

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.538

ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР В ТЕПЛОСТОЙКИХ СТАЛЯХ ПРИ ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИЯ

© 2015 г. В. И. Ладьянов*, О. Ю. Гончаров*, П. И. Маленко**, Р. М. Никонова*,
Ф. З. Гильмутдинов*, М. И. Мокрушина*, С. А. Терешкина*,
А. Ю. Леонов**, К. Д. Релмасира**

*ФГБУН Физико-технический институт УрО РАН, 426000 Ижевск, ул. Кирова, 132

**ФГБОУ ВПО Тульский государственный университет, 300012 Тула, просп. Ленина, 92

e-mail: olaf@nm.ru

e-mail: malenko@tsu.tula.ru

Поступила в редакцию 11.02.2015 г.;
в окончательном варианте — 25.06.2015 г.

Образование вторичных структур под действием трения скольжения с ресурсным смазыванием в никотрированных слоях на сложнолегированных теплостойких конструкционных сталях 25Х3МЗНБЦА и 30ХН2МФА исследовалось металлографическими, рентгеноструктурными, рентгенофотоэлектронными методами, а также с помощью термодинамического моделирования. Выявлено, что при трении никотрированный слой на исследуемых сталях окисляется, с образованием оксидов железа, причем на стали 25Х3МЗНБЦА существенно меньше, чем на 30ХН2МФА. Методом термодинамического моделирования показано, что в равновесных условиях нагрев обеих сталей до температур $\sim 300^\circ\text{C}$ будет приводить к образованию слоя внутреннего окисления, состоящего из FeO с примесями MoO₂, Cr₂O₃ и углерода, промежуточного слоя Fe₃O₄ с примесью MoO₂ и Cr₂O₃ и наружного слоя оксидов Fe₂O₃ с примесью Cr₂O₃. Нагрев до $\sim 700^\circ\text{C}$ будет приводить к формированию слоя внутреннего окисления на основе FeO с примесью MoO₂ и углерода, промежуточного слоя — на основе Fe₃O₄ с примесью MoO₂ и наружного слоя из Cr₂O₃ с примесью Fe₂MnO₄ и SiO₂.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, вторичные структуры, никотрирование, карбонитрирование, трение скольжения, ресурсное смазывание, фазовый состав.

DOI: 10.7868/S0015323015120025

ВВЕДЕНИЕ

Процессы трения со смазочным материалом (ресурсное смазывание), в зависимости от параметров воздействия — рабочего давления σ и скорости трения V , инициируют в контактирующих деталях различные механизмы изнашивания [1]. При умеренных давлениях ($\sigma < 10$ МПа) и скоростях трения ($V < 10$ м/с) имеет место адгезионно-деформационный механизм изнашивания, при котором термоупругие напряжения инициируют образование вторичных структур (ВС) в поверхностных слоях за счет диффузионных и бездиффузионных полиморфных процессов. Подобный механизм изнашивания характерен, например, для запорных агрегатов современного вооружения. В связи с этим, исследования влияния термоупругих напряжений на процессы образования ВС интересны не только с научной точки зрения, но и имеют большое прикладное значение.

Для работы в условиях термоупругих напряжений широко используются конструкционные

среднеуглеродистые легированные жаропрочные и теплостойкие стали с высокими вязкостными и прочностными свойствами при температурах $650\text{--}750^\circ\text{C}$ [2, 3]. Для дополнительного упрочнения поверхности сталей используются защитные покрытия. Хорошо зарекомендовали себя защитные слои, получаемые химико-термическим насыщением поверхности сталей одновременно азотом и углеродом, в частности методом никотрирования в смеси аммиака и эндогаза (примерный состав 20% CO, 40% H₂, 40% N₂) [4]. В процессе карбонитрирования на поверхности стали формируется тонкий светлый (“белый”) слой карбонитридов [5, 6], состоящий из ϵ - или ($\gamma' + \epsilon$)-фаз, и нижележащий диффузионный подслой, состоящий из твердого раствора азота в железе, нитридов и карбонитридов железа, а также из соединений легирующих элементов.

Изучение влияния термоупругих напряжений на структуру и состав сложнолегированных сталей является сложной задачей, реализация которой требу-

ет применения экспериментальных методов исследования в сочетании с термодинамическими методами прогноза характеристик многокомпонентных систем [7].

Цель настоящей работы — анализ изменения структурно-фазового состояния поверхности никотрированных сложнолегированных теплостойких конструкционных сталей в результате процессов трения скольжения с ресурсным смазыванием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа влияния термоупругих напряжений на материалы нами использовалась машина трения [1], работающая по схеме “диск—штифт” (рис. 1) при различных сочетаниях давлений σ и скоростей V воздействия. Подвижная стенка (диск) имеет диаметр 90 мм и толщину 40 мм, неподвижная стенка (штифт) — соответственно 8 мм и 10 мм. Между диском и штифтом находится слой смазки толщиной $h \leq 6 \times 10^{-5}$ м (ресурсное смазывание).

