

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЗОТИРОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

^{1,2}ДЕМЕНТЬЕВ В. Б., ¹ИВАНОВА Т. Н., ²ЛОМАЕВА Т. В.

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426069, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

² Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

АННОТАЦИЯ. Азотирование – процесс поверхностного насыщения поверхности сталей азотом в газообразной или жидкой среде при температуре ниже A_{c1} . В результате азотирования на поверхности изделия образуется тонкий очень твердый износостойкий слой, повышающий коррозионную стойкость и усталостную прочность стали. Проведенные исследования на сталях X12MФ, 38ХМЮА, 30Х3Ф позволили получить зависимости влияния продолжительности азотирования при разных температурах на глубину азотированного слоя и получаемую твердость. Получены диаграммы влияния температуры азотирования на механические свойства сталей, которые позволяют подбирать сталь для соответствующей области применения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: азотирование, сталь, твердость, глубина слоя, структура, температура.

ВВЕДЕНИЕ

Деталь «Матрица» является формообразующей рабочей частью литейной прессформы и обеспечивает получение изделия требуемой формы и размеров (рис. 1). Матрица изготавливается из инструментальной стали X12MФ ГОСТ 5950-2000, с помощью механической и электроэрозионной обработок. Конфигурация наружного контура и внутренних поверхностей не вызывает значительных трудностей при выборе заготовки. Деталь имеет высокие требования по точности размеров и позиционирования – 8-й квалитет, шероховатость Ra 0.8. Изготовление детали допускает применение высокопроизводительных режимов обработки, имеет хорошие базовые поверхности для первоначальных операций.

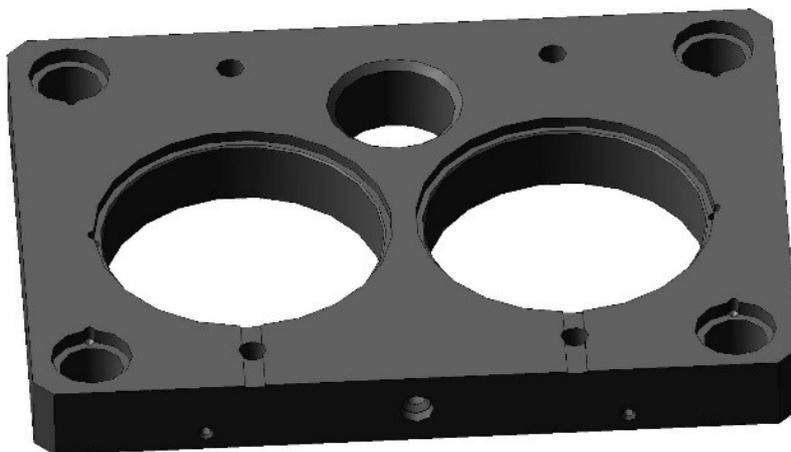


Рис. 1. Матрица прессформы

Для повышения износостойкости матрицы прессформы проводят процесс цементации с последующей закалкой с глубиной упрочненного слоя 1...2 мм. Однако, закалка после цементации изменяет структуру обрабатываемого материала, вес и форму, что требует дополнительного отпуска детали для снижения внутренних напряжений и получения необходимой структуры, а также дополнительной механической обработки для достижения требований качества поверхности, веса и формы.

Альтернативой цементации является поверхностное упрочнение методом азотирования. Активно процесс азотирования идет при наличии атомарного азота, образующегося в момент разложения азотосодержащих соединений – аммиака или расплавленных цианистых солей натрия или калия при температурах 480 – 700 °С [1 – 7]. При этих температурах атомарный азот получается при диссоциации аммиака:



Атомарный азот, обладающий высокой активностью, легко проникает в решетку металла, насыщая его поверхностные слои.

Исследованиями [1 – 7] установлено, что вначале азотирования за счет диффузии азота образуются железо-азотистые фазы. Растворимость азота в α -железе при 590 °С составляет 0.42 %, γ -железо при этой температуре способно удержать в твердом растворе 2.35 % N. При 590 °С γ -фаза претерпевает эвтектоидное превращение $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$. Концентрация азота в феррите уменьшается с понижением температуры, достигая при комнатной температуре величины 0.01 – 0.015 %. При повышении содержания азота образуется γ' -фаза, содержащая 5.5 – 5.95 % N и представляющая собой нитрид железа Fe_4N (5.9 %). Дальнейшее повышение содержания азота до 8.0 – 11.2 % N приводит к образованию ε -фазы. При температурах выше 591 °С образуется γ -фаза, представляющая твердый раствор азота в γ -железе.

