

## ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА ЛЕГУВАННЯ ТА ДОДАТКОВОГО АЗОТУВАННЯ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ, СТРУКТУРУ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ЗАЛІЗНОЇ ПІДКЛАДИНКИ

К.М. Храновська, В.Ф. Мазанко, Є.В. Іващенко<sup>1</sup>, Г.Г. Лобанова<sup>1</sup>

*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (Київ)*

*Україна*

*<sup>1</sup>Національний технічний університет України "КПІ" (Київ)*

*Україна*

Надійшла до редакції 06.08.2009

Досліджено вплив середовища електроіскрового легування та додаткового азотування на мікротвердість, мікроструктуру та фазовий склад приповерхневих шарів залізної підкладки. Встановлено, що різна послідовність обробки між ЕІЛ та азотуванням дозволяє керувати положенням максимуму у приповерхневому шарі технічного заліза, що дає можливість обирати послідовність стадій із врахуванням умов експлуатації деталей та забезпеченням необхідної мікротвердості легованого шару. Поява максимумів мікротвердості пояснена формуванням дефектного шару та максимальною глибиною термічних напружень у залізі.

**Ключові слова:** азотування, електроіскрове легування, технічне залізо, мікротвердість.

Исследовано влияние среды электроискрового легирования и дополнительного азотирования на микротвердость, микроструктуру и фазовый состав приповерхностных слоев железной подложки. Показано, что различная последовательность обработки между ЭИЛ и азотированием позволяет управлять положением максимума в приповерхностном слое технического железа, что дает возможность выбирать последовательность стадий с учетом условий эксплуатации деталей и обеспечением необходимой микротвердости легированного слоя. Появление максимумов микротвердости объясняется формированием дефектного слоя и максимальной глубиной термических напряжений в железе.

**Ключевые слова:** азотирование, электроискровое легирование, техническое железо, микротвердость.

Influence of environment at electric-spark alloying and additional nitration on microhardness, microstructure and phase composition of near-surface layers of iron substrate are investigated. Established that various processing sequence between electric-spark alloying and nitration allows managing the location of maximum in a near-surface layer of technical iron, which gives an opportunity to choose the sequence of stages, taking into account the exploiting conditions of details and providing the necessary microhardness of doped layer. The emergence of microhardness highs explained by the formation of defective layer and by maximum depth of thermal stresses in iron.

**Keywords:** additional nitration, electric-spark alloying, microhardness, technical iron.

### ВСТУП

Проблема підвищення надійності та довговічності тертних спряжень машин та механізмів є однією із найбільш актуальних трибологічних задач [1]. Підвищення відносних швидкостей переміщення тертних спряжень, зростання питомих навантажень спонукають до необхідності створення нових та вдосконалення існуючих способів зміцнення поверхонь спряжень. У цьому контексті актуальним є нанесення покриттів, зокрема методами оснований на використанні концентрованих джерел енергії (наприклад: електроіскрове легування). З ана-

лізу досліджень по прискореній дифузії [2 – 5] слід відмітити, що обробка металічних поверхонь імпульсними розрядами є достатньо ефективним методом формування поверхневих зон із певним напружено-деформованим станом та може забезпечувати пришвидшену дифузію при подальшій хіміко-термічній обробці металів. При цьому відбувається утворення міцного зв'язку нанесеного шару (покриття) з металом-основою, за рахунок того, що між металами основи та покриття існує дифузійний зв'язок, утворюються багатоконпонентні сполуки, через що

відсутня чітка межа між покриттям та основним металом.

## МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У даній роботі було проведено електроіскрове легування (ЕІЛ) залізного катоду (до 99,9 мас.% Fe) титановим (до 99,99 мас.% Ti) та хромовим (до 99,99 мас.% Cr) анодами з наступним (попереднім) азотуванням за схемами наведеними у табл. 1.