Условия трения подвижной и неподвижной стенок различаются, что приводит к различию их “износа” и температуры на поверхностях стенок. При стационарном температурном процессе температуры на поверхности подвижной $T_{\text{пов}}^{(1)}$ и неподвижной $T_{\text{пов}}^{(2)}$ стенок [1]:

$$\begin{aligned} T_{\text{пов}}^{(1)} &= 0.0448 \frac{\eta}{\lambda_{\text{см}}} V^2 \sqrt{Fo}, \\ T_{\text{пов}}^{(2)} &= 0.0148 \frac{\eta}{\lambda_{\text{см}}} V^2 \sqrt{Fo}, \end{aligned} \quad (1)$$

где η и $\lambda_{\text{см}}$ — соответственно коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности смазки; V — скорость трения; Fo — число Фурье. Как следует из уравнения 1, для стационарного режима $T_1/T_2 = 3$, т. е. температура на подвижной стенке в три раза выше температуры на неподвижной стенке при прочих равных условиях. Коэффициенты η и $\lambda_{\text{см}}$ сильно зависят от температуры. Коэффициент η экспериментально определен как функция зазора h [1], а $\lambda_{\text{см}} = \frac{0.11 + 0.24}{2} = 0.165$ — является средним арифметическим коэффициентов теплопроводности смазки и паров кипящего слоя смазки. Экспериментально установлено, что при достижении стационарного процесса температура монотонно и постепенно поднималась вверх. Отмечались кратковременные всплески температур $\Delta T < 150^\circ\text{C}$, что связано с переходом от режима пленочного кипения к пузырьковому кипению.

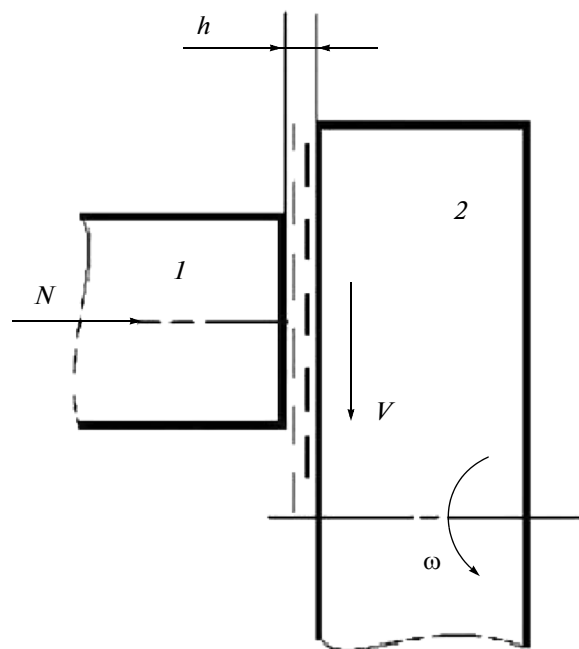


Рис. 1. Конструктивная схема системы “штифт (1)–диск (2)”.

Следует заметить, что на суб- и микро-шероховатостях контактирующих поверхностей возникают высокочастотные температурные колебания с темпом тепловвода $\frac{dT}{d\tau} = 10^6\text{--}10^9$ К/с и плотностью теплового потока $q_0 = 10^9\text{--}10^{10}$ Вт/м², что приводит к образованию термических ударов (ТУ) (табл. 1) [8]. Как показано [9], температура $T_{\text{суб}}$ (на субшероховатостях) зависит от $T_{\text{пов}}$:

$$T_{\text{суб}} = \frac{T_{\text{пов}}}{0.85}. \quad (2)$$

Неподвижная стенка в машине трения была изготовлена из стали 25Х3МЗНБЦА, а подвижная стенка из сложнолегированных теплостойких конструкционных сталей двух марок 30ХН2МФА и 25Х3МЗНБЦА, отличающихся содержанием Ni, Cr, Mo, Nb, V, что позволило оценить влияние химического состава сталей на процессы формирования вторичных фаз.

До начала испытаний поверхность подвижной и неподвижной стенок была никотрирована. В результате никотрирования формировался светлый слой карбонитридов, толщиной ~10 мкм на неподвижной стенке и ~20 мкм на подвижной стенке, при этом диффузная зона составляла 150–200 мкм, согласно данным металлографического анализа [5].

Рабочие нагрузки в машине трения (контактное давление σ , МПа и скорость воздействия V , м/с), а

Таблица 1. Факторы, определяющие процесс образования ВС в поверхностных слоях подвижной стенки

№ образца	1	2	3	4
Марка стали	30ХН2МФА	30ХН2МФА	25Х3М3НБЦА	25Х3М3НБЦА
Рабочие нагрузки				
V , м/с	1.5	2	1	3
σ , МПа	1.5	2	5	5
Трибологические характеристики				
$X \times 10^6$, мкм/мин	7.5	17	11.6	16.4
$f_{тр}$	0.42	0.37	0.3	0.4
Поверхностная температура				
$T_{пов}$, °С	130	380	290	510
Давление ТУ				
P , ГПа	4.1	12.4	9.35	16.5
$T_{суб}$, °С	150	450	340	600

также скорость изнашивания (мкм/мин), коэффициент трения $f_{тр}$ и оценка по уравнению 1 температур исследуемых образцов, приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, действие ТУ резко повышает давление P . Для всех образцов процесс трения проводился в течение 25 с.

