

Для нержавіючих хромистих сталей характерне утворення надтонких захисних шарів, основу яких складають оксиди хрому. Передбачається, що саме ці невидимі оксидні плівки забезпечують високий рівень корозійної стійкості матеріалу. Крім того, на поверхні заліза можуть формуватися складні оксидні сполуки типу Fe_8O_{11} , які є нерозчинними в азотній і сірчаній кислотах, проте розчиняються в соляній кислоті [71]. Наявність таких захисних утворень забезпечує ефективну ізоляцію металевої поверхні від агресивного середовища та суттєво сповільнює перебіг корозійних процесів.

У деяких випадках на поверхні металів утворюються значно товстіші захисні шари, які отримали назву екрануючих плівок. Такі утворення практично повністю відокремлюють метал від зовнішнього середовища. Подібні плівки формуються на свинці під час взаємодії із сірчаною кислотою, на сталі в процесі фосфатування, а також на алюмінії в результаті хімічного або електрохімічного окиснення.

Слід підкреслити, що явище пасивації характерне не лише для окиснювальних середовищ. У ряді випадків захисні шари можуть утворюватися і в неокиснювальних середовищах. При цьому основу пасивної плівки складають не оксиди, а нерозчинні солі або інші хімічні сполуки. Прикладом є молібден і ніобій, які формують захисні плівки в розчинах соляної кислоти, а також магній, поверхня якого пасивується в середовищі плавикової кислоти внаслідок утворення сполуки MgF_2 .

Пасивний стан металу або сплаву, набутий у певному середовищі, може частково зберігатися і після перенесення матеріалу в інше, зокрема неокиснювальне середовище. Однак така пасивність зазвичай є нестійкою. Навіть незначне пошкодження захисної плівки, зумовлене, наприклад, виділенням водню під час електрохімічних реакцій, призводить до її руйнування та втрати захисних властивостей.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

Процес пасивації супроводжується зміною електродного потенціалу металу в позитивний бік, тоді як депасивація характеризується зворотною тенденцією (рис. 1.2). Так, під час пасивації заліза в азотній кислоті його електродний потенціал змінюється від значень близько $-0,4$ В для активного стану до позитивних значень порядку $+1,0$ В.

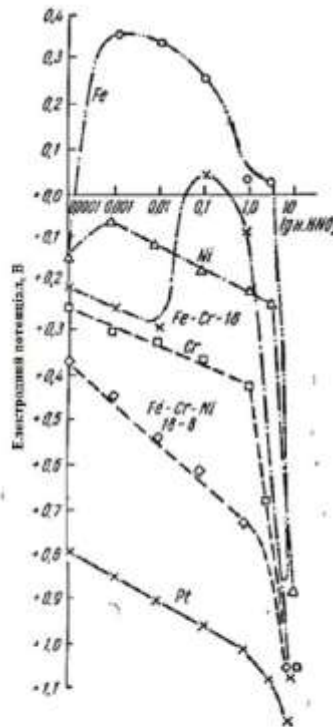


Рисунок 1.2 - Зміна електродного потенціалу заліза, нікелю, хрому, платини, хромістих та хромонікелевих сталей залежно від концентрації азотної кислоти [73].

Існування захисних пасивних плівок на поверхні нержавіючих сталей та інших металів було експериментально підтверджено в роботах Г. В. Акімова та його співробітників [61, 73, 74]. Дослідники довели наявність таких утворень шляхом механічного видалення поверхневого шару безпосередньо під розчином із подальшим вимірюванням зміни електродного потенціалу до та після зачистки поверхні.

Подальші дослідження дозволили не лише підтвердити існування захисних плівок, а й вивчити їхню структуру та склад. Зокрема, в роботі [75]

було здійснено відокремлення пасивної плівки від поверхні нержавіючої сталі шляхом розчинення металевої основи в розчині бромиду та метилового спирту. Отримані зразки були досліджені методами електронної мікроскопії, що дозволило встановити особливості їхньої будови та визначити хімічний склад.

Дослідження захисних плівок, сформованих на поверхні нержавіючих сталей, показали, що для сталі типу 18-8, легованої молібденом, характерною є плівка, до складу якої входять приблизно 53 % Fe_2O_3 , 32 % Cr_2O_3 та 12 % MoO_3 . За своєю кристалічною будовою така плівка належить до міжкристалітних сполук типу шпінелі. Аналогічним чином були ізольовані та досліджені пасивні плівки, сформовані на нержавіючих сталях марок 18-8, 18-8-Mo та 18-8-Nb, що дозволило визначити їхній хімічний склад і структурні особливості. Встановлено, що товщина таких захисних шарів становить близько 0,000025 мм. Особливістю зазначених плівок є підвищений вміст кремнію, який досягає 10–15 %, незважаючи на те, що його концентрація в самих сталях, як правило, не перевищує 1 %.

Пасивний стан нержавіючих сталей значною мірою залежить від характеристик середовища, насамперед від кислотності розчину. Зміна значення рН може суттєво впливати на стабільність захисних плівок. Подібне явище спостерігається, зокрема, під час введення сильних відновлювальних кислот до азотної кислоти. Порівняно із чистим залізом нержавіючі сталі характеризуються більш стійким пасивним станом, який легше формується під дією пасиваторів та триваліше зберігається навіть за наявності активаторів, що сприяють його руйнуванню. Висока здатність захисних плівок до самовідновлення підтверджується результатами досліджень, наведеними в роботі [60].

На сьогодні запропоновано декілька теоретичних підходів до пояснення природи пасивності металів. Найбільшого поширення набула плівкова теорія, хоча окремі аспекти механізму пасивації досі залишаються

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

предметом наукових дискусій. Значний внесок у розвиток цієї теорії зробив академік В. А. Кістяковський, роботи якого заклали основу сучасних уявлень про формування захисних шарів на поверхні металів [76, 77].

Поряд із плівковою теорією існують також два варіанти адсорбційної теорії пасивності [78]. Згідно з ними, активні валентності поверхневих атомів металу насичуються адсорбованими атомами кисню, внаслідок чого формується стійкий проміжний шар, який перешкоджає подальшому розвитку корозійних процесів. Відповідно до одного з підходів, для виникнення пасивного стану необхідним є покриття всієї поверхні металу мономолекулярним шаром адсорбованого кисню. Інша точка зору полягає в тому, що достатньою умовою є адсорбція кисню лише на найбільш енергетично активних і нестійких ділянках кристалічної ґратки. З позицій електрохімії навіть формування тонкого мономолекулярного шару кисню на анодних ділянках здатне суттєво змінювати електрохімічні характеристики металу та сприяти його пасивації.

Передбачається, що адсорбований кисень утворює поверхневий шар із властивостями, відмінними від властивостей основного металу, завдяки чому створюється бар'єр між металом і корозійним середовищем. Існують експериментальні підтвердження адсорбції кисню на поверхні алюмінію, заліза та ряду інших металів у лужних розчинах та різних електролітах.

Другий електрохімічний варіант адсорбційної теорії пояснює пасивність гальмуванням анодного процесу розчинення металу. Вважається, що атоми кисню, адсорбовані на анодних ділянках поверхні, утворюють електричні диполі внаслідок часткової іонізації. При цьому позитивно заряджена частина диполя орієнтується до металу, а негативно заряджена — у бік розчину, тобто до подвійного електричного шару. У результаті відбувається зміщення електродного потенціалу в область більш позитивних значень, що ускладнює перехід іонів металу в розчин і, відповідно, знижує

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

швидкість корозійного руйнування. Зі збільшенням кількості адсорбованих атомів кисню ефект пасивації посилюється.

Разом із тим однозначно віддати перевагу будь-якій із теорій пасивності складно, оскільки механізми формування захисного стану можуть відрізнятися залежно від умов експерименту та складу корозійного середовища. В одних випадках переважає утворення надтонких оксидних або екрануючих плівок із нерозчинних сполук, в інших — вирішальну роль можуть відігравати процеси адсорбції кисню чи формування поверхневих шарів, збагачених більш благородними компонентами сплаву. Таке збагачення часто пов'язане з вибіркоким розчиненням одного з елементів сплаву та накопиченням на поверхні іншого компонента, який характеризується вищою корозійною стійкістю.

Незалежно від механізму формування пасивного стану визначальною умовою високої корозійної стійкості є утворення на поверхні металу або сплаву суцільного, рівномірного та стабільного захисного шару. Така плівка повинна тривалий час зберігати свої захисні властивості та мати здатність до швидкого самовідновлення у випадку локального пошкодження. Лише за цих умов забезпечується надійна ізоляція металевої поверхні від агресивного впливу корозійного середовища.

У ряді випадків захисний шар формується внаслідок вибіркового розчинення менш благородних компонентів сплаву та збагачення поверхневих шарів більш благородними елементами. Подібний механізм спостерігається, наприклад, під час взаємодії сплавів системи мідь–золото з азотною кислотою. У процесі корозійного впливу поверхня поступово збагачується золотом, яке характеризується високою хімічною інертністю. Вважається, що одночасно зі збагаченням поверхні благородним металом відбувається перебудова поверхневого шару з утворенням когерентно зв'язаних структур, сформованих

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		24

переважно атомами золота. За відсутності такого механізму атоми золота мали б переходити в розчин або накопичуватися у вигляді нерозчинного осаду.

Якщо захисний шар, що формується на поверхні металу, характеризується недостатньою стабільністю в конкретному корозійному середовищі, виникають передумови для локального руйнування матеріалу. Причинами цього можуть бути пористість захисної плівки, наявність неметалевих включень або інші структурні дефекти. У таких зонах між захисним покриттям і відкритою поверхнею металу утворюються локальні мікроелементи, які сприяють розвитку місцевих корозійних процесів, зокрема точкової або міжкристалітної корозії.

Подібні явища можуть спостерігатися навіть за відсутності неметалевих включень, якщо швидкість відновлення пошкодженого захисного шару є недостатньою. У цьому випадку окремі ділянки поверхні залишаються незахищеними протягом тривалого часу, що створює сприятливі умови для локального корозійного руйнування.

Окрім плівкової та адсорбційної теорій, у роботах [60] пасивний стан металів пояснюється також теорією електронних конфігурацій. Згідно з цією концепцією, пасивність нержавіючих сталей пов'язана з особливостями електронної будови атомів металу та наявністю незаповнених електронних оболонок. У активному стані такі оболонки заповнені електронами, тоді як взаємодія з киснем або іншими окиснювальними речовинами супроводжується їх поглинанням, унаслідок чого метал переходить у пасивний стан. Під впливом відновлювальних агентів, навпаки, відбувається повернення електронів до металу, що сприяє його активації та підвищенню схильності до корозійного розчинення.

Відповідно до зазначеної теорії хімічно адсорбований кисень, який надходить із корозійного середовища, бере участь у заповненні електронних d-оболонок металу [76]. Аналогічний ефект може досягатися і шляхом

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

легування сплавів відповідними елементами, які впливають на електронну структуру матеріалу [77, 78].

Механізм формування пасивного стану є надзвичайно складним і залежить від багатьох факторів. У сильних окиснювальних середовищах, зокрема в концентрованій азотній кислоті, спостерігається явище перепасивації, яке було відкрито Г. В. Акімовим [61] і детально досліджено В. П. Батраковим [64]. Суть цього явища полягає в руйнуванні пасивної плівки під впливом надто високого окиснювально-відновного потенціалу середовища. За таких умов можливе утворення розчинних або нестійких сполук металів високого ступеня окиснення, що призводить до втрати захисних властивостей поверхневого шару.

Під час переходу металу між активним і пасивним станами можуть спостерігатися декілька проміжних стадій, серед яких виділяють передпасивний, передактивний, активний, пасивний та передперепасивний нестійкий стани. Формування того чи іншого стану визначається ступенем окиснення металу, розчинністю продуктів анодних реакцій та величиною окиснювально-відновного потенціалу середовища.

Для структурно неоднорідних металів і сплавів характерним є розвиток структурної корозії. У цьому випадку окремі елементи структури матеріалу — зерна, межі зерен, блоки, дислокації та інші неоднорідності — характеризуються різними значеннями електродних потенціалів. Унаслідок цього швидкість їх розчинення може істотно відрізнятись, що призводить до вибіркового руйнування окремих структурних складових.

За структурної корозії основна маса металу може перебувати в пасивному або слабкорозчинному стані, тоді як окремі ділянки зазнають інтенсивного корозійного руйнування. Найбільш характерним прикладом такого процесу є міжкристалітна корозія, при якій руйнування локалізується переважно вздовж меж зерен.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

Корозійна стійкість сплавів визначається не лише умовами експлуатації, але й природою основного металу та особливостями легування. Встановлено, що при введенні до складу менш благородного металу більш благородного елемента в певних середовищах можуть спостерігатися різкі зміни корозійної стійкості при досягненні певних концентрацій легувальних компонентів.

Підвищення стійкості в багатьох випадках має стрибкоподібний характер і проявляється за певних кратних співвідношень кількості атомів легувального елемента до атомів основного металу. Найбільш помітний ефект спостерігається при співвідношенні, що відповідає величині $N/8$, де N є цілим числом і може набувати значень 1, 2, 3, 4 або 6. Така закономірність свідчить про суттєвий вплив атомної будови та електронної структури сплавів на формування їхніх корозійних властивостей.

У процесі взаємодії металевого сплаву з корозійним середовищем відбувається вибіркоче розчинення найбільш активних компонентів. Атоми елементів, що характеризуються підвищеною хімічною стійкістю або здатністю до пасивації, залишаються на поверхні та формують захисний бар'єрний шар. Такий бар'єр може складатися як безпосередньо з атомів більш благородного металу, так і з продуктів взаємодії пасивуючих компонентів із середовищем у вигляді оксидних або інших захисних плівок.

Результати експериментальних досліджень свідчать, що в окремих випадках навіть короткочасного контакту сплаву з агресивним середовищем достатньо для формування на поверхні шару, який практично повністю складається з атомів благородного компонента або захисних сполук, що перешкоджають подальшому розвитку корозійного процесу.

Висока корозійна стійкість благородних металів і сплавів на їх основі значною мірою обумовлена особливостями їхньої атомної та електронної будови. Саме структура електронних оболонок визначає хімічну активність

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

металів і характер їхньої взаємодії з навколишнім середовищем. Загалом зі збільшенням ступеня заповнення внутрішніх і зовнішніх електронних оболонок підвищується стабільність атомів та їхній опір корозійному руйнуванню.

Найвищою корозійною стійкістю характеризуються золото та платина, які займають високі позиції в періодичній системі хімічних елементів і мають максимально заповнені електронні оболонки. Завдяки цьому зазначені метали практично не взаємодіють із більшістю агресивних середовищ і демонструють виняткову хімічну інертність.

Срібло та паладій також належать до групи благородних металів, однак через особливості електронної структури та нижчий порядковий номер їхня корозійна стійкість дещо поступається показникам золота і платини. Незважаючи на це, вони також характеризуються високою хімічною стабільністю порівняно з більшістю конструкційних металів.

Накопичення атомів благородного компонента в поверхневих шарах сплаву з подальшою структурною перебудовою та формуванням когерентних зв'язків сприяє утворенню стабільного корозійностійкого бар'єра. Саме цей захисний шар значною мірою визначає високий рівень опору сплаву корозійному руйнуванню в агресивних середовищах.

Разом із тим зазначена закономірність не є універсальною. В окремих випадках спостерігаються відхилення, пов'язані з неоднорідністю структури твердих розчинів або нерівномірним розподілом легувальних елементів у матриці сплаву. За таких умов межі корозійної стійкості можуть бути менш вираженими або взагалі не проявлятися. Крім того, у більш агресивних середовищах для досягнення аналогічного рівня захисту необхідна вища концентрація корозійностійкого компонента, тобто значення критичної концентрації зміщується в бік більших величин.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

Важливим фактором, який визначає корозійну поведінку матеріалу, є рівномірність розподілу легувальних елементів у структурі сплаву. Формування однорідної структури безпосередньо залежить від умов виготовлення матеріалу, а також від режимів термічної та технологічної обробки. Саме тому корозійна стійкість багатьох сплавів суттєво змінюється залежно від параметрів гартування, відпуску, відпалу та інших видів обробки.

Явище появи межі стійкості характерне не лише для сплавів, легованих більш благородними металами. Аналогічний ефект спостерігається і в системах, де один із компонентів має здатність до самопасивації. До таких матеріалів належать нержавіючі сталі, залізохромисті та залізохромонікелеві сплави, для яких захисний ефект забезпечується утворенням стабільних пасивних плівок на поверхні.

Подібні закономірності характерні також для сплавів, у яких один із компонентів у процесі взаємодії з агресивним середовищем формує нерозчинні захисні сполуки екрануючого типу. Як приклад можна навести феросиліційні сплави, а також сплави нікелю з кремнієм, де висока корозійна стійкість досягається завдяки утворенню щільних захисних плівок, що ізолюють метал від навколишнього середовища.

Серед металів, здатних до ефективної самопасивації, особливе місце займає хром. Для нього характерне швидке формування захисного оксидного шару в окиснювальних середовищах, що супроводжується зміною електродного потенціалу від від'ємних до додатних значень (рис. 1.3). Саме ця властивість лежить в основі високої корозійної стійкості хромовмісних нержавіючих сталей та інших спеціальних сплавів.

Легування заліза хромом є одним із найбільш ефективних способів підвищення його корозійної стійкості. Введення хрому до складу залізовмісних сплавів сприяє формуванню на поверхні стійких пасивних плівок, завдяки чому залізохромисті сплави набувають властивостей

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

нержавіючих матеріалів. Це забезпечує їх високий опір атмосферній корозії, а також підвищує стійкість у багатьох окиснювальних середовищах. Одночасно зі зростанням корозійної стійкості покращуються й жаростійкі характеристики матеріалу, зокрема його здатність протистояти окалиноутворенню за підвищених температур експлуатації.

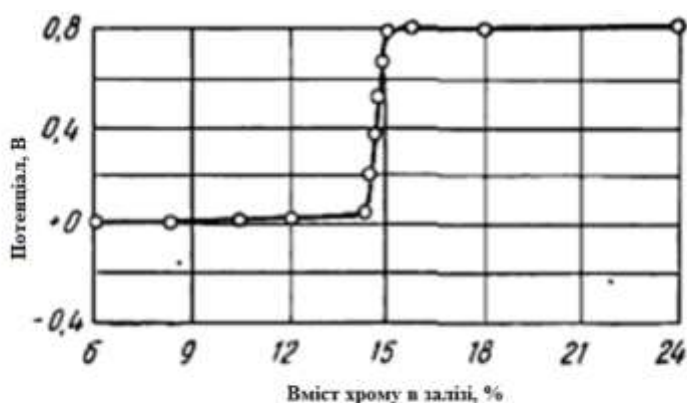


Рисунок 1.3 - Зміна електродного потенціалу у залізохромистих сплавах в 0,5% розчині HNO_3 при 22°C через 24 год

Експлуатаційні властивості хромистих сталей визначаються сукупністю декількох факторів. Найбільший вплив на їхню корозійну стійкість мають концентрація хрому та вуглецю в сплаві, структурний стан металу після термічної обробки, а також характер і агресивність корозійного середовища. Зміна будь-якого з цих параметрів може суттєво впливати на процеси пасивації, стабільність захисних плівок та швидкість корозійного руйнування матеріалу. Взаємозв'язок між вмістом хрому, умовами обробки та корозійною стійкістю хромистих сталей наведено на рис. 1.4.

Величина вмісту хрому, необхідна для переходу сплаву в пасивний стан, значною мірою залежить від окиснювальної здатності середовища. У більш окиснювальних середовищах зміна електродного потенціалу від від'ємних до додатних значень відбувається вже за нижчих концентрацій

хрому. В атмосферних умовах за наявності кисню повітря формування стійкого пасивного стану спостерігається, як правило, при вмісті хрому в межах 11–14 %.

