

УДК 621.789:539.533:620.193:534.2

Г. Прокопенко<sup>1</sup>, докт. техн. наук; В. Мазанко<sup>1</sup>, докт. техн. наук;  
Б. Мордюк<sup>1</sup>, докт. фіз.-мат. наук;  
О. Карасєвська<sup>1</sup>, канд. фіз.-мат. наук; Т. Попова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова

<sup>2</sup>ДП «Український НДІ вагобудування»

## ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛИВАРНОЇ СТАЛІ 20ГЛ ПІСЛЯ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ ТА УЛЬТРАЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ

**Резюме.** Досліджено мікротвердість, структуру, фазовий склад і корозійну стійкість низьколегованої ливарної сталі 20ГЛ у вихідному стані після стандартної термообробки, а також після електроіскрового легування (ЕІЛ) різними елементами (Ni, Cr, Mo) і ультразвукової ударної обробки (УЗУО). Великий розмір феритної і перлітної складових обумовлює суттєву різницю між значеннями мікротвердості сталі як у вихідному, так і деформованому станах. Застосування ЕІЛ призводить до суттєвішого зміцнення, ніж УЗУО, особливо у випадку легування хромом та молібденом. Це зумовлено складними фазовими та структурними перетвореннями, які протікають при комбінованій обробці ЕІЛ+УЗУО: формування ОЦК твердих розчинів Fe-Cr і Fe-Mo, зміцнених інтерметалідними та карбідними фазами. Шорсткість поверхонь зразків при цьому значно знижувалась. Усі сформовані поверхневі шари на сталі 20ГЛ, леговані нікелем, хромом та молібденом, характеризуються більшим потенціалом корозії та меншим струмом корозії в порівнянні зі сталевими зразками у вихідному стані, що свідчить про їх вищу стійкість до електрохімічної корозії. Згідно з аналізом морфології кородованих поверхонь найефективнішим виявилось ЕІЛ поверхневого шару нікелем, яке призводить до формування в ньому ГЦК твердого розчину залізо-нікель.

**Ключові слова:** низьколегована вуглецева сталь, електроіскрове легування, ультразвукова ударна обробка, структурно-фазовий стан, мікротвердість, корозійна стійкість.

G. Prokopenko, V. Mazanko, B. Mordyuk, O. Karasevskaya, T. Popova

## THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CAST STEEL 20GL AFTER ELECTRIC SPARK ALLOYING AND ULTRASONIC IMPACT TREATMENT

**Summary.** Microhardness, structure, phase composition and corrosion resistance of low alloyed cast 20GL steel are studied in initial state after standard heat treatment, and after the electro-sparking alloying (ESA) by different elements (Ni, Cr, Mo) and ultrasonic impact treatment (UIT). Relatively large size of ferritic and pearlitic constituents determines a substantial difference between the microhardness values of the steel both in initial and in deformed states. The UIT process leads to slight increase in microhardness, and for the specimen after the UIT processing for 60 s the microhardness becomes 4 GPa, which is 1.45 times higher than that for initial state. Application of the ESA+UIT results in more substantial hardening than UIT, especially in the case of alloying with chromium (5.81 GPa) and molybdenum (7.47 GPa), which are 2.0 – 3.5 times and 2.7 – 4.3 times higher than initial specimen, respectively. It is due to complex phase and structural transformations, which occur at the combined ESA+UIT treatment. The ESA processes with chromium and molybdenum leads to formation of BCC Fe-Cr and Fe-Mo solid solutions strengthened by intermetallic phases and/or chromium-iron carbides. Using the nickel electrode at the ESA process promotes formation the FCC Fe-Ni solid solution. In all the cases, the UIT process decreases the surface roughness of specimens considerably. All the formed superficial layers on the 20GL steel, alloyed with nickel, chromium and molybdenum are characterized by higher corrosion potential and lower corrosion current in comparison with the initial steel specimens that testifies to their higher resistances to electrochemical corrosion. According to the analysis of morphology of corroded surfaces the ESA process of superficial layer with nickel electrode is the most effective one, which leads to formation of the iron-nickel FCC solid solution. The superficial layers alloyed with chromium and molybdenum underwent more severe corrosion attack due to their heterogenic phase structure. Considerable misfit between lattices of BCC

*solid solutions (Fe-Cr or Fe-Mo) and intermetallic or carbide phases with crystalline lattices of low symmetry results in formation of defects and stresses can also promote higher corrosion rate.*

**Key words:** *low alloyed carbon steel, electro-spark alloying, ultrasonic impact treatment, structural and phase state, microhardness, corrosion resistance.*

**Постановка проблеми.** Низьколеговані конструкційні сталі – найпоширеніші в даний час у промисловості, залізничному транспорті й будівництві матеріали. Вони дозволяють отримувати оптимальне поєднання механічних характеристик з доброю технологічністю при порівняно невисокій вартості. Ці сталі володіють достатньо високою конструкційною міцністю зі значним рівнем пластичності та в'язкості, що дозволяє уникнути крихкого руйнування виготовлених з них деталей і конструкцій. В той же час при експлуатації останні, як правило, працюють під дією циклічних і динамічних навантажень та в навколишньому, іноді агресивному, середовищі, що сприяє втомному руйнуванню і корозії та знижує довговічність виробів. Тому актуальним напрямком покращення їх експлуатаційних властивостей є модифікація робочих поверхонь.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найбільш розповсюдженим методом зміцнення поверхневих шарів металів та сплавів є поверхнева пластична деформація (ППД) [1, 2]. Традиційним і досить розповсюдженим способом є дробоструменева обробка багатьох деталей у машинобудуванні, зокрема у ливарному виробництві [3]. Наразі така технологія набула нового розвитку і широко застосовується при обробці різноманітних деталей [4]. Розвиваються також інші методи модифікації поверхні із застосуванням різноманітних джерел енергії – світлової, електричної, магнітної, ультразвукової та інших [5 – 8]. Новим поштовхом до інтенсифікації досліджень у цьому напрямку виявилася можливість створення нанокристалічних структур у поверхневому шарі металів та сплавів [9 – 11].

Перспективним напрямком розвитку технологій зміцнення і модифікації робочих поверхонь деталей та виробів є комбінована обробка, коли в одному технологічному циклі поєднуються різноманітні способи обробки поверхні металевих матеріалів – лазерна і електроіскрова, плазмове і детонаційне запилення, а також способи інтенсивної пластичної деформації поверхні (ППД) [12 – 14]. Останні відносяться до перспективних способів обробки завдяки отриманню високої щільності дефектів кристалічної будови, що створює сприятливі умови для процесів дифузії і фазових перетворень, для утворення дрібнозернистих структур [6, 15]. Слід наголосити, що важливим наслідком ППД є поява найбільш високих напружень стиснення в поверхневих шарах деталей і конструкцій, які відіграють вирішальну роль у підвищенні їх втомної міцності й довговічності [16].