При этом фиксировалось уменьшение зазора h в результате выработки и кипения смазочного материала. Объемная температура $T_{об}$ на неподвижной стенке измерялась термопарой, закрепленной на расстоянии 0.5 мм от поверхности трения.

После проведения испытаний в машине трения с участка максимальной нагрузки на подвижной стенке вырезались образцы для последующих исследований.

Состав образцов № 1 и 2 из стали 30ХН2МФА и образцов № 3, 4 – 25Х3М3НБЦА указан в табл. 2 в строках, обозначенных как “матрица”.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре “ДРОН-6” (CuK_α -излучение). Съемка дифрактограмм проводилась с фокусировкой по методу Брэгга–Брентано. Обработка рентгеновских дифрактограмм проводилась методом полнопрофильного анализа [10, 11].

Металлографические исследования выполняли на микроскопе Neophot-21. Для выявления структуры шлифы травили в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте.

Исследование элементного состава образцов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Philips SEM-515 с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis-2000 XMS. Глубина анализа составляла ~1–2 мкм. Проводился анализ поверхности и объема (матрицы) образцов (табл. 2). В последнем случае анализировали состав образцов с торцевой части на удалении от края образца.

Сверхтонкие поверхностные слои образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего рентгеновского излучения магниевого анода (MgK_α , $h\nu = 1253.6$ эВ). Послойный анализ проведен с использованием травления поверхностных слоев ионами аргона. Локальность анализа по глубине 3–5 нм.

Химический элементный анализ образцов проведен на вакуумном многоканальном эмиссионном спектрометре ДФС-51. Содержание углерода определяли на экспресс-анализаторе АН-7529. Результаты исследования представлены в табл. 2 в строках – “химанализ”.

При термодинамическом анализе процессов, протекающих на подвижной стенке, рассматривалась система “сплав–газ”. Для указанной системы использовалась термодинамическая модель многослойных структур [12], в которой соединения на поверхности представлялись в виде набора параллельных поверхности слоев, различающихся по составу. Слои рассматривались в качестве локально равновесных подсистем с собственными равновесными параметрами. Для каждой такой подсистемы проводились расчеты равновесных составов методами равновесной термодинамики с использованием алгоритма, реализованного в программном комплексе АСТРА (автор Трусов, МГТУ им. Баумана).

При трении фазовые превращения протекают в поверхностном слое, температура которого уменьшается от поверхности вглубь образца, что сложно учесть в расчетах. Поэтому возможность фазовых превращений оценивались при фиксированных температурах, близких к температуре поверхности образцов 2 и 3 (табл. 1) $T = 300^\circ\text{C}$ и немного выше

Таблица 2. Элементный состав образцов в ат. %

	C	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	Nb	Zr	O	N	V	Cu	Fe
Основной состав стали, используемый в термодинамических расчетах													
	1.21	3.22	1.75	0.57	0.24	0.17	0.06	0.01					93.94
Образец 1 – 30ХН2МФА													
Химанализ	1.657	0.943	0.121	1.604	0.412	0.561		0.004			0.152	0.113	94.441
Матрица	1.41	0.8	0.22	1.66	0.37	0.43		0.05			0.17		94.89
Поверхность	4.49	0.57	0.17	1.19	0.64	0.52		0.01	21.65	1.2			69.56
15 нм	48.1								28.2				23.7
10 нм	49.5								25.9				24.6
0 нм	50								32.4				17.6
Образец 2 – 30ХН2МФА													
Химанализ	1.514	0.784	0.103	1.718	0.51	0.542		0.005			0.119	0.165	94.54
Матрица	2	0.77	0.24	1.77	0.51	0.5	0.04	0.08			0.15		93.94
Поверхность	0.37	0.57	0.21	1.27	0.38	0.33	0.03	0.02	17.39	1.22	0.1		78.11
15 нм	43.3								29.5				27.2
10 нм	51								25.5				23.6
0 нм	49.3								34.8				15.9
Образец 3 – 25Х3МЗНБЦА													
Химанализ	1.211	3.324	1.918	0.61	0.319	0.1324	0.102	0.008			0.011	0.088	92.277
Матрица	1.68	3.25	1.69	0.44	0.47	0.11	0.22	0.1					92.04
Поверхность	5.83	2.4	1.05	0.67	0.55	0.28	0.12	0.1	8.77	2.47			77.76
15 нм	7.8	2.5							42.7	5.1			42
10 нм	9.5	1.8							45	4.9			38.9
0 нм	17.2	1.2							54.7	4.5			22.4
Образец 4 – 25Х3МЗНБЦА													
Химанализ	1.488	3.211	1.938	0.599	0.239	0.102	0.09	0.008			0.011	0.07	92.244
Матрица	1.78	3.19	1.62	0.4	0.35	0.13	0.18	0.03					92.32
Поверхность	6.39	2.83	1.34	0.5	0.56	0.13	0.12	0.05	6.81	6.92			74.35
15 нм	0	5	1.9						28	7.8			57.3
10 нм	0	12.5	1.8						27.8	7.1			50.9
0 нм	9.5	2.7	0.7						48.3	6.9			31.9

Примечание: химанализ – элементный анализ образцов, выполненный на вакуумном многоканальном эмиссионном спектрометре ДФС-51, содержание углерода – на экспресс-анализаторе АН-7529; матрица и поверхность – результаты рентгеновского микроанализа на РЭМ на глубине анализа ~1.2 мкм; поверхность на глубине 15, 10, 0 нм – результаты РФЭС.

