

Ефективність впливу легування міддю на зношування заевтектоїдних сталей

Локтіонов-Ремізовський В. А., кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник, elenalokti@ukr.net

Шипицин С. Я., доктор технічних наук, зав. відділом

Новицький В. Г., кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник

Кир'якова Н. В., головний технолог

Юрченко П. С., інженер

Олексенко І. В., науковий співробітник

Фізико-технологічний інститут металів и сплавів НАН України, Київ

Досліджено інтенсивність зношування графітізованих заевтектоїдних сталей з вмістом вуглецю у діапазоні 1,1÷1,7 %, за масою. Визначено ефективність впливу легування міддю на зношування заевтектоїдних сталей у литому стані. Встановлено, що за умов сухого тертя ковзанням та з урахуванням параметрів тертя у вузлах ущільнення, температура на зношуваній поверхні та у тонкому приповерхневому шарі мають перевищувати 1100 °С, за таких температур та вмісті міді більше 12 %, за масою, в бінарній системі Fe-Si наявна двофазна область $\gamma + \epsilon$ -фаза, причому ϵ -фаза, існує у стані рідини та виконує роль мастила, режим зношування переходить від сухого до граничного. Побудовано лінії межі існування ϵ -фази у стані рідини.

Результати досліджень впливу міді на інтенсивність зношування сталей з різним вмістом вуглецю, за умов сухого тертя ковзанням вказали на те, що незалежно від кількості вуглецю, легування сплавів міддю суттєво знижує їх інтенсивність зношування до вмісту міді на рівні 10-12 %, за масою, подальше збільшення легування міддю вирівнює ефективність впливу та знижує інтенсивність зношування. Легування сталей міддю 12 % та більше, обумовлює формування на поверхні тертя плівки мідної фази. За умови легування сталі міддю менше ніж 12 %, у структурі сталі наявна ϵ -фаза, як продукт трифазної евтектоїдної реакції та як продукт розпаду пересиченого твердого розчину заліза. По мірі підвищення вмісту міді в сталі, кількість мідної фази в структурі сталі, та її кількість на контактній поверхні збільшується, після досягнення вмісту міді в сталі достатньої для формування первинних зерен мідної фази, починається формування стабільного шару міді на контактній поверхні, який і є сталим граничним шаром мідної ϵ -фази в стані рідини.

Ключові слова: сталь, мідь, вуглець, легування, зносостійкість, тертя.

Зносостійкість сплаву, як інтегральна характеристика, є реакцією структури і комплексу властивостей сплаву на енергію зовнішнього тертя шляхом дисипації енергії тертя на перебудову структурного стану сплаву на поверхні тертя та у приповерхневих шарах.

Мікрооб'єми матеріалу на поверхні та у приповерхневих шарах тертя елементів пари тертя ковзанням знаходяться в умовах високо динамічних, пульсуючих, знакозмінних навантажень, які обумовлюють надвисокі та надшвидкі ступені деформації на фоні пульсуючого та високо градієнтного температурного поля.

Зменшення зношування пар тертя досягається застосуванням природних чи синтезованих олійних мастил. Застосування олійних мастил суттєво погіршує екологічну ситуацію внаслідок утворення відпрацьованих олійних мастил. Людство витрачає великі ресурси на переробку та утилізацію відпрацьованих мастильних матеріалів. Альтернативою олійним мастилам є формування в структурі зносостійкого ливарного сплаву фази, яка за рахунок енергії зовнішнього тертя буде переходити із твердого стану в рідину, та переводити режим тертя пари тертя ковзанням із сухого і виконувати функцію мастила виключно в процесі тертя. Елементами, які можуть сформувати таку фазу в сплавах на основі заліза є вуглець, мідь, сірка, легкоплавкі елементи, тощо. Розроблені та використовуються як зносостійкі і графітізовані сталі [1, 2]. Такі сталі за вмістом вуглецю є заевтектоїдними сталями, та вміщують вуглець у діапазоні 1,1 – 1,6 % за масою [3]. Суттєва анізотропія міжатомних зв'язків елементарної решітки вуглецю обумовлює легке розшарування часток графіту, під дією навантаження, включно до моноатомного шару. Така властивість графіту дає позитивний ефект по зниженню коефіцієнту тертя та зношування в цілому. Однак графіт не є рідиною. В'язкість, поверхневий натяг та інші характеристики, притаманні тільки олійним мастилам, у графіта відсутні. Характеристика «несуче навантаження» у графіта відсутнє. Саме ця характеристика олійних мастил і гарантує формування між контактними поверхнями пари тертя ковзанням граничного шару та виключення прямого контакту елементів пари тертя. Рівень «несучого навантаження» олійних мастил обумовлений властивостями мастил як в'язкої рідини.