В легированных сталях при азотировании образуются нитриды алюминия, титана, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама и марганца (AlN , TiN , VN и т.д.), которые придают азотированному слою высокую твердость HV 1000 – 1200 (HRC 65 – 85).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В результате проведенных исследований получена микроструктура азотированного слоя стали X12МФ ГОСТ 5950-2000 (рис. 2) (аналог сталь 15124, 15131 США), состоящая из ε -фазы (Fe_2N) (светлая составляющая), которая удаляется при шлифовании с глубиной 0.05 мм, что значительно понижает сопротивляемость азотированных изделий коррозии. При этом в поверхностных слоях залегают высоко-азотистые фазы, а во внутренних – азотистый феррит, концентрация азота в котором постепенно снижается при удалении от поверхности.

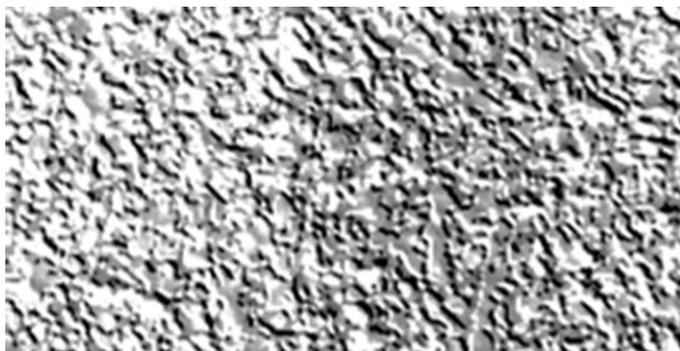


Рис. 2. Структура X12МФ, $\times 300$

Продолжительность процесса азотирования зависит от толщины слоя (рис. 3). Чем выше температура азотирования, тем меньше его продолжительность. Однако более высокие температуры приводят к снижению твердости азотированного слоя (рис. 4).

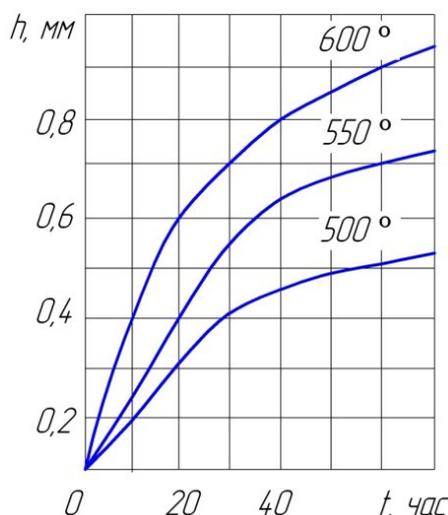


Рис. 3. Влияние продолжительности азотирования (t , ч) при разных температурах (T , °C) на глубину азотированного слоя (h , мм)

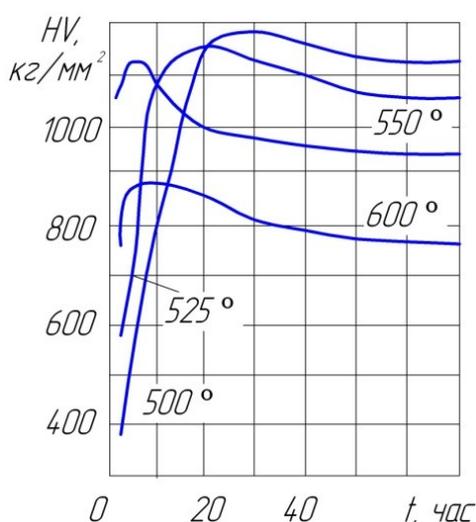


Рис. 4. Влияние продолжительности азотирования (t , ч) при разных температурах (T , °C) на твердость (HV, кг/мм²)