предельных температур на субшероховатостях $T = 700^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении $P = 10^5$ Па.

В состав системы включались элементы, соответствующие составу стали 25Х3МЗНБЦА с учетом карбонитрированных слоев и примесей масла ИС-45, элементный состав которого (мас %): С – 83.3%; Н – 15.4; N – 0.1; S – 1.1; O – 0.1.

При моделировании изменений состава по глубине залегания слоев задавался параметр: $g_i = m_m / (m_m + m_z)$, который соответствовал доле газа (от 0.01 до 0.999) в слое на определенной глубине, m_m – масса конденсированных компонентов (стали),

m_z – масса газофазных компонентов, находящихся в поверхностных слоях стали.

В расчетах учитывались два типа модельных ассоциированных твердых растворов. Для первого типа растворов рассматривались варианты образования ассоциатов компонентов сплава Fe, Cr, Mo, Si, Mn, Nb, Zr. Для второго типа рассматривали твердые растворы на основе соединений Fe_4N , Fe_2N , CrN , NbN , NbC , Si_3N_4 , FeSi , Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Mn_7C_3 , Mo_2C , MoSi_2 , ZrN .

Сведения о термодинамических свойствах компонентов, образующихся в рассматриваемых систе-

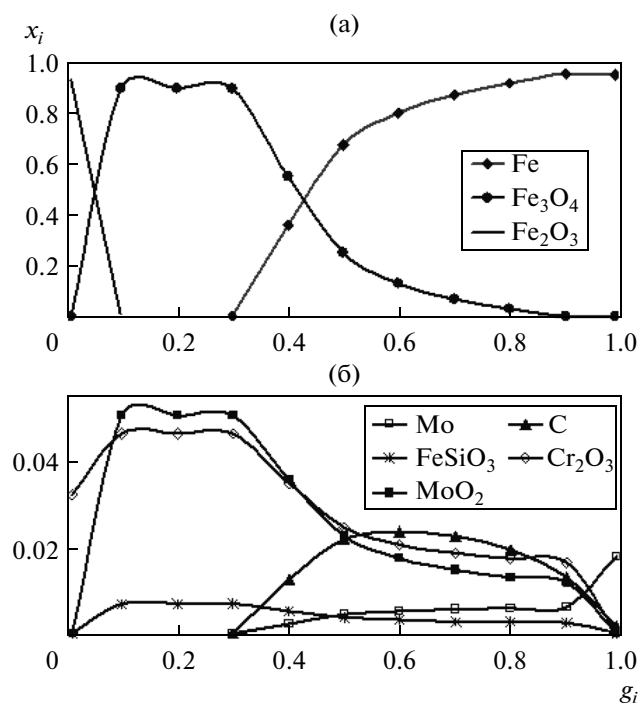


Рис. 2. Зависимость x_i (мольная доля) — содержания компонентов в поверхностных слоях стали от g_i — массовой доли компонентов воздуха при $T = 300^\circ\text{C}$ при разных соотношениях C/N. На рис. (а) и (б) содержание компонентов приведено в разном масштабе.

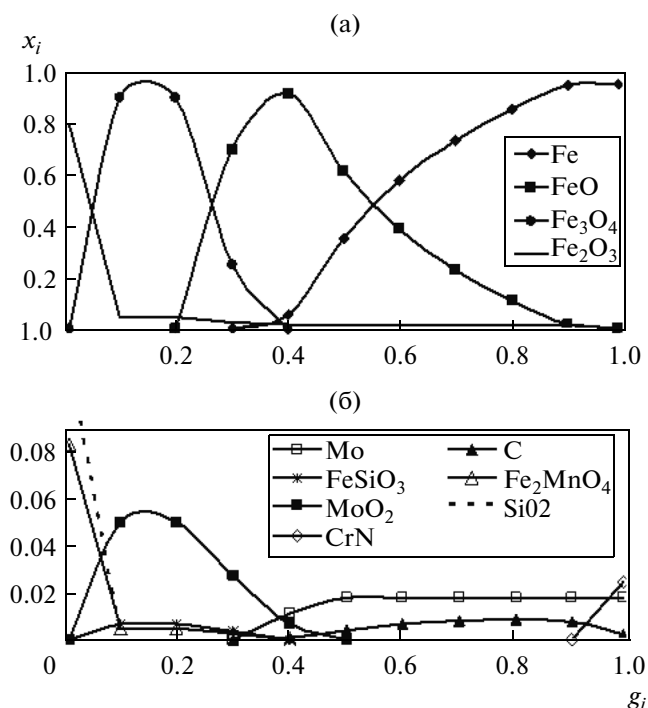


Рис. 3. Зависимость x_i (мольная доля) — содержания компонентов в поверхностных слоях стали от g_i — массовой доли компонентов воздуха при $T = 700^\circ\text{C}$ при разных соотношениях C/N. На рис. (а) и (б) содержание компонентов приведено в разном масштабе.