Легування до 5 % міддю сірого чавуну чи хромистої сталі знижує їх зношування на 20 – 40 %, в залежності від параметрів тертя ковзанням, за умов сухого тертя ковзанням [4, 5]. Можна вважати, що легування ливарних заевтектоїдних сталей міддю підвищить їх зносостійкість.

Об'єктом досліджень вибрали ливарні заевтектоїдні сталі із вмістом вуглецю 1,1 – 1,6 % за масою леговані міддю у діапазоні 0 – 28 % за масою.

Завдання досліджень – визначити ефективність впливу легування міддю на зношування заевтектоїдних сталей у литому стані. Дослідження впливу міді на властивості сталей у литому стані вибрано для виключення ефекту можливої графітізації сталей при термічній обробці.

В бінарних системах Fe-C та Fe-Cu наявні двофазні евтектоїдні реакції $\gamma \leftrightarrow \alpha + \kappa(\Gamma)$ та $\gamma \leftrightarrow \alpha + \epsilon$ відповідно (рис. 1) [6, 7, 8]. Інформації про наявність інтерметалідів чи інших хімічних сполук у потрійній системі Fe-C-Cu, окрім карбіду Fe_3C , не виявили.

Це вказує на можливість формування у трикомпонентній системі Fe-Cu-C у куті заліза трифазної евтектоїдної реакції $\gamma \leftrightarrow \alpha + \epsilon + \kappa$. Лінія

