

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО ПОДХОДА ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОВОГО И ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ

О. В. Соболев¹, А. А. Андреев², С. В. Шепель³, В. В. Дмитрик¹, Н. А. Погребной¹,
Г. И. Ищенко⁴, С. А. Князев¹, Н. В. Пинчук¹, А. А. Мейлехов¹, В. А. Столбовой²,
М. О. Сологуб³, Н. А. Кривобок¹

¹Национальный Технический Университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина,

²Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина,

³Харьковский машиностроительный завод «ФЭД», Харьков, Украина,

⁴Открытое акционерное общество «Турбоатом», Харьков, Украина

Поступила в редакцию 04.03.2015

Основываясь на критериях фазово-структурного состояния и твердости, проведено сравнение эффективности газового и ионного азотирования среднелегированной стали 30X3VA и высоколегированной аустенитной стали 12X18H10T. Установлено, что использование технологии ионного азотирования позволяет на порядок снизить время процесса азотирования. Показано, что значительному повышению эффективности азотирования высоколегированных сталей способствует нанесение на поверхность перед азотированием тонкого покрытия из Мо. Твердость поверхности такой системы после ионного азотирования достигает 18 ГПа.

Ключевые слова: структурная инженерия поверхности, среднелегированные стали, высоколегированные стали, состав, структура, газовое азотирование, ионное азотирование, покрытие, твердость.

ВИКОРИСТАННЯ СТРУКТУРНОГО ПІДХОДУ ПРИ ОЦІНЦІ ЕФЕКТИВНОСТІ ГАЗОВОГО ТА ІОННОГО АЗОТУВАННЯ СТАЛІ

О. В. Соболев, А. А. Андреев, С. В. Шепель, В. В. Дмитрик, М. А. Погребной,
Г. И. Ищенко, С. А. Князев, Н. В. Пинчук, А. О. Мейлехов, В. А. Столбовой,
М. О. Сологуб, Н. А. Кривобок

Ґрунтуючись на критеріях фазово-структурного стану і твердості, проведено порівняння ефективності газового і іонного азотування середньолегованої сталі 30X3VA і високолегованої аустенітної сталі 12X18H10T. Встановлено, що використання технології іонного азотування дозволяє на порядок знизити час процесу азотування. Показано, що значному підвищенню ефективності азотування високолегованих сталей сприяє нанесення на поверхню перед азотуванням тонкого покриття з Мо. Твердість поверхні такої системи після іонного азотування досягає 18 ГПа.

Ключові слова: структурна інженерія поверхні, середньолеговані сталі, високолеговані сталі, склад, структура, газове азотування, іонне азотування, покриття, твердість.

USING OF A STRUCTURAL APPROACH IN ASSESSING THE EFFICIENCY OF THE GAS AND ION NITRIDING OF STEELS

O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. V. Shepel', V. V. Dmitrik, N. A. Pogrebnoy,
G. I. Ishchenko, S. A. Knyazev, H. V. Pinchuk, A. A. Meylekhov, A. A. Stolbovoy,
M. O. Sologub, N. A. Krivobok

Based on the criteria of phase-structural state and hardness compared the effectiveness of gas and ion nitriding medium-alloy 30H3VA steel and high-alloy austenitic steel 12X18H10T. It was found that the use of ion nitriding technology allows an order to reduce the process of nitriding. It is shown that a significant increase in efficiency of nitriding of high-alloy steels contributes to applying to the surface before nitriding thin coating of Mo. The surface hardness of the system after ion nitriding up to 18 GPa.

Keywords: structural engineering of surface, medium-alloy steel, high-alloy steel, composition, structure, gas nitriding, ion nitriding, coating, hardness.

ВВЕДЕНИЕ

Азотирование широко применяется в различных отраслях промышленности для повышения долговечности и надежности деталей и инструментов. Для этого в настоящее время на предприятиях в основном используют, как уже ставшее традиционным, газовое азотирование, так и новую прогрессивную технологию — ионное азотирование. При ионном азотировании диффузионное насыщение поверхности азотом происходит с использованием низкотемпературной плазмы [1–4].

Способ диффузионного насыщения поверхности азотом с использованием низкотемпературной плазмы качественно отличается от классических схем химико-термической обработки значительно более высокой скоростью диффузии, отсутствием коробления поверхности, возможностью значительного снижения температуры процесса и экологической чистотой. В процессе насыщения под действием ионной бомбардировки в материале возникает избыточная концентрация структурных дефектов, что способствует повышению интенсивности процессов диффузии и в том числе массопереноса азота и создает возможность для появления новых фаз, которые не образуются в условиях обычного насыщения при повышенной температуре.