мах, брали из справочника [13] и базы данных программы АСТРА.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Термодинамический анализ. Результаты термодинамического анализа образования соединений в поверхностных слоях после механообработки трением на подвижной стенке, представлены для варианта $T = 300^\circ\text{C}$ на рис. 2 и для $T = 700^\circ\text{C}$ на рис. 3. При нагреве подвижной стенки до 300°C (рис. 2) в процессе трения в приповерхностных слоях возможно образование оксида Fe_2O_3 с примесью Cr_2O_3 , промежуточный слой будет содержать оксид Fe_3O_4 с примесью Cr_2O_3 и MoO_2 , а слой внутреннего окисления будет состоять, в основном, из MoO_2 и Cr_2O_3 и углерода. Повышение нагрузки при трении и, соответственно, температуры до 973 К будет приводить к изменению состава слоев (рис. 3). Будут образовываться следующие слои: на границе с атмосферой слой Cr_2O_3 (с Fe_2MnO_4 и SiO_2), промежуточный слой Fe_3O_4 (с MoO_2) и слой, прилегающий к металлу, преимущественно будет содержать FeO .

Для каждого из рассмотренных вариантов ($T = 300^\circ\text{C}$ и $T = 700^\circ\text{C}$) оценивались изменения составов поверхностных слоев при трении, связанные с наличием никотрированных слоев на

поверхности, наличием масла ИС-45 между трущимися поверхностями, и с отклонениями в 10% от исходного состава легирующих элементов.

Указанные изменения не оказали существенного влияния на результаты расчетов (рис. 2, 3), то есть:

- 1) Составы слоев, образующихся на поверхности образцов после трения, практически не зависят от того, проводилось никотрирование или нет;
- 2) Использование масла при трении также не оказывает влияние на составы слоев.
- 3) Отклонение состава образцов 25ХЗМЗНБЦА на 10% по легирующим элементам не приводит к существенным изменениям качественного состава образующихся поверхностных слоев.

Поэтому несмотря на зависимость характера трения от указанных трех факторов, они не оказывают прямого влияния на состав слоев, а их влияние на температуру, создаваемую при трении, в настоящей работе не рассматривалось.

Состав и структура поверхностных слоев образцов. Исходные образцы сталей 30ХН2МФА и 25ХЗМЗНБЦА имели структуру α -Fe. После никотрирования и обработки трением скольжения в режиме ресурсного смазывания проводился рентгеноструктурный анализ образцов (рис. 4) и ме-

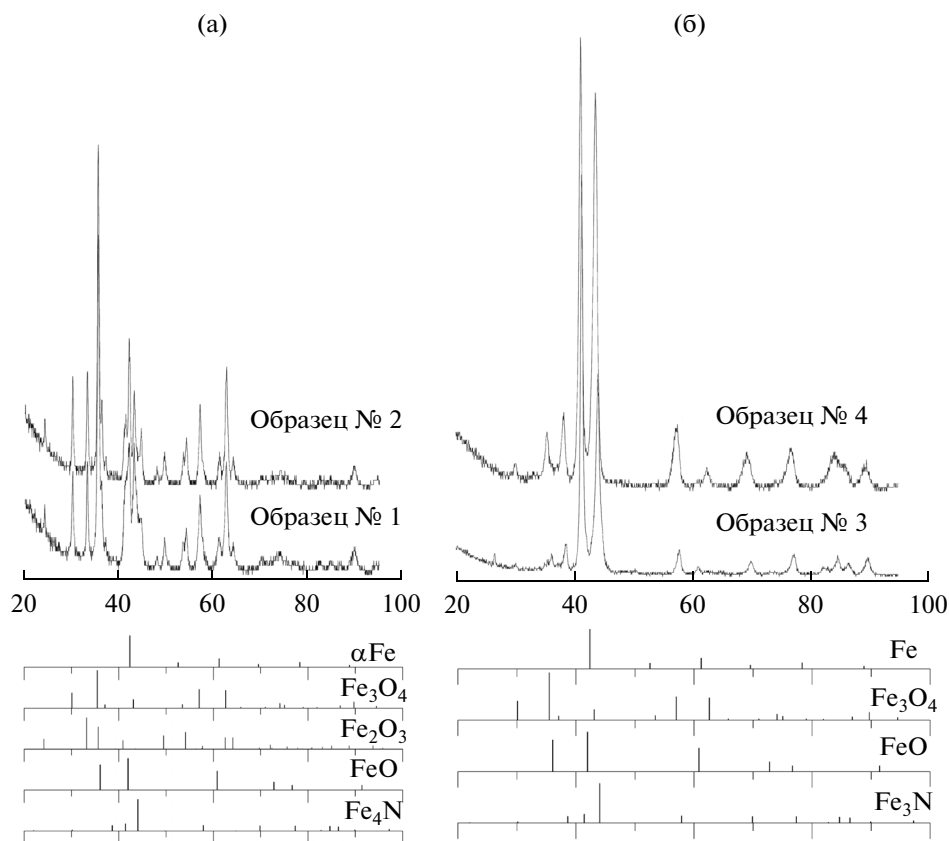


Рис. 4. Отличия структуры поверхности нитрированных сталей 30XN2MFA (а) и 25X3M3NBЦА (б).