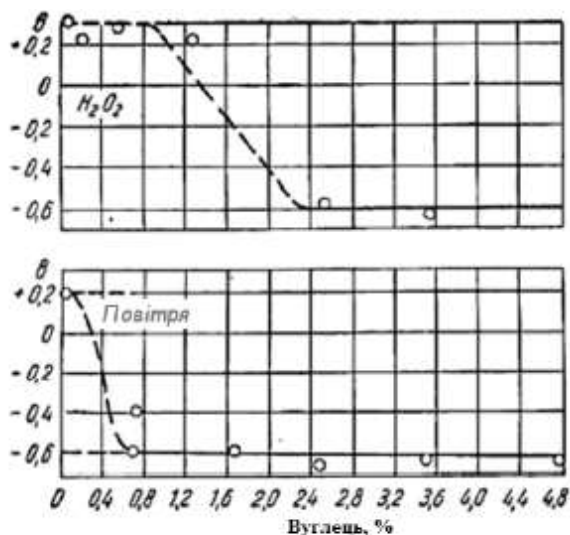


Рисунок 1.4 - Вплив вуглецю на зміну електродного потенціалу залізохромистих сплавів з 13 - 15% Cr (а) і хромонікелевих сталей типу 18-8 (б) у нормальному розчині сульфатного заліза в присутності перекису водню та повітря

Підвищення концентрації хрому в залізохромистих сталях суттєво впливає на їхню поведінку в агресивних середовищах. Так, збільшення вмісту хрому від 13 до 17 % забезпечує значне зростання корозійної стійкості матеріалу в середовищі азотної кислоти. Це пояснюється посиленням процесів пасивації та формуванням більш стабільного захисного оксидного шару на поверхні сплаву.

Разом із тим вплив хрому на корозійну стійкість не є однозначним і суттєво залежить від характеру корозійного середовища. У розбавлених 5 %-них розчинах сірчаної та соляної кислот спостерігається протилежна тенденція: зі збільшенням вмісту хрому корозійна стійкість залізохромистих сплавів знижується, причому інтенсивність цього зниження зростає зі

збільшенням концентрації хрому в сплаві (рис. 1.5) [79]. Така поведінка обумовлена тим, що зазначені кислоти належать до відновлювальних середовищ і сприяють руйнуванню пасивного стану металу.

Процес депасивації, який відбувається під дією сірчаної та соляної кислот, супроводжується руйнуванням захисних поверхневих плівок. У результаті метал втрачає здатність до самозахисту, що призводить до різкого зростання швидкості корозійного руйнування та погіршення експлуатаційних характеристик хромистих сталей.

На відміну від відновлювальних кислот, азотна кислота чинить пасивуючу дію на хромовмісні сплави. Встановлено, що як 5 %-ні, так і 35 %-ні розчини азотної кислоти сприяють підвищенню корозійної стійкості хромистих сталей завдяки стабілізації та відновленню захисного оксидного шару. Найбільш помітне покращення антикорозійних властивостей спостерігається в інтервалі концентрацій хрому від 10 до 17 %, де відбувається різкий перехід матеріалу до стану високої корозійної стійкості в окиснювальному середовищі азотної кислоти.

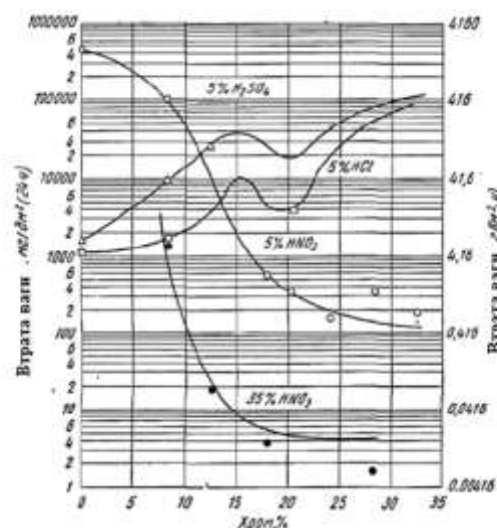


Рисунок 1.5 - Вплив хрому на корозійну стійкість залізо-хромистих сплавів у розчинах: 5-тих відсотків H₂SO₄, 5-тих відсотків HCl, 5-тих та 35-тих відсотків HNO₃ при 20°C

Особливий науковий і практичний інтерес становлять результати досліджень корозійної поведінки хромонікелевих сталей, що містять близько 10 % нікелю та різну концентрацію хрому. Аналіз зміни втрати маси таких сплавів у трьох корозійно-активних середовищах, які традиційно використовуються як реактиви для оцінювання схильності матеріалів до міжкристалітної корозії, дозволяє встановити закономірності впливу хрому на стійкість сталей до локального руйнування.

Отримані експериментальні дані свідчать, що зміна концентрації хрому істотно впливає на інтенсивність корозійних процесів та швидкість втрати металу. При цьому характер впливу визначається не лише вмістом хрому, а й особливостями конкретного корозійного середовища, яке може по-різному впливати на процеси пасивації та депасивації поверхні сплаву. Порівняльний аналіз результатів випробувань дає можливість оцінити ефективність легування хромом щодо підвищення стійкості хромонікелевих сталей до міжкристалітного руйнування та визначити оптимальний діапазон його концентрацій.

Залежність втрати маси хромонікелевих сталей із вмістом близько 10 % нікелю від концентрації хрому в різних випробувальних середовищах наведена на рис. 1.6.

Аналіз результатів корозійних випробувань показує, що межа переходу сплаву до стійкого пасивного стану залежить від складу корозійного середовища. Так, у середовищі азотної кислоти, а також у суміші сірчаної кислоти з мідним купоросом пасивація хромовмісних сталей відбувається за нижчого вмісту хрому, ніж у суміші азотної та плавикової кислот. Це свідчить про суттєвий вплив хімічного складу середовища на механізм формування та стабільність захисних плівок.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		33

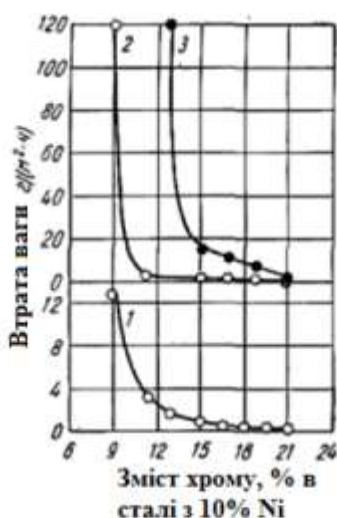


Рисунок 1.6 - Зміна втрат ваги сталей зі змінним вмістом хрому та 10% Ні у розчинах: 1 – 65%-ої HNO_3 при кип'ятінні; 2 – у суміші $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при кип'ятінні протягом 10 год.; 3 – в суміші $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (5 год при 70°C)

Важливим легувальним елементом корозійностійких сталей є молібден, який істотно підвищує їхню стійкість у розбавлених розчинах відновлювальних кислот, зокрема сірчаної, соляної, фосфорної, сірчистої, мурашиної та оцтової. Особливістю молібдену є його здатність проявляти пасивуючу дію не лише в окиснювальних, але й у деяких відновлювальних середовищах. За ефективністю пасивації молібден перевершує багато інших легувальних елементів і за рядом показників наближається до характеристик сталей типу 18-8.

Дослідженнями [75] встановлено, що захисна плівка на поверхні хромонікельмолібденової сталі типу 18-8 Мо містить приблизно 53 % Fe_2O_3 , 32 % Cr_2O_3 та 12 % MoO_3 . Завдяки формуванню таких складних оксидних структур сталі з додаванням молібдену набули широкого застосування в різних галузях промисловості. Значного поширення набули як сталі типу 18-8 Мо, так і інші хромонікелеві сплави з різним співвідношенням нікелю та хрому, додатково леговані молібденом.

Високою корозійною стійкістю характеризується також титан. Особливо ефективним його використання є в середовищах, що містять вільний хлор, хлориди та гіпохлорити. Титан демонструє високу стійкість у морській воді та інших хлоридовмісних розчинах, де традиційні нержавіючі сталі часто зазнають інтенсивної точкової корозії. Додавання титану до аустенітних хромонікелевих сталей дозволяє практично усунути їхню схильність до міжкристалітної корозії, хоча водночас може дещо знижувати стійкість матеріалу в киплячій азотній кислоті та середовищах, що її містять.

Ніобій також належить до ефективних стабілізуючих легувальних елементів. Він характеризується високою корозійною стійкістю в розчинах сірчаної кислоти різної концентрації за кімнатної температури, а також у 20 %-ному розчині сірчаної кислоти при температурі 94 °С. Введення ніобію до складу хромонікелевих сталей забезпечує ефективний захист від міжкристалітної корозії. У більшості агресивних середовищ додавання ніобію практично не впливає на загальний рівень корозійної стійкості сталей. Разом із тим ніобій, подібно до титану, може сприяти виникненню корозії ножового типу в зоні зварних з'єднань, хоча цей ефект проявляється меншою мірою.

Більш детальні характеристики корозійної стійкості конкретних марок нержавіючих сталей розглядаються окремо для кожного структурного класу та визначаються особливостями їхнього хімічного складу й умов експлуатації.

Важливий вплив на структуру та властивості корозійностійких сталей чинить азот. Введення азоту до хромонікелевих, хромистих і хромомарганцевонікелевих сталей сприяє розширенню γ -області та підвищенню стабільності аустенітної структури. Крім того, азот позитивно впливає на механічні характеристики матеріалу, проявляючи ефект, подібний до вуглецю. Під час старіння азот бере участь у формуванні нітридних і карбонітридних фаз, що додатково зміцнюють структуру сплаву.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

Таким чином, корозійностійкі сталі широко застосовуються для виготовлення деталей машин, технологічного обладнання та конструкційних елементів, переважно зварного типу, які працюють у різноманітних агресивних середовищах. До таких середовищ належать волога атмосфера, морська вода, розчини кислот, солей і лугів, а також розплави металів та інші корозійно-активні системи. Легування цих сталей спрямоване на досягнення необхідного рівня корозійної стійкості та забезпечення заданого комплексу фізико-механічних властивостей.

До металів, які легко піддаються пасивації, належать алюміній, хром, нікель, титан, молібден і вольфрам. Легування ними металів із низькою здатністю до пасивації, зокрема заліза, сприяє формуванню корозійностійких твердих розчинів. Серед усіх легувальних елементів основну роль у створенні нержавіючих сталей відіграє хром. У сучасних корозійностійких сталях його вміст зазвичай знаходиться в межах від 11 до 30 %.

Залежно від структурного стану корозійностійкі сталі поділяють на кілька основних класів:

- мартенситні та мартенситно-феритні сталі, до яких належать конструкційні марки 08X13, 12X13, 20X13, високовуглецеві інструментальні сталі 30X13, 40X13, 95X18, а також хромонікелеві мартенситно-феритні сталі 14X17H2 і 12X17;
- феритні сталі, представлені марками 08X17T, 08X17T1, а також суперферитами зі зниженим вмістом вуглецю, азоту та кисню, наприклад 015X18M2Б;
- аустенітні сталі, до яких належать хромонікелеві сталі типу X18H10T, хромонікельмолібденові сталі з вмістом 2–4 % Мо (03X17H14M2, 10X17H13M3T, 08X17H13M2T), хромонікельмарганцеві та хромомарганцеві сталі (20X13H4Г9, 10X14АГ15, 07X21Г7АН5), а також високолеговані корозійностійкі сплави на основі заліза, наприклад 03ХН28МДТ;

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

- аустенітно-феритні сталі, представлені марками 08X22H6T, 03X25H5AM2, 06X22H5H7M2Б;

- аустенітно-мартенситні та мартенситно-старіючі сталі з вмістом 12–17 % Cr, до яких належать марки 08X15H5Д2Т, 09X15H8Ю, 0X13H8Д2ТМ.

Останніми роками значна увага приділяється створенню так званих суперсталей, які характеризуються підвищеним вмістом хрому (22–28 %), нікелю (24–28 %), молібдену (4–8 %) та азоту (до 1 %). Такі матеріали призначені для роботи в особливо агресивних умовах і поєднують високу корозійну стійкість із підвищеними механічними характеристиками.

За функціональним призначенням корозійностійкі сталі поділяють на матеріали, стійкі до міжкристалітної, пітингової та корозійно-механічної корозії.

Особливе місце серед них займають сталі аустенітного класу. Їхня структура представлена твердим розчином із гранецентрованою кубічною ґраткою. Такі сталі практично немагнітні, характеризуються високою пластичністю в широкому температурному інтервалі від –196 до 800 °С, мають підвищену жаростійкість та високу корозійну стійкість у розчинах електролітів.

За вмістом вуглецю аустенітні сталі умовно поділяють на три основні групи:

- сталі з вмістом вуглецю 0,08–0,12 % — типу X18H10, X18H10Т(Б), X17H13M2(3)Т;

- сталі з вмістом вуглецю 0,02–0,03 % — типу X18H11, X17H14M2(3);

- низьковуглецеві сталі з вмістом вуглецю 0,02–0,03 % при $S < 0,015–0,020$ % та $P < 0,020–0,030$ % — типу X20H25 і X25H21 з додатковим легуванням 2–6 % молібдену.

До недавнього часу понад 70 % світового виробництва корозійностійких сталей припадало на аустенітні сталі з підвищеним вмістом

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

вуглецю в межах 0,08–0,12 %. У нормативній документації, зокрема ДСТУ 5632-72 та американському стандарті AISI, ця група представлена такими марками, як 12X18H9T, 12X18H10T, 08X18H10 (AISI 321), 12X18H9 (AISI 302), 08X18H10 (AISI 304), 08X18H12Б (AISI 347), 08X17H13M2T та іншими.

Починаючи з 1970-х років спостерігається стійке збільшення обсягів виробництва низьковуглецевих корозійностійких сталей. До цієї групи належать сталі типу 06X18H10, 02–03X18H11 (AISI 304L), а також 02–03X17H14M2–3. Зниження вмісту вуглецю дозволило істотно підвищити їхню стійкість до міжкристалітної корозії та розширити сфери застосування в хімічній промисловості.

У вітчизняній практиці значного поширення набули марки 03X18H17 та 03X17H14M3. Сталь 03X18H11 широко використовується для виготовлення технологічного обладнання та трубопроводів підприємств з виробництва азотної кислоти й аміачної селітри. Згодом для зварних конструкцій цих виробництв почали застосовувати сталь 03X19AG3H10, використання якої дозволило знизити металоємність обладнання приблизно на 20 %.

Сталь 03X17H14M3 отримала широке застосування під час виготовлення апаратури для виробництва карбаміду, капролактаму, фосфорної кислоти та мінеральних добрив. Для спеціальних галузей промисловості були розроблені нові марки корозійностійких сталей, зокрема 03X18H16M3-ВД та 02X25H22AM2-ПТ. Перша з них використовується у виробництві медичного інструменту та імплантатів і відповідає вимогам міжнародного стандарту ISO 5832/1-87. Друга була створена як заміна імпорнтним сталям 2RE69 та 25USFEP і призначена для обладнання, що працює в особливо жорстких умовах синтезу карбаміду, а також у сірчано-азотно-окислих та сірководневмісних середовищах.

Одним із ефективних способів підвищення корозійної стійкості хромонікелевих сплавів у сильних окиснювальних середовищах є їх легування

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

кремнієм. Прикладом таких матеріалів є сталі 03X18H22C6 та 02X14H19C6Б, які застосовуються для виготовлення зварного обладнання, що експлуатується в концентрованій азотній кислоті при температурах до 110 °С.

Важливим досягненням останніх років стало створення азотовмісної сталі 03X20H16AG6, яка використовується в криогенному машинобудуванні для виготовлення великогабаритних зварних апаратів, що працюють під тиском у широкому температурному діапазоні від 20 до -269 °С. Завдяки високій стабільності аустенітної структури ця сталь поєднує добрі механічні характеристики з високою корозійною стійкістю.

Сталі феритного класу

Феритні корозійностійкі сталі являють собою залізохромисті сплави з вмістом хрому від 11 до 30 %, структура яких представлена α -твердим розчином з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою. У багатьох корозійних середовищах вони не поступаються за стійкістю аустенітним сталям, однак характеризуються нижчими механічними властивостями, феромагнітністю та підвищеною схильністю до міжкристалітної корозії. Визначальний вплив на розвиток міжкристалітної корозії в цих сталях мають вуглець і азот.

За вмістом вуглецю феритні сталі поділяють на три основні групи:

- високовуглецеві — з вмістом вуглецю 0,08–0,15 %;
- сталі із середнім вмістом вуглецю та азоту — 0,02–0,04 %;
- низьковуглецеві сталі — з вмістом вуглецю та азоту 0,01–0,02 %.

Протягом останніх десятиліть були створені нові феритні сталі марок 04X15СТ, 04X17Т та 04X19МАФТ зі зниженим вмістом вуглецю. За сукупністю механічних і корозійних характеристик вони наблизилися до традиційних хромонікелевих аустенітних сталей.

Використання вакуумно-індукційного переплаву, зниження концентрації вуглецю та азоту, а також оптимізація вмісту хрому й молібдену дозволили створити високоефективні феритні корозійностійкі сталі при

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

відносно невисоких виробничих витратах. Особливо перспективними вважаються марки 04X15CT, 04X19МАФТ, 01X18M2T та 01X25M2T, які поєднують високу корозійну стійкість із задовільними механічними властивостями.

Сталі аустенітно-феритного класу

Порівняно з аустенітними сталями аустенітно-феритні сплави характеризуються підвищеною міцністю, яка перевищує аналогічні показники аустенітних сталей у 1,5–2 рази. Крім того, вони мають вищу стійкість до міжкристалітної корозії та корозійного розтріскування в хлоридних і лужних середовищах.

Прийнято виділяти три покоління аустенітно-феритних сталей:

- перше покоління — сталі з вмістом вуглецю до 0,12 %, стабілізовані титаном (08X22H6 (EP53), 08X21H6M2T (EP54));
- друге покоління — низьковуглецеві сталі з вмістом вуглецю до 0,03 % (03X23H6, 03X22H6M2);
- третє покоління — низьковуглецеві сталі з додатковим легуванням азотом.

Найкращим поєднанням механічних та корозійних властивостей характеризуються сталі третього покоління. Серед них особливий інтерес становить марка 03X24H6AM3 (3I130). Після гартування при температурі 1070–1120 °C у структурі сталі формується двофазний аустенітно-феритний стан із вмістом аустеніту та фериту приблизно по 40–50 %. Завдяки високій міцності та стійкості до корозії ця сталь ефективно працює в умовах корозійно-ерозійного зношування.

Застосування сталі 03X24H6AM3 охоплює виробництво обладнання для одержання екстракційної фосфорної кислоти, мінеральних добрив, карбаміду та капролактаму. Сучасні аустенітно-феритні сталі завдяки поєднанню високої міцності, технологічності та корозійної стійкості

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40

вважаються одними з найбільш перспективних матеріалів для хімічної, нафтохімічної, нафтогазовидобувної промисловості, морського будівництва та систем опріснення морської води.

Широке промислове використання високолегованих сплавів системи Fe–Cr–Ni зумовлене поєднанням високих фізико-механічних характеристик, підвищеної корозійної стійкості в агресивних середовищах, жаро- та окалиностійкості, а також здатності до ефективного зміцнення в процесі експлуатації. Завдяки цьому такі матеріали знайшли широке застосування в хімічній, нафтохімічній, енергетичній та інших галузях промисловості, де обладнання працює в складних умовах підвищених температур і корозійних навантажень.

До найбільш поширених представників цієї групи належать сплави 06ХН28МДТ та 03ХН28МДТ. Вони призначені для виготовлення обладнання, що експлуатується в середовищах сірчаної кислоти різної концентрації при температурах до 80 °С, а також у виробництві складних мінеральних добрив і екстракційної фосфорної кислоти. Поєднання високої хімічної стійкості та достатньої механічної міцності забезпечує їх ефективну роботу в умовах тривалого контакту з агресивними технологічними середовищами.

Для експлуатації в більш жорстких умовах використовується сплав ХН30МДТ (ЕК77), який характеризується підвищеною стійкістю до дії фосфорної кислоти з вмістом фтору до 1,8 % при температурах до 120 °С. Завдяки високому рівню корозійної стійкості цей матеріал застосовується у вузлах та агрегатах, що працюють у складних технологічних процесах виробництва фосфорвмісних продуктів.