Одним із розповсюджених способів нанесення зміцнюючих покриттів на деталі є електроіскрове легування (ЕІЛ), використання якого дозволяє забезпечити високу міцність зчеплення покриття з деталлю, отримати покриття з унікальним комплексом фізико-механічних властивостей, застосовуючи для цього будь-які струмопровідні матеріали. Низька енергоємність методу та високий відсоток використання матеріалів забезпечують значний економічний ефект (здешевлення виробів, економія легуючих елементів при підвищенні терміну експлуатації деталей) [17, 18].

Цілеспрямована модифікація поверхневих шарів є ще більш виправданою з огляду на необхідність запобігання ушкодження в результаті корозійної дії агресивних середовищ, складовою яких є водні розчини, що містять іони хлору та інші компоненти. Процеси електрохімічної корозії можуть відбуватися в звичайному оточуючому середовищі: в ґрунті і атмосфері, воді. Електрохімічна корозія є найбільш розповсюдженим типом корозії, причиною якої є термодинамічна нестійкість металів в оточуючому їх середовищі [19 – 21]. Головними типами локальних корозійних руйнувань є виразкова, пітінгова, міжкристалічна і щілинна корозія. Тому для аналізу

корозійної стійкості матеріалу доцільно застосовувати саме експресні дослідження його поведінки при електрохімічній корозії [22].

**Постановка завдання.** До конструкційних матеріалів відноситься також маловуглецева низьколегована сталь 20ГЛ, яку застосовують для виготовлення відповідальних литих деталей рухомого складу залізниць. Водночас мають місце випадки передчасного руйнування таких деталей і конструкцій. Особливо це стосується тих виробів, в яких за технологією передбачені зварювальні роботи. Руйнування, як правило, починається в поверхневих шарах деталей, тому для поліпшення їх експлуатаційних характеристик застосовують деякі згадані вище способи зміцнення і модифікації поверхні.

Перспективним шляхом створення покриттів із заданими властивостями є використання комбінованих впливів, наприклад, поєднання електроіскрової (ЕІЛ) та ультразвукової ударної обробки (УЗУО). Оскільки електроіскрові покриття мають значну шорсткість і пористість, що суттєво знижує їх експлуатаційні характеристики, деталі з нанесеними шарами легуючих речовин повинні бути піддані фінішній обробці, яка може ліквідувати вищевказані недоліки при збереженні або підвищенні необхідних механічних, корозійних та інших властивостей.

Одним із таких способів обробки є наступне за нанесенням покриттів методом ЕІЛ ультразвукове ударне навантаження, коли один удар впливає майже непомітно, але їх сукупність призводить до ущільнення покриттів з одночасним вигладжуванням поверхні для зниження її шорсткості. Окрім цього, прискорення дифузійних процесів при УЗУО призводить до збільшення адгезії покриття до основного металу і цілеспрямованої зміни його структури та фазового складу. На цьому етапі досліджень основним завданням роботи було вивчення корозійних властивостей сталі 20ГЛ після комбінованої обробки ЕІЛ + УЗУО.

**Мета роботи.** Дослідження мікротвердості після електроіскрового легування сталі 20ГЛ різними елементами і наступній УЗУО, а також визначення й аналіз фазового складу поверхневих шарів зразків сталі 20ГЛ для оптимізації комбінованої обробки з метою покращення її фізико-механічних властивостей, насамперед корозійної стійкості.

**Матеріал, методи досліджень і обробки зразків.** Об'єктом досліджень була вибрана ливарна сталь 20ГЛ. Хімічний склад і рівень механічних властивостей цієї сталі (при температурі 20°C) регламентовані ГОСТом 977-88 і наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад та механічні властивості сталі 20ГЛ

C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	$\sigma_T$ (МПа)	$\sigma_B$ (МПа)	E (ГПа)	$\mu$	$\delta$ (%)	$\psi$ (%)	KCU (кДж/м <sup>2</sup> )
0,15 – 0,25	1,2 – 1,6	0,2 – 0,4	≤0,04	≤0,04	275	540	205	0,28	18	25	491

$\sigma_T$  – межа текучості;  $\sigma_B$  – межа міцності; E – модуль пружності;  $\mu$  – коефіцієнт Пуассона;  $\delta$  – відносне видовження;  $\psi$  – відносне звуження; KCU – ударна в'язкість

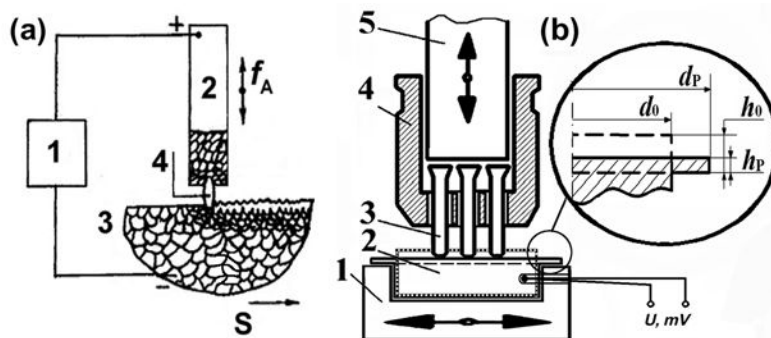


Рисунок 1. Схеми робочих вузлів установок для електроіскрового легування (а) та УЗУО (б)

Figure 1. Schemes of working units of devices for electro-spark alloying (ESA) (a) and ultrasonic impact treatment (UIT) (b)

Структурний стан зразків до і після обробки в різних режимах досліджували за допомогою оптичної мікроскопії та рентгенівського структурно-фазового аналізу. Оптично-мікроскопічні дослідження проводили на мікроскопі МИМ-8М з цифровою фотокамерою Nikon Coolpix-4500. Рентгенівські дослідження (РД) проводили методом « $\Theta-2\Theta$ » на дифрактометрі ДРОН-3М з графітовим монохроматором у випромінненні  $\text{CuK}_\alpha$ . Проводився аналіз розширення рефлексів і зміни їх кутових положень для оцінювання мікро- та макронапружень  $\sigma_R$  в оброблених зразках, а також фазовий аналіз утворених після ЕІЛ шарів з наступною УЗУО. Оцінювання макронапружень у поверхневих шарах проводили із застосуванням виразу

$$\sigma_R = (\sigma_1 + \sigma_2) = -\Delta d E / \mu d, \quad (1)$$

де  $(\sigma_1 + \sigma_2)$  – напруження в площині, паралельній поверхні зразка;  $d$  і  $\Delta d$  – міжплощинна відстань і її зміна при обробці.

