УДК 621.787: 620.176.16

## НАСИЧЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ШАРУ ВУГЛЕЦЕМ ЗА ПОВЕРХНЕВОГО МЕХАНОІМПУЛЬСНОГО ОБРОБЛЕННЯ СТАЛЕЙ

## *О. В. МАКСИМІВ*<sup>1</sup>, *В. І. КИРИЛІВ*<sup>1</sup>, *Б. П. ЧАЙКОВСЬКИЙ*<sup>2</sup>, *Ю. П. БІЛАШ*<sup>2</sup>, *Ю. О. КУЛИК*<sup>3</sup>, *І. М. КУРНА*Т<sup>1</sup>

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;
Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. З. Гжицького;
Львівський національний університет ім. Івана Франка

Вивчено вплив режимів під час формування нанокристалічної структури механоімпульсною обробкою на її насичення вуглецем зі спеціального технологічного середовища. Показано, що зміцнювальний інструмент з титанового сплаву поліпшує умови насичення, а з прискоренням його подачі та зменшенням швидкості переміщення оброблюваної поверхні підвищується концентрація вуглецю у поверхневих шарах сталі. Вуглець розміщується здебільшого на межах зерен, що призводить до підвищення мікротвердості та зносостійкості поверхневої наноструктури.

**Ключові слова:** поверхнева наноструктура, режими оброблення, технологічне середовище, вуглець, мікротвердість, зносостійкість.

The influence of the treatment regimes during formation of nanocrystalline structure by mechanical-pulse treatment on its saturation with carbon from special technological medium was studied. It was shown that strengthening tool made of titanium alloy improved saturating conditions, increment of tool longitudinal feed and decrease of the treated surface movement rate provided higher carbon concentration in the steel surface layer. It leads to the growth of microhardness and wear resistance of surface nanostructure.

**Keywords:** surface nanostructure, treatment regime, technological medium, carbon, microhardness, wear resistance.

Вступ. Практично будь-яка дія експлуатаційних навантажень та робочих середовищ на метал передається через його поверхню [1]. Тому дослідження поверхні металів, а також цілеспрямованої зміни її стану для надання їй заданих фізико-хімічних властивостей є важливим завданням сьогодення [2–5]. Поряд із нанесенням захисних та відновних покриттів [6, 7], вдосконаленням технологій хіміко-термічної обробки [8-10], в останні десятиліття інтенсивно розвивають методи створення та дослідження властивостей нанокристалічних структур (НКС). Існують методи формування об'ємних [11, 12] і поверхневих НКС [13–15]. Останні технологічно простіші і тому поширеніші [13]. Найчастіше застосовують методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД) [16]. Серед них – механоімпульсна обробка (МІО), де джерелом ІПД є високошвидкісне тертя [17]. Вона підвищує зносостійкість [18, 19], границю втоми [20, 21], слугує бар'єром для проникнення водню [22], що призводить до підвищення роботоздатності у корозивних та корозивно-наводнювальних середовищах [23]. Особливістю МІО є використання технологічних середовищ (TC), які можуть бути джерелом легувальних елементів. Тоді з'являється додатковий вплив атомів легувальних елементів на властивості наноструктурного поверхневого шару [24], які формують сегрега-

Контактна особа: О. В. МАКСИМІВ, e-mail: okyryliv@yahoo.com

ції на межах зерен. У легованих сталях також можливе утворення сегрегацій існуючих легувальних елементів та їх перерозподіл у поверхневому шарі. Рушійною силою сегрегації є зниження енергії системи внаслідок переходу частини домішкових атомів із твердого розчину на межі зерен [25]. Легувальні елементи під час ІПД насичують поверхневі шари із ТС масоперенесенням – аномально швидкою дифузією. Там вони можуть бути "корисними" або "шкідливими" відповідно збільшуючи або зменшуючи міжзеренне зчеплення внаслідок заміни частини зв'язків на межах між атомами основного металу, зв'язками між втіленими атомами і зв'язками "основний метал–домішковий атом" [26]. Легувальні елементи на межах зерен блокують рекристалізацію [27], можуть знижувати водневу проникність [28]. Одним із "корисних" легувальних елементів є вуглець [26]. Показано [17] можливість додаткового насичення поверхневих НКС вуглецем зі спеціальних TC. Для високих фізико-механічних властивостей бажано отримувати максимальні концентрації вуглецю у поверхневому шарі. Це можливо зробити зміною режимів оброблення та вибором раціонального TC.

Мета роботи – вивчити вплив режимів оброблення на насичення поверхневих НКС вуглецем під час МІО.