У світовій практиці для аналогічних умов експлуатації використовуються високолеговані корозійностійкі сплави Cromfer 2328 та Sanicro 28, які за своїми експлуатаційними характеристиками близькі до

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		41

вітчизняних сплавів системи Fe–Cr–Ni та забезпечують надійну роботу обладнання в агресивних середовищах.

Для виготовлення відповідальної хімічної апаратури, що одночасно піддається впливу корозійно-активних середовищ і значних механічних навантажень, застосовується високоміцний дисперсійно-тверднучий сплав ХН40МДТЮ (ЕП543). Завдяки поєднанню високої міцності, корозійної стійкості та здатності до зміцнення в процесі термічної обробки цей сплав використовується для виробництва деталей і конструкцій, які працюють в особливо відповідальних умовах експлуатації.

1.3 Корозійно стійкі хромисті сталі з вмістом хрому 25-35 %

Підвищений вміст хрому у феритних корозійностійких сталях забезпечує їм високий рівень стійкості до корозійного руйнування в ряді агресивних середовищ. Завдяки здатності хрому формувати стабільні пасивні плівки такі матеріали характеризуються добрими експлуатаційними властивостями в умовах дії окиснювальних реагентів та високих температур.

Згідно з даними, наведеними в роботах [60, 62], сталі з вмістом хрому 27–30 % демонструють високу корозійну стійкість у киплячих розчинах концентрованої азотної кислоти, середовищах на основі гіпохлориту натрію, насичених водних розчинах діоксиду сірки, а також у хімічно чистій фосфорній кислоті та водних розчинах сульфату натрію. Такий комплекс властивостей забезпечує можливість їх використання в різноманітних технологічних процесах хімічної промисловості.

Сталі феритного класу характеризуються відсутністю фазових перетворень під час нагрівання та охолодження. Їх структура представлена твердим розчином на основі α -заліза з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою,

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

що обумовлює специфічний комплекс фізико-механічних і технологічних властивостей.

Типовим представником даної групи є високо-хромиста сталь марки X27, яка містить близько 27–30 % Cr. Завдяки високій жаростійкості цей матеріал широко застосовується для виготовлення муфелів печей, реторт, захисних оболонок термопар та інших виробів, що працюють при підвищених температурах без значних механічних навантажень.

Через обмежену розчинність вуглецю у фериті при низьких і середніх температурах значна його частина перебуває у вигляді складних карбідів хрому та заліза. Після гарячої пластичної деформації та термічної обробки при температурах 760–800 °С карбідні частинки зазвичай рівномірно розподіляються по об'єму феритної матриці, забезпечуючи відносну стабільність структури.

Водночас феритні високо-хромисті сталі мають певні недоліки. Одним із них є схильність до розвитку так званої крихкості при 475 °С. Відпуск або тривала витримка в цьому температурному інтервалі призводять до істотного зниження пластичності сталі X27. Інтенсивність прояву цього явища зростає зі збільшенням концентрації хрому в матеріалі.

Оптимальний комплекс механічних і технологічних характеристик феритних сталей досягається за умови формування дрібнозернистої структури. Для цього після гарячої обробки метал піддають короткочасному відпалу при температурах 760–780 °С із подальшим швидким проходженням температурного інтервалу 450–520 °С, у якому проявляються процеси відпускнуї крихкості.

Дослідження показують, що збільшення тривалості витримки 27 %-ної хромистої сталі при температурі 475 °С супроводжується підвищенням показників міцності та одночасним зменшенням пластичності, зокрема

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

відносного подовження. Нагрівання матеріалу до температур понад 540 °С сприяє частковому відновленню пластичних властивостей.

За показниками жароміцності високо-хромисті феритні сталі лише незначно перевищують вуглецеві та низьколеговані сталі, проте поступаються спеціальним 5 %-ним хромомолібденовим сталям. Це обмежує сферу їх застосування в умовах тривалого впливу високих температур і значних навантажень.

При температурах понад 800 °С напівферитні та феритні хромисті сталі різко втрачають жароміцність. У багатьох випадках конструктивні елементи з таких матеріалів можуть деформуватися навіть під дією власної ваги. Тому при проектуванні обладнання, яке працює за високих температур, необхідно передбачати додаткові опорні елементи для запобігання прогину конструкцій.

Суттєвим недоліком 27 %-них хромистих сталей є також їх висока схильність до росту зерна при нагріванні вище 800–850 °С. Крім того, під час зварювання в зоні термічного впливу формується грубозерниста структура, яка практично не усувається подальшою термічною обробкою. Це може негативно впливати на механічні властивості та довговічність зварних з'єднань.

Важливою характеристикою високо-хромистих феритних сталей є залежність їх механічних властивостей від температури експлуатації. Зі зміною температурних умов суттєво змінюються показники міцності, пластичності та опору деформації, що необхідно враховувати під час вибору матеріалу для роботи в умовах підвищених температур.

Для 27 %-ної хромистої сталі характерна значна температурна чутливість механічних характеристик. Підвищення температури випробування супроводжується зміною межі міцності, межі текучості та показників пластичності, що пов'язано з особливостями будови феритної

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		44

матриці та процесами, які відбуваються в структурі матеріалу під час нагрівання.

Характер зміни механічних властивостей 27 %-ної хромистої сталі залежно від температури випробування наведено на рис. 1.7 [80]. Аналіз представлених даних дозволяє оцінити працездатність матеріалу в широкому температурному інтервалі та визначити найбільш раціональні умови його практичного застосування.

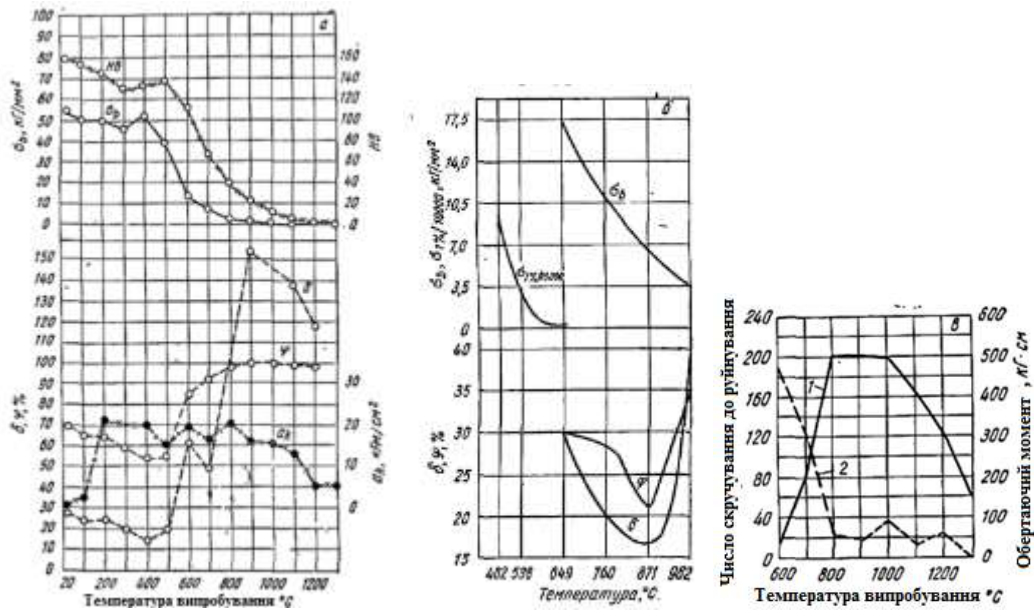


Рисунок 1.7 - Зміна механічних властивостей сталі X27 після гарячої прокатки (а): відпустки при 760° С та охолодження на повітрі (б) та зміна пластичності (в), 1 - число скручування; 2 - крутний момент [80]

Особливості руйнування високо-хромистих феритних сталей добре ілюструються результатами механічних випробувань, проведених за різних температурних умов. Характер зламу та ступінь пластичної деформації істотно залежать від температури, що свідчить про виражену температурну залежність в'язкісних властивостей цих матеріалів.

На рис. 1.8 наведено зовнішній вигляд зразків після випробувань на розтяг та ударну в'язкість при різних температурах. Аналіз отриманих

					КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		45

результатів показує, що за температури 20 °С сталь Х27 руйнується переважно за крихким механізмом із незначними ознаками пластичної деформації. Таке руйнування характеризується низькою здатністю матеріалу поглинати енергію ударного навантаження.

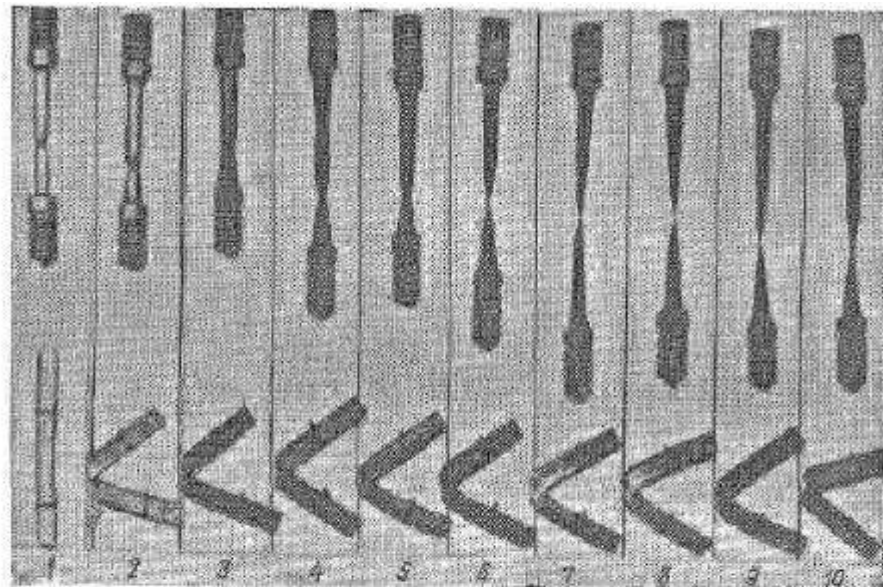


Рисунок 1.8 - Ударна в'язкість зразків із сталі Х27 після випробування при різних температурах, °С: 1 - 20; 2 - 300; 3 - 500; 4 - 600; 5 - 700; 6 - 800; 7 - 900; 8 - 1000; 9 - 1100; 10 - 1200

Підвищення температури випробування до 200 °С суттєво покращує в'язкісні характеристики сталі та сприяє зростанню її ударної в'язкості [80, 81]. Це пов'язано зі збільшенням рухливості дислокацій та зменшенням схильності матеріалу до крихкого руйнування. У результаті сталь проявляє вищу здатність до пластичної деформації та ефективніше чинить опір ударним навантаженням.

З огляду на зазначені особливості механічної поведінки, технологічні операції, пов'язані з пластичною деформацією сталі Х27, зокрема гнуття, витяжка та інші види обробки тиском, доцільно виконувати в підігрітому або гарячому стані. Такий підхід дозволяє знизити ризик крихкого руйнування, покращити технологічність матеріалу та забезпечити отримання виробів необхідної якості.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

У роботах [82–86] встановлено, що застосування низькотемпературного режиму прокатки для сталей X27 і X27Т в інтервалі температур 1000–720 °С з подальшим охолодженням на повітрі та проведенням високого відпуску листового прокату товщиною 5–12 мм протягом 12–16 год при 760–780 °С із охолодженням кожного листа у воді дозволяє отримати комплекс задовільних механічних характеристик. За таких режимів обробки забезпечуються показники міцності на рівні $\sigma_b = 54$ кГ/мм², межі текучості $\sigma_{0,2} = 25$ кГ/мм² та ударної в'язкості $a_k = 3,3–3,6$ кГ·м/см².

Через високу схильність до окрихчення при підвищених температурах феритні сталі з вмістом близько 27 % хрому порівняно рідко використовуються як жароміцні матеріали. Проте вони знаходять застосування у спеціалізованому обладнанні для переробки газів під час синтезу спиртів. Це пов'язано з тим, що нікель, який входить до складу багатьох жаростійких сплавів, може негативно впливати на каталізатори або змінювати напрямок перебігу хімічних реакцій.

Для зменшення схильності високо-хромистих феритних сталей до росту зерна при нагріванні до їх складу часто вводять азот [81]. Такий підхід дозволяє підвищити структурну стабільність матеріалу та покращити його технологічні властивості.

Сталі з вмістом близько 27 % Cr характеризуються дуже високою стійкістю до окиснення та газової корозії в атмосфері продуктів згоряння палива з підвищеним вмістом сірки. Разом із тим вони мають відносно низьку жароміцність, що обмежує можливості їх застосування при значних механічних навантаженнях за високих температур.

Труби з 27 %-ної хромистої сталі тривалий час використовувалися у прямоочних котлах для систем продування. Однак в окремих випадках через локальний перегрів відбувалася значна деформація труб, які прогиналися під дією власної ваги. Незважаючи на цей недолік, завдяки високому вмісту хрому

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		47

такі сталі характеризуються підвищеною стійкістю до органічних кислот [82, 85]. У середовищі азотної кислоти та морської води їх корозійна стійкість приблизно відповідає показникам 17 %-них хромистих сталей марок X17 і X17T.

У роботі [87] детально досліджено вплив вуглецю, хрому, кремнію, марганцю, нікелю, сірки та фосфору в межах допустимого марочного складу на механічні властивості та параметри кристалічної ґратки α -твердого розчину. Встановлено, що зміна концентрації більшості зазначених елементів практично не впливає на механічні характеристики 27 %-ної хромистої сталі. Виняток становить марганець, який здатний помітно змінювати властивості матеріалу.

Показано також, що введення титану, танталу, ніобію та азоту ефективно стримує ріст зерна у 30 %-них хромистих сталях під час нагрівання. Найбільш виражений позитивний ефект спостерігається при легуванні ніобієм і танталом, які забезпечують підвищення структурної стабільності матеріалу.

За своїми експлуатаційними характеристиками сталь X25T близька до феритних хромистих сталей із вмістом хрому 25–30 %. Вона також характеризується високою корозійною стійкістю та жаростійкістю, але має аналогічні обмеження щодо пластичності та схильності до окрихчення.

Незважаючи на позитивний вплив титану, нагрівання таких сталей до температур понад 1000 °C призводить до істотного зниження ударної в'язкості та певного зменшення межі міцності. Подальша термічна обробка при 760–780 °C з охолодженням у воді дещо знижує показники міцності, однак практично не впливає на величину ударної в'язкості.

1.3.1 Діаграма стану Fe–Cr

Діаграма стану системи Fe–Cr в узагальненому вигляді наведена на рис.

1.20. На лініях ліквідусу та солідусу спостерігається мінімум, який відповідає

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48

концентрації близько 22 ат. % Cr та температурі 1507 °С. Хром є сильним стабілізатором об'ємноцентрованої кубічної модифікації заліза та утворює з нею безперервний ряд твердих розчинів.

Область існування твердих розчинів хрому в γ -залізі з гранецентрованою кубічною граткою є значно вужчою і простягається приблизно до 13,3 ат. % Cr. Введення хрому впливає на температуру поліморфного $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворення заліза. При концентрації близько 7,5 ат. % Cr температура цього перетворення знижується від 910 до 830 °С, тоді як подальше збільшення вмісту хрому викликає її різке зростання.

У сплавах із концентрацією близько 50 ат. % Cr при температурі приблизно 815 °С відбувається фазова перекристалізація α -твердого розчину з утворенням так званої σ -фази. Перетворення $\alpha \leftrightarrow \sigma$ характеризується дуже низькою швидкістю та потребує тривалих витримок для повного завершення.

σ -фаза має складну тетрагональну кристалічну структуру з 30 атомами в елементарній комірці та характерна для багатьох систем на основі перехідних металів. Для неї властива відносно широка область гомогенності. У системі Fe–Cr при температурі 600 °С ця область охоплює інтервал від 43 до 49 ат. % Cr. Параметри кристалічної гратки σ -фази становлять: $a = 0,880$ нм та $c = 0,5444$ нм і практично не змінюються в межах області її існування.

У системі Fe–Cr також утворюються три надструктурні фази — β , θ та σ , області гомогенності яких відповідають інтервалам 41,9–44,2 ат. % Cr; 45,7–47,2 ат. % Cr та 49,2–51,5 ат. % Cr відповідно.

Сучасні дослідження, виконані методами високотемпературного термічного аналізу та вимірювання електричного опору, підтвердили, що хром є мономорфним металом. Мінімум температури плавлення в системі Fe–Cr відповідає концентрації близько 21 ат. % Cr та температурі 1510 °С.

Встановлено, що навіть незначний вміст домішок вуглецю та азоту (0,001 % C і 0,002 % N за масою) впливає на положення фазових меж $\gamma/(\alpha + \gamma)$

					КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ	Арк.
						49
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

та $(\alpha + \gamma)/\alpha$, зміщуючи їх у бік підвищеного вмісту хрому приблизно на 0,7–0,8 %.

На основі результатів вимірювання електричного опору, твердості та магнітних характеристик була побудована низькотемпературна частина діаграми стану системи залізо–хром. Нижче 550 °С α -твердий розчин і σ -фаза втрачають термодинамічну стабільність та розшаровуються з утворенням двох об'ємноцентрованих твердих розчинів, збагачених і збіднених хромом. За відсутності σ -фази процес розшарування α -твердого розчину починається при дещо вищих температурах.

Низькотемпературна область діаграми стану системи залізо–хром наведена на рис. 1.9. На схемі штриховою лінією позначено межу початку розшарування α -твердого розчину за відсутності σ -фази. Аналіз цієї частини діаграми дозволяє більш детально оцінити особливості фазових перетворень, які відбуваються в сплавах системи Fe–Cr при знижених температурах.

Характерною особливістю системи залізо–хром є наявність області розшарування α -твердого розчину, в межах якої однорідний твердий розчин стає термодинамічно нестійким і розділяється на дві фази, що відрізняються вмістом хрому. У результаті формуються тверді розчини, один з яких є збагаченим хромом, а інший — збідненим на цей елемент.

Існування області розшарування підтверджується не лише результатами металографічних і фазових досліджень, а й узгоджується з термодинамічними характеристиками системи Fe–Cr. Зокрема, для цієї системи характерне позитивне відхилення від закону ідеальних розчинів, що свідчить про підвищення енергії взаємодії між компонентами порівняно з ідеальним випадком.

Додатковим підтвердженням схильності до розшарування є позитивне значення теплоти змішування компонентів. Це означає, що процес утворення однорідного твердого розчину супроводжується поглинанням енергії,

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		50

внаслідок чого при певних температурах і концентраціях більш вигідним стає розділення системи на дві фази з різним вмістом хрому. Саме ця особливість визначає формування області фазового розшарування, наведеної на рис. 1.9.

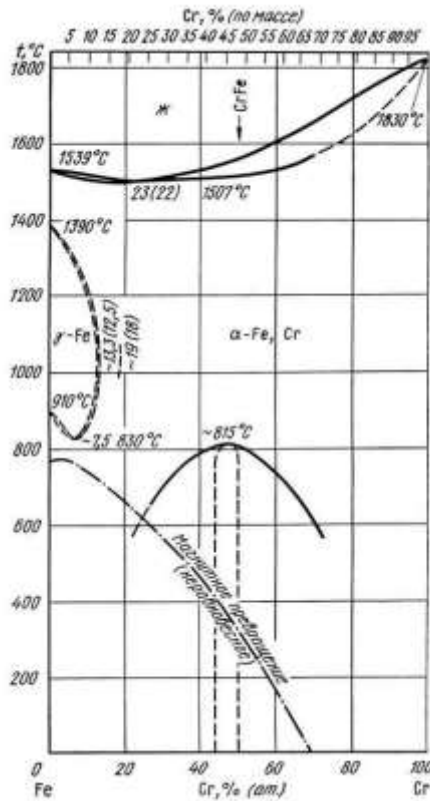


Рисунок 1.9 - Діаграма стану Fe-Cr [89]

Позитивне відхилення від закону ідеальних розчинів та додатне значення теплоти змішування свідчать про те, що зі зниженням температури термодинамічна стійкість α -твердого розчину та σ -фази поступово зменшується. За таких умов однорідний фазовий стан стає енергетично менш вигідним, унаслідок чого виникає тенденція до його розпаду з утворенням нових твердих розчинів, які відрізняються концентрацією хрому.