При температуре азотирования 480 – 500 °C достигается наиболее высокая твердость поверхностного слоя сталей, содержащих хром и алюминий, но скорость диффузии азота при этих температурах мала, поэтому для увеличения толщины азотированного слоя необходима длительная выдержка. Например, для увеличения толщины слоя на 0.1 мм необходима выдержка 10 ч. Установлено, чем выше температура азотирования, тем больше скорость диффузии азота в стали, тем ниже твердость азотированного слоя (рис. 4). Поэтому для ускорения процесса азотирования рекомендуется применять ступенчатый температурный режим [1 – 7]. Для этого в начальной стадии в течение 12 – 15 ч азотирование ведут при 500 – 520 °C и получают твердый слой небольшой толщины. Затем температуру азотирования повышают до 560 – 620 °C, при этом скорость диффузии азота возрастает, и снижается его продолжительность в 2.5 – 3 раза.

Азотирование при высокой температуре вызывает повышенную хрупкость слоя, которая может быть уменьшена 2–3 часовой выдержкой при малой подаче аммиака. Диссоциация аммиака до 60–65 % не отражается на качестве слоя. Более высокая его диссоциация вызывает снижение твердости и глубины азотированного слоя. При 500 °С степень диссоциации составляет 20–25 % и при 600 °С – 40–45 %.

Изделия из стали 38ХМЮА (0.35–0.42 % *C*; 1.35–1.65 % *Cr*; 0.15–0.2 % *Mo*; 0.7–1.1 % *Al*) (аналог сталь 15340 стандарт США) с толщиной стенок до 50 мм прокаливаются насквозь, после закалки с 940 °С в масле и последующего отпуска при 625–650 °С имеют твердость 265–380 НВ. Перед азотированием изделия должны пройти термическую обработку, при этом желательно получить сорбитную структуру. Такую структуру для стали 38ХМЮА можно получить закалкой с 950 °С и последующим отпуском при 550–600 °С. Это делается для того, чтобы тонкий и хрупкий слой, получаемый при азотировании, опирался на прочную и однородную сердцевину и не продавливался в работе. Азотирование ведут при 500–520 °С. При этом режиме сталь 38ХМЮА приобретает твердость 1000–1200 НВ. Такая высокая твердость получается в результате образования дисперсных нитридов алюминия, хрома и молибдена. Молибден устраняет хрупкость отпуска, которая может возникнуть в стали во время длительного азотирования при 500 °С. Экспериментальные исследования показали, что при низкой температуре диффузионные процессы протекают медленно, и процесс азотирования занимает много времени. Так для получения азотированного слоя глубиной 0.2–0.3 мм при 500–520 °С требуется 24 ч, для получения слоя 0.4 мм – 48 ч, 0.55 мм – 50–60 ч (рис. 5).

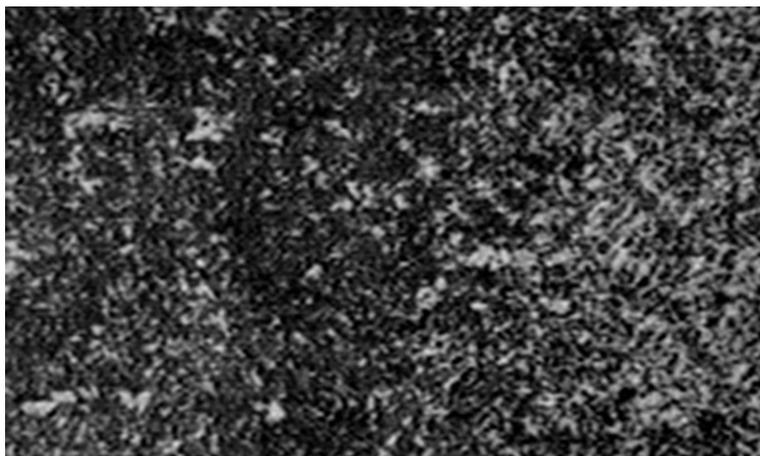


Рис. 5. Микроструктура азотированного слоя стали 38ХМЮА, ×500

При азотировании улучшаемой стали со средним содержанием углерода, которую после закалки подвергают отпуску при повышенных температурах до температуры ниже A_{c1} , происходит измельчение зерна и равномерное распределение мелких карбидов одинаковой величины. На рис. 6 показана микроструктура хромованадиевой стали 30Х3Ф (аналог 15230 США). На поверхности темный азотированный слой, под азотированным слоем – сорбит.