Вимірювання мікротвердості проведені на ПМТ-3 при навантаженні на алмазний індентор 100 г. Ступінь зміцнення оцінювали за співвідношенням середнього значення мікротвердостей модифікованого шару  $H_\mu^{sl}$  та вихідного матеріалу  $H_\mu^{in}$  за формулою  $K_{hard} = H_\mu^{sl} / H_\mu^{in}$ , а інтенсивність зміцнення в шарі товщиною  $\sim 50$  мкм – згідно з формулою  $I_{hard} = (H_\mu^{sl} - H_\mu^{in}) / h_{sl}$ .

Потенціометричні дослідження корозійної поведінки проведені у 3,5% водному розчині NaCl із застосуванням трьохелектродної електролітичної комірки з нульовим (платиновим) та порівняльним (каломельним) електродами. З аналізу потенціометричних кривих визначали потенціал  $E_{corr}$  і струм  $i_{corr}$  корозії.

Для електроіскрового легування поверхні зразків була використана стандартна промислова установка «ЕЛІТРОН-22», яка працює на випрямленому пульсуючому струмі із живленням від промислової мережі змінного струму напругою 220 В і складається з трьох основних вузлів (рис. 1а): знижуючого трансформатора, випрямлячів, конденсаторів, а також вібратора. Принцип дії установки заснований на періодичному вивільненні електричної енергії, накопиченої між обкладинками конденсатора 1, та генерації при цьому електроіскрових розрядів 4 між двома електродами (катодом 3 – зразком (деталлю), що обробляється, та анодом 2 – матеріалом, призначеним для легування поверхні катода). Використовували легувальні електроди хрому, нікелю, молібдену. Тривалість обробки становила  $1 \text{ хв}/\text{см}^2$  поверхні зразка при амплітуді коливання електрода (анода)  $50 \pm 3$  Гц, енергії розряду 1,0 Дж та тривалості імпульсу 200 мкс, робочому струмі 1–3 А та напрузі 70 В. Перед проведенням процесу електроіскрового легування зразків проводилась їх термообробка, яка полягала в гартуванні від температури 880–900°C з наступним стабілізаційним відпалом при 600–650°C упродовж години. Така термообробка дозволяє отримувати мікроструктуру з рівномірним розподілом структурних елементів без надлишкового зростання їх розмірів (рис. 2).

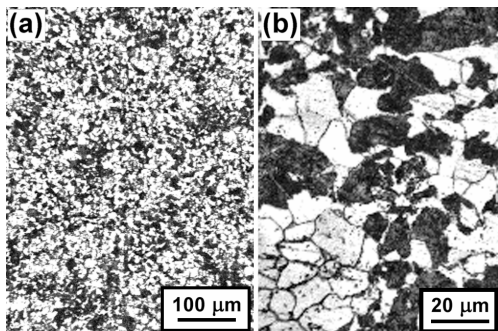


Рисунок 2. Мікроструктура зразків сталі 20ГЛ після вихідної термообробки

Figure 2. Microstructure of 20GL steel specimens after initial thermal treatment

Ультразвукову обробку проводили на установці (рис. 1б), детально описаній в [6, 12 – 15], із використанням генератора потужністю 0,3 кВт і ударного інструмента, з п'єзокерамічним перетворювачем та ударною голівкою 4, розміщеною на ступінчастому концентраторі, яка налічувала 7 бойків діаметром 5 мм. При частоті коливань торця ультразвукового концентратора  $\sim 21,6$  кГц бойки 3, вміщені між торцем концентратора 5 і зразком 2, спричиняють багатократну ударну дію на поверхню зразка, частота якої складає  $1 \dots 3$  кГц [15, 16]. Циліндричні зразки 2, розташовані в державці 1, зв'язаній з низькочастотним вібратором, здійснюють у процесі УЗУО зворотно-поступальний рух у горизонтальній площині з частотою  $\leq 25$  Гц в напрямку, перпендикулярному осі ударного інструмента. Така схема забезпечує наявність суттєвої зсувної складової ударного імпульсу, як і у випадку застосування УЗУО у виробничих умовах при обробці деталей або зварних з'єднань. Це сприяє зниженню шорсткості обробленої поверхні [12, 13, 15]. Крім того, саме ударний характер і різноспрямованість багатократної дії сприяє виникненню великої кількості дефектів і «механічному перемішуванню» поверхневих шарів. Оптимальним вважався режим УЗУО ( $A = 15$  мкм,  $\tau = 30 - 60$  с), при якому досягалась мінімальна шорсткість і максимальна мікротвердість поверхні зразків.

Найвищий ступінь деформації при УЗУО зазвичай спостерігається в поверхневих шарах, найближчих до поверхні обробленого зразка. Вставка до рис.1б показує зміну геометричних розмірів поверхневого шару (зменшення товщини  $h$  з розширенням діаметра  $d$ ). На основі цих змін згідно з виразом (2) оцінювали величину ефективної деформації поверхневого шару [6, 12 – 15]

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sqrt{2}}{3} \left[ (\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)^2 + (\epsilon_3 - \epsilon_1)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

де  $\epsilon_1 = (h_0 - h_p)/h_0$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon_3 = (d_0 - d_p)/d_0$  – головні деформації;  $h_0$  і  $d_0$  та  $h_p$  і  $d_p$  – товщина і діаметр вихідного і деформованого поверхневого шару відповідно. Отримані величини ефективної деформації корелюють з мікротвердістю поверхневих шарів. УЗУО протягом однакового часу спричиняє меншу деформацію ( $\epsilon$ ) в твердіших матеріалах (табл. 2).