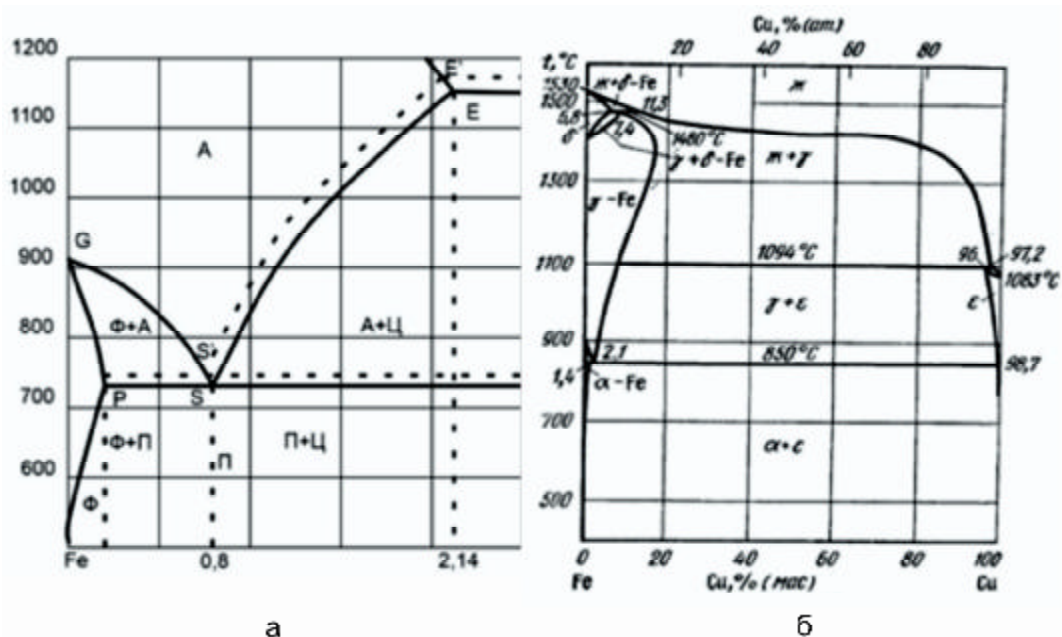


Рис. 1 Діаграми стану систем Fe-C (а) та Fe-Cu (б) [6, 7, 8].

Fig. 1. State diagrams systems of Fe-C (a) and Fe-Cu (б) [6, 7, 8].

трифазної реакції буде з'єднувати точки двофазних евтектоїдних реакцій бінарних систем Fe-Cu та Fe-C. Температура трифазної евтектоїдної реакції змінюється від 723 °C, в бінарній системі Fe-C, до 850 °C, в бінарній системі Fe-Cu. Заміна вуглецю (карбіда) на мідь у трифазній реакції підвищує температуру даної реакції.

За умов сухого тертя ковзанням та з урахуванням параметрів тертя у вузлах ущільнення промислових гідронасосів (швидкості тертя і рівня тиску на зразок) температури на зношуваній поверхні та у тонкому приповерхневому шарі мають перевищувати 1100 °C, за умов сухого тертя.

За температур вище 1100 °C та вмісті міді більше 12 %, за масою, в бінарній системі Fe-Cu наявна двофазна область $\gamma + \epsilon$ -фаза. У двофазній області ϵ -фаза, за вказаних вище умов, існує у стані рідини. Мідна ϵ -фаза це твердий розчин заліза у міді на рівні 5-6 %.

Виплавку дослідних сталей проводили у лабораторній індукційній плавильній печі з ємністю плавильного тигля 4,5 кг. Піч футерували основною футеровкою. Для шихтовки використали чавун СЧ15 (ДСТУ 8833:2019) та лом сталі 20 (ДСТУ 8938:2019). Мідь шихтували ломом (дротом) електротехнічної міді. Вміст домішок прийнято відповідно до регламенту стандартів на чавун СЧ15 та на сталь 20. Для виготовлення виливків зразків використали суху пісчану форму. Температура розливання розплаву у ливарні форми складала 1520 ± 15 °C. Відповідно до рекомендацій РТМ 28-61 «Износостойкие чугуны», провели термічну обробку виливків дослідних сталей, для зняття ливарних напружень. Застосовано режим термічної

обробки: нагрів виливків з піччю до 200 °С. Витримка при 200 °С 2 години і охолодження з піччю до кімнатної температури. Термічну обробку виливків провели в лабораторній термічній печі СНОЛ 7,2/1100 «ТЕРМОЛАБ». Вбудована в піч система контролю та регулювання температури забезпечила відхилення температури від заданої не більше ± 3 °С. Діапазон вмісту вуглецю та міді в дослідних сплавах склав 1,1 – 1,7 %, за масою та 0 – 28 % за масою, відповідно.

Інтенсивність зношування визначали на лабораторній машині М22-М. Застосували схему тертя вкладиш-ролик. В якості контртіла застосовували ролик із загартованої сталі 45, з твердістю 45 HRC. Швидкість ковзання складала 1 м/с, за умов навантаження 5 МПа. Тривалість циклу зношування – 60 хвилин. Визначенню зношування зразку передувала процедура притирання зразків. Визначали інтенсивність зношування сталей як втрату маси зразку сталі на одиницю шляху тертя.