Азотированию с целью повышения поверхностной твердости и износостойкости подвергаются шейки валов, гильзы цилиндров, шестерни, червяки, калибры, шаблоны и другие детали, подвергающие при работе сильному истиранию и ударам. Огромными преимуществами азотирования являются, во-первых, оно производится при низких температурах (500–600 °С), и, во-вторых, после азотирования не требуется проводить закалку. Поэтому при азотировании нет брака.



a)



б)



в)

**Рис. 6. а) – термическая обработка: улучшение и азотирование при 510 °С, ×200;
б) – термическая обработка: улучшение и азотирование.
Сорбит, насыщенный азотом, ×500;
в) – Сильно обезуглероженная поверхность после азотирования.
Иглы нитрида Fe₄N в феррите, ×500**

ВЫВОДЫ

В результате проведенных нами исследований влияния температуры азотирования на механические свойства сталей (рис. 7) получены диаграммы, позволяющие подбирать сталь для соответствующей области применения. Азотируемые изделия отличаются хорошей сопротивляемостью действию переменных напряжений, и обладают высоким пределом выносливости, что объясняется образованием в азотированном слое остаточных напряжений сжатия, которые уменьшают растяжения от внешней нагрузки, уменьшают действия концентраторов напряжений. Изделия приобретают высокую сопротивляемость коррозии на воздухе.

Таким образом, технология азотирования изделий позволяет варьировать температуру процесса и получить высокую твердость поверхностного слоя. При азотировании происходят небольшие изменения размеров (деформации) изделий, которые можно избежать при снижении температуры и уменьшении глубины азотирования. Механические свойства сердцевины у азотированных деталей выше, чем у деталей, полученных другими способами химико-термической обработки. Перед механической обработкой и азотированием изделия следует подвергнуть закалке и отпуску, в результате чего, улучшаются механические свойства, и сталь получает сорбитную структуру.

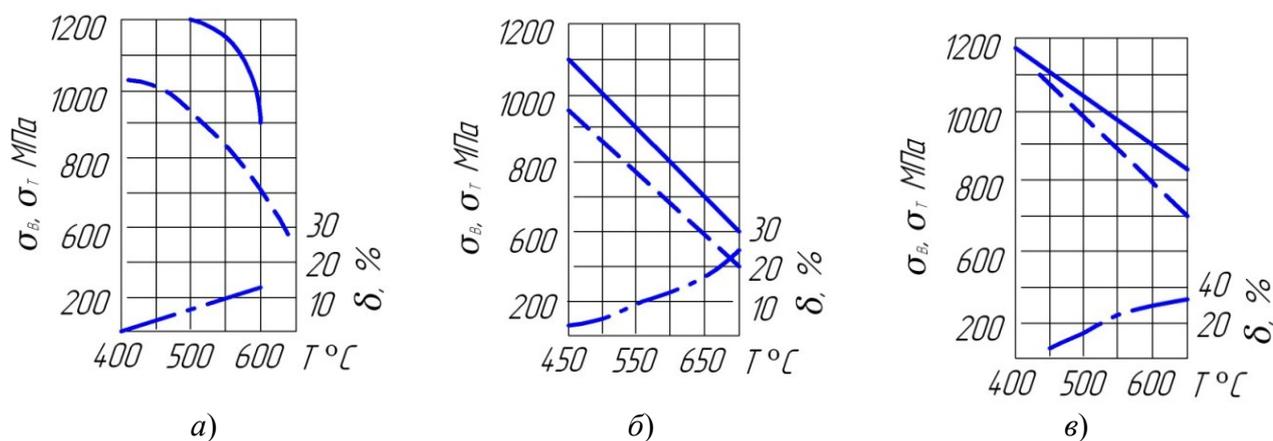


Рис. 7. Влияние температуры азотирования на механические свойства сталей:
а) – 30Х3Ф, б) – Х12М, в) – 38ХМОА.
Линии: основная – предел прочности $\sigma_{в}$.
Штриховая – предел текучести $\sigma_{т}$,
штрихпунктирная – относительное удлинение δ

Одним из недостатков азотирования является длительность процесса по времени. Поэтому азотирование рекомендуется применять для изделий с особым качеством (измерительный инструмент, гильзы, цилиндры, зубчатые колеса, коленчатые валы, шпиндели, основания штампов, пресс-форм, пуансоны и массивные детали).