Матеріал і методики. Досліджували двома етапами. На першому етапі вивчали навуглецювання армко-заліза як модельного матеріалу (МІО здійснювали на циліндричних зразках  $\emptyset$  20 і довжиною 100 mm); на другому – вплив різних режимів МІО на структуру та механічні властивості сталі 35 як конструкційного матеріалу.

МІО зразків виконували на токарному верстаті, обладнаному спеціальним пристроєм [17]. Обробляли інструментами зі сталі 40X та титанового сплаву ВТ6 з шириною робочої поверхні 4,5 mm, за глибини врізання t = 0,35 mm за таких режимів: лінійна швидкість обертання зміцнювального інструменту  $V_i = 60$  m/s, частота обертання зразків n = 0,2; 0,33; 0,52 та 0,83 s<sup>-1</sup>, а повздовжня подача S = 1; 1,5 та 2,08 mm/rev. Для насичення поверхневої НКС використовували спеціальне TC для навуглецювання [17] та для порівняння – оливу індустріальну I-12A.

Кількість вуглецю у поверхневих шарах армко-заліза визначали кулонометричним методом згідно з ДСТУ 12344-2003. Для цього з поверхні обробленого зразка точінням знімали почергово 4 шари стружки глибиною врізання 0,05 mm для хімічного аналізу. Отримували результат посередині знятого шару. Зразки перед МІО обробляли точінням за "м'яких" режимів (глибина врізання t = 0,1 mm, повздовжня подача S = 0,12 mm/rev) до шорсткості  $R_a = 0,8...1$  µm. Їх використовували для отримання мінімальної дефектності структури на поверхні матеріалу та максимальної концентрації вуглецю під час МІО.

Зносостійкість досліджували на сталі 35 після МІО з насиченням вуглецем на машині МИ-1М за схемою кільце–вкладка на зразках  $\emptyset$  45 mm в оливно-абразивному середовищі (олива ТАП-ЗО із додаванням 0,1 mass% кварцового піску дисперсністю до 40 µm) за швидкості обертання V = 0,9 m/s та тиску P = 1 MPa. Фазовий склад поверхневих шарів сталі 35 після МІО вивчали на дифрактометрі ДРОН-3 у Си $K_{\alpha}$ -випромінюванні (U = 30 kV, I = 20 mA) з кроком 0,05° та експозицією у точці 4 s. Обробляли дифрактограми, використовуючи пакет програмного забезпечення CSD [29]. Рентгенограми ідентифікували за картотекою JCPDS-ASTM [30]. Розмір зерен на поверхні визначали рентгенівським методом за півшириною піків. Мікротвердість зразків після МІО вимірювали мікротвердоміром ПМТ-З за навантаження 100 g.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Вуглець відіграє важливу роль у формуванні фізико-механічних властивостей конструкційних сталей, яка у наноструктурованому матеріалі має свої особливості [25]. Водночас використання армко-заліза як модельного матеріалу для досліджень навуглецювання має істотні переваги порівняно зі сталями. Тому окремо виділили дослідження армко-заліза та сталі 35.

Важливим чинником, який впливає на температурно-силові умови в зоні фрикційного контакту (ФК) під час формування НКС за МІО, є матеріал зміцнювального інструменту. Показано [17], що матеріали з високим коефіцієнтом тертя та низькою теплопровідністю забезпечують вищі теплові потоки в оброблювану деталь, що збільшує глибину та мікротвердість зміцненого шару. Використання інструменту із титанового сплаву підвищує концентрацію вуглецю в поверхневому шарі армко-заліза (рис. 1). Аналіз концентраційних кривих за Фішером (рис. 1*b*), згідно з яким, для об'ємної дифузії прямолінійна залежність виконується в координатах  $lgC-\delta^2$ , а для зернограничної – в координатах  $lgC-\delta$ , вказує здебільшого на зернограничний характер розподілу легувальних елементів [31]. Відповідно до концепції "корисних" домішок [26] таке насичення вуглецем можна ефективно використовувати для поліпшення властивостей наноструктурованих матеріалів. Враховуючи значну протяжність меж зерен у НКС, концентрація таких елементів повинна бути максимальна.



Fig. 1. Carbon distribution in armco-iron in depth  $\delta$  after mechanical-pulse treatment (MPT) strengthening ( $n = 0.33 \text{ s}^{-1}$ , S = 2.08 mm/rev) using tools from different materials (a) and analysis of concentration curves by Fisher (b): 1 - BT6 titanium alloy; 2 - 40X steel.