Таблиця 1

Залежність фазового складу приповерхневого шару заліза від схеми обробки

Матеріал аноду	Матеріал катоду	Схема обробки	Фазовий склад приповерхневого шару катоду
Ti	Fe	ЕІЛ (повітря)	Fe <sub>2</sub> Ti, TiN
		ЕІЛ (пропан-бутан)	α-Ti, Fe <sub>2</sub> Ti, TiC
		ЕІЛ (пропан-бутан) + азотування	α-Ti, Fe <sub>2</sub> Ti, γ
		азотування + ЕІЛ (пропан-бутан)	α-Ti, Fe <sub>2</sub> Ti, γ, TiN
Cr	Fe	ЕІЛ (повітря)	FeCr, Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , CrO <sub>3</sub>
		ЕІЛ (пропан-бутан)	FeCr, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub>
		ЕІЛ (пропан-бутан) + азотування	FeCr, γ, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		азотування + ЕІЛ (пропан-бутан)	FeCr, γ, CrO <sub>3</sub>

ЕІЛ заліза було проведено на стандартній промисловій установці "ЕЛІТРОН-22" на повітрі та у середовищі пропан-бутану [6]. Робоча напруга варіювалась від 50 В (легування на повітрі) до 70 В (легування у пропан-бутані), робочий струм – 3 А, тривалість обробки становила 1 хв/см<sup>2</sup> поверхні зразка, при амплітуді коливання аноду 50 ± 3 Гц, енергії розряду 1,0 Дж та тривалості імпульсу 200 мкс. Перед проведенням процесу легування, проводилося стабілізаційне відпалювання зразків заліза у вакуумі при температурі 1273 К впродовж чотирьох годин.

Газове азотування зразків проводили у камері, яка встановлювалась у шахтну лабораторну електропіч типу СШОЛ-1.1,6/12-МЗ, при температурі 853 К у суміші 20% аміаку та 80% аргону [7]. Витрати аміаку в реакційній камері при насиченні складали 8,33·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/с (0,5 л/хв) та контролювалися манометром, попередньо проградуєваним за витратою

об'ємної кількості аміаку, що надходить в камеру за одну хвилину. Похибка вимірювання витрат аміаку становила ±0,167·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/с (±0,01 л/хв). Азотування зразків здійснювалось впродовж 7,2·10<sup>3</sup> секунд (2 годин).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами мікроструктурного аналізу (рис. 1а), покриття на зразку після ЕІЛ хромовим анодом в пропан-бутані містить дві ділянки, причому друга з них має смугасту структуру. Під покриттям є зона термічного впливу, яка виникла внаслідок термічної дії іскри. За цією зоною спостерігається нелегована серцевина зразка. Подібну мікроструктуру отримаємо і при електроіскровій обробці заліза на повітрі [8].