Одним из препятствий для широкого внедрения метода ионного азотирования в промышленность является недостаточность данных для оптимизации технологических режимов ионного азотирования на основе структурного подхода. В этой связи определение эффективности применения ионного азотирования для различных типов сталей и технологических режимов — является актуальной задачей. Изучение взаимосвязи между технологией процесса, а также получаемыми структурой и свойствами позволяет, путем усовершенствования процесса, ускорить переход к более прогрессивным технологиям. Такие технологии обеспечивают изделиям повышение функциональных характеристик, а также увеличение ресурса их эксплуатации.

С целью определения возможности применения структурного подхода для оценки эффективности использования ионного азотирования деталей из сталей с разной

степенью их легирования хромом и никелем в работе проведено сравнительное исследование влияния газового и ионного азотирования, а также ионного азотирования через тонкое молибденовое покрытие на структуру и свойства сталей 30X3BA и 12X18H10T.

1. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ИХ ОБРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов для исследований в работе использовались стали 30X3BA и 12X18H10T в первой из которых содержание легирующего элемента Cr составляет 2,3–3,7 мас. %, а во второй, которая относится к высоколегированным сталям аустенитного класса — содержание хрома достигает 17–19 ат. % и кроме того содержится Ni от 9 до 11 мас. %. Образцы после механической обработки подверглись улучшению в виде закалки с последующим высоким отпуском (для стали 30X3BA — закалка от 870 °C в масле и высокий отпуск при температуре 620 °C с выдержкой 1,5 часа и охлаждением в масле. Для стали 12X18H10T — закалка от температуры 1080 °C с выдержкой 2 часа с последующим охлаждением на воздухе и высокий отпуск при температуре 890 °C с выдержкой 5 часов и охлаждение на воздухе).

Образцы подвергались азотированию по газовой технологии в среде диссоциированного аммиака и азота. Азотирование проводилось в электропечи США — 3,5.6/6-И1 при температуре 520 °C в течение 20–70 часов.

Ионное азотирование в тлеющем разряде проводилось на установке «ИОН – 30» при температуре 520 °C в течение 160 мин и при температуре 530 °C — в течение 270 мин.

Ионное азотирование в вакуумно-дуговом разряде осуществлялось в вакуумной камере установки «Булат-6» при температуре 520–540 °C в течение 1 часа.

Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при нагрузке 200 г.

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K_α с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка осуществлялась по точечному

режиму с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,05-0,2^\circ$ и длительностью накопления импульсов в каждой точке 20–40 с. Выделения дифракционных профилей в случае их наложения осуществлялось по программе разделения линий «New_profile». Объемная часть фаз в пленке рассчитывалась по стандартной методике, которая учитывала интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава проводился с использованием картотеки ASTM. Мера совершенства текстуры ($\Delta\psi$) определялась по ширине на полувысоте дифракционной линии снятой при ψ -сканировании.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

2.1. Азотирование конструкционной теплостойкой средне-легированной стали 30X3BA

Рассмотрим результаты обработки поверхности по технологии газового и ионного азотирования для стали 30X3BA. Рентгендифракционные спектры, полученные с поверхности образцов стали 30X3BA до и после азотирования, приведены на рис. 1.

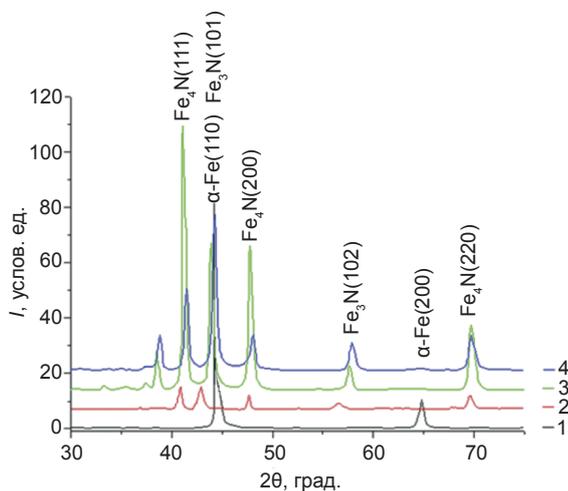


Рис. 1. Участки рентгендифракционных спектров образцов из стали 30X3BA до и после азотирования: 1 — исходное состояние; 2 — после газового азотирования при 520 °С в течение 20 часов; 3 — после ионного азотирования при 520 °С в течение 2 часов 40 минут; 4 — после ионного азотирования при 530 °С в течение 4 часов 30 минут