На рис. 2, на прикладі сталі У13 легованою міддю, наведено характерний вигляд структури сталей у яких ϵ -фаза існує як рідина за температури вище 1100 °С. В структурі сталей у литому стані також наявний графіт. Провели кількісний аналіз структури дослідних сталей. Застосування правила відрізків дозволило розрахувати координати точок лінії межі існування ϵ -фази у стані рідини [3]. На рис. 3 представлено частину ізотермічного перерізу потрійної системи Fe-Cu-C у куті заліза, за температури 1100 °С, із суміщенням проекції лінії межі існування ϵ -фази у стані рідини, (лінія М-М1), проекції лінії трифазної евтектоїдної реакції $\gamma \leftrightarrow \alpha + \epsilon + \kappa$ (лінія S – S1) та область розташування дослідних сплавів. Ізотермічний розріз відобразили у прямокутній системі координат, для зручності розрахунків.

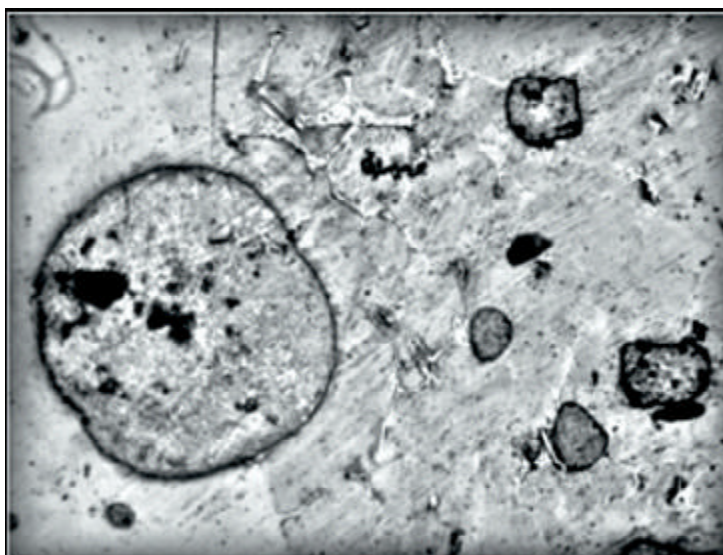


Рис. 2. Структура сталі У13+12 % Cu у литому стані, $\times 1000$ (без травлення).

Fig. 2. Structure of U13+12 % Cu steel in the cast state, $\times 1000$ (without etching).

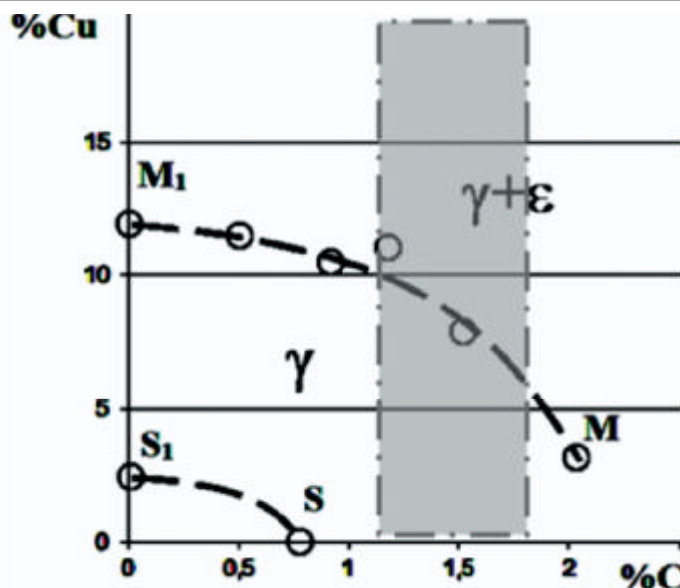


Рис. 3. Ізотермічний розріз системи Fe-Cu-C при 1100 °C (схема): ■■■ – область розташування дослідних сплавів; М – М1 – лінія межі існування рідини ϵ -фази; S – S1 – лінія трифазної евтектоїдної реакції.

Fig. 3. Isothermal section of the Fe-Cu-C system at 1100 °C (diagram): ■■■ – area of location of experimental alloys; М – М1 is the line of the limit of existence of the ϵ -phase liquid; S – S1 is a three-phase eutectoid reaction line.