таллографические исследования их поверхности (рис. 5).

Для образца № 1 (сталь 30XN2MFA) металлографические исследования показали наличие поверхностного слоя глубиной ~200–400 мкм (рис. 5а). Микроструктура самой стали (“матрицы”) – феррит + зернистый перлит (рис. 5а, вставка). Рентгенофазовый анализ позволил обнаружить в поверхностных слоях образца оксиды железа – FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ и незначительное количество нитридов Fe₄N (рис. 4а). По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) в поверхностном слое толщиной ~1–2 мкм содержание кислорода и азота достигает 7.76 и 0.38 вес. % соответственно. По данным РФЭС на глубине до 15 нм железо находится в окисленном состоянии в виде ионов Fe⁺² и Fe⁺³, при этом наличие азота не зафиксировано. Это означает, что нитриды Fe₄N, наблюдаемые методом рентгеновской дифракции, находятся в более глубоких слоях – за оксидами железа.

Слой оксидов образуется в результате реакционной диффузии кислорода и железа в окалине [14]. Вероятно, трение образцов приводит к разложению карбонитридов и диффузии атомов С и

N, направленной к поверхности трения [15], с их окислением и переходом в газовую фазу. Фаза Fe₄N расположена достаточно далеко от поверхности и распадается не полностью.

Для образца № 2 (сталь 30XN2MFA) результаты рентгенофазового анализа и металлографических исследований близки к результатам для образца № 1 (рис. 4а, рис. 5б). Микроструктура образца в матрице – феррит + зернистый перлит. На поверхности существует слой, в котором, в отличие от образца № 1, находятся только оксиды железа – FeO, Fe₂O₃ и Fe₃O₄ (рис. 4а). Некоторое увеличение давления и скорости трения на образце 2, по сравнению с образцом 1 (см. табл. 1), приводит к полному распаду нитрида Fe₄N, что, вероятно, связано с проявлением резонансного характера диффузии [16]. Кроме того, наблюдается небольшое увеличение диффузного слоя (рис. 5б) по сравнению с образцом №1 (рис. 5а).

Металлографические исследования образца № 3 (сталь 25X3M3NBЦА) показали наличие “светлого” поверхностного слоя толщиной 20–25 мкм и диффузионного подслоя, толщиной ~150 мкм (рис. 5в). Микроструктура матрицы образца № 3, в отличие от образцов 1 и 2, имеет характерную для