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования по теме 0427-2019-0028 «Исследование механизмов формирования структуры и физико-механических свойств материалов в термодинамических процессах в упрочняющих технологиях».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куксенова Л. И., Алексеева М. С., Хренникова И. А., Гресс М. А. Влияние условий азотирования конструкционных сталей на их эксплуатационные свойства и структурный метод оценки качества поверхностного слоя // *Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии*. 2019. № 4-1 (336). С. 163-171.
2. Богодухов С. И., Козик Е. С., Свиденко Е. В. Высокотемпературное ионное азотирование твердосплавных неперетачиваемых пластин марки Т15К6 // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2019. № 4. С. 30-39.
3. Есипов Р. С., Исламгалиев Р. К., Хусаинов Ю. Г., Никитина М. А., Рамазанов К. Н. Низкотемпературное ионное азотирование конструкционных высоколегированных сталей аустенитного и мартенситного классов с ультрамелкозернистой структурой // *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2019. Т. 23, № 2 (84). С. 26-32.
4. Рогачев С. О., Никулин С. А., Хаткевич В. М., Черетаева А. О., Беккалиев Б. Е. Влияние высокотемпературного азотирования на коррозионную стойкость ферритных хромистых сталей // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 2. С. 36-43.
5. Курганов А. В., Юршева Н. В. Технология азотирования стали. Перспективные направления исследования // *Шаг в науку*. 2017. № 2. С. 140-144.
6. Петрова Л. Г., Демин П. Е., Тимофеева Г. Ю., Косачев А. В. Исследование строения модифицированного слоя, полученного азотированием углеродистой стали с цинкнаполненным покрытием // *Технология металлов*. 2019. № 3. С. 36-43.
7. Куксенова Л. И., Алексеева М. С., Герасимов С. А. Влияние параметров предварительной термической обработки и азотирования на структуру и износостойкость конструкционных сталей // *Научные труды 4 Международной научно-технической конференции, посвященной 80-летию ИМАШ РАН, «Живучесть и конструкционное материаловедение» (ЖивКоМ-2018)*. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2018. С. 141-143.

Research of the Nitrogening Process of Alloy Steels

^{1,2}Dementyev V. B., ¹Ivanova T. N., ²Lomaeva T. V.

¹ Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

² Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Nitriding is the process of surface saturation of the steel surface with nitrogen in a gaseous or liquid medium at a temperature below Ac_1 . As a result of nitriding, a thin very hard wear-resistant layer is formed on the surface of the article, increasing the corrosion resistance and fatigue strength of the steel. Studies carried out on steels X12MΦ, 38XMIOA, 30X3Φ made it possible to obtain the dependence of the effect of the duration of nitriding at different temperatures on the depth of the nitrated layer and the resulting hardness. It has been found that the thickness of the layer depends on the duration of the nitriding process. The higher the nitriding temperature, the shorter its duration. However, higher temperatures reduce the hardness of the nitrated layer. At a nitriding temperature of 480-500 °C, the highest hardness of the surface layer of steels containing chromium and aluminum is achieved, but the diffusion rate of nitrogen at these temperatures is low, so a long hold is necessary to increase the thickness of the nitrated layer. During the studies, diagrams of the effect of nitriding temperature on the mechanical properties of steels were obtained, which allow you to select steel for the corresponding application. The higher the nitriding temperature, the higher the diffusion rate of nitrogen in the steel, the lower the hardness of the nitrated layer. Therefore, a stepwise temperature regime is recommended to accelerate the nitriding process. For this purpose in initial stage nitriding is carried out at 500-520 °C for 12-15 hour and solid layer of small thickness is obtained. Then, the nitriding temperature is increased to 560-620 °C, while the diffusion rate of nitrogen increases, and its duration decreases by 2.5-3 times. Nitriding at high temperature causes increased brittleness of the layer, which can be reduced by a 2-3 hour holding with a low supply of ammonia. Dissociation of ammonia to 60-65 % does not affect the quality of the layer. Its higher dissociation causes a decrease in hardness and depth of the nitrated layer. At 500 °C, the dissociation degree is 20-25 % and at 600 °C – 40-45 %. The mechanical properties of the core in nitrated parts are higher than those obtained by other chemical-thermal treatment methods. Before machining and nitriding, the article should be tempered and tempered, resulting in improved mechanical properties, and the steel obtained a sorbitol structure.