Збільшення вмісту вуглецю у сплаві зменшує вміст міді, за яким ϵ -фаза буде переходити у стан рідини, за температури вище 1100 °C.

На рис. 4 наведено результати досліджень впливу міді на інтенсивність зношування сталей з різним вмістом вуглецю, за умов сухого тертя ковзанням. Незалежно від кількості вуглецю, легування сплавів міддю суттєво знижує їх інтенсивність зношування, до вмісту міді на рівні 10-12 %, за масою.

Ефективність зниження інтенсивності зношування на 1 % легування міддю складає 0,1 г/км, 0,08 г/км та 0,06 г/км для сталей У11, У13 та У15, відповідно. Подальше збільшення легування міддю вирівнює ефективність впливу та знижує її до рівня 0,013 г/км на 1 % міді. Легування сталей міддю 12 % та більше обумовлює формування на поверхні тертя плівки мідної фази (рис. 5).

Енергія тертя підвищує температуру поверхні тертя та приповерхневих шарів зразка сталі до 1000 °C та більше. За цих умов на зношуваний поверхні мідна ϵ -фаза, яка наявна в структурі сталі, стає рідиною та виконує роль мастила. Режим зношування переходить від сухого до граничного.

На рис. 6 наведено діаграму склад – структура – зношування. Діаграма побудована суміщенням ізотермічного розрізу системи Fe-Cu-C у куті заліза, за температури 1100 °C, та топографічної проекції поверхні інтенсивності зношування у вигляді ізоліній різного значення інтенсивності зношування.

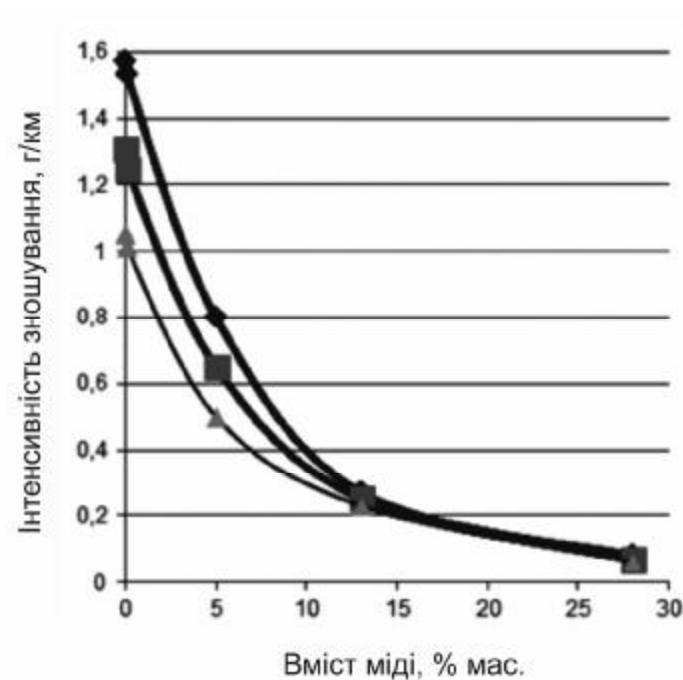


Рис. 4. Вплив міді на інтенсивність зношування сталей с різним вмістом вуглецю, в умовах сухого тертя ковзанням вміст вуглецю в сталі $\triangle$ – 1,5 %; $\blacksquare$ – 1,3 %; $\blacklozenge$ – 1,1 %.

Fig. 4. The influence of copper on the intensity of wear of steels with different carbon content, under conditions of dry sliding friction, carbon content in steel $\triangle$ – 1.5 %; $\blacksquare$ – 1.3 %; $\blacklozenge$ – 1.1%.