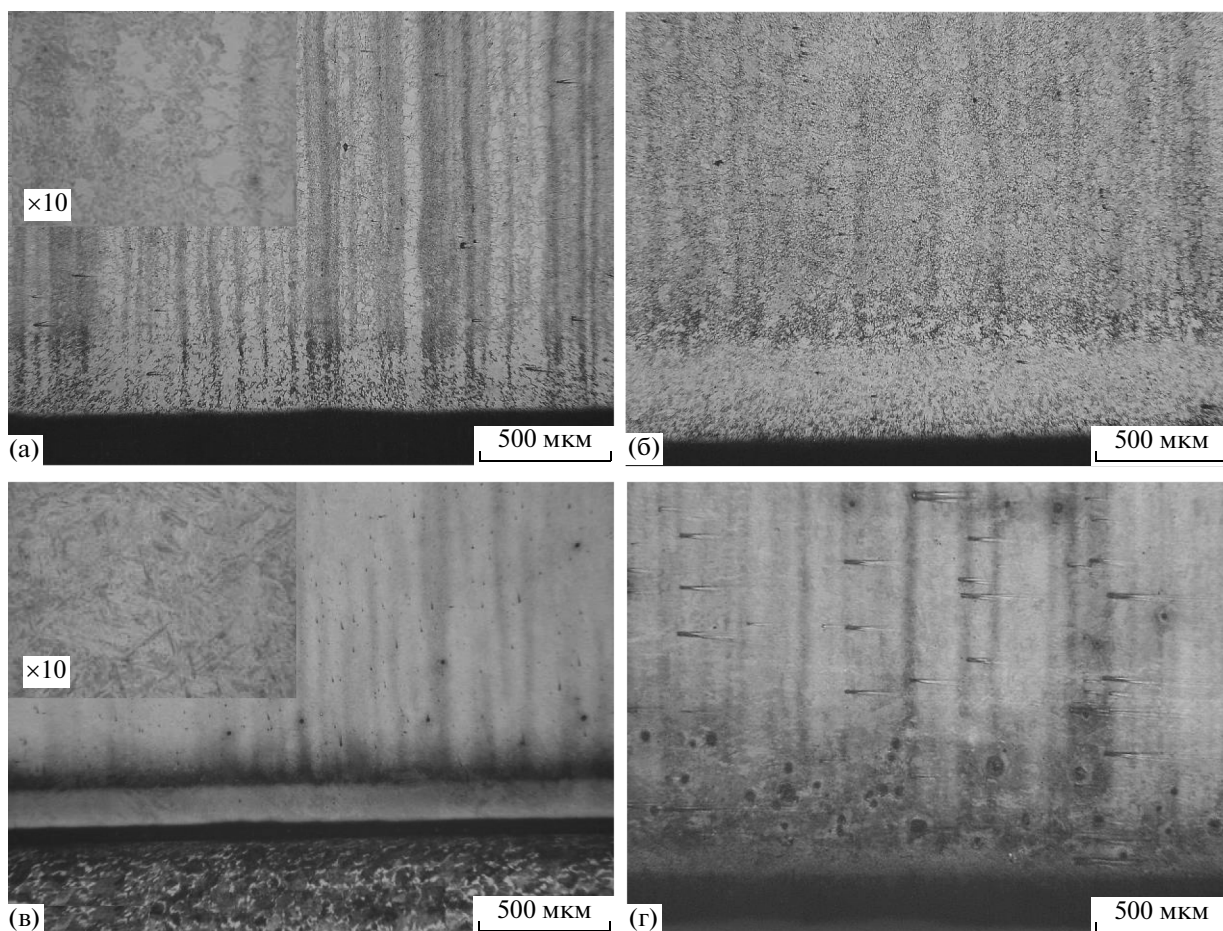


Рис. 5. Структура после нитрирования и трения стали 30ХН2МФА – образец № 1 (а), образец № 2 (б) и стали 25Х3М3НБЦА – образец № 3 (в) и образец № 4 (г).

нижнего бейнита игольчатую структуру (рис. 5в, вставка). Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что на глубине до 1 мкм в “белом” слое на поверхности образца находится, в основном, Fe_3N (ϵ -фаза) и незначительные количества оксида FeO (рис. 4б).

Для образца № 4 (сталь 25Х3М3НБЦА) рентгеноструктурный и металлографический анализы показали, как и в образце № 3, в “белом” слое на глубине до 1 мкм преимущественное содержание фазы Fe_3N . Кроме того, было обнаружено небольшое количество Fe_3O_4 (рис. 4б). Увеличение диффузного слоя на образце 4 до ~250 мкм (рис. 5г) по сравнению с образцом 3 связано, вероятно, с распадом карбонитридов и диффузией С и N при увеличении рабочих нагрузок V и σ (табл. 1). При металлографическом травлении микрошлифа образца 4 окисленный слой, в отличие от образца № 3 (рис. 5в), не имеет четкой границы (рис. 5г). Кроме того, на шлифе ярко выявляется полосчатость структуры и явно выражены “кометы” от включений, что создает эффект невысокого качества изображений.

ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ поверхностных слоев, формирующихся после испытаний в машине трения на образцах 1, 2 и 3, 4 показывает существенные различия между ними по структуре и составу.

На образцах 1 и 2 из стали 30ХН2МФА слой нитридов практически полностью окисляется с образованием поверхностных слоев, состав которых по набору основных фаз (FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4) согласуется с данными термодинамического анализа (рис. 2) при 300 и 700°C (рис. 3).

Нитрированные слои на образцах 3 и 4 из стали 25Х3М3НБЦА почти не окисляются и фазовый состав поверхностных слоев существенно отклоняется от равновесного (рис. 2 и 3).

Причина такого отклонения и более высокой стойкости к окислению нитрированных слоев на стали 25Х3М3НБЦА по сравнению со слоями на стали 30ХН2МФА неясна. Можно предполагать, что относительно большее содержание карбо-, нитридообразующих элементов Cr и Mo, а также присутствие Nb в составе стали 25Х3М3НБЦА приво-

дит к формированию более плотного и стойкого к окислению “белого” слоя легированных нитридов и карбонитридов. В таком слое могут образоваться хромсодержащие твердые растворы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—FeO}$, являющиеся диффузионным барьером, препятствующим окислению. Как показывают результаты РФЭС (табл. 2), содержание кислорода и окисленного железа в поверхностных слоях ~15 нм достаточно для существования таких твердых растворов, несмотря на то, что их наличие на не удалось обнаружить.

Еще одним интересным фактом является увеличение толщины диффузного слоя с увеличением скорости трения и прилагаемой нагрузки. Это проявлялось на образце 2 по сравнению с образцом 1 и на образце 4 по сравнению с образцом 3. Мы полагаем, что повышение нагрузки и скорости трения вызывают распад карбонитридов и деформационно-индуцированную направленную диффузию азота и углерода вглубь образца, приводящую к расширению диффузной зоны. Кроме того, увеличение рабочих нагрузок в машине трения приводит к росту температуры поверхностных слоев, что усиливает процесс направленной диффузии.

Обращает на себя внимание несовпадение результатов термодинамических расчетов и экспериментальных данных по составу слоев. Только на образцах 1 и 2 термодинамическая оценка и экспериментальные данные были близки по составу основных фаз.