**Результати досліджень та їх обговорення.** У порівнянні з вихідним станом після відпалу поверхнева деформація за допомогою УЗУО призводить до незначного зміцнення дослідженої сталі. Великий розмір феритної й перлітної складових зумовлює чіткий поділ між значеннями мікротвердості  $H_V$  як у вихідному, так і в деформованому станах (рис. 2, табл. 2). Зафіксовані масиви значень  $H_V$  відповідають двом різним фазовим складовим досліджуваної сталі. На відміну від феритних зерен, мікротвердість яких змінюється слабо (зростання на 16%) інтенсивніше зміцнення відбувається у перлітних зернах (зростання на 45%), оскільки розподілений у них цементит виконує роль додаткового гальмуючого фактора для рухомих дислокацій та субграніць. Повнішу картину дає застосування двох характеристик зміцнення, наведених у табл. 3. Ступінь зміцнення  $K_{\text{hard}}$  описує зростання мікротвердості, обговорене вище, а інтенсивність зміцнення  $I_{\text{hard}}$  є додатковим показником зміни мікротвердості у поверхневому шарі певної товщини  $h_{\text{sl}}$ . В даній роботі для оцінок інтенсивності зміцнення  $I_{\text{hard}}$  було прийнято товщину шару  $h_{\text{sl}} = 50$  мкм, оскільки в поверхневих шарах такої товщини при УЗУО різних металевих матеріалів зазвичай спостерігається формування ультрадисперсних чи нанорозмірних зерених структур [6]. Бачимо, що  $K_{\text{hard}}$  і  $I_{\text{hard}}$  зростають при збільшенні тривалості УЗУО.

Таблиця 2

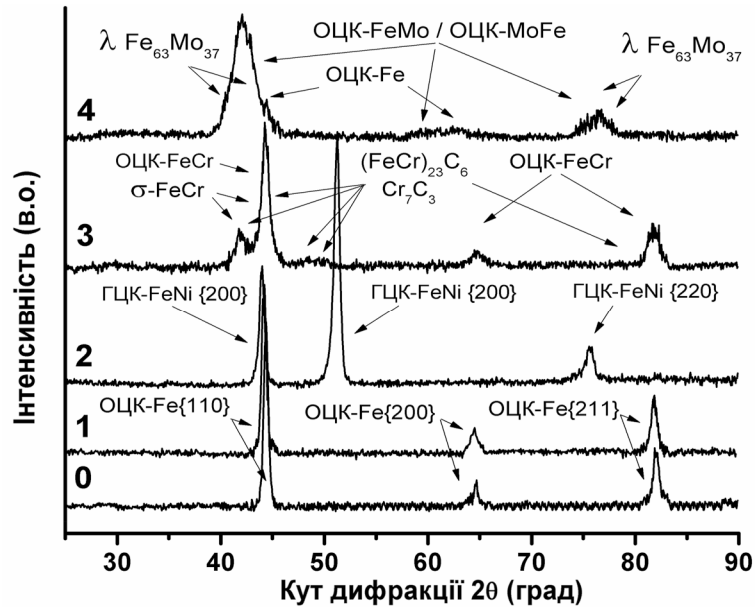
Властивості сталі 20ГЛ після різних обробок

Матеріал (обробка)	$\bar{\epsilon}$	$\sigma_R$ (МПа)	Hv (ГПа)	$K_{hard}$	$I_{hard}$ (МПа/мкм)	$E_{corr}$ (мВ)	$logi_{corr}$ (мкА/см <sup>2</sup> )
Сталь 20ГЛ (гартування + відпуск)	0	-	1,97-2,78	1	0	-578	-5,14
Сталь 20ГЛ (УЗУО 15с)	0,04	-	2,07-2,78	1,05	2	-	-
Сталь 20ГЛ (УЗУО 30с)	0,42	97,4	2,03-3,71	1,03-1,37	1,2-3,48	-	-
Сталь 20ГЛ (УЗУО 60с)	0,98	123	2,28-4,04	1,16-1,45	6,2-25,2	-	-
Сталь 20ГЛ (ЕІЛ Ni + УЗУО 30с)	0,11	-	2,91	1,05-1,48	2,6	-414	-6,08
Сталь 20ГЛ (ЕІЛ Cr + УЗУО 30с)	0,09	-	5,81	2,08-3,42	60,6	-437	-5,67
Сталь 20ГЛ (ЕІЛ Mo + УЗУО 30с)	0,05	-	7,47	2,69-4,39	143	-470	-5,28

Застосування ЕІЛ призводить до суттєвішого зміцнення, особливо у випадку легування хромом та молібденом (табл. 2). У випадку легування нікелем величина мікротвердості стає порівняною зі зразками, обробленими УЗУО протягом 30 – 60 секунд. Причини такої різниці в механічних властивостях отриманих шарів слід шукати в їх структурному та фазовому стані. У цьому плані найбільш інформативним є рентгеноструктурний аналіз, оскільки він дає інтегральну характеристику отриманих структурно-фазових станів. На рис. 3 наведено фрагменти рентгенограм досліджених зразків. Бачимо, що у порівнянні з вихідним зразком деформація за допомогою УЗУО призводить до деякого розширення і зміщення рентгенівських відображень. Зростання ширини дифракційних максимумів свідчить як про можливе формування мікронапружень (напруження в межах зерна), так і про деяке зменшення структурних елементів (областей когерентного розсіювання). Крім того, зміщення рефлексів у бік менших кутів вказує на формування макронапружень стиснення (в межах поверхневого шару), викликаних деформацією. Згідно з оцінками, при застосованих режимах УЗУО їх величина сягає  $0,5\sigma_T$  (табл. 2).

При дослідженні зразків після ЕІЛ+УЗУО зафіксовані суттєві зміни фазового складу утворених поверхневих шарів (рис. 3). Електроіскрова обробка поверхні сталі електродом нікелю призводить до появи нових рефлексів, які відповідають утворенню фази з ГЦК граткою. Тобто, за рахунок підвищення температури і локального спільного оплавлення легувального електрода нікелю та поверхні сталюого зразка в поверхневому шарі товщиною близько 10 – 15 мкм відбулося фазове перетворення ОЦК гратки фериту в щільніше упаковану гратку ГЦК фази. Порівняння положень рефлексів на експериментальній дифрактограмі з табличними даними щодо  $\gamma$ -Fe та Ni свідчить про формування твердого розчину FeNi (табл. 3). Усі експериментальні рефлекси знаходяться між відповідними табличними рефlekсами  $\gamma$ -Fe та Ni, тобто за рахунок появи в утвореному твердому розчині атомів іншого розміру міжплощинні відстані  $d$  його кристалічної гратки мають середню величину в порівнянні з  $d$  кристалічними гратками  $\gamma$ -Fe та Ni.