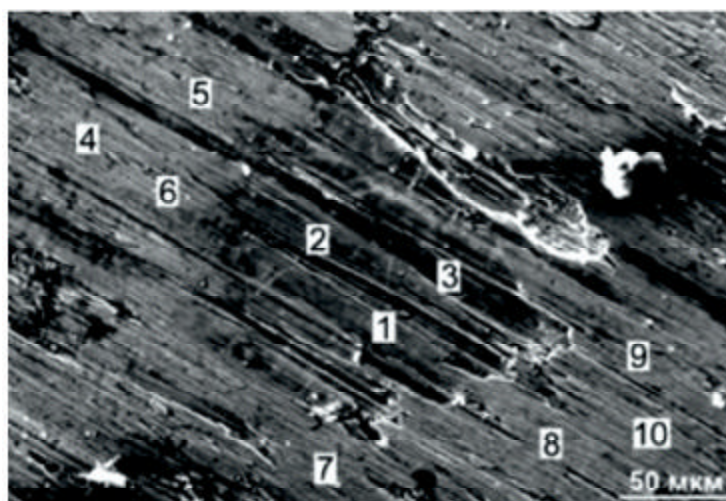


Рис. 5. Зношувана поверхня сталі У13+13 % Cu. 1-10 мідна плівка (суцільна, 94 % Cu), у зруйнованій плівки порушено суцільність.

Fig. 5. Wear surface of U13+13 % Cu steel. 1-10 copper film (solid 94 % Cu), the integrity of the destroyed film is broken.

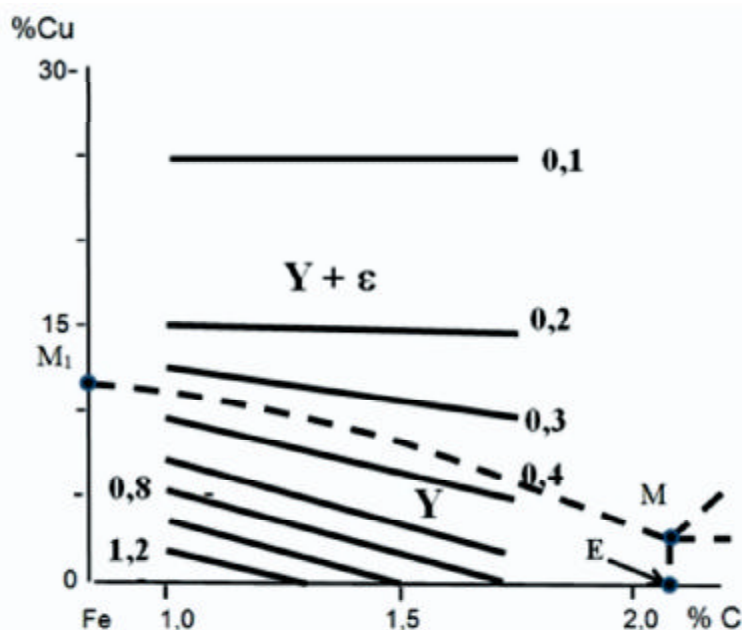


Рис. 6. Діаграма склад — структура — інтенсивність зношування за умови сухого тертя ковзанням сплавів системи Fe-Cu-C у литому стані (схема).

Fig. 6. Diagram of composition — structure — intensity of wear under the condition of dry sliding friction of alloys of the Fe-Cu-C system in the cast state (diagram).

Необхідно відмітити подібність просторової орієнтації ізоліній інтенсивності зношування з просторовою орієнтацією лінії межі наявності рідини ϵ -фази (лінії $M - M_1$) в потрійній системі Fe-Cu-C за температури 1100 °C. Перехід від області суттєвого впливу легування міддю на зниження інтенсивності зношування до області помірного впливу легування міддю на зниження зношування (перегин на площині функції) співпадає з лінією $M - M_1$ (межа існування рідини ϵ -фази). Вплив вуглецю на зміну інтенсивності зношування дослідних сталей, у порівнянні із впливом міді, у даному експерименті, незначний. При вмісті міді більше 10 – 12 % зношування сталей практично не змінюється зі збільшенням вмісту вуглецю.