У процесі такого фазового розшарування формуються області, збагачені та збіднені хромом, що супроводжується зміною структури й властивостей сплаву. Подібні перетворення істотно впливають на механічні

					КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		51

характеристики, корозійну стійкість та експлуатаційну надійність високо-хромистих сталей.

Для σ -фази характерний обмежений температурний інтервал термодинамічної стабільності. Згідно з даними [89], її існування в системі Fe–Cr можливе в межах температур від 440 до 820 °С. За виходу за зазначені температурні межі σ -фаза втрачає стійкість і зазнає подальших фазових перетворень, що необхідно враховувати під час термічної обробки та експлуатації хромовмісних сплавів.

1.3.2 Діаграма стану Cr-C

У системі хром–вуглець формується декілька типів карбідних фаз, які суттєво впливають на структуру та властивості високо-хромистих сталей. Згідно з діаграмою стану системи Cr–C, у ній існують три основні карбіди хрому: $Cr_{23}C_6$ з вмістом вуглецю 20,69 %, Cr_7C_3 з концентрацією вуглецю близько 30 % та Cr_3C_2 , який містить приблизно 40 % вуглецю (рис. 1.10).

Зазначені карбідні фази відрізняються між собою кристалічною будовою, термодинамічною стійкістю та умовами утворення. Їх поява в структурі сталей визначається хімічним складом сплаву, температурними режимами термічної обробки та тривалістю витримки при підвищених температурах.

Найбільш важливе практичне значення для корозійностійких хромистих сталей має карбід $Cr_{23}C_6$, оскільки саме його виділення по межах зерен часто пов'язане зі зниженням корозійної стійкості матеріалу та виникненням схильності до міжкристалітної корозії. Карбіди Cr_7C_3 і Cr_3C_2 зазвичай формуються за вищих концентрацій вуглецю та хрому і можуть істотно впливати на твердість, зносостійкість і жароміцність сплавів.

Розташування та області існування карбідів $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 і Cr_3C_2 у системі хром–вуглець наведені на рис. 1.10.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		52

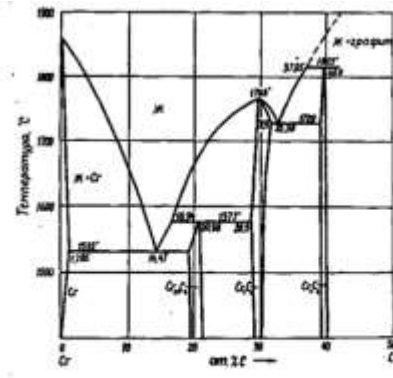
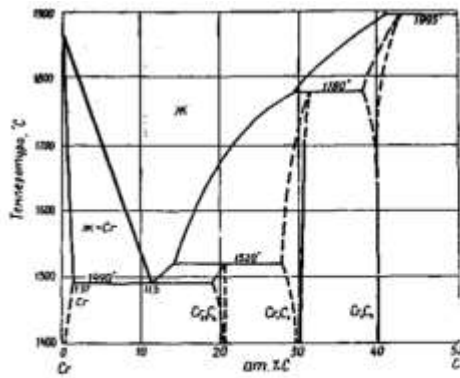


Рисунок 1.10 - Діаграми стану хром вуглець за різними літературними даними [59, 89]

Основні карбідні фази, що утворюються в системі хром–вуглець, відрізняються не лише хімічним складом, а й особливостями кристалічної будови, параметрами кристалічної ґратки та фізико-механічними властивостями. Саме кристалохімічні характеристики карбідів значною мірою визначають їхню термодинамічну стабільність, умови формування та вплив на структуру і властивості хромовмісних сплавів.

Найбільш поширеними карбідними фазами в системі Cr–C є $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 та Cr_3C_2 . Їх утворення залежить від концентрації вуглецю та хрому, температури нагрівання, швидкості охолодження й тривалості витримки при підвищених температурах. Наявність цих карбідів суттєво впливає на твердість, жароміцність, зносостійкість та корозійну поведінку хромистих сталей.

Кристалохімічні характеристики карбідів, що формуються в системі хром–вуглець, наведені в табл. 1.3.

Як видно з даних, наведених у табл. 1.3, карбіди хрому характеризуються досить складною кристалічною будовою та відрізняються значною різноманітністю структурних параметрів. Особливості їхньої кристалохімічної організації визначають механізми утворення, стабільність та вплив на властивості хромовмісних сплавів.

Таблиця 1.3 – Кристалохімічні дані про карбіди у системі хром–вуглець

Карбід	Сингонія	Тип структури	Просторова група	Період гратки, нм	Стабільність
(CrC)	кубічна	NaCl	O^5_h -Fm3m	a=0,361	вище 2473 К
Cr ₃ C ₂	орторомбічна 20 ат.	3 2 (D ₅₁₀)	D ¹⁶ _{2h} -Pnma	a=0,55329 b=0,2829 c=1,14719	до 2273 К
Cr ₇ C ₃	орторомбічна 80 ат.	Mn ₇ C ₃	D ⁵ _{2h} -Pmcp	a=0,7010 b=1,2142 c=0,4526	нижче 2055 К
Cr ₂₃ C ₆	кубічна 116 ат.	D ₈₄	O^5_h -Fm3m	a=1,0659	1791 К

Для аналізу природи карбідних фаз часто використовують правило Хегга, яке базується на співвідношенні атомних радіусів металу та елемента проникнення:

$$r_X / r_{Me} - 0,59$$

де (r_X) — атомний радіус елемента проникнення, а (r_{Me}) — атомний радіус металу.

Для системи хром–вуглець зазначене співвідношення не виконується, що свідчить про відсутність класичного механізму утворення карбідів за принципом проникнення атомів вуглецю в міжвузлові позиції металевої гратки. Таким чином, формування карбідів хрому відбувається за більш складним механізмом, який супроводжується суттєвою перебудовою кристалічної структури та утворенням власних складних фаз із характерними параметрами гратки й особливим розташуванням атомів.

1.4 Структура та триботехнічні характеристики модифікованого іонами азоту газотермічного покриття зі сталі 40X13

У роботі [88] досліджено вплив іонно-променевого азотування за різних температурних режимів на структуру, фазовий склад, мікротвердість і

					КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		54

триботехнічні характеристики газотермічних покриттів, сформованих із дротяної мартенситної корозійностійкої сталі 40X13. Встановлено, що застосування іонно-променевої обробки забезпечує суттєве зміцнення поверхневих шарів покриття. Після азотування мікротвердість поверхні підвищується до 1010–1440 HV_{0,025}, а зносостійкість зростає в 5–30 разів порівняно з вихідним станом. За результатами проведених досліджень було визначено оптимальний температурний режим азотування, який забезпечує найкращий комплекс триботехнічних властивостей [88].

Зміцнення та відновлення деталей машин методами газотермічного напилення (ГТН) сьогодні належать до найбільш перспективних напрямів підвищення довговічності машинобудівних виробів. Дана технологія широко використовується для захисту деталей від зношування, корозійного руйнування та відновлення геометричних розмірів поверхонь. Незважаючи на доступність дротяних матеріалів, високу адгезійну міцність і відносно низьку собівартість покриттів, їх експлуатаційні характеристики, зокрема зносостійкість, часто поступаються властивостям монолітних матеріалів та композиційних порошкових покриттів. Це певною мірою обмежує сферу застосування традиційних технологій газотермічного напилення.

Одним із перспективних шляхів підвищення міцності та зносостійкості таких покриттів є модифікування поверхневих шарів методом ізоенергетичного іонно-променевого азотування. У результаті насичення поверхні азотом відбувається формування зміцнених дифузійних шарів, що сприяє підвищенню твердості, зносостійкості та контактної витривалості покриттів.

Разом із тим структурно-фазовий стан і триботехнічні характеристики газотермічних покриттів після іонно-променевого азотування, особливо сформованих методом гіперзвукової металізації зі сталей різних структурних класів, залишаються недостатньо дослідженими. У зв'язку з цим актуальним є

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		55

вивчення впливу даного виду обробки на механічні та експлуатаційні властивості покриттів.

Об'єктом дослідження було газотермічне покриття із дротяної сталі мартенситного класу 40X13, отримане методом гіперзвукової металізації на установці АДМ-10, розробленій у ГІМ НАН Білорусі. Іонно-променеве азотування виконували на експериментальній установці ФТІ НАН Білорусі з використанням іонного джерела УВН-2М. Температура обробки змінювалася в межах від 650 до 870 К. Щільність струму іонного пучка становила 2 мА/см², а тривалість обробки — 3 години.

Для оцінювання змін структури та властивостей покриттів було проведено комплекс металографічних, рентгеноструктурних і триботехнічних досліджень. Рентгенографічний аналіз виконували на дифрактометрі «Дрон-3» у монохроматизованому випромінюванні СоК α . Реєстрацію дифракційних максимумів проводили методом сканування з кроком 0,1° та часом накопичення імпульсів 10 с у кожній точці.

Триботехнічні випробування здійснювали на трибометрі АТВП, обладнаному системою визначення коефіцієнта тертя. Випробування проводили за схемою зворотно-поступального руху контактуючих поверхонь при середній швидкості взаємного переміщення 0,1 м/с.

Порівняльну оцінку антифрикційних властивостей виконували в умовах сухого тертя при питомому навантаженні 1,5 МПа. Як контртіло використовували загартовану сталь У8 твердістю близько 800 НV10 у вигляді пластини розміром 90×40×5 мм. Інтенсивність зношування визначали ваговим методом за допомогою аналітичних ваг АДВ-200М. Випробування проводили до досягнення 20 000 циклів із проміжним контролем маси зразків. Загальний шлях тертя становив 1200 м.

У результаті газотермічного напилення було сформовано покриття зі сталі 40X13 товщиною 0,6–0,8 мм. Структура покриття характеризувалася

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		56

хвилястою морфологією, залишковою пористістю не більше 5 % та наявністю оксидних включень, частка яких досягала близько 25 % на межах між напиленими частинками. Мікроструктуру сформованого покриття наведено на рис. 1.11, а.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що фазовий склад вихідного покриття представлений фазами α -Fe, γ -Fe, Fe₃O₄ та FeO (табл. 1.4). Початкова мікротвердість газотермічного покриття зі сталі 40X13 становила близько 600 HV_{0,025}.

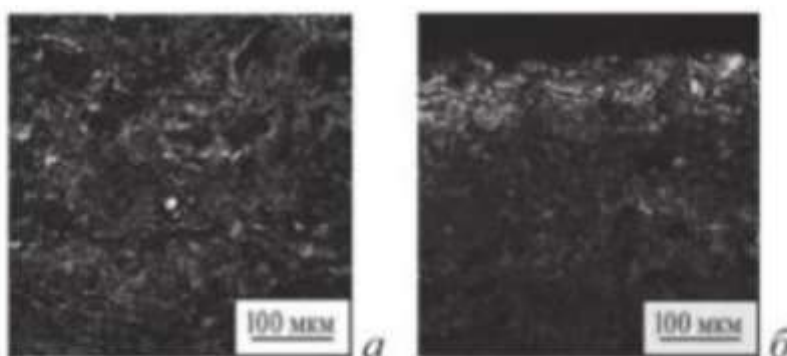


Рисунок 1.11 - Мікроструктури газотермічних покриттів у вихідному стані та після іонно-променевої обробки: а – 40X13 (вихідний стан); б – 40X13 (температура модифікування 800 К)

Характерна мікроструктура газотермічного покриття після іонно-променевого азотування наведена на рис. 1.11, б. Проведені дослідження показали, що в результаті обробки при температурах 650–870 К на поверхні покриття формується дифузійний шар, модифікований азотом, товщина якого залежить від режиму азотування і становить від 10 до 50 мкм.

Однією з характерних особливостей сформованих азотованих шарів є їх хвиляста морфологія, яка успадковує структурні особливості вихідного газотермічного покриття. Така будова відрізняє модифіковані шари в

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		57

напилених покриттях від аналогічних дифузійних шарів, отриманих на монолітних матеріалах.

Імовірною причиною формування хвилястого профілю азотованого шару є неоднорідність дифузійних процесів у структурі газотермічного покриття. Встановлено, що оксидні плівки, які розташовані на межах між окремими напиленими частинками, істотно уповільнюють проникнення атомів азоту вглиб матеріалу. У результаті швидкість дифузії азоту в різних ділянках покриття стає неоднаковою, що призводить до нерівномірного росту зміцненого шару.

Таким чином, міжчастинкові оксидні прошарки виконують роль дифузійних бар'єрів, які перешкоджають проникненню азоту до більш глибоких зон покриття. Саме ця особливість структури газотермічних покриттів значною мірою визначає морфологію сформованих азотованих шарів та характер розподілу зміцнюючих фаз по товщині покриття.

Мікроструктуру газотермічного покриття після іонно-променевого азотування наведено на рис. 1.11, б.

Для оцінювання ефективності іонно-променевого азотування було проведено порівняльний аналіз структурного стану, фазового складу та механічних характеристик газотермічного покриття зі сталі 40Х13 до та після обробки. Отримані результати дозволяють простежити вплив температури азотування на формування зміцнених поверхневих шарів, зміну фазового складу та рівень мікротвердості покриття.

Порівняння характеристик вихідного покриття та покриття після іонно-променевого азотування показує, що процес насичення азотом супроводжується утворенням нових фаз, збільшенням товщини модифікованого шару та суттєвим підвищенням твердості поверхні. Зміни структурно-фазового стану безпосередньо впливають на триботехнічні властивості та зносостійкість покриття.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		58

Основні характеристики газотермічного покриття з мартенситної сталі 40X13 у вихідному стані та після іонно-променевого азотування наведені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Характеристики газотермічного покриття з мартенситної сталі 40X13 у вихідному стані та після іонно-променевого азотування

Режим обробки покриття із сталі 40X13	Глибина шару, мкм	Мікротвердість HV 0,025	Фазовий склад	Інтенсивність зношування $I_q \cdot 10^{-3}$ мг/м
Початковий стан	-	600	α -Fe, γ -Fe, Fe ₃ O ₄ , FeO	9,54
Модифікування азотом при 650 К	10	1010	α -Fe, (Fe,Cr) ₄ N, (Fe,Cr) ₃ N, Fe ₃ O ₄	0,69
Модифікування азотом при 700 К	20	1350	α -Fe, (Fe,Cr) ₄ N, (Fe,Cr) ₃ N, CrN, Fe ₃ O ₄	0,41
Модифікування азотом при 750 К	25	1440	α -Fe, (Fe,Cr) ₄ N, (Fe,Cr) ₃ N, CrN, Fe ₃ O ₄	0,37
Модифікування азотом при 800 К	35	1340	α -Fe, (Fe,Cr) ₄ N, (Fe,Cr) ₃ N, CrN, Fe ₃ O ₄	0,32
Модифікування азотом при 850 К	45	1100	α -Fe, (Fe,Cr) ₄ N, CrN, Fe ₃ O ₄	1,91
Модифікування азотом при 870 К	50	1010	α -Fe, (Fe,Cr) ₄ N, CrN, Fe ₃ O ₄	1,59

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що фазовий склад і властивості поверхневого шару суттєво залежать від температури іонно-променевого азотування. Після обробки при температурі 650 К у модифікованому шарі виявлено фази α -Fe, (Fe,Cr)₄N, (Fe,Cr)₃N та Fe₃O₄. Формування нітридних фаз супроводжується помітним підвищенням мікротвердості поверхні до 1010 HV0,025.

Підвищення температури азотування до 700–800 К призводить до подальших змін фазового складу. У поверхневому шарі, крім α -Fe, $(\text{Fe,Cr})_4\text{N}$, $(\text{Fe,Cr})_3\text{N}$ та Fe_3O_4 , додатково утворюються дисперсні частинки нітриду хрому CrN. Саме за цих температурних режимів спостерігаються максимальні значення мікротвердості, які становлять 1340–1440 HV_{0,025}. Зростання твердості пов'язане з комплексною зміцнювальною дією легованих нітридів $(\text{Fe,Cr})_4\text{N}$ і $(\text{Fe,Cr})_3\text{N}$, а також дрібнодисперсних виділень CrN, що ефективно перешкоджають розвитку пластичної деформації.

Подальше підвищення температури азотування до 850–870 К супроводжується зміною фазового складу зміцненого шару. Після такої обробки в структурі виявляються фази α -Fe, $(\text{Fe,Cr})_4\text{N}$, CrN та Fe_3O_4 , тоді як фаза $(\text{Fe,Cr})_3\text{N}$ практично відсутня. Це призводить до помітного зниження мікротвердості поверхні до 1100 та 1010 HV_{0,025} відповідно. Зменшення твердості пояснюється відсутністю високоміцної фази $(\text{Fe,Cr})_3\text{N}$ і коагуляцією частинок CrN, що супроводжується зниженням ефективності дисперсійного зміцнення.

Результати триботехнічних випробувань наведені на рис. 1.12. Вихідне газотермічне покриття зі сталі 40X13 характеризується відносно невисокою зносостійкістю. Середня інтенсивність масового зношування необробленого покриття становить $I_q = 9,54 \cdot 10^{-3}$ мг/м (табл. 1.4).

Після іонно-променевого азотування при температурі 650 К спостерігається різке підвищення зносостійкості покриття. Інтенсивність масового зношування знижується до $I_q = 0,69 \cdot 10^{-3}$ мг/м, що свідчить про значне покращення триботехнічних характеристик поверхні.

Подальше підвищення температури азотування до 700 К забезпечує додаткове зменшення інтенсивності зношування. У цьому випадку значення I_q становить $0,41 \cdot 10^{-3}$ мг/м (табл. 1.4), що підтверджує позитивний вплив формування нітридних фаз на експлуатаційні властивості покриття.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		60

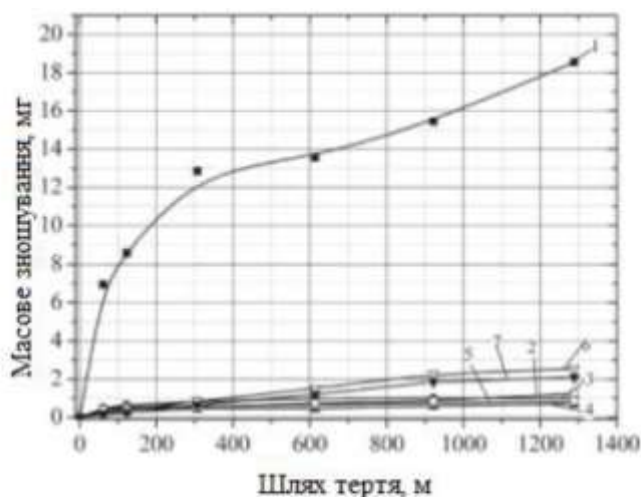


Рисунок 1.12 - Залежність масового зносу від шляху тертя для АДМ покриттів із мартенситної сталі 40X13 у вихідному стані та після іонно-променевої обробки: 1 – 40X13 (початковий стан); 2 - модифіковане при 650 К; 3 - модифіковане при 700 К; 4 - модифіковане при 750 К; 5 - модифіковане при 800 К; 6 - модифіковане при 850 К; 7 - модифіковане при 870 К

Найвищі показники зносостійкості досягаються після азотування в інтервалі температур 750–800 К. За цих режимів інтенсивність масового зношування знижується до рівня $I_q = (0,32-0,37) \cdot 10^{-3}$ мг/м, а зносостійкість покриття підвищується приблизно у 30 разів порівняно з вихідним станом. Такий результат обумовлений формуванням оптимального структурно-фазового стану зміцненого шару, який поєднує високу твердість і стабільність нітридних фаз.

Подальше збільшення температури іонно-променевого азотування до 850 та 870 К негативно впливає на триботехнічні характеристики покриття. У цьому випадку інтенсивність масового зношування зростає до $1,91 \cdot 10^{-3}$ та $1,59 \cdot 10^{-3}$ мг/м відповідно. Зниження зносостійкості пов'язується з коагуляцією частинок нітриду хрому CrN та підвищенням частки фази $(Fe,Cr)_4N$, яка за умов сухого тертя характеризується меншою стабільністю та може частково дисоціювати в процесі експлуатації.