При формуванні на сталюих зразках поверхневого шару, збагаченого Cr, на рентгенограмі реєструються лінії в районі табличних положень рефлексів  $\alpha$ -Fe, Cr, а також твердого розчину заміщення FeCr з кубічною граткою (див. табл. 3). Однак, для одного з зафіксованих в експерименті дифракційних максимумів (в районі  $2\theta = 42^\circ$ ) немає відповідника в табличних даних вказаних фаз. Його поява може свідчити про те,



**Рисунок 3.** Фрагменти « $\Theta$ -2  $\Theta$ » рентгенограм сталі 20ГЛ у вихідному стані (0) та після УЗУО вихідного зразка (1); зразків із поверхневим шаром, легованим ЕЛЛ із електродами Ni (2), Cr (3) і Mo (4)

**Figure 3.** Fragments of « $\Theta$ -2  $\Theta$ » X-ray spectra of 20GL steel in initial state (o) and after UIT of initial specimen (1); specimens with surface layer alloyed by ESA with Ni (2), Cr (3) or Mo (4) electrodes

що метастабільна проміжна  $\sigma$ -фаза, яка зазвичай формується в температурному інтервалі 820–400°C та інтервалі концентрацій 50–57,5 ат.% Fe, залишилась у метастабільному стані у сформованому поверхневому шарі внаслідок його швидкого охолодження за рахунок відведення тепла вглиб зразка. Сформована  $\sigma$ -фаза FeCr (табл. 4) має складну тетрагональну кристалічну ґратку [23] і її наявність може викликати виникнення в поверхневому шарі додаткових дефектів і напружень на міжфазних границях за рахунок високої невідповідності ОЦК і тетрагональної кристалічних ґраток утворених фаз. Крім того, слід враховувати можливість утворення карбідів хрому ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$  чи  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) через високу реакційну схильність хрому з вуглецем. Крім досить інтенсивного рефлексу в районі  $\sim 42^\circ$  про наявність цих карбідів свідчать напливи на рентгенограмі в області кутів дифракції  $\sim 50^\circ$  (табл. 3). Однак питання потребує детальніших досліджень із залученням електронної мікроскопії.

Застосування в якості легуючого електрода молібдену з високою температурою плавлення зумовило необхідність застосування при ЕЛЛ дещо більших робочих струмів ( $\sim 3\text{A}$ ). В цьому випадку фазовий склад поверхневого шару сталі також зазнає суттєвих змін. Лінії ОЦК- фази сильно розширені, що можна пов'язати з формуванням значних мікронапружень, оцінити які важко через відсутність вихідної ширини дифракційних ліній досліджуваної фази. Згідно з рентгенівськими даними та діаграмами станів бінарної системи Fe-Mo можливе формування твердих розчинів заміщення з ОЦК ґраткою на основі заліза (Mo в Fe) чи на основі молібдену (Fe в Mo). Експериментальні рефлекси ОЦК фази займають проміжне положення між табличними рефlekсами  $\alpha$ -Fe і Mo. Крім того, найбільш інтенсивний та широкий рефлекс, зафіксований на рентгенограмі в кутовому інтервалі  $2\Theta = 40 - 46^\circ$ , може також включати в себе і лінії інтерметаліду  $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$  ( $\lambda$ -фаза), яка має тригональну ґратку з низькою симетрією (табл. 3) та утворюється згідно з фазовою діаграмою при температурах нижче 700°C в інтервалі концентрацій молібдену 33-45 ат. %. Зазвичай поява інтерметалідів призводить до суттєвого зростання твердості матеріалу, що спостерігалось і в даному експерименті. Утворена суміш інтерметалідної фази та ОЦК твердого розчину й

зумовлює найсуттєвіше зростання мікротвердості поверхневого шару в випадку легування поверхні сталі молібденовим електродом (табл. 2), а інтерметалідна фаза відіграє роль каркаса, що зміцнює поверхневий шар.

Хоча найнебезпечнішими з огляду на корозію сталевих виробів є неметалічні включення, які або самі піддаються прискореному розчиненню в агресивному середовищі, або викликають в оточуючій включення зоні прискорене локальне розчинення сталі, хімічний склад сталі, а також кількість і морфологію перлітної фази. Інші структурні характеристики також істотно впливають на протікання процесів локальної корозії вуглецевих і низьколегованих сталей.

Таблиця 3

Положення дифракційних максимумів на дифрактограмах поверхневих шарів досліджених зразків сталі 20ГЛ (фазовий склад згідно з результатами РД)

20ГЛ вих.	ЕІЛ (Ni) + УЗУО			ЕІЛ (Cr) + УЗУО						ЕІЛ (Mo) + УЗУО		
	2 $\theta$ exp. ( $\alpha$ -Fe)	2 $\theta$ exp. $\gamma$ -Fe	2 $\theta$ Ni	2 $\theta$ exp.	2 $\theta$ Cr	FeCr cubic	FeCr tetra- gonal	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	2 $\theta$ exp.	2 $\theta$ Mo	Fe <sub>63</sub> Mo <sub>37</sub> trigonal
-	<b>43.9</b>	43.5	44.5	<b>42.01</b>	-	-	42.48 43.88	37.75 41.5	42.58	<b>42.15</b>	40,54	41.40 41.68
44.75	-	-	-	<b>44.4</b>	44,43	44.52	44.99 47.14	44.13	44.20			45.41 45.88
-	<b>51.25</b>	50.75	51.95	<b>50.9</b>	-	-	-	50.66 51.42	50.24	-	-	-
65.1	-	-	-	<b>64.7</b>	64,63	64.84	-	-	64.75	<b>63.05</b>	58,65	-
-	<b>75.75</b>	74.9	76.25	-	-	-	77.17	75.72 78.15	79.07	<b>76.4<sup>0</sup></b>	73,73	74.47 74.61 76.15 76.81
82.11	-	-	-	<b>82.05</b>	81,83	82.09	82.52	-	81.00		87,68	

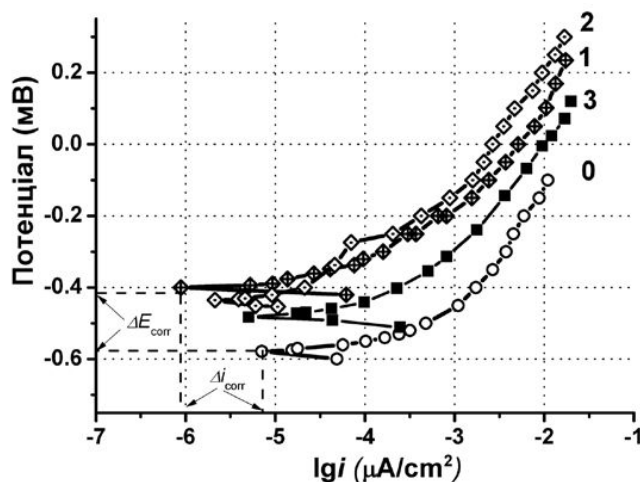


Рисунок 4. Поляризаційна діаграма корозії з потенціометричними кривими сталі 20ГЛ у вихідному стані (0) та після УЗУО зразків з поверхневим шаром, легованим ЕІЛ електродами нікелю (1), хрому (2) та молібдену (3)