Пошаровим хімічним аналізом встановили, що зі зміною повздовжньої подачі інструменту S змінюється концентрація вуглецю у поверхневих шарах (рис. 2): зі збільшенням S вона підвищується біля поверхні, а зі зменшенням – знижується, проте вуглець проникає на більшу глибину. Раніше показано [17], що концентрацію легувального елемента визначають густиною генерованих під час МІО дислокацій. За повздовжньої подачі 2,08 mm/rev густина генерованих дислокацій у поверхневому шарі становить 1,51·10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>, а за S = 0.9 mm/rev –  $0,98·10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Отже, вища повздовжня подача забезпечує більшу концентрацію вуглецю і кращу продуктивність обробки. Цей параметр режиму МІО є одним із визначальних для отримання високої мікротвердості та глибини зміцненого шару, а отже, його зносостійкості.

Збільшення повздовжньої подачі призводить до підвищення концентрації вуглецю, а частоти обертання зразка – до її зниження (рис. 3).



Такі залежності пояснюють впливом температури у поверхневому шарі металу. За більшої подачі інструменту S зростають об'єми деформованого металу і підвищується температура. Збільшення частоти обертання оброблюваного зразка n зменшує час перебування оброблюваної поверхні у зоні ФК, що призводить до зниження температури і відповідно концентрації вуглецю.

Вибір оптимальних режимів насичення вуглецем важливий для МІО за використання спеціального TC для навуглецювання [17]. Воно є ефективним для зміцнення МІО деталей типу зварних штоків і плунжерів гідроциліндрів, а також для захисних втулок насосів. Їх виготовляють із трубних заготовок з низьковуглецевих сталей, зміцнення яких без насичення вуглецем є малоефективним. Використання оптимальних режимів МІО сталі 35 підвищує мікротвердість її поверхневого шару (рис. 4) та зносостійкість у оливно-абразивному середовищі (рис. 5).



Рис. 4. Структура (*a*) та розподіл мікротвердості  $H_{\mu}$  за глибиною  $\delta$  (*b*) сталі 35 після МІО в мінеральній оливі (*1*) та TC для навуглецювання (*2*, *3*) за таких режимів:  $n = 0.33 \text{ s}^{-1}$ ; S = 1 mm/rev (1, 2) та 2,08 mm/rev (*3*).

Fig. 4. Structure (*a*) and microhardness  $H_{\mu}$  distribution in the depth  $\delta$  (*b*) of steel 35 after MPT in mineral oil (*1*) and in technological medium for carburizing (2, 3) under the following regimes:  $n = 0.33 \text{ s}^{-1}$ ; S = 1 mm/rev (*1*, 2) and 2.08 mm/rev (3).

Зокрема, за всіх режимів МІО отримано феритно-аустенітну структуру ( $\alpha$ -Fe – 55%,  $\gamma$ -Fe – 45%). Розміри зерна фериту для режимів 1-3 (рис. 4) становлять відповідно 19,6; 18,3 та 15 nm. Крім цього, на поверхні утворюються оксиди FeO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оскільки різниця розмірів зерна незначна, можна припустити, що підвищення мікротвердості отримано внаслідок вищої концентрації вуглецю. З аналізу рис. 2 і 4b можна зробити висновок, що для отримання вищих концентрацій вуглецю і мікротвердості у поверхневому шарі необхідно здійснювати МІО за високих подач зміцнювального інструменту *S*. Нижча подача інструменту знижує концентрацію вуглецю біля поверхні та її мікротвердість, проте забезпечує більшу глибину зміцненого шару. Аналогічно впливатиме і частота обертання оброблюваного зразка *n*. Однак, якщо пришвидшення подачі підвищує продуктивність процесу, то зменшення частоти обертання зразка її знижуватиме. Очевидно, щоб встановити баланс фізико-механічних властивостей поверхневого шару та продуктивності МІО, необхідно змінювати подачу інструменту та частоту його обертання.



Рис. 5. Кінетика зношування кілець (*a*) та вкладок (*b*) пари тертя сталь 35-сталь 45 за тертя в оливно-абразивному середовищі після МІО в різних середовищах: *I* – олива I-12A (*S* = 1 mm/rev); 2, 3 – ТС для навуглецювання (2 – *S* = 1 mm/rev, 3 – 2,08 mm/rev).

Fig. 5. Wear kinetics of rings (*a*) and inserts (*b*) of the friction pair steel 35–steel 45 under oil-abrasive friction after MPT in different media: I - oil I-12A (S = 1 mm/rev); 2, 3 – technological medium for carburizing (2 - S = 1 mm/rev, 3 - 2.08 mm/rev).