Таким чином, результати досліджень [88] свідчать, що найбільш ефективним режимом іонно-променевого азотування газотермічних покриттів зі сталі 40X13 є температурний інтервал 750–800 К. Саме за цих умов формується оптимальний фазовий склад поверхневого шару, який забезпечує максимальні значення мікротвердості та найвищу зносостійкість покриття.

Таким чином, азотування металів і сплавів на сьогоднішній день належить до найбільш поширених і ефективних методів хіміко-термічного зміцнення поверхні. Застосування даного процесу дозволяє суттєво підвищити твердість поверхневих шарів, збільшити зносостійкість, контактну витривалість, опір втомному руйнуванню та покращити корозійну стійкість деталей машин і конструкцій [11, 90–92]. Завдяки поєднанню високої ефективності та відносної технологічної простоти азотування широко використовується в машинобудуванні, енергетиці, авіаційній техніці, хімічній промисловості та інших галузях, де до матеріалів висуваються підвищені вимоги щодо довговічності та надійності.

Проведений аналіз науково-технічної літератури свідчить, що більшість досліджень, присвячених азотуванню корозійностійких сталей, зосереджена переважно на вивченні структури, фазового складу та експлуатаційних властивостей дифузійних шарів, отриманих за традиційних технологічних режимів обробки [11, 90, 92]. Значна увага приділяється впливу температури, тривалості процесу, складу насичувального середовища та особливостей легування сталі на формування нітридних фаз і характеристики зміцненого шару.

Разом із тим питання оптимізації процесів азотування, зокрема застосування нетрадиційних методів насичення азотом, комбінованих технологій зміцнення та керування структурно-фазовим станом азотованих шарів, залишаються актуальними. Особливий інтерес становить дослідження механізмів формування зміцнених поверхневих шарів у високолегованих

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		62

корозійностійких сталях, оскільки саме структурні особливості таких матеріалів значною мірою визначають ефективність процесу азотування та рівень досягнутих експлуатаційних характеристик.

Отже, подальші дослідження в галузі азотування нержавіючих сталей спрямовані на вдосконалення технологічних режимів обробки, підвищення ефективності насичення азотом та отримання оптимального поєднання механічних, триботехнічних і корозійних властивостей поверхневих шарів. Саме цим обумовлюється актуальність подальшого вивчення процесів азотування та розробки нових підходів до зміцнення корозійностійких матеріалів.

1.5. Аналіз і постановка задачі

Одним із суттєвих недоліків традиційного азотування є значна тривалість процесу, що обумовлена відносно невисокою швидкістю дифузії азоту в металеву основу. Саме тому протягом багатьох років значна увага дослідників була спрямована на пошук ефективних способів інтенсифікації процесу насичення сталей азотом.

У науково-технічній літературі наведено численні результати досліджень, присвячених прискоренню процесів азотування шляхом використання ультразвукових коливань, радіаційного впливу, тліючого розряду, підвищених температур та інших методів активації дифузійних процесів. Аналіз цих досліджень свідчить, що одним із найбільш перспективних напрямів є високотемпературне азотування, яке дозволяє значно збільшити швидкість дифузії азоту та скоротити тривалість обробки.

Додатковою перевагою високотемпературного азотування є можливість подальшого застосування термічної обробки. У цьому випадку після насичення азотом стає можливим проведення гартування з наступним відпуском або обробкою холодом, що дозволяє цілеспрямовано формувати

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		63

структуру матеріалу та отримувати оптимальне поєднання механічних і корозійних властивостей.

Особливий інтерес у цьому напрямі становлять корозійностійкі сталі. Відомо, що азотування таких сталей за традиційними низькотемпературними режимами нерідко супроводжується утворенням поверхневих нітридних фаз і зон збіднення хромом, що може негативно впливати на корозійну стійкість матеріалу. Водночас застосування високотемпературного азотування створює передумови для формування більш однорідної структури з рівномірним розподілом азоту та легувальних елементів, що потенційно дозволяє зберегти або навіть підвищити корозійну стійкість виробів.

З огляду на зазначене, значний науковий та практичний інтерес становить дослідження закономірностей формування структури й властивостей корозійностійких сталей після високотемпературного азотування.

У даній роботі як об'єкт дослідження була обрана корозійностійка феритна сталь X28. Незважаючи на широке використання високо-хромистих феритних сталей у різних галузях промисловості, відомості щодо особливостей їх термічної обробки та гартування є обмеженими. Зокрема, науково-технічна інформація щодо гартування сталі X28 практично відсутня, що обумовлює актуальність проведення відповідних досліджень.

У роботі наведено результати комплексного вивчення фазового складу, структурного стану та мікротвердості азотованих шарів, сформованих на сталі X28. Отримані дані дозволяють оцінити вплив режимів азотування на процеси фазоутворення, особливості мікроструктури та рівень зміцнення поверхневих шарів корозійностійкої феритної сталі.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		64

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали дослідження

Як об'єкт дослідження була обрана корозійностійка сталь марки X28, яка належить до високо-хромистих сталей феритного класу. Даний матеріал характеризується високою стійкістю до атмосферної корозії, дії багатьох окиснювальних середовищ та підвищеною жаростійкістю, що обумовлює його широке застосування в хімічній, енергетичній та металургійній промисловості.

Сталь X28 містить підвищену кількість хрому, який забезпечує формування на поверхні стабільної пасивної плівки та визначає її високі антикорозійні властивості. Завдяки феритній структурі матеріал характеризується задовільною технологічністю, стійкістю до окалиноутворення та відносно невисокою вартістю порівняно з хромонікелевими корозійностійкими сталями.

Вибір сталі X28 як об'єкта дослідження обумовлений також недостатньою кількістю наукових даних щодо особливостей її високотемпературного азотування, фазових перетворень та зміни властивостей у процесі насичення азотом. Дослідження закономірностей формування структури та властивостей азотованих шарів на цій сталі дозволяє оцінити перспективність її використання для виготовлення деталей, що працюють в умовах одночасної дії механічних навантажень, зношування та агресивних середовищ.

Хімічний склад сталі X28 та її основні механічні властивості наведені відповідно в табл. 2.1 і табл. 2.2 [93].

Таблиця 2.1 Хімічний склад сталі X28

C	Si	Mn	S	P	Cr	Fe
0,15 %	0,9 %	0,7 %	0,02 %	0,03 %	27,9 %	70,3 %

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		65

Таблиця 2.2 Деякі механічні властивості сталі X28

Тип	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{т}}, \text{МПа}$	$\Delta, \%$	$\Psi, \%$
Труби горячедеформов.	441		17	
Пруток	440	295	20	45
Лист тонкшій	530		17	

$\sigma_{\text{в}}$ - межа міцності, [МПа]

$\sigma_{\text{т}}$ - межа плинності, [МПа]

δ - Відносне подовження при розриві, [%]

ψ - Відносне звуження, [%]

Високий вміст хрому у складі сталі X28, який становить близько 27,9 % мас., істотно впливає на її структурний стан та фазовий склад. Хром є сильним феритоутворювальним елементом і сприяє стабілізації α -фази, внаслідок чого аустенітна область у системі Fe–Cr значно звужується.

Саме завдяки підвищеному вмісту хрому сталь X28 після відпалу за кімнатної температури має переважно феритну структуру. Основу мікроструктури становить α -твердий розчин хрому в залізі з об'ємноцентрованою кубічною кристалічною ґраткою. Така структура забезпечує матеріалу високу корозійну стійкість, жаростійкість та стабільність властивостей при експлуатації в агресивних середовищах.

Феритна структура характеризується відсутністю фазових перетворень під час нагрівання та охолодження в широкому температурному інтервалі, що є характерною особливістю високо-хромистих корозійностійких сталей. Водночас така будова обумовлює певні особливості механічної поведінки матеріалу, зокрема підвищену схильність до окрихчення при деяких температурних режимах і обмежені можливості зміцнення традиційною термічною обробкою.

Мікроструктура сталі X28 у відпаленому стані за кімнатної температури наведена на рис. 2.1.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		66



Рисунок 2.1- Корозійна стійка сталь X28. Відпал при 780⁰ С. Хромістий ферит x450.

2.2 Методика нанесення покриттів

Перед проведенням азотування поверхню зразків зі сталі X28 ретельно готували до процесу насичення азотом. Підготовка включала електрохімічне знежирення поверхні з метою видалення залишків мастильних матеріалів, технологічних забруднень та оксидних утворень. Після цього зразки промивали в бензині для остаточного очищення поверхні від масел та інших сторонніх речовин, які могли б негативно впливати на перебіг дифузійних процесів під час азотування.

Азотування проводили у виробничих умовах ДАКХ «Артем» у газовому середовищі дисоційованого аміаку зі ступенем дисоціації 25–35 %. Для дослідження впливу температури на процес формування азотованих шарів було використано п'ять температурних режимів: 550, 650, 750, 850 та 950 °С. Тривалість насичення в усіх випадках становила 6 годин, що дозволяло забезпечити достатню глибину дифузійного проникнення азоту та сформувати зміцнені поверхневі шари.

Комплекс обладнання для газового азотування включав герметичну робочу камеру, нагрівальну піч, систему подачі та регулювання газового середовища, а також контрольно-вимірювальну апаратуру для підтримання необхідних параметрів процесу. Особлива увага приділялася контролю температури, тиску та ступеня дисоціації аміаку, оскільки саме ці параметри

					КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		67

значною мірою визначають кінетику насичення поверхні азотом і структурно-фазовий стан сформованого дифузійного шару.

Процес азотування здійснювали в шахтній муфельній печі, яка забезпечувала рівномірний нагрів зразків та стабільність параметрів газового середовища протягом усього циклу обробки. Конструктивна схема печі для проведення газового азотування наведена на рис. 2.2.

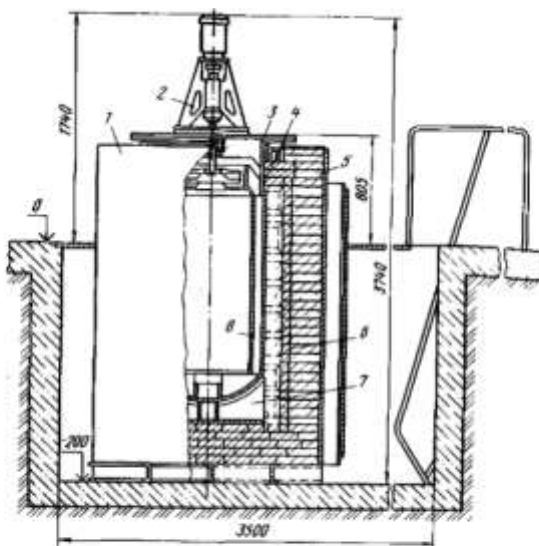


Рисунок 2.2 - Схема шахтної муфельної печі, яка використовувалась при проведенні азотування [12]. 1-каркас печі ; 2- вентилятор; 3-кришка; 4-муфель; 5- футировка; 6-нагрівачі; 7- хрестовина; 8-направляючий екран

Після завершення процесу азотування зразки зі сталі X28 додатково піддавали термічній обробці у вигляді відпалу. Проведення відпалу було спрямоване на дослідження впливу після азотувальної термічної обробки на структурний стан, фазовий склад та мікротвердість сформованих дифузійних шарів.

Відпал виконували при температурах 400, 500 та 550 °С. Вибір зазначених температурних режимів обумовлений необхідністю вивчення можливих структурних змін у азотованих шарах, процесів виділення або коагуляції нітридних фаз, а також оцінки стабільності сформованих структур при подальшому нагріванні.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		68

Термічну обробку проводили з використанням муфельної печі, яка забезпечувала рівномірний нагрів зразків та підтримання заданої температури протягом усього циклу витримки. Обладнання знаходиться на кафедрі фізичного металознавства та термічної обробки і використовується для проведення лабораторних та науково-дослідних робіт у галузі термічної та хіміко-термічної обробки металів і сплавів.

Застосування післяазотувального відпалу дозволяє оцінити термічну стабільність сформованих азотованих шарів та встановити закономірності зміни їх структурно-фазового стану залежно від температури додаткової термічної обробки. Отримані результати можуть бути використані для вибору раціональних режимів експлуатації та подальшої термічної обробки азотованих виробів зі сталі X28.

2.3 Рентгеноструктурний аналіз

Для дослідження фазового складу та структурного стану азотованих шарів використовували метод рентгеноструктурного аналізу. В основу цього методу покладено явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці твердого тіла, яке було відкрито у 1912 році М. Лауе спільно з В. Фрідріхом і П. Кніппінгом. Встановлена ними закономірність описується інтерференційним рівнянням Лауе, яке у векторній формі має вигляд:

$$(S-S_0)/\lambda=H \quad (2.1)$$

де (S_0) — одиничний вектор падаючого рентгенівського променя;

(S) — одиничний вектор променя, розсіяного у напрямку інтерференційного максимуму;

(λ) — довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		69

(H) — вектор оберненої ґратки, перпендикулярний до певного сімейства кристалографічних площин ((hkl)).

Довжина вектора (H) пов'язана з міжплощинною відстанню відповідного сімейства

Використання поняття оберненої ґратки значно спрощує аналіз умов виникнення дифракційних максимумів при дослідженні кристалічних матеріалів. У випадку монохроматичного рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі (λ) вектори падаючого та дифрагованого променів (S_0) і (S) можуть бути представлені в оберненому просторі. При цьому геометричне місце кінців векторів оберненої ґратки, що задовольняють умову дифракції, розташовується на сферичній поверхні радіусом ($1/\lambda$).

Така геометрична побудова отримала назву сфери Евальда або сфери відбиття. Вона є одним із найважливіших інструментів рентгеноструктурного аналізу, оскільки дозволяє наочно визначати умови виникнення дифракційних максимумів і встановлювати взаємозв'язок між геометрією кристалічної ґратки та параметрами рентгенівського випромінювання.

Схематичне зображення сфери Евальда наведено на рис. 2.3. Саме перетин вузлів оберненої ґратки зі сферою відбиття відповідає виконанню умови дифракції та появі експериментально спостережуваних рентгенівських рефлексів. Завдяки цьому стає можливим визначення фазового складу матеріалу, параметрів кристалічної ґратки, текстури та інших структурних характеристик досліджуваних зразків.

Умовою виникнення дифракційного максимуму з індексами ((hkl)) є перетин сферою Евальда відповідного вектора оберненої ґратки ($H_{\{hkl\}}$). У цьому випадку виконується умова інтерференційного підсилення розсіяних рентгенівських хвиль, що приводить до появи на рентгенограмі дифракційного рефлексу.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		70

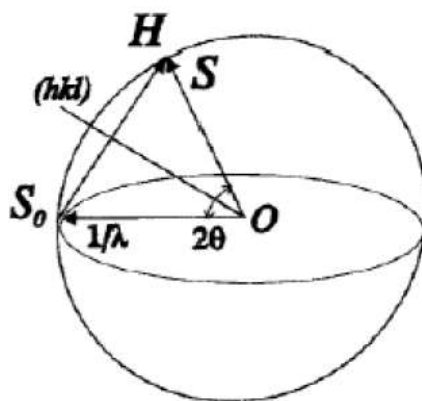


Рисунок 2.3. - Сфера Евальда радіусом λ^{-1} в оберненій ґратці кристалу

Вектори (S/λ) , (S_0/λ) та (H) утворюють векторний трикутник (ΔOSS_0) (рис. 2.3). Кут між напрямками падаючого та дифрагованого променів називають кутом розсіювання і позначають через (2θ) . Геометричний аналіз цього трикутника дозволяє перейти від векторної форми рівняння Лауе до його скалярного вигляду.

У результаті отримують фундаментальне співвідношення рентгеноструктурного аналізу:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

де: (d) — міжплощинна відстань для сімейства кристалографічних площин;

(θ) — кут ковзання (кут Брегга);

(n) — порядок відбиття;

(λ) — довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Рівняння (2.2) є основною умовою виникнення дифракції рентгенівських променів у кристалічних матеріалах і використовується для визначення міжплощинних відстаней, параметрів кристалічної ґратки та фазового складу досліджуваних об'єктів.

Історично це співвідношення було отримане у 1913 році незалежно один від одного російським ученим Г. В. Вульфом та англійськими дослідниками В. Л. Бреггом і В. Г. Бреггом. В основу виведення було покладено припущення, що рентгенівські промені можуть відбиватися від системи кристалографічних площин подібно до відбиття світла від дзеркальних поверхонь відповідно до законів геометричної оптики.

Згідно з цією моделлю, дифракційний максимум виникає тоді, коли різниця ходу хвиль, відбитих від сусідніх атомних площин, дорівнює цілому числу довжин хвиль випромінювання. За цієї умови відбувається конструктивна інтерференція відбитих хвиль, що й фіксується експериментально у вигляді дифракційних рефлексів.

Отримане співвідношення одержало назву рівняння Вульфа–Брегга і є одним із фундаментальних законів сучасного рентгеноструктурного аналізу. Саме на його основі здійснюється розшифрування рентгенограм, ідентифікація фаз, визначення параметрів кристалічної ґратки та дослідження структурних перетворень у металах і сплавах після різних видів термічної та хіміко-термічної обробки.

2.4 Мікроструктурний аналіз та дюрOMETричний аналіз

З метою визначення товщини сформованих дифузійних шарів, особливостей їхньої будови та характеру розподілу мікротвердості по перетину використовували комплекс мікроструктурних і дюрOMETричних методів дослідження.

Для проведення мікроструктурного аналізу попередньо виготовляли металографічні шліфи зі сталі X28 як у вихідному відпаленому стані, так і після азотування за різних температурних режимів. Для цього використовували зразки розмірами 5×10×15 мм, які закріплювали у

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		72

спеціальних струбцинах із мідними вставками. Застосування мідних прокладок забезпечувало надійну фіксацію зразків під час механічної обробки та запобігало можливому відшаруванню сформованих поверхневих шарів.

Підготовка мікрошліфів включала послідовні операції шліфування та полірування. На початковому етапі проводили вирівнювання поверхні на абразивних кругах, після чого здійснювали шліфування за допомогою наждачного паперу різної зернистості. Для отримання якісної поверхні використовували абразиви із зернистістю від №400 до №1500. При переході до більш дрібнозернистого абразиву зразки ретельно промивали під проточною водою для видалення залишків попереднього абразиву та повертали на 90°, що дозволяло контролювати повне усунення рисок від попереднього етапу обробки.

Після завершення шліфування проводили механічне полірування на фетрових кругах із використанням суспензії оксиду хрому Cr_2O_3 як полірувального матеріалу [97]. Заключне полірування здійснювали на чистих фетрових кругах, змочених технічною водою, до отримання дзеркальної поверхні без видимих механічних дефектів.

Для виявлення мікроструктури азотованих шарів використовували реактив Марбля, який готували шляхом змішування 100 мл соляної кислоти (HCl), 20 г сульфату міді (CuSO_4) та 100 мл води. Даний реактив забезпечував чітке виявлення меж зерен, фазових складових та дифузійних зон у досліджуваних зразках.

Мікроструктурні дослідження виконували на металографічному мікроскопі НЕОРНОТ-21 у світлому та темному полях зору при збільшеннях від 50 до 1000 крат. Фотографування мікроструктури здійснювали за допомогою вбудованої цифрової камери. Отримані зображення передавалися на персональний комп'ютер та оброблялися з використанням програмного

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		73

забезпечення «Размер 5.0», що дозволяло виконувати вимірювання товщини дифузійних шарів та окремих структурних складових.

Для оцінки рівня зміцнення поверхневих шарів проводили дюрOMETричні дослідження. Вимірювання мікротвердості виконували на приладі ПМТ-3, який використовується на кафедрі фізичного металознавства та термічної обробки. Методика досліджень базувалася на вдавлюванні в поверхню зразка алмазної чотиригранної піраміди з кутом між протилежними гранями 136°. Навантаження на індентор становило 50 г, що забезпечувало можливість визначення мікротвердості окремих структурних зон азотованого шару без суттєвого впливу на результати вимірювань [98, 99].

Отримані значення мікротвердості використовували для побудови профілів розподілу твердості по глибині дифузійного шару та оцінки ефективності процесу азотування залежно від температурних режимів обробки.