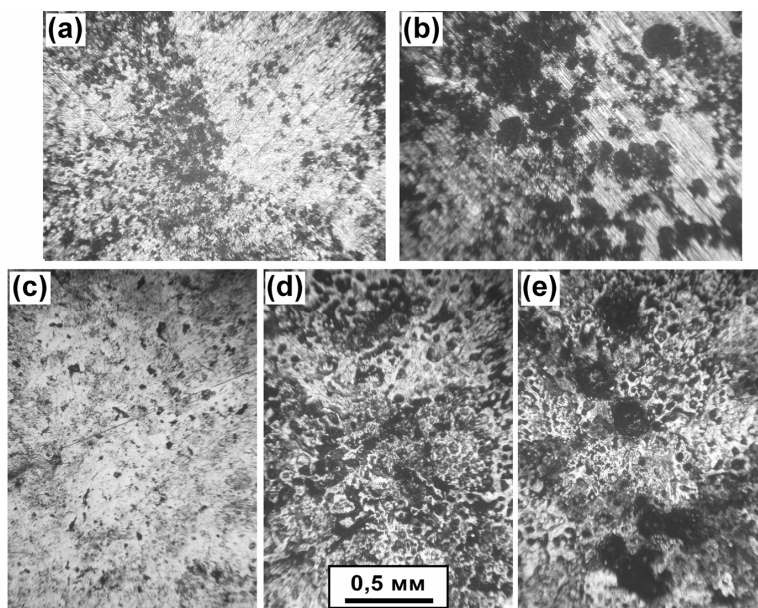
Figure 4. Polarization corrosion diagram with potentiometric curves of 20GL Steel in initial state (0) and after UIT of specimens with surface layer alloyed by ESA with Ni (1), Cr (2) or Mo (3) electrodes

Рис. 4 демонструє поляризаційні діаграми корозії сталевих зразків у 3,5% водному розчині NaCl у вихідному стані та після різних режимів обробки її поверхні. Бачимо, що ЕІЛ з наступною УЗУО суттєво покращує електрохімічні показники зразків. Потенціал корозії, який є одним із основних критеріїв корозійної поведінки матеріалів,



зростає після електроіскрового легування з наступною деформацією за допомогою УЗУО майже на 150 мВ. Відомо, що матеріали з більш негативним потенціалом корозії загалом зазнають суттєвішого корозійного пошкодження, тоді як матеріали з позитивним (чи менш негативним, як у нашому випадку) потенціалом корозії показують вищу корозійну стійкість [19, 20]. Густина струму корозії  $i_{\text{кор}}$  є ще однією важливою характеристикою корозійної поведінки – вона показує ступінь деградації матеріалу при корозії: чим меншою є  $i_{\text{кор}}$ , тим кращим є матеріал. У даному дослідженні її визначали за пересіченням дотичних до кривих анодної та катодної поляризації. Величина  $i_{\text{кор}}$  сталених зразків суттєво знижується після комбінованої обробки поверхневих шарів. Цей показник є кращим у випадку легування нікелем та хромом. У випадку ж утворення поверхневого шару, який містить молібден, густина струму корозії майже не відрізняється від вихідного стану. Це може бути пов'язано з утворенням інтерметаліду  $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$  з низькою корозійною стійкістю через низьку симетрію кристалічної ґратки. В досліджених зразках не спостерігалось чіткого інтервалу пасивації. Певне підвищення потенціалу при густині струму близько  $\lg i \approx -4$ , яке може бути пов'язане з частковим формуванням пасиваційної плівки, спостерігається у поверхневому шарі, насиченому хромом (рис. 4, крива 2). Однак подальший хід поляризаційної кривої свідчить про швидку депасивацію, спричинену руйнуванням окисної плівки. Це може бути пов'язано з гетерофазністю утвореного шару і виникненням на міжфазних границях додаткових дефектів і напружень за рахунок високої невідповідності ґраток твердого розчину  $\text{FeCr}$  і  $\sigma$ -фази або карбідів хрому. Крім того, відомо, що навіть високий вміст хрому в ОЦК залізі не в змозі підвищити досить низький потенціал корозії і слабку здатність до пасивації заліза, якщо порівнювати ці показники з аустенітними сталями з ГЦК структурою [14, 21]. В нашому випадку ГЦК твердий розчин  $\text{FeNi}$  також демонструє дещо кращі потенціал та струм корозії в порівнянні з ОЦК фазами  $\text{FeCr}$ ,  $\text{FeMo}$  (рис. 4).

Особливості морфології поверхні зразків після різних режимів комбінованої обробки та корозійних випробувань, досліджені в оптичному мікроскопі, зображені на рис. 5. Зразок у вихідному стані демонструє переважно виразкову корозію (формування неглибоких, але широких западин), що зумовлено досить великими розмірами зерен феритно-перлітної суміші після вихідної термообробки (рис. 2). Додатково до аніонів  $\text{Cl}^-$ , які руйнують



**Рисунок 5.** Морфологія поверхні сталених зразків після корозійних випробувань: вихідний стан (а), після УЗУО протягом 30 с вихідного зразка (б), зразків після ЕІЛ електродами нікелю (с), хрому (д) та молібдену (е) та УЗУО

**Figure 5.** Morphologies of steel specimens surfaces after corrosion tests: initial state (a), after UIT for 30 s of initial specimen (b), after ESA with Ni (c), Cr (d) or Mo (e) electrodes

пасиваційну плівку або запобігають її виникненню, а також полегшують іонізацію металу, зв'язуючи його іони в комплекси, в активацію корозії сталю зразка вносять вклад і катіони заліза зі змінною валентністю ( $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ). Ці іони, маючи вищу ступінь окислення, беруть участь у катодному процесі, приймаючи електрони ( $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), а маючи нижчу ступінь окислення можуть взаємодіяти з деполяризатором (киснем) знову прискорюючи поляризацію (корозію):  $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

УЗУО призводить до дещо іншої корозійної поведінки сталюї поверхні. До виразкової корозії додаються також області з менш широкими та більш глибокими піттинговими западинами (рис. 5б), що може свідчити про зростання кількості дефектів і/або зменшення розмірів структурних елементів. Дослідження останніх років показали, що підвищеними механічними характеристиками та стійкістю до втоми, зношування та корозії характеризуються матеріали з ультрадисперсними зеренними структурами в поверхневих шарах, які можуть бути отримані методами інтенсивної пластичної деформації поверхні [9 – 15]. Однак покращення корозійної стійкості поверхонь з ультрадисперсними та нанорозмірними зеренними структурами зумовлено підвищеною здатністю до формування окисних пасиваційних плівок, які надалі гальмують корозійний процес. У нашому ж випадку описана вище участь катіонів заліза в окислювально-відновлювальних процесах унеможливорює стійку пасивацію.