На даний час відсутні інструменти та методи прямого вимірювання стану матеріалу в зоні реального контакту поверхонь тертя елементів пари тертя. Гіпотетичні пояснення отриманих результатів можна зробити виходячи із характерних особливостей потрійної діаграми стану системи Fe-Cu-C, виду поверхні функції впливу міді і вуглецю на інтенсивність зношування заевтектоїдних сталей і основних положень теорії тертя та зношування. По мірі насичення твердого розчину заліза вуглецем та міддю, у межах реальної термодинамічної стабільності твердого розчину, зміцнення твердого розчину, прямі і зворотні високотемпературні процеси структурних перетворень мікрооб'ємів матеріалу поверхні тертя та приповерхневих шарів обумовлюють зниження зношування сталі. Слід прийняти до уваги що і за умов легування сталі міддю менше ніж 12 % у структурі сталі наявна ϵ -фаза, як продукт

трифазної евтектоїдної реакції та як продукт розпаду пересиченого твердого розчину заліза. По мірі підвищення вмісту міді в сталі, кількість мідної фази в структурі сталі, та її кількість на контактній поверхні також будуть збільшуватись, закономірно буде зменшуватись і зношування сталі. Після досягнення вмісту міді в сталі достатньої для формування первинних зерен мідної фази, починається формування стабільного шару міді між контактними поверхнями елементів пари тертя. З подальшим підвищенням вмісту міді процес формування шару міді на контактній поверхні не змінюється і рівень інтенсивності зношування практично стабілізується. Формується сталій режим граничного тертя ковзанням за рахунок формування між контактними поверхнями елементів пар тертя сталого граничного шару мідної ϵ -фази.

Таким чином встановлено, що легування заевтектоїдних сталей міддю (до 15 %) зумовлює утворення ϵ -фази міді (твердого розчину на основі міді з 5-6 % заліза), яка при підвищенні температури в контактній зоні пари тертя стає рідиною і виконує роль рідкого змащувального матеріалу, суттєво підвищуючи зносостійкість досліджуваних сталей.

Збільшення вмісту міді в сталі понад 15 % не викликає подальшого зниження інтенсивності зношування. Це корелюється з границями областей фазових перетворень діаграми стану Fe-Cu-C у куті заліза, відповідно умов закону Курнакова.

Одержані результати відкривають можливості використання заевтектоїдних сталей додатково легованих міддю у вузлах тертя ковзанням без застосування олійних мастил.

Література

1. РТМ 28-61 Применение износостойких сплавов для быстроизнашивающихся деталей. ВНИИНМАШ, 1961. – 48с.
2. ТУ14-1-1852-76 Сталь горячекатаная графитизированная марки (ЭИ336) У16. Технические условия.
3. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1977. – 647 с.
4. Novytskyy V.G., Havryliuk V.P., Tikhonovich V.I. Effect copper on wear rate of stainless Fe-Cr-Cu-Steel for power industry under sliding friction // Proceedings of 4th European Stainless Steel, Science and Market Congress, June 1013, Paris, France. – 2002. – P. 380-385.
5. Марковский Е.А., Олексенко И.В., Гаврилюк В.П., Качко Н.А. Грибов Н.Н. Процессы диффузии и массопереноса при внешнем трении сплавов Cr+Cu+S // Процессы литья. – 2006. - № 3. – С. 70-74
6. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
7. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди/под ред. С.В. Шухардина. Наука, 1979. – 248 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем/под ред. Н.П. Лакишева, в 3х т. Машиностроение, 1996. – 992 с.