Мікротвердість визначали за формулою:

$$H_{\mu}^i = 1854,4 \frac{P}{d^2}, \text{ МПа} \quad (2.3)$$

де P – навантаження, г;

d – діагональ отриманого відбитку, 10 мкм.

2.5 Визначення зносостійкості

Для оцінювання абразивної зносостійкості досліджуваних матеріалів проводили спеціальні випробування в умовах вільного абразивного зношування. Як зразки використовували циліндри діаметром 20 мм і висотою 15 мм.

Під час випробувань зразки одночасно здійснювали обертальний рух навколо власної осі та додатковий рух по коловій траєкторії в контейнері з

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		74

абразивним середовищем. Така схема навантаження забезпечувала рівномірний вплив абразивних частинок на всю поверхню зразків і дозволяла отримувати достовірні результати щодо їх зносостійкості.

Як абразивний матеріал використовували технічний карбід бору (B_4C), який характеризується надзвичайно високою твердістю та зноюю здатністю. Розмір абразивних частинок становив $(160-200) \cdot 10^{-6}$ м, а їх мікротвердість досягала 43000 МПа. Використання карбіду бору дозволяло моделювати важкі умови абразивного зношування, характерні для експлуатації деталей у середовищах із високим вмістом твердих частинок.

Швидкість обертання зразків становила 115 об/хв, а загальна тривалість випробувань досягала 10 годин. Такі умови забезпечували достатню інтенсивність процесу зношування та дозволяли об'єктивно оцінити вплив азотування на експлуатаційні характеристики сталі X28.

Випробування проводили одночасно на чотирьох зразках. Два з них мали сформовані поверхневі шари після азотування, тоді як два інші використовували як контрольні. Контрольні зразки були виготовлені з тієї ж марки сталі та піддавалися зміцнювальній термічній обробці — гартуванню з подальшим низьким відпуском. Такий підхід дозволяв виконати коректне порівняння ефективності азотування з традиційними методами зміцнення та визначити переваги сформованих дифузійних шарів.

Оцінювання зносостійкості здійснювали за двома основними критеріями: зовнішнім виглядом поверхні після випробувань і величиною втрати маси зразків. Втрата маси є одним із найбільш об'єктивних показників інтенсивності зношування, оскільки безпосередньо характеризує кількість матеріалу, видаленого з поверхні в процесі тертя.

Визначення маси зразків до та після випробувань проводили на аналітичних вагах марки ВЛА–200г–М з точністю до четвертого десяткового знака, що забезпечувало високу достовірність результатів вимірювань.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		75

На основі отриманих значень втрати маси розраховували показник зносостійкості відповідно до методики, наведеної в роботі [100]. Даний показник використовували для порівняльної оцінки ефективності різних режимів азотування та визначення оптимальних умов зміцнення поверхневих шарів сталі X28.

Показник зносостійкості визначали за формулою:

$$K_M = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (2.4)$$

де – m втрати маси, кг; S – площа поверхні зразка, м²; τ – тривалість випробовування, с.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		76

3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як відомо, азотування на сучасному етапі розвитку матеріалознавства та інженерії поверхні є одним із найбільш поширених і ефективних методів хіміко-термічної обробки металів і сплавів. Даний процес широко застосовується для цілеспрямованого покращення комплексу експлуатаційних властивостей деталей машин і конструкційних елементів, що працюють в умовах інтенсивного механічного навантаження, тертя та впливу агресивних середовищ [11, 25, 33, 45, 91, 92, 98].

Основною метою азотування є насичення поверхневих шарів матеріалу азотом з подальшим формуванням зміцнених дифузійних зон, які характеризуються підвищеною твердістю, зносостійкістю та контактною витривалістю. Крім того, азотовані шари забезпечують покращення опору втомному руйнуванню, підвищення теплостійкості та корозійної стійкості виробів у різних експлуатаційних середовищах.

Особливо ефективним азотування є для легованих та корозійностійких сталей, у структурі яких азот взаємодіє з легувальними елементами, утворюючи високоміцні нітридні фази. Формування таких фаз сприяє значному зміцненню поверхні без істотного зниження пластичності серцевини виробу, що є однією з головних переваг цього виду хіміко-термічної обробки.

Завдяки поєднанню високої ефективності зміцнення та можливості збереження розмірної точності деталей азотування набуло широкого застосування в машинобудуванні, енергетичній галузі, авіаційній техніці, хімічній промисловості та інших сферах виробництва, де до матеріалів висуваються підвищені вимоги щодо довговічності та надійності роботи [11, 25, 33, 45, 91, 92, 98].

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		77

3.1 Структура та фазовий склад азотованої сталі X28

На початковому етапі виконання роботи проводили дослідження процесу газового азотування корозійностійкої феритної сталі X28 в атмосфері аміаку. Основною метою експериментів було встановлення закономірностей впливу температурно-часових параметрів процесу на формування дифузійного шару та визначення оптимальних режимів насичення азотом.

Азотування здійснювали при температурах 550, 650, 750, 850 та 950 °С. Тривалість насичення змінювали в межах від 1 до 6 годин, що дозволило дослідити кінетику росту азотованого шару в широкому діапазоні технологічних режимів. Вибраний інтервал температур охоплював як традиційні режими низькотемпературного азотування, так і режими високотемпературного насичення, за яких суттєво зростає дифузійна рухливість атомів азоту.

Після проведення хіміко-термічної обробки виконували металографічні дослідження поперечних шліфів зразків з метою визначення товщини сформованих дифузійних шарів. Отримані результати дали можливість простежити вплив температури та тривалості азотування на швидкість дифузійних процесів і характер формування зміцнених поверхневих зон.

У ході досліджень встановлено, що як підвищення температури азотування, так і збільшення тривалості витримки сприяють зростанню товщини дифузійного шару. Це пояснюється інтенсифікацією процесів дифузії азоту в металеву основу та збільшенням глибини проникнення азоту в структуру сталі. Водночас характер зміни товщини шару залежить не лише від температури насичення, але й від фазових перетворень, що відбуваються у сталі під час високотемпературної обробки.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		78

Результати дослідження впливу температури та тривалості азотування на товщину дифузійного шару, сформованого на сталі X28, узагальнені на рис. 3.1 та наведені в табл. 3.1. Їх аналіз дозволяє оцінити кінетику росту азотованих шарів та встановити найбільш ефективні режими хіміко-термічної обробки для отримання необхідного комплексу властивостей поверхні.

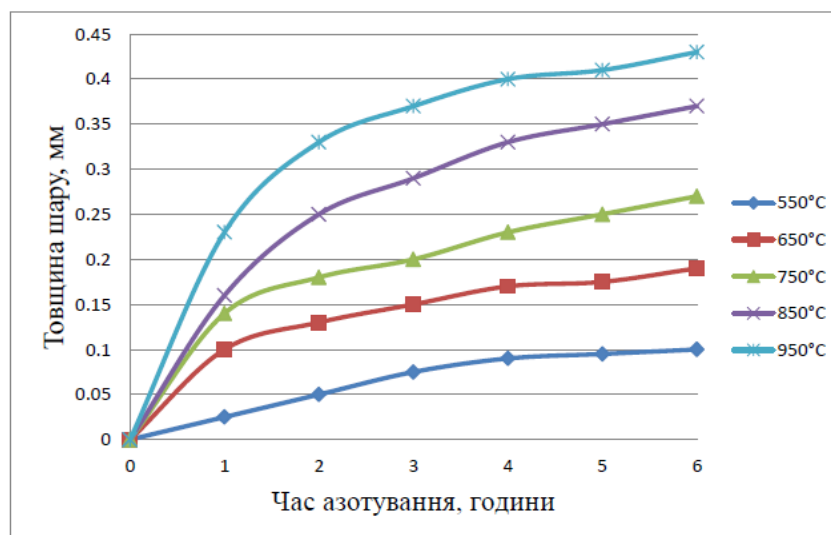


Рисунок 3.1 - Кінетика росту азотованих шарів на сталі X28

Аналіз отриманих кінетичних кривих росту азотованих шарів дозволив встановити характер залежності товщини покриттів від тривалості насичення. Визначено, що зі збільшенням часу азотування товщина дифузійного шару зростає за законом, близьким до параболічного. Такий характер залежності є типовим для дифузійних процесів і свідчить про те, що швидкість росту азотованого шару визначається переважно дифузією атомів азоту в металеву основу.

На початкових стадіях азотування відбувається інтенсивне проникнення атомів азоту в поверхневі шари сталі. У результаті формується зона твердого розчину азоту в α -залізі, а також відбувається утворення нітридних фаз на основі заліза та хрому. Найбільш характерними сполуками, що формуються в процесі насичення, є нітриди Fe_2N , Fe_4N та CrN . Саме

утворення цих фаз забезпечує підвищення твердості та зносостійкості поверхневих шарів сталі X28.

Таблиця 3.1 Товщина та фазовий склад азотованих покриттів на поверхні X28.

Відстань від поверхні, мкм	Температура та час азотування				
	550°C, 10год	650°C, 1год	650°C, 10год	750°C, 1год	850°C, 0,5год
Фазовий склад					
Поверхня*	Fe_2N_3 , Fe_4N , CrN	Fe_2N , Fe_4N , CrN , γ	Fe_2N , Fe_4N , CrN , γ	CrN , Fe_2N , Fe_4N , γ	α , CrN , γ
10	Fe_4N , Fe_2N , CrN , α	CrN , Fe_4N , γ , α	CrN , Fe_2N , Fe_4N , γ	CrN , γ , Fe_4N , α	α , CrN , γ
20	Fe_4N , Fe_2N , CrN , α	γ , α , CrN	CrN , γ , α	γ , CrN , α	α , CrN , γ
30	α , CrN , Fe_4N	α , γ , CrN	γ , α , CrN	γ , CrN , α	α , CrN , γ
40	α , CrN	α , CrN	γ , α , CrN	α , CrN , γ	α , γ , CrN
50	α , CrN	α , CrN	γ , α , CrN	α , CrN	α , **
60	α , CrN	α , CrN	α , γ , CrN	α , CrN	α , **
70	α , CrN	α , CrN	α , CrN	α , CrN	α , **
80	α , CrN	α , $Cr_{23}C_6$	α , CrN	α , CrN	α , **
100	A	–	α , CrN	α , $Cr_{23}C_6$	α , $Cr_{23}C_6$
120-200	–	–	α , CrN	–	–
250	–	–	α , $Cr_{23}C_6$	–	–

* - на поверхні зафіксовані фази Cr_2O_3 , Fe_3O_4

** - сполуки, які були не розшифровані

Подальші дослідження фазового складу отриманих покриттів показали, що структура азотованих шарів істотно залежить від температури проведення процесу. Змінюється не лише кількість окремих фаз, але й їх просторовий розподіл по товщині дифузійного шару.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що після азотування при температурі 550 °C на поверхні сталі X28 фіксуються дифракційні лінії, які відповідають фазам Fe_2N , Fe_4N та CrN . На деякій відстані від поверхні виявляються дифракційні максимуми, характерні для α -фази. Подальший пошаровий рентгенофазовий аналіз показав, що на глибині

близько 40–50 мкм від поверхні спостерігається присутність α -твердого розчину та нітриду хрому CrN.

Встановлено, що після азотування при температурах 650–850 °C у поверхневих шарах додатково формується γ -фаза. Ця фаза зберігається на глибині приблизно до 40–50 мкм від поверхні. Під час азотування при температурі 850 °C у поверхневому шарі сталі X28 рентгенофазовим аналізом виявлено α -залізо, γ -залізо та нітрид хрому CrN.

Отримані результати свідчать про те, що нітрид хрому CrN є найбільш стабільною фазою у сформованих азотованих шарах. Незалежно від температури насичення — 550, 650, 750 або 850 °C — ця сполука присутня по всій товщині дифузійного шару. Така закономірність пояснюється високою хімічною спорідненістю хрому до азоту та значною термодинамічною стабільністю нітриду CrN.

Проведений мікроструктурний аналіз підтвердив результати рентгенофазових досліджень. Встановлено, що сформовані покриття мають багатошарову будову та складаються з кількох характерних структурних зон. Безпосередньо біля поверхні розташовується зона сполук, утворена нітридами Fe₂N, Fe₄N і CrN. Під нею знаходиться зона α -твердого розчину азоту в залізі, а ще глибше розташовується зона внутрішнього азотування, в якій відбувається виділення дисперсних нітридних частинок у матриці фериту.

Таким чином, у результаті азотування корозійностійкої сталі X28 формується складна багатофазна структура, що включає поверхневу нітридну зону, дифузійну зону твердого розчину та область внутрішнього азотування. Саме така будова забезпечує високий рівень зміцнення поверхні та формує комплекс покращених експлуатаційних властивостей азотованої сталі.

Мікроструктуру сформованих азотованих шарів наведено на рис. 3.2–3.4.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		81



Рисунок 3.2 - Мікроструктури корозійностійкої сталі X28 після азотування за температури 550°C, час насичення 2 години: X500

Мікроструктурні дослідження показали, що після азотування сталі X28 при температурі 550 °C формується багатозонна структура дифузійного шару, характерна для процесів низькотемпературного насичення азотом високолегованих феритних сталей.

Безпосередньо на поверхні розташовується зона сполук, утворена переважно нітридними фазами на основі заліза та хрому. Дана зона характеризується дрібнокристалічною будовою і складається з кристалів розміром від 3,0 до 8,0 мкм. Формування такої структури обумовлене інтенсивним насиченням поверхневих шарів азотом та подальшим утворенням нітридних фаз Fe_2N , Fe_4N і CrN , які були ідентифіковані методами рентгенофазового аналізу.

Під зоною сполук розташовується дифузійна область, яка переходить у зону внутрішнього азотування. У цій зоні азот перебуває як у твердому розчині, так і у вигляді дисперсних нітридних виділень, що забезпечують зміцнення матеріалу без утворення суцільного нітридного шару.

Особливістю структури азотованої сталі X28 після обробки при 550 °C є наявність світлого прошарку, виявленого між зоною сполук і зоною внутрішнього азотування. Товщина даного шару становить кілька мікрометрів. Його утворення, імовірно, пов'язане зі зміною концентрації азоту

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		82

та перерозподілом легувальних елементів у прикордонній області між поверхневою нітридною зоною та основною дифузійною частиною покриття.

Світлий прошарок відрізняється від сусідніх структурних складових контрастом після травлення та може бути зоною твердого розчину азоту в α -залізі з підвищеним ступенем легування хромом. Його наявність свідчить про складний характер фазових і дифузійних процесів, що відбуваються під час азотування корозійностійкої феритної сталі X28.

Таким чином, після азотування при температурі 550 °C у сталі X28 формується багатшарова структура, яка включає поверхневу зону сполук, світлий перехідний шар та зону внутрішнього азотування, що забезпечують підвищення твердості та покращення експлуатаційних властивостей матеріалу.



Рисунок 3.3 - Мікроструктури корозійностійкої сталі X28 після азотування за температури 650°C, час насичення 2 години; X500

Підвищення температури азотування суттєво впливає на особливості формування структури дифузійного шару. Мікроструктурний аналіз показав, що зі зростанням температури насичення відбувається збільшення загальної товщини азотованого шару, що обумовлено підвищенням дифузійної рухливості атомів азоту та інтенсифікацією процесів його проникнення вглиб металевої основи.

					КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		83

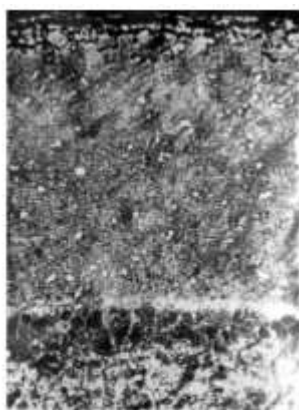


Рисунок 3.4 - Мікроструктури корозійностійкої сталі X28 після азотування за температури 850°C, час насичення 2 години; X500

Одночасно зі збільшенням товщини покриття спостерігається зміна морфології окремих структурних зон. Якщо після азотування при нижчих температурах межі між зоною сполук, дифузійною зоною та зоною внутрішнього азотування чітко ідентифікуються на мікрошліфах, то зі зростанням температури ці межі поступово втрачають різкість. Границя між зоною сполук і зоною внутрішнього азотування стає менш контрастною та набуває розмитого характеру.

Таке явище пов'язане з більш інтенсивним перебігом дифузійних процесів та поступовим вирівнюванням концентраційних градієнтів азоту по товщині покриття. Крім того, при підвищених температурах активізуються процеси перерозподілу легувальних елементів і фазових перетворень, що сприяє формуванню більш однорідної структури дифузійного шару.

Характерною особливістю азотованих шарів, сформованих при підвищених температурах, є також зменшення їх травимості під час металографічного аналізу. Після обробки реактивом структурні складові виявляються менш контрастно, а окремі зони стають важче диференційованими. Це може бути пов'язано з утворенням більш гомогенних структур, зменшенням концентраційної неоднорідності та рівномірнішим розподілом азоту і нітридних фаз по перетину покриття.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		84

Отримані результати свідчать, що підвищення температури азотування не лише збільшує глибину дифузійного проникнення азоту, але й істотно впливає на характер структуроутворення, сприяючи формуванню більш однорідних і менш контрастних за мікроструктурою азотованих шарів.

При дослідженні мікроструктури азотованих шарів на сірому фоні покриття спостерігаються окремі світлі включення майже білого кольору. Аналіз характеру їх розподілу та морфологічних особливостей дозволяє припустити, що дані виділення відповідають частинкам нітриду хрому CrN або карбонітриду хрому, які формуються внаслідок взаємодії азоту з хромом, що міститься у значній кількості в сталі X28.

Утворення таких фаз є закономірним для високо-хромистих корозійностійких сталей, оскільки хром характеризується високою хімічною спорідненістю до азоту та здатністю утворювати термодинамічно стабільні нітридні сполуки. Саме наявність нітридів хрому значною мірою визначає підвищену твердість та зносостійкість сформованих дифузійних шарів.

Мікроструктурний аналіз показав, що структура поверхневого шару отриманих покриттів є неоднорідною. У межах нітридної зони зафіксовано наявність окремих мікротріщин, пор, локальних сколів та ділянок часткового відшарування. Подібні дефекти можуть бути пов'язані зі значними внутрішніми напруженнями, які виникають під час формування нітридних фаз, а також з різницею питомих об'ємів структурних складових, що утворюються в процесі азотування.

Наявність мікрodefektів у поверхневих шарах добре узгоджується з результатами раніше проведених досліджень і відповідає літературним даним, наведеним у роботі [93]. Відомо, що формування високоазотованих нітридних зон у корозійностійких сталях часто супроводжується виникненням локальних напружень та розвитком окремих структурних дефектів, особливо при значній товщині поверхневого шару.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		85

Встановлено, що товщина поверхневої зони сполук залежно від режиму азотування становить 14,5–24,0 мкм. Саме в межах цієї зони концентрується основна кількість нітридних фаз, які забезпечують максимальне зміцнення поверхні та визначають експлуатаційні характеристики азотованої сталі X28.

3.2 Мікротвердість азотованої сталі X28

У роботі було проведено дюрOMETричні дослідження сформованих азотованих шарів з метою встановлення впливу температури насичення на рівень зміцнення поверхні та характер розподілу мікротвердості по товщині покриттів. Результати вимірювань наведені на рис. 3.5.