В корозійному середовищі, яке містить аніони  $\text{Cl}^-$ , поверхневі шари після ЕІЛ+УЗУО поведуть себе по-різному (рис. 4, рис. 5). З огляду на морфологічні особливості кородованої поверхні найстійкішим до хлор-вмісного водного розчину виявився поверхневий шар, легований нікелем (рис. 5в). Тут спостерігається незначна кількість дрібних піттингових западин, середній розмір яких не перевищує  $\sim 10$  мкм. Суттєву роль у цьому випадку відіграє тип кристалічної ґратки утвореного на поверхні ГЦК твердого розчину  $\text{FeNi}$ , адже відомо, що аустенітні сталі зі щільноупакованою ГЦК ґраткою характеризуються значно вищою корозійною стійкістю, ніж низьколеговані вуглецеві сталі з ОЦК ґраткою фериту. Це також корелює і з потенціометричними даними (рис. 4, крива 1) – саме для цього шару спостерігається найбільший потенціал  $E_{\text{сог}}$  і найменший струм  $i_{\text{сог}}$  (табл. 3).

Два інші досліджені поверхневі шари, леговані хромом і молібденом, демонструють значно розвиненішу морфологію поверхні після корозійних тестів (рис. 5г, д). Це пов'язано з формуванням ОЦК твердих розчинів ( $\text{FeCr}$  та  $\text{FeMo}$ ), в яких утворюються інтерметалідні та карбідні фази з низькою симетрією кристалічних ґраток: тетрагональна  $\sigma$ -фаза та  $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$  чи  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  карбіди в шарі  $\text{FeCr}$  і тригональна  $\lambda$ -фаза в шарі  $\text{FeMo}$ . Утворення таких сумішей фаз у поверхневих шарах спричиняє появу додаткових дефектів і напружень на міжфазних границях. Усі ці фактори, а саме: наявність дефектів і напружень та фаз з низькою симетрією кристалічних ґраток, проводять до активного розчинення цих шарів. З огляду на корозійну стійкість легування молібденом виявилось в нашому випадку найменш ефективним, хоча все одно такий поверхневий шар має позитивний ефект у порівнянні з необробленою поверхнею сталю зразка.

Таким чином, покриття поверхні сталюх виробів при ЕІЛ елементами типу  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$  може бути позитивним з огляду на корозійну стійкість. Дійсно, хром відноситься до металів, які легко пасивуються в окислювальних середовищах зі зміною від'ємного потенціалу на додатний. Введення хрому в залізо сприяє підвищенню корозійної стійкості сплавів  $\text{FeCr}$  в атмосферних умовах. Додавання до заліза нікелю, який є корозійно стійким металом, підвищує корозійну стійкість сплавів  $\text{FeNi}$ . Нікель має добру здатність до пасивації, хоча вона дещо нижча ніж у хрому та молібдену. Молібден також позитивно впливає на корозійну стійкість сталей, він має вищу здатність до пасивації у порівнянні з хромом і нікелем. Однак після ЕІЛ спостерігається значна шорсткість поверхні, що може призводити до активної піттингової корозії –

локальної депасивації. Тому для значного зниження показників шорсткості доцільно застосовувати УЗУО [12, 13, 15]. Окрім цього, поверхнева пластична деформація різними методами суттєво збільшує втомну міцність і довговічність [1, 2, 16], що показує перспективність застосування комбінованої обробки ЕІЛ + УЗУО для практичних цілей.

**Висновки.** Досліджено мікротвердість, структуру, фазовий склад і корозійну стійкість низьколегованої ливарної сталі 20ГЛ у вихідному стані після стандартної термообробки, а також після електроіскрового легування (ЕІЛ) різними елементами (Ni, Cr, Mo) та ультразвукової ударної обробки (УЗУО). Великий розмір феритної і перлітної складових зумовлює суттєву різницю між значеннями мікротвердості сталі як у вихідному, так і в деформованому станах. Зростання тривалості УЗУО призводить до незначного монотонного підвищення мікротвердості, яка зростає в 1,5 раза після обробки протягом 60 секунд. Застосування ЕІЛ призводить до суттєвішого зміцнення, особливо у випадку легування хромом (в 2,0 – 3,5 раза) та молібденом (в 2,7 – 4,3 раза). Причиною цього є складні фазові та структурні перетворення, які протікають при комбінованій обробці ЕІЛ+УЗУО. При ЕІЛ легуванні хромом та молібденом у поверхневому шарі формуються ОЦК тверді розчини Fe-Cr і Fe-Mo, зміцнені інтерметалідами та/або карбідними фазами, а при легуванні нікелем – ГЦК твердий розчин Fe-Ni. Наступна УЗУО призводить до значного зниження шорсткості поверхонь зразків. Усі сформовані поверхневі шари на сталі 20ГЛ, леговані нікелем, хромом та молібденом, характеризується більшим потенціалом корозії та меншим струмом корозії в порівнянні зі сталевими зразками у вихідному стані, що свідчить про їх вищу стійкість до електрохімічної корозії. Згідно з аналізом морфології кородованих поверхонь найефективнішим виявилось ЕІЛ поверхневого шару нікелем, яке призводить до формування в ньому ГЦК твердого розчину залізо-нікель. Отримані дані мають практичне значення для промисловості, особливо у вагонобудуванні. При цьому доцільно обробляти ЕІЛ+УЗУО локальні ділянки виробів і конструкцій, де найвірогідніша поява осередків руйнування внаслідок корозії і втоми.