В связи с этим следует заметить, что термодинамические оценки состава фаз проводились для равновесных условий и постоянных температур. В эксперименте указанные условия строго не выполнялись. При испытаниях в машине трения температура в процессе эксперимента росла, а время проведения испытаний (25 с) было небольшим и, очевидно, равновесие не успевало установиться. Достижение равновесного состава слоев связано со скоростью диффузии. Чем ниже скорость диффузии вступающих в реакции компонентов, тем дальше состав слоев от равновесного. Т. е. термодинамические оценки отражают состояние, к которому стремится состав поверхностных слоев в равновесии, а эксперимент показывает, насколько далеко от равновесия находится состав слоев.

Следует заметить также, что термодинамический анализ оценивает распределение по глубине слоев даже тех фаз, наличие которых невелико. Используемые же методы исследования поверхности не позволяют точно определить содержание фаз, доля которых мала, а также достаточно точно указать распределение таких фаз по глубине поверхностных слоев.

ВЫВОДЫ

1. Анализ изменений структурно-фазового состава поверхностных слоев никотрированных сталей 25Х3М3НБЦА и 30ХН2МФА после испытаний в машине трения в режиме трения скольжения с ресурсным смазыванием показал:

1.1. Никотрированный поверхностный слой на стали 30ХН2МФА распадается с образованием оксидного слоя;

1.2. Никотрированный поверхностный слой на стали 25Х3М3НБЦА более устойчив к окислению, чем на стали 30ХН2МФА, и распадается только частично, с образованием небольшого количества FeO или Fe_3O_4 ;

1.3. С повышением скорости и нагрузки в машине трения растет диффузная зона вследствие увеличения температуры поверхностных слоев.

2. Направление превращений в поверхностных слоях сталей при испытаниях в машине трения оценивалось термодинамическими методами при температурах 300 и 700°С. Было показано, что равновесный состав слоев, образующихся на поверхности сталей 30ХН2МФА и 25Х3М3НБЦА, практически одинаков и не зависит от состава слоев, полученных после никотрирования, а также от наличия смазки на поверхности.

3. Сравнение результатов термодинамического анализа и экспериментальных данных для образцов после испытаний в машине трения показало, что на стали 30ХН2МФА состав поверхностных слоев близок к равновесному, а на стали 25Х3М3НБЦА состав слоев существенно отклоняется от равновесного состава, что свидетельствует о более высокой стойкости к окислению никотрированного слоя на стали 25Х3М3НБЦА по сравнению с аналогичным слоем на стали 30ХН2МФА.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Структурная наследственность в конденсированных металлических системах при термическом и деформационном воздействиях и разработка перспективных функциональных материалов”, № 0428-2014-0001).

Авторы выражают благодарность Пушкареву Б.Е. за проведение исследований методом растровой электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маленко П.И., Зеленко В.К., Левин Д.М.* Температурные поля и эксплуатационные свойства пар трения скольжения со смазочным материалом / Под ред. Ю.Н. Дроздова. М.: Машиностроение, 2011. 239 с.
2. *Позняк Л.А., Скрынченко С.И.* Штамповые стали. М.: Металлургия, 1980. 244 с.
3. *Геллер Ю.А.* Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1975. 584 с.

4. *Чаттерджи-Фишер Р., Эйзелл Ф.-В., Хоффманн Р.* Азотирование и карбонитрирование / Под ред. Супова А.В. М.: Металлургия, 1990. 279 с.
5. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Структура и прочность азотированных сплавов. М.: Металлургия, 1982. 240 с.
6. *Власов В.М., Зеленко В.К., Маленко П.И.* Комбинированная низкотемпературная химико-термическая обработка конструкционных легированных сталей // *МиТОМ*. 2002. № 6. С. 37–41.
7. *Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
8. *Drozhdov Yu.N., Malenko P.I.* Structural and Phase Transformations in Surface Layers of Steels under Sliding Friction // *Journal of Friction and Wear*. 2014. V. 35. № 1. P. 67–75.
9. *Malenko P.I.* Temperatures at Discrete Surfaces with Submicroscopic Roughness in Lubricated Slipping Friction // *Russian Engineering Research*. 2011. V. 31. № 7. P. 651–656.
10. *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: справочник. М.: Машиностроение, 1979. 134 с.
11. Избранные методы исследования в металлостроении / Под ред. Хунгера Г.-Й. М.: Металлургия, 1985. 416 с.
12. *Гончаров О.Ю.* Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления сплавов системы Fe–Cr на воздухе // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 12. С. 1–7.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание: в 4 т. / Л.В. Гурвич [и др.]; отв. ред. В.П. Глушко. Изд. 3-е, перераб. и расш. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.
14. *Еремеев В.С.* Диффузия и напряжения. М.: Энергоиздат, 1984. 181 с.
15. *Маленко П.И.* Исследование методом молекулярной динамики диффузионных процессов в поверхностных слоях никотрированных теплостойких сталей в процессе трения скольжения с ресурсным смазыванием // *Вестник ЮУрГУ. Серия “Машиностроение”*. 2014. Т. 14. № 3. С. 22–29.
16. *Дроздов Ю.Н., Маленко И.П., Маленко П.И.* Исследование резонансных процессов в поверхностных слоях пар трения скольжения со смазкой как следствие воздействия термических ударов // *Вестник машиностроения*. 2015. № 2. С. 44–51.