References

1. RTM 28-61 *Primeneniye iznosostoykikh splavov dlya bystroiznashivayushchikhsya detaley* (Application of wear-resistant alloys for fast-insulating parts), VNIINMASH, 1961, p. 48. [in Russian].
2. TU14-1-1852-76 *Stal' goryachekatanaya grafitizirovannaya marki (EI336) U16. Tekhnicheskiye usloviya* (Hot-rolled graphitized steel grade (EI336) U16. Technical conditions). [in Russian].
3. Gulyaev A. P. *Metallovedeniye* (Metallovedenie). M. Metallurgy, 1977. 647 p. [in Russian].
4. Novytskyy V.G., Havryliuk V.P., Tikhonovich V.I. Effect copper on wear rate of stainless Fe-Cr-Cu-Steel for power industry under sliding friction, *Proceedings of 4th European Stainless Steel, Science and Market Congress*, June 10-13, 2002, Paris, France, pp. 380-385 [in English].
5. Markovsky E.A., Oleksenko I.V., Gavrylyuk V.P., Kachko N.A. Gribov N.N., *Protsessy lit'ya*. 2006, No. 3, pp. 70-74 [in Russian].
6. Bannykh O. A., Budberg P. B., Alisova S. P. i dr. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza* (State diagrams of binary and multicomponent iron-based systems), M.: Metallurgiya, 1986, 440 p. [in Russian].
7. *Dvoynnye i mnogokomponentnyye sistemy na osnove medi* (Dual and multicomponent copper-based systems), ed. S. V. Shukhardina. Nauka, 1979, 248 p. [in Russian].
8. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* (Diagrams of the state of dual metal systems), ed. N. P. Lyakisheva, Mashinostroyeniye, 1996, 992 p. [in Russian].

Одержано 06.12.22

Loktionov-Remizovsky V. A., Shipitsyn S. Y., Novitsky V. G.,
Kiryakova N. V., Yurchenko P. S., Oleksenko I. V.

The effectiveness of the effect of copper doping on the wear of eutectoid steels

Summary

The intensity of wear of graphitized eutectoid steels with a carbon content in the range of 1.1 – 1.7 %, by weight was investigated. The effectiveness of the effect of copper doping on the wear of eutectoid steels in the cast state has been determined. It was established that under conditions of dry friction by sliding and taking into account the friction parameters in the sealing units the temperature on the worn surface and in the thin near-surface layer should exceed 1100 °C, at such temperatures and copper content more than 12 %, by weight, in the binary system Fe-Cu there is a two-phase region $\gamma + \epsilon$ -phase, and ϵ -phase, exists in the state of liquid and acts as a lubricant, the wear mode goes from dry to limiting. Lines of existence of ϵ -phases in the liquid state are constructed.

The results of studies of the effect of copper on the intensity of wear of steels with different carbon content, under conditions of dry friction by slipping, indicated that regardless of the amount of carbon, doping of alloys with copper significantly reduces

Структура, зношування, руйнування

their intensity of wear to copper content at the level of 10-12 %, by weight, a further increase in copper doping equalizes the effectiveness of the impact and reduces the intensity of wear. Alloying of steels with copper of 12 % or more causes the formation of a copper phase film on the friction surface. Under the condition of alloying steel with copper less than 12 %, the steel structure contains ϵ -phase, as a product of a three-phase eutectoid reaction and as a decomposition product of supersaturated solid iron solution. As the copper content in steel increases, the amount of copper phase in the steel structure and its amount on the contact surface increases, after reaching the copper content in the steel sufficient to form the primary grains of the copper phase, the formation of a stable layer of copper on the contact surface begins, which is the constant boundary layer of copper ϵ -phase in the liquid state.

Keywords: steel, copper, carbon, alloying, wear resistance, friction.

Журнал **МОН** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно з наказом Міністерства освіти і науки України №409 від 17.03.2020.

Повна назва журналу
**"Науково-технічний журнал
"Металознавство та обробка металів"**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість замовлених номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.

Вартість одного номера журналу - 50 грн., передплата на рік – 200 грн.

Доступні також архівні номери журналу, починаючи з 1995 р.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

р/р UA828201720313251001201012215,

банк ДКСУ в м. Києві код банку 820172

Отримувач - ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал "МОН"

Копію документа передплати та відомості про передплатника

просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.