**Conclusions.** Microhardness, structure, phase composition and corrosion resistance of low alloyed cast 20GL steel are studied in initial state after standard heat treatment, and after the electro-sparking alloying (ESA) by different elements (Ni, Cr, Mo) and ultrasonic impact treatment (UIT). Relatively large size of ferritic and pearlitic constituents determines a substantial difference between the microhardness values of the steel both in initial and in deformed states. The UIT process leads to slight increase in microhardness, and this increase becomes 1.45 times higher than initial that for specimen after the UIT processing for 60 s. Application of the ESA results in more substantial hardening than UIT, especially in the case of alloying with chromium (2.0 – 3.5 times) and molybdenum (2.7 – 4.3 times). It is due to complex phase and structural transformations, which occur at the combined ESA+UIT treatment. The ESA processes with chromium and molybdenum leads to formation of BCC Fe-Cr and Fe-Mo solid solutions strengthened by intermetallic phases and/or chromium-iron carbides. The FCC Fe-Ni solid solution is formed at the ESA process with the nickel electrode. In all the cases, further UIT process decreases the surface roughness of specimens considerably. All the formed superficial layers on the 20GL steel, alloyed with nickel, chromium and molybdenum are characterized by higher corrosion potential and lower corrosion current in comparison with the initial steel specimens that testifies to their higher resistances to electrochemical corrosion. According to the analysis of morphology of corroded surfaces the ESA process of superficial layer with nickel electrode is the most effective one, which leads to formation the iron-nickel FCC solid solution. The data obtained have practical importance for the industry, especially in carriage building. It is advisable to apply the ESA+UIT treatment to local areas in products and structures, where the sites of fracture initiation due to corrosion and fatigue are most probable.

## Список використаної літератури

1. Балтер, М.А. Упрочнение деталей машин [Текст] / М.А. Балтер. – 2-е изд. – М.: Машиностроение, 1987. – 184 с.
2. Одинцов, Л.Г. Упрочнение и отделка деталей поверхностным пластическим деформированием: справочник [Текст] / Л.Г. Одинцов. – М.: Машиностроение, 1987. – 328 с.
3. Колесов, С.Н. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебник для вузов [Текст] / С.Н. Колесов, И.Е. Колесов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 2007. – 535 с.
4. Lia R., Jiang X., Gao H., Wu Ch., Wong R. Effect of tempering on the low carbon cast steel shot // Metal Finishing News. – 2013. – Vol. 14, № 1. – P. 35 – 37.
5. Morduyk B.N., Prokopenko G.I., Milman Yu.V., Iefimov M.O., Sameljuk A.V. Enhanced fatigue durability of Al-6Mg alloy by applying ultrasonic impact peening: Effects of surface hardening and reinforcement with AlCuFe quasicrystalline particles // Mater. Sci.Eng. A. – 2013. – 563. – P. 138 – 146.
6. Мордюк, Б.М., Закономірності структуроутворення та кінетика деформаційних процесів у металевих матеріалах при комбінованих впливах із застосуванням ультразвуку [Текст]: автореф. дис. ... д.ф.-м.н. / Мордюк, Б.М.; Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України. – Київ. – 2012. – 38 с.
7. Белоцкий, А.В. Ультразвуковое упрочнение металлов [Текст] / А.В. Белоцкий, В.Н. Винниченко, И.М. Муха. – Киев: Техника, 1989. – 168 с.
8. Киселев, Е.С. Интенсификация процессов механической обработки использованием энергии ультразвукового поля: учебное пособие [Текст] / Е.С. Киселев. – Ульяновск, 2003. – 225 с.
9. Панин, В.Е. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий [Текст] / В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин. – Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2009. – 285 с.
10. Lu K., Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – 375 – 377. – P. 38 – 45.
11. Васильев, М.А. Нанокристаллизация металлических поверхностей методами интенсивной пластической деформации (обзор) [Текст] / М.А. Васильев, Г.И. Прокопенко, В.С. Филатова // Успехи физики металлов. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 345 – 399.
12. Morduyk B.N., Prokopenko G.I. Fatigue life improvement of  $\alpha$ -titanium by novel ultrasonically assisted technique // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – 437. – P. 396 – 405.
13. Morduyk B.N., Prokopenko G.I. Ultrasonic impact peening for surface properties' management // J. Sound & Vibrations. – 2007. – 308. – P. 855 – 866.
14. Morduyk B.N., Prokopenko G.I., Vasylyev M.A., Iefimov M.O. Effect of structure evolution induced by ultrasonic peening on the corrosion behavior of AISI 321 stainless steel // Mater. Sci.Eng. A, 2007. – 458. – P. 253 – 261.
15. Morduyk B.N., Karasevskaya O.P., Prokopenko G.I. Structurally induced enhancement in corrosion resistance of Zr-2.5%Nb alloy in saline solution by applying ultrasonic impact peening // Mater. Sci. Eng. A, 2013. – 559. – P. 453 – 461.
16. Прокопенко, Г.І. Подовження залишкового ресурсу зварних з'єднань сталей Ст3сп і 09Г2С високочастотним механічним проковуванням [Текст] / Г.І. Прокопенко, В.В. Книш, С.О. Соловей // Вісник ТНТУ. – 2011. – Спецвипуск, частина 2. – С. 35 – 41.
17. Лазаренко, Н.И. Электроискровое легирование металлических поверхностей [Текст] / Н.И. Лазаренко, Б.Р. Лазаренко // Электронная обработка материалов. – 1977. – № 3. – С. 12 – 16.
18. Ершов, А.А. Применение электроискрового легирования для реализации алмазного выглаживания титана [Текст] / А.А. Ершов, А.В. Никифоров, В.И. Ливурдов // Электрофизические и электрохимические методы обработки. – 1982. – №3. – С. 6 – 8.
19. Kaesche H. Die Korrosion der Metalle.– Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag. – 1979. – 555 p.
20. Reclaru L., Ziegenhagen R., Eschler P.-Y., Blatter A., Lemaître J. Comparative corrosion study of “Ni-free” austenitic stainless steels in view of medical applications // Acta Biomaterialia. – 2006. – 2. – P. 433 – 444.
21. Wang X.Y., Li D.Y., Application of an electrochemical scratch technique to evaluate contributions of mechanical and electrochemical attacks to corrosive wear of materials // Wear. – 2005. – 259. – P. 1490 – 1496.
22. Пат. РФ № 2379655, МПК G01N17/02 (2006.01). Способ контроля коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей и изделий из них [Текст] / Реформатская И.И., Бегишев И.Р., Нисельсон Л.А., Подобаев А.Н., Ашеулова И.И.; заявл. 27.06.2008; опубл. 20.01.2010, Бюл. №2.
23. Binary alloy phase diagrams, Ed. Massalski T.B., ASM Int. (CD).