При ЕІЛ заліза хромом з наступним азотуванням (рис. 1б), особливістю мікрострук-

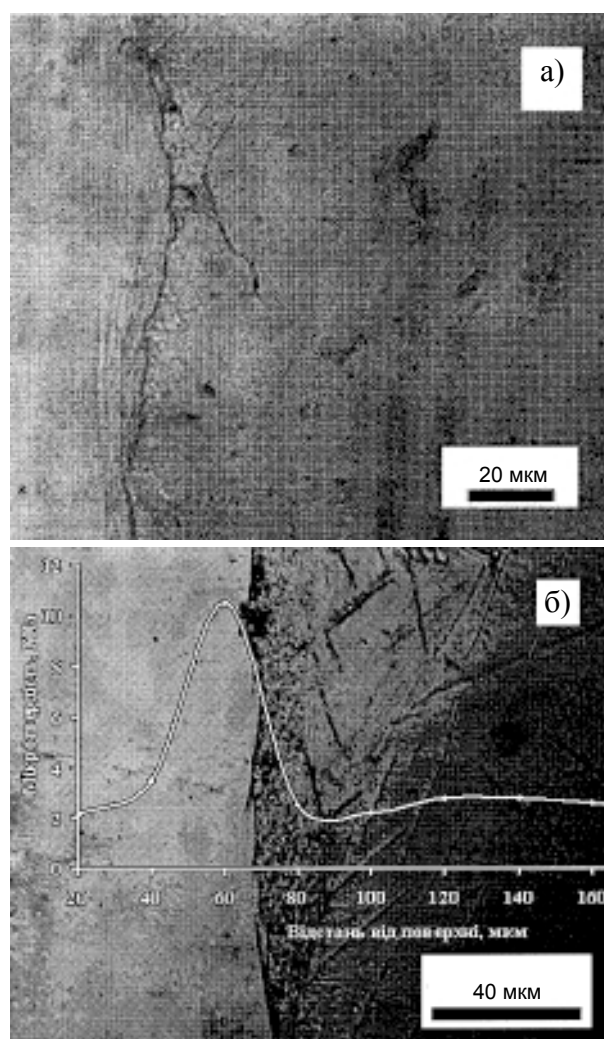


Рис. 1. Мікроструктура поверхневої зони технічного заліза після електроіскрового легування у пропан-бутані: хромовим анодом – а) та наступному азотуванні – б).

тури є наявність у приповерхневому шарі  $\alpha$ -фази зразка лінійчатих виділень надлишкової фази, вид яких подібний до виду виділень  $\gamma$ -фази у азотованому залізі. Наявність цієї фази підтверджується даними рентгенофазового аналізу (див. табл. 1). Вказана особливість мікроструктури спостерігається і у випадку обробки за схемою “азотування + ЕІЛ” [7].

Зі співставлення наведених на рисунках кривих мікротвердості (рис. 2) слідує, що мікротвердість покриттів, нанесених титановим анодом, як на повітрі, так і у пропан-бутані, є вищою порівняно із покриттями, отриманими внаслідок легування хромовим анодом. Ця закономірність може бути обумовлена більшою схильністю титану до нітридо-, та карбідоутворення, та відповідно, більшою кількістю дрібнодисперсних карбідів та нітридів (TiN, TiC). Так, під час ЕІЛ в пропан-бутані утворюються дрібнодисперсні карбіди титану внаслідок насичення покриття вуглецем з пропан-бутану, а при ЕІЛ на повітрі – нітриди титану. Це підтверджується даними рентгенофазового аналізу (див. табл. 1).

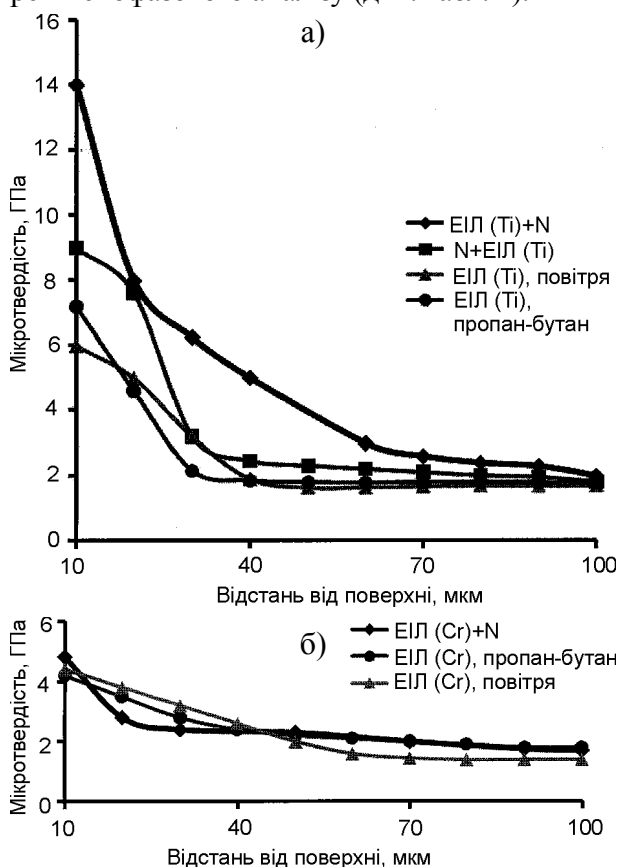


Рис. 2. Мікротвердість поверхневої зони технічного заліза після обробки з використанням при ЕІЛ: титанового – а) та хромового – б) аноду.