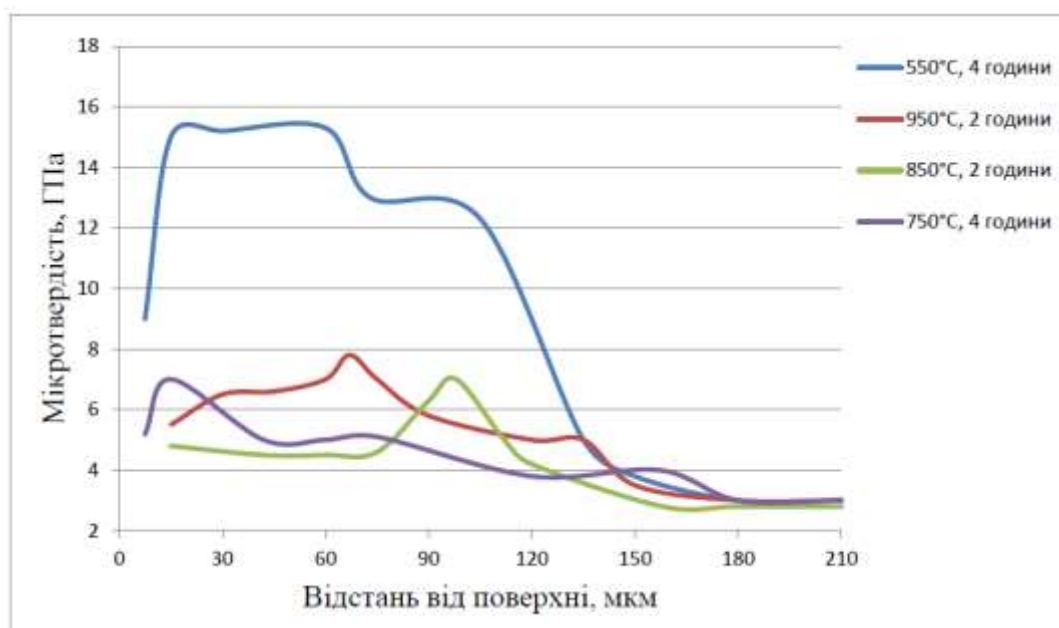


Рисунок 3.5 Розподіл мікротвердості отриманих покриттів на сталі X28 після азотування

Аналіз профілів розподілу мікротвердості показав, що для всіх досліджених режимів азотування характерним є нерівномірний розподіл

твердості по перетину дифузійного шару. При цьому максимальні значення мікротвердості спостерігаються не безпосередньо на поверхні, а на відстані приблизно 20–40 мкм від неї. Наявність таких максимумів свідчить про неоднорідний розподіл нітридних фаз і азоту по товщині покриття, а також про складний характер фазових перетворень, що відбуваються під час азотування.

Найвищі значення мікротвердості були зафіксовані в покриттях, отриманих при температурі 550 °С. У цьому випадку мікротвердість досягала 15,0–15,5 ГПа, що суттєво перевищує твердість вихідної сталі X28 у відпаленому стані. Отримані результати свідчать про високу ефективність низькотемпературного азотування щодо зміцнення поверхневих шарів корозійностійкої феритної сталі.

Подальше підвищення температури азотування супроводжується поступовим зниженням мікротвердості сформованих покриттів. Після азотування при температурах 850–950 °С значення мікротвердості становлять лише 7,1–7,8 ГПа, що майже вдвічі менше порівняно з покриттями, отриманими при 550 °С.

Високий рівень мікротвердості азотованих шарів, сформованих при температурі 550 °С, пов'язаний із формуванням дрібнодисперсної структури нітридних фаз. Значна кількість дрібних виділень нітридів хрому та заліза ефективно перешкоджає руху дислокацій і забезпечує максимальний зміцнювальний ефект.

Зниження мікротвердості при підвищенні температури азотування пояснюється розвитком процесів коагуляції та укрупнення нітридних частинок. У результаті збільшення розмірів нітридних виділень зменшується їх дисперсність та ефективність дисперсійного зміцнення. Крім того, при високих температурах можливе часткове розчинення окремих нітридних фаз або зміна їх морфології, що також сприяє зниженню твердості дифузійного шару.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		87

Таким чином, результати дюрOMETричних досліджень свідчать, що найбільш ефективно зміцнення поверхневих шарів сталі X28 досягається при азотуванні за температури 550 °С, коли формується високодисперсна нітридна структура з максимальною мікротвердістю 15,0–15,5 ГПа. Підвищення температури процесу сприяє росту нітридних частинок і, як наслідок, призводить до поступового зниження рівня зміцнення покриттів.

3.3 Відпал азотованої сталі X28

Для оцінки термічної стабільності сформованих азотованих шарів було проведено додаткові дослідження впливу відпалу на мікротвердість покриттів, отриманих на сталі X28 за різних температур азотування. Відпал здійснювали в інтервалі температур 400–750 °С, що дозволило простежити зміни структурного стану та ступеня зміцнення дифузійних шарів під впливом повторного нагрівання.

Результати дюрOMETричних досліджень показали, що відпал при температурах 400, 500 та 550 °С практично не впливає на розподіл мікротвердості в покриттях, сформованих при температурах азотування 550, 650, 750 та 850 °С. Значення мікротвердості залишаються на рівні, характерному для азотованого стану, що свідчить про високу термічну стабільність утворених нітридних фаз та відсутність суттєвих структурних перетворень у зазначеному температурному інтервалі.

Виняток становлять покриття, отримані після азотування при температурі 950 °С. Для цих зразків відпал при температурі 550 °С супроводжується локальним підвищенням мікротвердості в зоні, розташованій на відстані 75,0–80,0 мкм від поверхні. У цій області мікротвердість досягає значення близько 8,5 ГПа. Ймовірно, таке підвищення пов'язане з додатковим виділенням дисперсних нітридних частинок або

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		88

перебігом процесів старіння пересиченого твердого розчину азоту, сформованого під час високотемпературного азотування.

Подальше підвищення температури відпалу до 600–750 °С призводить до зниження мікротвердості всіх досліджених покриттів незалежно від температури попереднього азотування. Таке зменшення твердості можна пояснити розвитком процесів коагуляції нітридних частинок, укрупненням структурних складових та частковим розпадом пересичених твердих розчинів. У результаті ефективність дисперсійного зміцнення зменшується, що безпосередньо відображається на величині мікротвердості.

Незважаючи на загальну тенденцію до розміщення при підвищенні температури відпалу, найвищі значення мікротвердості після термічної обробки при 750 °С (рис. 3.6) зберігаються у покриттях, сформованих при температурі азотування 550 °С. Це свідчить про те, що саме даний режим азотування забезпечує формування найбільш дисперсної та термічно стабільної структури, здатної тривалий час зберігати високий рівень зміцнення навіть після додаткового нагрівання.

Таким чином, результати проведених досліджень показують, що азотовані шари, сформовані на сталі X28 при температурах 550–850 °С, характеризуються високою стабільністю мікротвердості при відпалі до 550 °С. Підвищення температури відпалу понад 600 °С призводить до поступового зниження твердості внаслідок структурних перетворень і коагуляції зміцнювальних фаз. Найкращу термічну стабільність і найвищий рівень зміцнення демонструють покриття, отримані при температурі азотування 550 °С.

Результати випробувань на абразивну зносостійкість сталі X28 у вихідному стані та після азотування при температурі 550 °С наведені на рис. 3.7.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		89

Аналіз експериментальних даних показав, що характер зміни зношування досліджуваних зразків залежить від тривалості випробувань. На початковому етапі абразивного впливу, протягом перших 0,5 години випробувань, зразки азотованої сталі демонструють дещо нижчу зносостійкість порівняно з вихідною сталлю X28. Така закономірність на перший погляд є неочікуваною, оскільки азотування повинно сприяти підвищенню опору зношуванню.

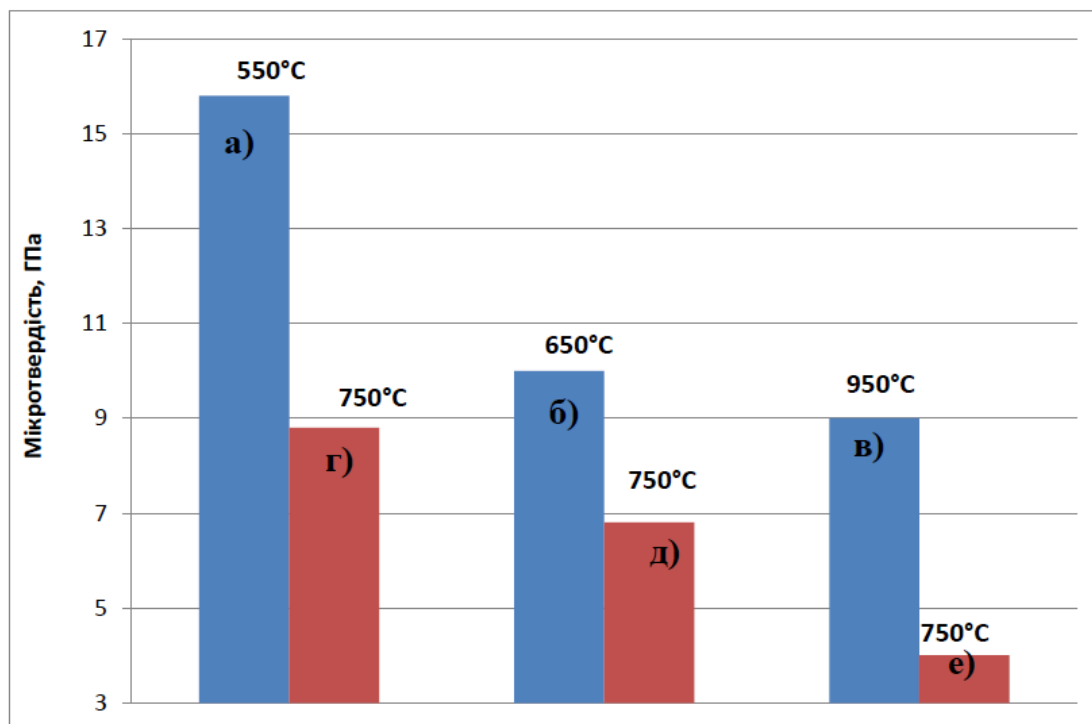


Рисунок 3.6 Мікротвердість азотованих шарів на сталі X28; а, б, в – мікротвердість покриття на сталі X28 після азотування при температурі 550, 650, 950 °C; г, д, е – мікротвердість азотованого покриття після відпалу при температурі 750 °C.

Отриманий результат пояснюється особливостями будови поверхневого шару, сформованого в процесі азотування. Як було встановлено під час мікроструктурних досліджень, зовнішня частина азотованого покриття

характеризується наявністю певної кількості структурних дефектів, серед яких спостерігаються мікротріщини, пори, локальні сколи та окремі ділянки відшарування. Саме ця дефектна зона в перші моменти контакту з абразивом руйнується найбільш інтенсивно, що призводить до підвищених втрат маси на початковому етапі випробувань.

Протягом приблизно перших 0,5 години відбувається видалення поверхневого дефектного шару та оголення більш щільної і зміцненої частини азотованого покриття. Після завершення цього своєрідного етапу припрацювання характер зношування суттєво змінюється.

Подальші випробування показали, що азотована сталь X28 має значно вищу стійкість до абразивного зношування порівняно з вихідним матеріалом. Після видалення поверхневих дефектних ділянок основний внесок у процес зношування починають визначати висока твердість дифузійного шару, наявність дисперсних нітридів хрому та заліза, а також зміцнення феритної матриці азотом.

Підвищена мікротвердість азотованого шару, яка досягає 15,0–15,5 ГПа, забезпечує ефективний опір проникненню абразивних частинок у поверхню матеріалу та зменшує інтенсивність мікрорізання і пластичної деформації. Завдяки цьому швидкість втрати матеріалу після початкового періоду випробувань суттєво знижується.

Таким чином, результати досліджень свідчать, що незважаючи на дещо підвищене зношування на початковому етапі, обумовлене наявністю поверхневої дефектної зони, азотування сталі X28 при температурі 550 °C забезпечує істотне підвищення абразивної зносостійкості. Після видалення дефектного шару сформоване азотоване покриття демонструє значно вищий опір абразивному руйнуванню порівняно з вихідною сталлю, що підтверджує ефективність застосованого режиму хіміко-термічної обробки.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		91

Результати зміни зношування досліджуваних зразків залежно від тривалості випробувань наведені на рис. 3.7.

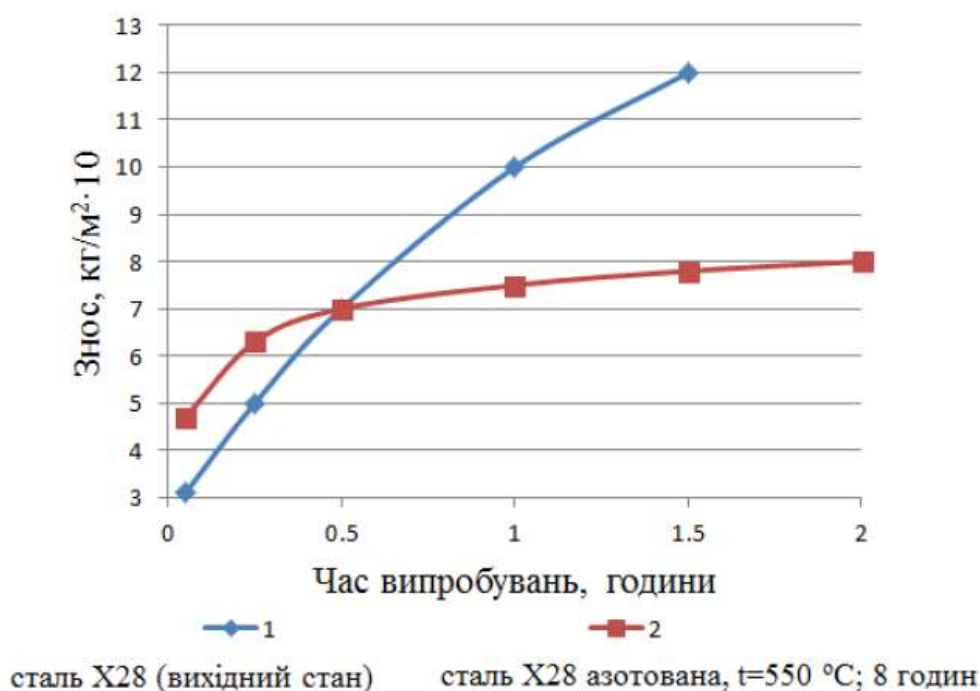


Рисунок 3.7 - Залежність абразивного зносу від часу випробувань

Аналіз літературних даних [101, 102] показав, що процес абразивного зношування багатокомпонентних покриттів і зміцнених поверхневих шарів є складним явищем та включає декілька послідовних стадій руйнування матеріалу. Встановлено, що механізм абразивного зношування умовно можна поділити на дві основні стадії, кожна з яких контролюється різними фізико-механічними характеристиками поверхневого шару.

Перша стадія пов'язана з проникненням абразивної частинки в поверхню матеріалу. За своїм механізмом цей процес є подібним до вдавлювання алмазного індентора під час вимірювання мікротвердості. Опір матеріалу проникненню абразивних частинок визначається насамперед його твердістю та локальною міцністю поверхневого шару. Тому можна вважати,

що ефективність протидії матеріалу на першій стадії абразивного зношування безпосередньо залежить від величини мікротвердості.

Друга стадія реалізується після проникнення абразивної частинки в поверхневий шар і пов'язана з її подальшим переміщенням по поверхні матеріалу. У цьому випадку відбуваються процеси мікрорізання, пластичної деформації, зародження та розвитку мікротріщин, а також відокремлення окремих частинок матеріалу. Саме на цій стадії визначальну роль відіграє здатність покриття чинити опір руйнуванню під дією локальних механічних напружень.

Для високоміцних і високотвердих матеріалів одним із найважливіших факторів, що визначають їхню зносостійкість, є крихкість. Відомо, що надмірне підвищення твердості часто супроводжується зниженням тріщиностійкості та схильністю до крихкого руйнування. Тому висока твердість сама по собі не завжди гарантує підвищення абразивної зносостійкості.

Як було встановлено в даній роботі, азотування сталі Х28 при температурі 550 °С забезпечує формування дифузійних шарів з мікротвердістю на рівні 15,5–16,0 ГПа. При цьому під час дюрOMETричних досліджень навколо відбитків алмазного індентора не було виявлено характерних радіальних або кільцевих тріщин, що свідчить про достатньо високу тріщиностійкість сформованих азотованих шарів.

Відсутність ознак крихкого руйнування при високих значеннях мікротвердості вказує на сприятливе поєднання міцності та в'язкості поверхневого шару. Такий структурний стан забезпечує ефективний опір як проникненню абразивних частинок, так і подальшому руйнуванню матеріалу під час їх переміщення по поверхні.

Таким чином, висока абразивна зносостійкість азотованої сталі Х28 обумовлена комплексною дією двох факторів: значною мікротвердістю

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		93

сформованого дифузійного шару та його підвищеною тріщиностійкістю. Саме поєднання цих властивостей забезпечує ефективний опір абразивному впливу та дозволяє суттєво підвищити довговічність виробів після азотування при температурі 550 °С [101, 102].

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		94

ВИСНОВКИ

1. На основі проведених експериментальних досліджень встановлено закономірності впливу температури газового азотування в середовищі дисоційованого аміаку на фазовий склад, мікроструктуру, мікротвердість та абразивну зносостійкість корозійностійкої феритної сталі X28. Показано, що зміна температурно-часових параметрів процесу суттєво впливає на формування дифузійних шарів, їх товщину та експлуатаційні характеристики.

2. Визначено особливості фазового складу азотованих шарів залежно від температури насичення. Після азотування при температурі 550 °C покриття складаються переважно з фаз Fe₂N, Fe₄N, CrN та α-твердого розчину на основі заліза. При підвищенні температури азотування до 650–750 °C у структурі додатково формується γ-фаза, а фазовий склад представлений сполуками Fe₂N, Fe₄N, CrN, α-Fe та γ-Fe. Для покриттів, отриманих при температурі 850 °C, характерною є наявність α-Fe, γ-Fe та нітриду хрому CrN. Встановлено, що нітрид хрому CrN присутній у дифузійних шарах за всіх досліджених температур азотування.

3. Проведені дюрOMETричні дослідження показали, що максимальний рівень зміцнення досягається після азотування при температурі 550 °C. У цьому випадку мікротвердість поверхневих шарів становить 15,5–16,0 ГПа. Високі значення твердості обумовлені формуванням дрібнодисперсної нітридної структури та рівномірним розподілом зміцнювальних фаз у дифузійному шарі.

4. Досліджено вплив подальшої термічної обробки на властивості азотованих покриттів. Встановлено, що відпал при температурах до 550 °C практично не змінює рівень мікротвердості сформованих шарів. Підвищення температури відпалу понад 600 °C супроводжується поступовим зниженням

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		95

мікротвердості внаслідок коагуляції та укрупнення нітридних частинок, що призводить до зменшення ефективності дисперсійного зміцнення.

5. Встановлено позитивний вплив азотування на абразивну зносостійкість сталі X28. Незважаючи на наявність поверхневої дефектної зони, яка зумовлює дещо інтенсивніше зношування на початкових етапах випробувань, після її видалення азотовані шари демонструють значно вищу стійкість до абразивного руйнування. Визначено, що зносостійкість азотованої сталі X28 перевищує зносостійкість вихідного матеріалу у 2,8 раза. Підвищення зносостійкості забезпечується поєднанням високої мікротвердості, наявністю дисперсних нітридних фаз та достатньою тріщиностійкістю сформованих дифузійних шарів.

6. Отримані результати свідчать, що найбільш ефективним режимом азотування досліджуваної сталі є обробка при температурі 550 °С, яка забезпечує формування багатофазного дифузійного шару з максимальною мікротвердістю, високою структурною стабільністю та підвищеною абразивною зносостійкістю. Це дозволяє рекомендувати даний режим для практичного використання з метою підвищення довговічності деталей із корозійностійкої феритної сталі X28, що працюють в умовах інтенсивного абразивного зношування.

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		96

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Опір матеріалів. Приклади, задачі, розрахункові роботи: Навчальний посібник/ В.В. Ковтун, В.С. Павлов, О.А. Дорофєєв. - Хмельницький: ТУП, 1999.-248 с.
2. Кузьменко А.Г. Методи розрахунків і випробувань на зношування та надійність. Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Хмельницький: ТУП, 2002. – 151 с.
3. Лудченко О.А. Технічне обслуговування і ремонт автомобілів. Підручник. – К.: Знання-Прес, 2003. – 511 с.
4. Рудик О.Ю. Лекційний матеріал з курсу САПР ТП зміцнення. ХНУ. – 2004.
5. Кузьменко А.Г. Лекційний матеріал з курсу Основи наукових досліджень. ХНУ. – 2004.
6. Жидецький В.Ц., Джигирей В.С., Сторожук В.М. та ін.Практикум із охорони праці. Навчальний посібник / За ред. канд. техн. наук, доцента В.Ц. Жидецького. – Львів, Афіша, 2000 – 352с.
7. Choong-Nyeon Park, Min-No Chang. Діяльність нікелевих твердженів на властивості металів hydride electrodes // J. of Alloys and compounds. 1995. № 231, pp. 846-851.
8. A. Turonova, M. Galova, L. Lux, M. Gal. Електрохімічні процеси під час пофарбування статей за Ni і Ni / Cu coating в fluidized bed // J. Solid State Elektrochem. 2001 №5, pp. 502-506.
9. Розовський Г І, Вяшкаліс А. І. Хімічне міднення. Вільнюс, РІНТІП, 1966. 60 с.

					КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		97

10. Yu Xingwen, Cao Chunan etc. Study double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12 // Corrosion Science. 2001 №43, pp. 1283-1294.
11. Zum Gahr K.-H. Microstructure and wear of materials. – Amsterdam : Elsevier, 1987. – 560 p.
12. Wang Y.-L. An analysis of the influence of plastic indentation on three-body abrasive wear of metals / Y.-L. Wang, Z.-S. Wang // Wear, 1988. – V.122. – N2. – P.123–133.
13. Beckmann G., Gotzmann J. Analytische Betrachtung zum Strahleverschleis von Metall // Schmierungstechnik. – 1979. – V.10. – N4. – S.104–107.
14. Spurr R.T. The nature of contact during abrasion // Wear. – 1981. – V.67. – N3. – P.375–379.
15. Torrance A. A. An explanation of the hardness differential needed for abrasion // Wear. – 1981. – V.68. – N2. – P.263–266.
16. Rohrig K. Abrasionsbeständige Eisengusswerkstoffe. – VDI-Z. – 1962. – 124. – N5. – P. 11–14, 17–20, 23–24.
17. Kassim S. Al-Rubaie. Equivalent hardness concept and two-body abrasion of iron-base alloys // Wear. – 2000. – V.243. – 1-2. – P. 92–100.
- D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing // Surf. Coat. Technol. - 1998. - V. 103/104. - P. 178-184
18. M. Samandi, B.A. Shedden, D.I. Smith, G.A. Collins, R. Hutching, J. Tendys. Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel // Surf. Coat. Technol. - 1993. - V. 59. - P. 261-266
19. S. Mändl, D. Manova, H. Neumann, M.T. Pham, E. Richter, B. Rauschenbach. Correlation between PIII nitriding parameters and corrosion

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
ЗМН.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		98

behaviour of austenitic stainless steels // Surf. Coat. Technol. – 2005. - V. 200. - P. 104-108

21. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys, McGraw Hill Book Co., Inc., New York/Toronto, 1958. - pp. 670 – 675

22. Ozbaysal K., Inal O.T. Precipitation hardening of maraging steels during ion nitriding // Ind. Heat. - 1990. - V.57. – N. 3. - P. 35-37

23. Yu. M. Lakhtin and I. P. Fetisova. High-temperature nitriding of steel 1Kh12VNMF // Metal Science and Heat Treatment. - 1970. - N. 6. - P. 6 - 9.

24. Jee Hyun Sung, Dong Won Joo, In Soo Kim, Chang Yong Kang, Jang Hyun Sung, Phase changes of Fe–20Mn–13Cr–3Co/1.2Ti alloys during solution nitriding // Metals and Materials International. - 2005. - V. 11. - N. 2. - P. 157-163

25. M.Yu. Belomyttsev, M.A. Lushkin, S.N. Votinov. Increased thermal stability of vanadium alloys after nitriding // Steel in Translation. - 2011. - V. 40. - N. 11. - P. 952-953

26. C.M. Garz'on, A.P. Tschiptschin. EBSD texture analysis of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel // Materials Science and Engineering A. - 2006. - V. 441. - P. 230-238

27. Masahiro Nagaea, Yoshito Takemoto, Tetsuo Yoshio, Jun Takada, Yutaka Hiraoka. Preparation of structurally controlled dilute molybdenum–titanium alloys through a novel multi-step internal nitriding technique and their mechanical properties // Materials Science and Engineering A. - 2005. - V. 406. - P. 50-56

					<i>КвРАТ 26. 22082.000. ПЗ</i>	Арк.
ЗМН.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		99

**Хмельницький національний університет
Факультет інженерії, транспорту та архітектури
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства**

Тема:

**Дослідження впливу термічної обробки на азотовану
сталь X28**

Спеціальність «Матеріалознавство»

Студент групи МТВА -22-1 Поліщук Михайло

Керівник: доц. Гончар В.А.

Хімічний склад та механічні властивості сталі X28

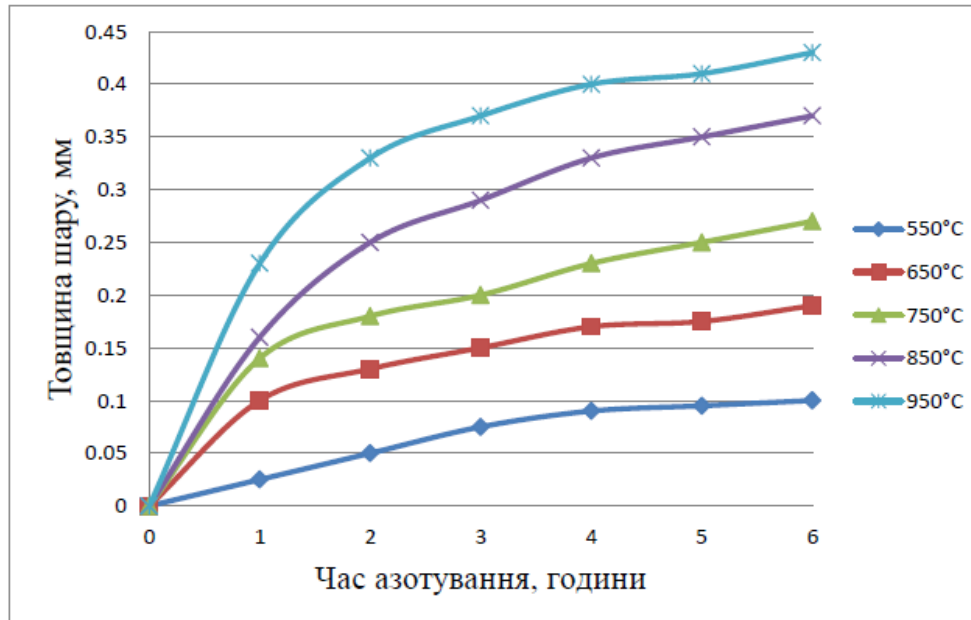
C	Si	Mn	S	P	Cr	Fe
0.15 %	0,9 %	0,7 %	0,02 %	0,03 %	27,9 %	70,3 %

Тип	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$\Delta, \%$	$\Psi, \%$
Труби горячедеформов.	441		17	
Пруток	440	295	20	45
Лист тонкий	530		17	

Установка іонно-плазмового азотування



Кінетика зміни товщини зміцненого шару

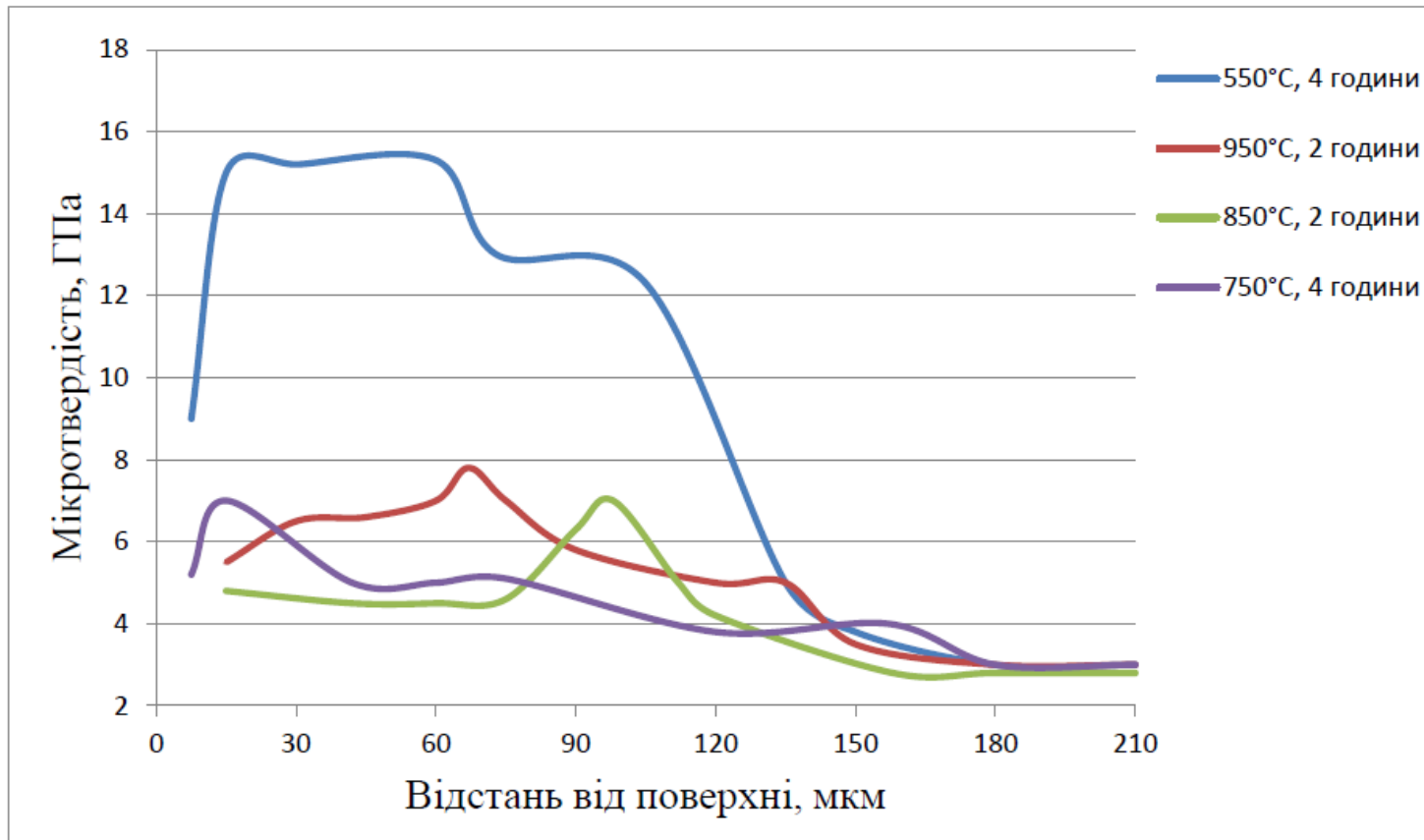


Відстань від поверхні, мкм	Температура та час азотування				
	550°C, 10год	650°C, 1год	650°C, 10год	750°C, 1год	850°C, 0,5год
Поверхня*	Фазовий склад				
0	Fe ₂ N ₃ , Fe ₄ N, CrN	Fe ₂ N, Fe ₄ N, CrN, γ	Fe ₂ N, Fe ₄ N, CrN, γ	CrN, Fe ₂ N, Fe ₄ N, γ	α, CrN, γ
10	Fe ₄ N, Fe ₂ N, CrN, α	CrN, Fe ₄ N, γ, α	CrN, Fe ₂ N, Fe ₄ N, γ	CrN, γ, Fe ₄ N, α	α, CrN, γ
20	Fe ₄ N, Fe ₂ N, CrN, α	γ, α, CrN	CrN, γ, α	γ, CrN, α	α, CrN, γ
30	α, CrN, Fe ₄ N	α, γ, CrN	γ, α, CrN	γ, CrN, α	α, CrN, γ
40	α, CrN	α, CrN	γ, α, CrN	α, CrN, γ	α, γ, CrN
50	α, CrN	α, CrN	γ, α, CrN	α, CrN	α, **
60	α, CrN	α, CrN	α, γ, CrN	α, CrN	α, **
70	α, CrN	α, CrN	α, CrN	α, CrN	α, **
80	α, CrN	α, Cr ₂₃ C ₆	α, CrN	α, CrN	α, **
100	A	–	α, CrN	α, Cr ₂₃ C ₆	α, Cr ₂₃ C ₆
120-200	–	–	α, CrN	–	–
250	–	–	α, Cr ₂₃ C ₆	–	–

* - на поверхні зафіксовані фази Cr₂O₃, Fe₃O₄

** - сполуки, які були не розшифровані

Розподіл твердості по товщині зміненого шару



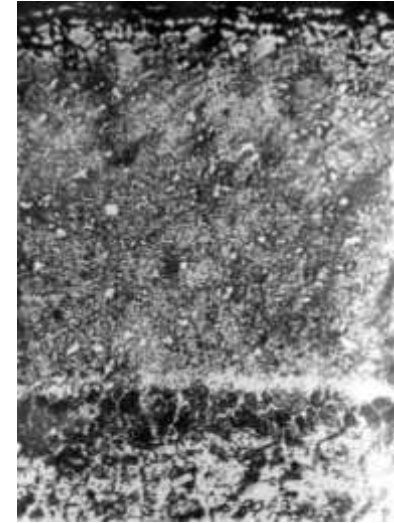
Мікроструктури сталі X28 після азотування



температура 550°C,
час насичення 2 години

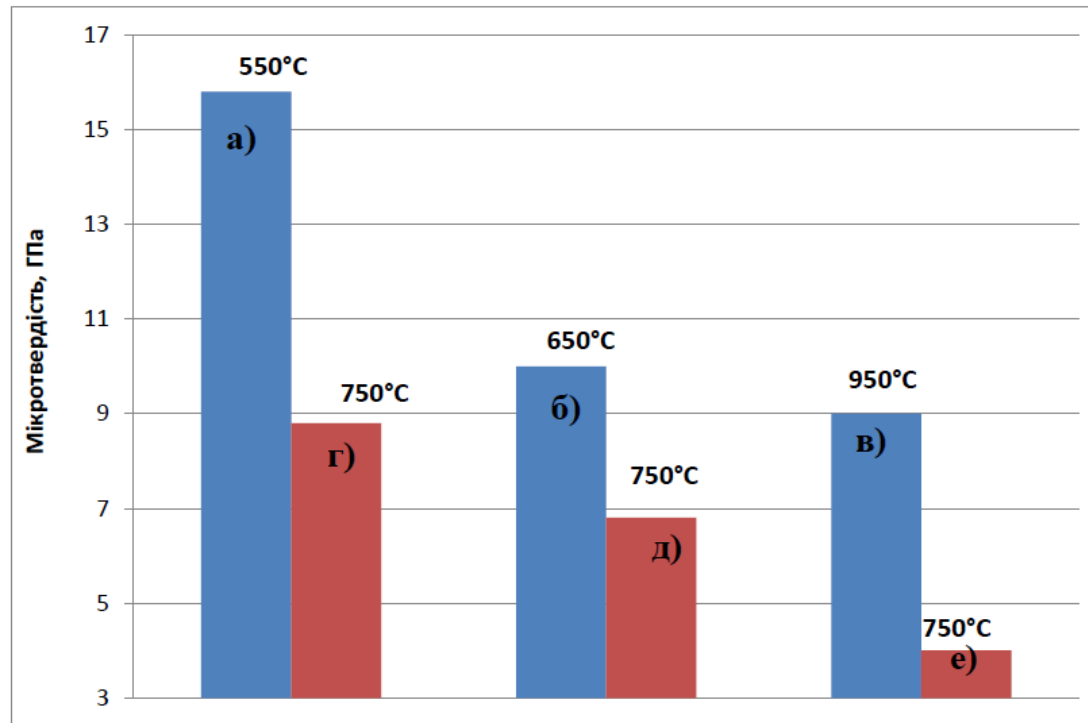


температура 650°C,
час насичення 2 години



Температура 850°C,
час насичення 2 години

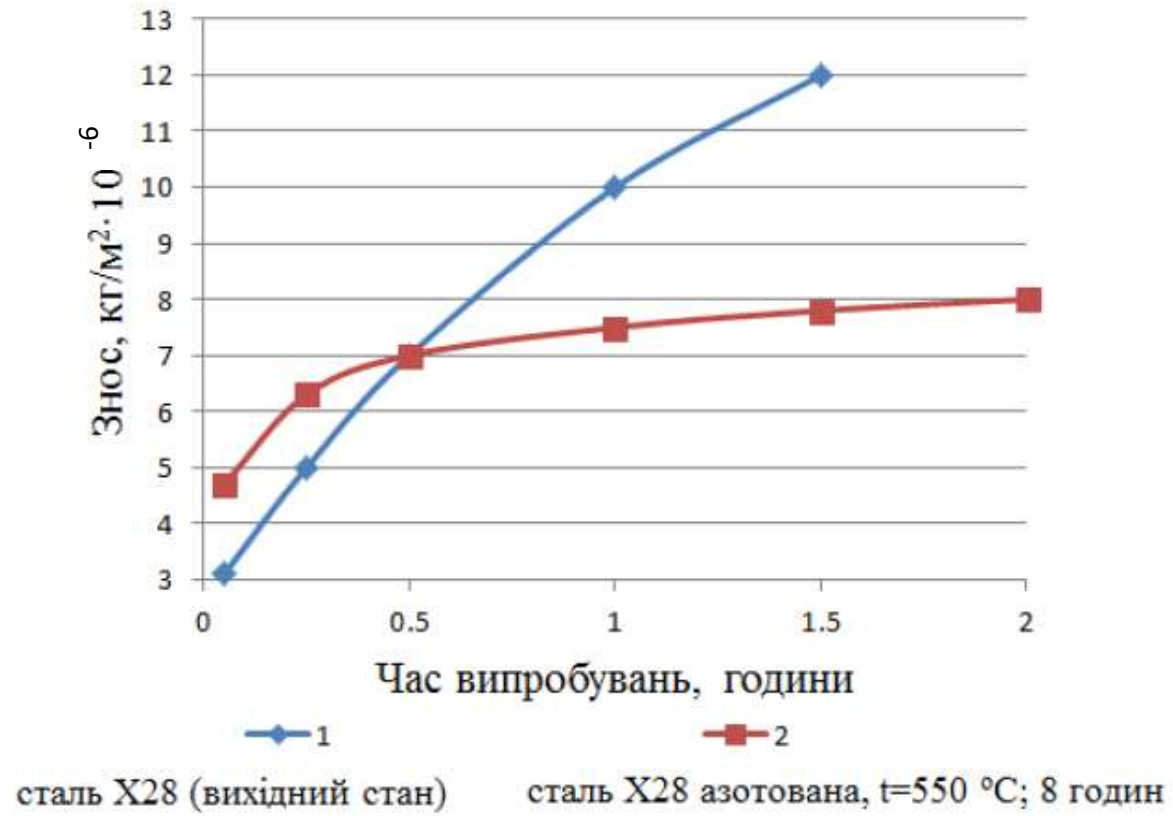
Вплив відпалу на мікротвердість поверхні



а, б, в – мікротвердість покриття на сталі X28 після азотування при температурі 550 650, 950 °С;

г, д, е – мікротвердість азотованого покриття після відпалу при температурі 750 °С.

Кінетика зношування



ВИСНОВКИ

- На основі проведених експериментальних досліджень встановлено закономірності впливу температури азотування на фазовий склад, мікроструктуру, мікротвердість та абразивну зносостійкість корозійностійкої феритної сталі X28.
- Визначено особливості фазового складу азотованих шарів залежно від температури насичення. Після азотування при температурі 550 °C покриття складаються переважно з фаз Fe₂N, Fe₄N, CrN та α-твердого розчину на основі заліза.
- Досліджено вплив подальшої термічної обробки на властивості азотованих покриттів. Встановлено, що відпал при температурах до 550 °C практично не змінює рівень мікротвердості сформованих шарів.
- Встановлено позитивний вплив азотування на абразивну зносостійкість сталі X28. Незважаючи на наявність поверхневої дефектної зони, яка зумовлює дещо інтенсивніше зношування на початкових етапах випробувань, після її видалення азотовані шари демонструють значно вищу стійкість до абразивного руйнування.

Дякую за увагу