Дослідження зносостійкості сталі 35 після МІО у оливно-абразивному середовищі показали позитивний вплив насичення вуглецем зі спеціального TC порівняно з обробкою в оливі I-12A. Використання оптимальних режимів оброблення із вищою подачею (S = 2,08 mm/rev) з одночасним легуванням зі спеціального TC призводить до подальшого зростання її зносостійкості.

## висновки

Використання інструменту із титанового сплаву з високим коефіцієнтом тертя та низькою теплопровідністю забезпечує вищу концентрацію вуглецю в зміцненому нанокристалічному поверхневому шарі армко-заліза під час МІО. Зі зміною режимів МІО змінюється концентрація вуглецю у поверхневому шарі армкозаліза: зі збільшенням повздовжньої подачі та зменшенням частоти обертання зразка концентрація вуглецю у ньому підвищується. Використання спеціального технологічного середовища для насичення поверхневих шарів вуглецем на сталі 35 за оптимальних режимів МІО ( $n = 0.33 \text{ s}^{-1}$ , S = 2,08 mm/rev) забезпечує вищу мікротвердість та зносостійкість поверхневої НКС.

## Робота виконана за часткової підтримки проєкту МОН України (0121U112173).

- Student M. M. and Pohrelyuk I. M. Modification of the surface of aluminum and titanium alloys aimed at the improvement of their wear resistance and tribological characteristics // Materials Science. – 2021. – 57, №3. – P. 377–247. https://doi.org/10.1007/s11003-021-00552-z
- The use of surface acoustic waves to evaluate of the near-surface layers of metal processed shot peening / V. Skalskyi, M. Student, O. Mokryy, W. Kharchenko, H. Chumalo, and V. Hvozdetskyi // Diagnostyka. – 2021. – 22, №3. – P. 51–57. https://doi.org/10.29354/diag/141232
- 3. *Improvement* of wear resistance of aluminum alloy by HVOF method / V. Hutsaylyuk, M. Student, K. Zadorozhna, O. Student, H. Veselivska, V. Gvozdetskii, P. Maruschak, and H. Pokhmurska // J. of Mater. Res. and Technol. 2020. 9, № 6. P. 16367–16377. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.102
- The effect of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy / V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Kovalchuk, M. M. Student, and B. D. Vasyliv // Archives of Mater. Sci. and Eng. 2020. 105, № 2. P. 49–55. https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.5761
- The properties of oxide-ceramic layers with Cu and Ni inclusions synthesizing by PEO method on top of the gas-spraying coatings on aluminium alloys / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Posuvailo, O. Student, Y. Sirak, V. Hvozdetskyi, P. Maruschak, and H. Veselivska // Vacuum. 2020. 179. Article № 109514. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.10951
- Influence of the composition of electrolyte for hard anodizing of aluminum on the characteristics of oxide layer / M. M. Student, I. M. Pohrelyuk, V. M. Hvozdetskyi, H. H. Veselivska, K. R. Zadorozhna, R. S. Mardarevych, and Y. V. Dzioba // Materials Science. 2021. 57, №2. P. 240–247. https://doi.org/10.1007/s11003-021-00538-x
- Frictional strength of electric spark coatings from powder wires under friction without lubrication / V. M. Holubets, M. I. Pashechko, K. Dziedzic, J. Borc, and A. V. Tisov // J. of Friction and Wear 2020. 41, № 5. P. 443–446. https://doi.org/10.3103/S1068366620050128
- A comparison of the effects of ultrasonic cavitation on the surfaces of 45 and 40Kh steels / D. S. Fatyukhin, R. I. Nigmetzyanov, V. M. Prikhodko, A. V. Sukhov, and S. K. Sunsukov // Metals. – 2022. – 12, № 1. – Article № 138. https://doi.org/10.3390/met12010138
- Kaplun V. G. and Lyashenko B. A. Hydrogen effect on strength and plasticity of steels after ion nitriding in hydrogen and hydrogen-free environments // Strength of Materials. – 2020.
  - 52, № 3. – P. 407–413. https://doi.org/10.1007/s11223-020-00191-w
- Stets'ko A. E. and Stetsko Y. T. Formation of composite reinforced coating by chemical deposition and chemical-thermal treatment of boron and carbon // Springer Proceedings in Physics. – 2020. – 240. – P. 261–270. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6\_24
- Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances / K. Edalati, A. Bachmaier, V. A. Beloshenko et al. // Materials Research Letters. - 2022. - 10, № 4. - P. 163-256. https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779
- 12. Koch C. C., Langdon T. G., and Lavernia E. J. Bulk nanostructured materials // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2017. – 48, № 11. – P. 5181–5199. https://doi.org/10.1007/s11661-017-4298-0
- 13. *Olugbade T. O. and Lu J.* Literature review on the mechanical properties of materials after surface mechanical attrition treatment (SMAT) // Nano Mater. Sci. –2020. **2**, № 1. P. 3–31. https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.04.002
- 14. Formation of nanostructured surface layer, the white layer, through solid particles impingement during slurry erosion in a martensitic medium-carbon steel / V. Javaheri, S. Sadeghpuor, P. Karjalainen, M. Lindroos, O. Haiko, N. Sarmadi, S. Pallaspuro, K. Valtonen, F. Pahlevani, A. Laukkanen, and J. Komi // Wear. 2022. 496–497. Article №. 204301. https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204301
- 15. Surface mechanical attrition treatment of additively manufactured 316L stainless steel yields gradient nanostructure with superior strength and ductility / S. Ghosh, N. Bibhanshu,