МікродюрOMETричним аналізом виявлено максимум мікротвердості 10,5 ГПа на глибині 60 мкм, наявність якого може бути обумовлено максимальними термічними напруженнями у цій зоні та підвищеною густиною дислокацій (рис. 1б). Наше припущення підтверджується розрахунком глибини максимальних термічних напружень, який дає наступне значення [9]:

$$x_{Fe} = \sqrt{\alpha \cdot \tau} \sim \sqrt{0,22 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} \sim 66 \text{ [мкм]}$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт температуропровідності заліза;  $\tau$  – тривалість імпульсу.

Аналізуючи криві мікротвердості для обробки за схемами “азотування+ЕІЛ” та “ЕІЛ+азотування”, можна виявити наступну закономірність. Мікротвердість приповерхневого шару заліза при ЕІЛ титаном, виявилася вищою, порівняно із ЕІЛ хромом для обох схем. Причому, при обробці за схемою “ЕІЛ (Ti) + азотування” маємо максимум мікротвердості 14 ГПа на глибині 10 мкм від поверхні зразка (рис. 2а), поява якого може бути спричинена дефектною структурою поблизу поверхні зразка, яка виникає внаслідок дії іскри. Зазначена вище закономірність, обумовлена більшою активністю титану при взаємодії з азотом та вуглецем, аніж хрому, а також більшою схильністю титану до карбідо- та нітридоутворення. Так, під час процесу ЕІЛ, титан інтенсивно взаємодіє з атомами вуглецю, які адсорбуються поверхнею зразка з пропан-бутану, та з атомами азоту, які знаходяться у твердому розчині попередньо азотованого  $\alpha$ -заліза (у випадку обробки заліза за схемою “азотування+ЕІЛ”) чи потрапляють у приповерхневий шар з насичуючої атмосфери при азотуванні (обробка за схемою “ЕІЛ+азотування”). В результаті цієї взаємодії утворюються дрібнодисперсні карбіди (нітриди) матеріалу катоду чи аноду, які призводять до підвищення мікротвердості легуваного шару. З іншого боку, ця закономірність може бути обумовлена тим, що розподіл матеріалу у приповерхневому шарі заліза має концентраційну неоднорідність, як за глибиною, так і у площині паралельній поверхні зразка, що зумовлено методикою проведення процесу ЕІЛ. Так, у різних місцях поверхні зразка може бути різна тривалість дії

електричної іскри і, відповідно, різна кількість імпульсних процесів, внаслідок чого буде відрізнятися як хімічний склад, так і фазовий склад легованого шару. При обробці за схемою “ЕІЛ+азотування”, в процесі подальшого азотування, така неоднорідність може приводити до створення нітридних фаз, які будуть відрізнятися хімічним складом і мікротвердістю. Локальні об’єми, надзбагачені титаном, при наступному азотуванні можуть утворювати ділянки з великою кількістю включень дрібнодисперсних нітридів титану з високою мікротвердістю, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу (табл.1). Локальні об’єми, в яких концентрація титану менша, можуть перетворитися в ділянки із включеннями  $\gamma'$ -фази ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Мікротвердість таких ділянок буде меншою, ніж у попередньому випадку.

Аналіз фазового складу приповерхневого шару заліза дозволив встановити наступні закономірності. Відсутність рефлексів від оксиду титану та наявність від оксиду хрому для усіх схем обробки може бути пояснено більшою хімічною спорідненістю хрому до кисню, порівняно із титаном, що водночас може бути причиною відсутності рефлексів хрому та наявності рефлексів  $\alpha$ -Ті. При легуванні заліза у середовищі пропан-бутану утворюється вищий карбід хрому  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , що може бути пов’язано з тим, що при ЕІЛ в пропан-бутані до поверхневого шару потрапляє більша кількість вуглецю, ніж при ЕІЛ на повітрі. Для усіх схем обробок наявні інтерметаліди  $\text{FeCr}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  та  $\gamma'$ -фаза (при ЕІЛ із азотуванням).