KEYWORDS: nitriding, steel, hardness, layer depth, structure, temperature.

REFERENCES

1. Kuksenova L. I., Alekseeva M. S., Hrennikova I. A., Gress M. A. Vliyanie usloviy azotirovaniya konstruktsionnykh staley na ikh ekspluatatsionnye svoystva i strukturnyy metod otsenki kachestva poverkhnostnogo sloya [The effect of nitriding conditions on structural steels on their performance properties and structural method for assessing the quality of the surface layer]. *Fundamental'nye i prikladnye problemy tekhniki i tekhnologii* [Fundamental and Applied Problems of Technics and Technology], 2019, vol. 4-1 (336), pp. 163-171.
2. Bogodukhov S. I., Kozik E. S., Svidenko E. V. Vysokotemperaturnoe ionnoe azotirovanie tverdospлавnykh neperetachivaemykh plastin marki T15K6 [High-temperature ion nitriding of T15K6 hard alloy non-regrowth plates]. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya* [Universities' Proceedings. Nonferrous Metallurgy], 2019, no. 4, pp. 30-39. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-30-39>
3. Esipov R. S., Islamgaliev R. K., Khusainov Yu. G., Nikitina M. A., Ramazanov K. N. Nizkotemperaturnoe ionnoe azotirovanie konstruktsionnykh vysokolegirovannykh staley austenitnogo i martensitnogo klassov s ul'tramelkozernistoy strukturoy [Low-temperature ion nitriding of structural high-alloy steels of austenitic and martensitic classes with ultrafine-grained structure]. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Ufa State Aviation Technical University], 2019, vol. 23, no. 2 (84), pp. 26-32.
4. Rogachev S. O., Nikulin S. A., Khatkevich V. M., Cheretaeva A. O., Bekkaliev B. E. Vliyanie vysokotemperaturnogo azotirovaniya na korrozionnuyu stoykost' ferritnykh khromistyykh staley [Effect of high-temperature nitriding on the corrosion resistance of ferrite chromium steels]. *Fizika i khimiya obrabotki*

materialov [Inorganic Materials: Applied Research], 2019, no. 2, pp. 36-43. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-2-36-43>

5. Kurganov A. V., Yursheva N. V. Tekhnologiya azotirovaniya stali. Perspektivnye napravleniya issledovaniya [Technology of steel nitration. perspective directions of research]. *Shag v nauku* [Step to Science], 2017, no. 2, pp. 140-144.

6. Petrova L. G., Demin P. E., Timofeeva G. Yu., Kosachev A. V. Issledovanie stroeniya modifitsirovannogo sloya, poluchennogo azotirovaniem uglerodistoy stali s tsinknapolnennym pokrytiem [Structure study of modified layer produced by the nitriding of carbon steel with zinc-filled coating]. *Tekhnologiya metallov* [Russian Metallurgy (Metally)], 2019, no. 3, pp. 36-43. <https://doi.org/10.31044/1684-2499-2019-3-0-36-44>

7. Kuksenova L. I., Alekseeva M. S., Gerasimov S. A. Vliyanie parametrov predvaritel'noy termicheskoy obrabotki i azotirovaniya na strukturu i iznosostoykost' konstruktsionnykh staley [Influence of the parameters of preliminary heat treatment and nitriding on the structure and wear resistance of structural steels]. Nauchnye trudy 4 Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, posvyashchennoy 80-letiyu IMASH RAN, "Zhivuchest' i konstruktsionnoe materialovedenie" (*ZhivKoM-2018*) [Proceedings of the 4th International Scientific and Technical Conference dedicated to the 80th anniversary of IMASH RAS, "Vitality and structural materials science"]. Moscow-Izhevsk: Institut komp'yuternykh issledovaniy Publ., 2018, pp. 141-143.

Дементьев Вячеслав Борисович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, профессор ИжГТУ имени М.Т. Калашикова, тел. 89120196197, e-mail: demen@udman.ru

Иванова Татьяна Николаевна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, тел. 89127522800, e-mail: tatnik2013@yandex.ru

Ломаева Татьяна Викторовна, старший преподаватель ИжГТУ имени М.Т. Калашикова, тел. 89058771043, e-mail: lomaeva@yandex.ru