Анализ фазового состава с использованием картотеки ASTM показал, что в исходном

состоянии выявляется однофазное структурное состояние на основе фазы α -Fe (рис. 1, спектр 1). После газового азотирования в поверхностных слоях происходит формирование γ' -фазы (Fe_4N), а также ε -фазы (Fe_2N и Fe_3N). В образцах после 20 часов газового азотирования соотношение фаз в поверхностном слое: 60 об. % Fe_4N , 20 об. % Fe_3N и 20 об. % Fe_2N .

При ионном азотировании (рис. 1, спектры 3 и 4) в отличие от газового происходит формирование только 2 фаз Fe_4N и Fe_3N . Образование более хрупкой фазы Fe_2N в этом случае не происходит.

В случае азотирования при 520 °С в течение 120 мин соотношение фаз составляет 65 об. % Fe_4N и 35 об. % Fe_3N и изменяется до 30 об. % Fe_4N и 70 об. % Fe_3N при температуре ионного азотирования 530 °С и длительности 270 мин.

2.2 АЗОТИРОВАНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 12X18H10T

На рис. 2 и 3 приведены участки рентгендифракционных спектров стали 12X18H10T в исходном состоянии (рис. 2), а также после газового и ионного азотирования (рис. 3). Из приведенного на рисунке 2 спектра видно, что в исходном состоянии фазовый состав поверхности представляет собой твердый раствор на основе γ -Fe. После газового азотирования (рис. 3, спектр 1) формируется ε -фаза

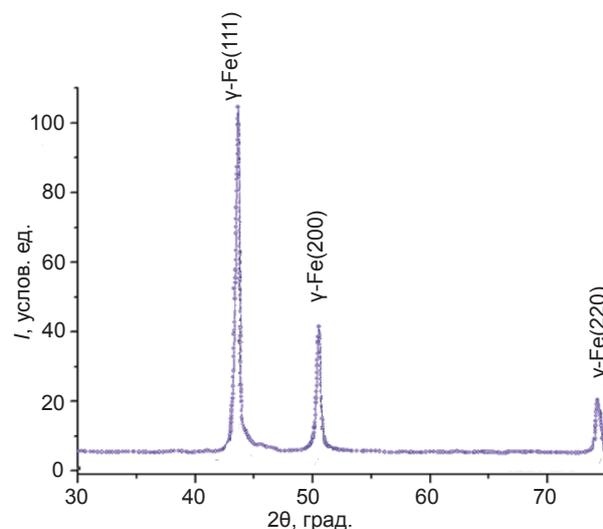


Рис. 2. Рентгендифракционный спектр стали 12X18H10T в исходном состоянии

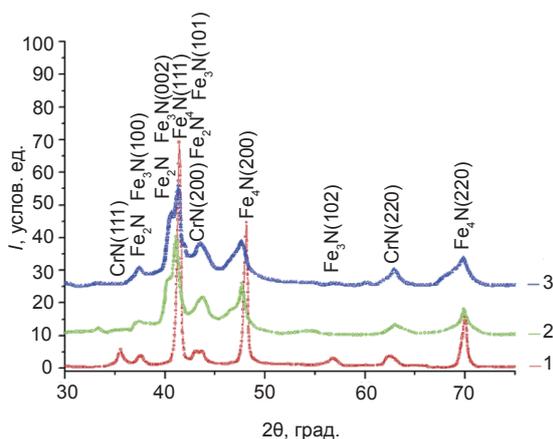


Рис. 3. Участки дифракционных спектров образцов стали 12X18H10T: 1 — после газового азотирования при 560 °С в течение 18 часов; 2 — после ионного азотирования при 520 °С в течение 2 часов 40 мин.; 3 — после ионного азотирования при 530 °С в течение 4 часов 30 мин

в двух модификация: Fe_3N и Fe_2N с близким объемным содержанием.

Присутствие фазы нитрида железа — Fe_4N проявляется на дифракционных спектрах в виде характерных для нее пиков: (111), (200) и (220), угловое положение которых полностью совпадает с табличными. Данная фаза имеет наибольшую интенсивность дифракционных пиков, а потому ее часть в объеме покрытия наибольшая.