Спираючись на дані металографічного, рентгеноструктурного аналізів можна зробити припущення, що попередня електроіскрова обробка збільшує глибину дифузії атомів аноду у катод у процесі наступного азотування. В роботі [10] було виявлено, що вплив імпульсних розрядів в умовах електроіскрового легування заліза та сталей, як при нанесеному шарі покриття (анод-Fe-армко), так і без нього (анод-графіт), призводить до більш глибокого проникнення дифузанта до основи. Автори [10] пов’язують механізм цього процесу з явищами, що проявляються

при впливі імпульсних розрядів на поверхню твердого тіла. Як відомо, при ЕІЛ [9 – 12] під дією нестационарних та нерівномірних температурних полів, що виникають при імпульсних розрядах, в поверхневих шарах електродів з’являються термічні напруження, що викликають пружні та пластичні деформації, структурні та субструктурні зміни. У зоні впливу розряду створюється напружено-деформований стан кристалічної ґратки. Для цих зон характерна виключно висока густина дислокацій, що обумовлює інтенсифікацію дифузії у цих зонах. Це явище пов’язано із звільненням виникаючої при впливі імпульсного розряду пружної енергії кристалічної ґратки та дисоціацією супердислокацій, що мають великий вектор Бюргерса, на дислокації з меншим вектором Бюргерса.

## ВИСНОВКИ

Таким чином, комбінована обробка заліза, яка включає електроіскрове легування у середовищі пропан-бутану титановим чи хромовим анодами із азотуванням, проведеним до чи після легування, призводить до отримання покриттів із більшою мікротвердістю, порівняно із електроіскровим легуванням тими самими анодами, але без додаткового азотування. Різна послідовність обробки між ЕІЛ та азотуванням, дозволяє керувати розподілом мікротвердості в області легованого шару, а саме, положенням максимуму мікротвердості у приповерхневому шарі металу, що дає можливість обирати послідовність стадій із врахуванням умов експлуатації деталей, та забезпеченням необхідної мікротвердості легованого шару.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Мулин Ю.И. Особенности формирования структуры и свойств покрытий, нанесенных методом электроискрового легирования на сталь//Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 60-66.
2. Миронов В., Мазанко В., Герцрикен Д., Филатов А. Массоперенос и фазообразование в металлах при импульсных воздействиях.– Самара: Самарский универ., 2001. – 232 с.
3. Shumacher В.М. Electrical discharges at hand gap control when applying EDM machining.

- EDM 60 years//Электронная обработка материалов. – 2003. – № 4. – С. 4-10.
4. Fleisher J., Shmidt J., Haupt S. Combination of electric discharge machining and laser ablation in microstructure of hardened steels//Microsystem Technologies. – 2006. – № 12. – P. 697-701.
  5. Чудина О.В., Петрова Л.Г., Боровская Т.М. Механизмы упрочнения железа при лазерном легировании и азотировании//Металловедение и термическая обработка материалов. – 2002. – № 4. – С. 20-26.
  6. Спосіб електроіскрового зміцнення поверхонь деталей: Пат. 26227 Україна, МПК В23Н 9/00, В23Н 5/00./В. Мазанко, К. Храновська, О. Погорелов, Є. Іващенко, В. Бевз (Україна). – № И200704832; Заявлено 03.05.07; Опубл. 10.09.07, Бюл. № 14. – 4 с.
  7. Храновська К.М. Вплив газового середовища та додаткової ХТО на формування покриттів на залізі при ЕДЛ//Матеріали міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики. – Львів. – 2007. – С. D2.
  8. Мазанко В., Храновська К., Іващенко Є., Ворона С. Вплив газового середовища на формування покриттів на залізі за електроіскрового легування//Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Т. 44, № 2. – С 117-119.
  9. Герцрикен Д., Мазанко В., Фальченко В. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах. – К.: Наукова думка, 1991. – 208 с.
  10. Гитлевич А., Михайлов В., Факторович А. Об эффекте увеличения глубины диффузии через поверхность, подвергнутую электроискровому легированию//Электронная обработка материалов. – 1991. – № 4. – С. 28-30.
  11. Сеченов Д.А., Светличный А.М. Локальное введение дислокаций в кремний с помощью электроискрового разряда//Известия ВУЗов. Приборостроение. – 1972. – Т. 9, № 4. – С. 118-122.
  12. Гитлевич А., Михайлов В., Парканский Н. Электроискровое легирование металлических поверхностей. – Кишнев: Штиинца, 1985. – 134 с.