S. Suwas, and K. Chatterjee // Materials Science and Engineearing: A. – 2021. – **820**. – Article № 141540. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141540

- 16. *Tykhonovych V. V.* Formation of nano-and ultradispersed materials under friction of steels // Metallofizika i Noveishie Technologii. – 2011. – **33**, № 12. – P. 1671–1685.
- Mechanical fabrication methods of nanostructured surfaces / H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, O. Maksymiv, and O. Zvirko // Handbook of modern coating technologies. Fabrication methods and functional properties. – Amsterdam: Elsevier, 2021. – P. 25–67. https://doi.org/10.1016/C2012-0-06047-4
- Wear resistance of the surface nanocrystalline structure under an action of diethylene glycol medium / H. Nykyforchyn, V. Kyryliv, O. Maksymiv, V. Kochubei, R. Boyko, and V. Dovhunyk // Applied Nanoscience. – 2019. – 9, № 5. – P. 1085–1090. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.225.65
- Gurey V. and Hurey I. The Effect of the hardened nanocrystalline surface layer on durability of guideways // Adv. Manufacturing Proc. Inter Partner 2019. Lecture Notesin Mechanical Eng. – Cham: Springer, 2020. – P. 63–72. https://doi.org/10.1007/978-3-030-40724-7\_7
- Fatigue and corrosion fatigue of the roll steels with surface nanostructure / V. Kyryliv, B. Chaikovs'kyi, O. Maksymiv, and B. Mykytchak // J. of Nano Res. – 51. – P. 92–97. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.51.92.
- Contact fatigue of 20KHN3A steel with surface nanostructure / V. I. Kyryliv, B. P. Chaikovs'kyi, O. V. Maksymiv, and A. V. Shal'ko // Materials Science. – 2016. – 51, № 6. – P. 833–838. https://doi.org/10.1007/s11003-016-9909-1
- Hydrogen permeability of the surface nanocrystalline structures of carbon steel / H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska, V. I. Kyryliv, and O. V. Maksymiv // Materials Science. – 2015. – 50, № 5. – P. 67–73. https://doi.org/10.1007/s11003-015-9774-3
- Contact fatigue of 20KhN3A and 55SMFA steels with surface nanostructured layers in corrosive-abrasive media / V. I. Kyryliv, B. P. Chaikovs'kyi, O. V. Maksymiv, and A. V. Shalko // Materials Science. 2018. 53, № 4. P. 508–513. https://doi.org/10.1007/s11003-018-0103-5
- Plastic deformation in an ultrasonic field and its capability with reference to a saturation of surface layers of iron specimens by carbon / P. Yu. Volosevich, O. V. Kozlov, B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, and N. I. Danylenko // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 2003. 25, № 5. P. 679–692.
- Фирстов С. А. Особенности деформации и разрушения микро- и нанокристаллических материалов. В кн. Прогресивні матеріали і технології: – К.: Академперіодика, 2003. – Т. 2. – С. 610–630.
- Гликман К. Э., Брувер Р. Э. Равновесная сегрегация на границах зерен и интеркристаллитная хладноломкость твердых растворов // Металлофизика. – 1972. – 43, Вып. 42. – С. 42–63.
- 27. Ковтун Г. П., Веревкин А. А. Наноматериалы: технологии и материаловедение: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 74 с.
- 28. *Андриевский Р. А.* Водород в наноструктурах // Успехи физических наук. 2007. **177**, № 7. С. 721–735.
- 29. Krous W. and Nolze G. Powder cell a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. – 1996. – 29. – P. 301–303. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920
- Powder Diffraction File Search Manual: Alphabetical Listing and Search Section of Frequently Encountered Phases. – Philadelphia: JCPDS, 1974. – 840 p.
- 31. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

Одержано 22.11.2021