На рентгенограмме присутствуют два дифракционных пика на углах $2\theta = 36^\circ$ и $2\theta = 63^\circ$, которые не относятся ни к одному нитриду железа. Однако, они достаточно близки к угловым положениям пиков для нитрида хрома CrN.

Таким образом, после газового азотирования происходит формирование трехфазного состояния в области азотирования — это основная фаза Fe_4N с объемным содержанием близким к 70 %; фаза CrN с содержанием 10 %, фаза ϵ - Fe_3N с объемным содержанием близким к 20 % и периодом решетки, который совпадает с табличными значениями.

После ионного азотирования, как видно из рис. 3 (спектры 2 и 3) формируется практически идентичный предыдущим условиям фазовый состав покрытий. Полученные спектры имеют совпадение с табличными значениями двух нитридов железа: Fe_4N и ϵ -фазы. ϵ -фаза проявляется в виде ее модификаций Fe_3N , которую определяют присутствие трех характерных линий: (100),

(102) и (101). Следовательно ϵ -фаза в структуре ионно-азотированной стали встречается в виде Fe_3N .

Присутствие нитрида железа Fe_4N (рис. 3, спектр 2) определяется по наличию трех характерных дифракционных пиков: на угле $2\theta \approx 41,1^\circ$ — соответствует пику от плоскости (111), на угле $2\theta = 47,8^\circ$ — (200), а на угле $2\theta \approx 70,1^\circ$ — пику от плоскости (220).

На рентгенограмме присутствует дифракционный пик с $2\theta = 63^\circ$, который относится к нитриду хрома CrN.

Таким образом, после ионного азотирования происходит формирование трехфазного состояния в области ионного влияния — это основная фаза Fe_4N с объемным содержанием близким к 55 %, фаза ϵ - Fe_3N с объемным содержанием близким к 27 % и фаза CrN с содержанием около 18 % и периодом решетки, который совпадает с табличными значениями.

При большей температуре ионного азотирования 530° и времени 270 минут фазовый состав изменяется в сторону увеличения содержания CrN и ϵ - Fe_3N фаз. Обобщенные данные по соотношениям фаз при разных режимах азотирования приведены в табл. 1.

Анализ обобщенных в табл. 1 результатов показывает, что в среднелегированных сталях ионное азотирование позволяет практически на порядок уменьшить время азотирования, приводящее к формированию аналогичных по составу нитридных фаз в поверхностных слоях.

В высоколегированных сталях ионное азотирование значительно повышает эффективность нитридообразования с хромом, обеспечивает практически полный переход в азотированной области стали к CrN фазе.

Одним из наиболее универсальных критериев эффективности процесса азотирования служит показатель твердости. На рис. 4 приведены сравнительные гистограммы твердости для сталей до и после различных видов азотирования, исходя из которых можно отметить, что после азотирования показатели твердости поверхности образцов значительно выросли. Также заметно, что твердость поверхности образцов, обработанных с использованием

Влияние режимов азотирования на фазовый состав поверхности сталей

| Сталь | Режим азотирования | Fe ₄ N | Fe ₃ N | Fe ₂ N | CrN |
|-----------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|
| 30X3BA | газовое, 520 °С, 20 часов | 60 % | 20 % | 20 % | – |
| | ионное, 520 °С, 160 мин | 60 % | 40 % | – | – |
| | ионное, 530 °С, 270 мин | 30 % | 70 % | – | – |
| 12X18H10T | газовое, 520 °С, 18 часов | 70 % | 20 % | – | 10 % |
| | ионное, 520 °С, 160 мин | 55 % | 27 % | – | 18 % |
| | ионное, 530 °С, 270 мин | 45 % | 35 % | – | 20 % |

ионного азотирования, несколько больше аналогичных значений полученных после газового азотирования, при том, что время азотирования уменьшено практически на порядок.

Также видно, что увеличение длительности при ионном азотировании от 160 до 270 минут практически не приводит к изменению твердости. Это во многом определяется обратной диффузией к поверхности подвижных атомов азота в процессе ионного азотирования.

Для формирования барьера такой диффузии вакуумно-дуговым методом на поверхность наносилось покрытие Мо, толщиной 20–30 нм, после чего осуществлялся процесс ионного азотирования (время азотирования 60 минут, $T \approx 500$ °С, $U_{\text{ин}} = -1300$ В)

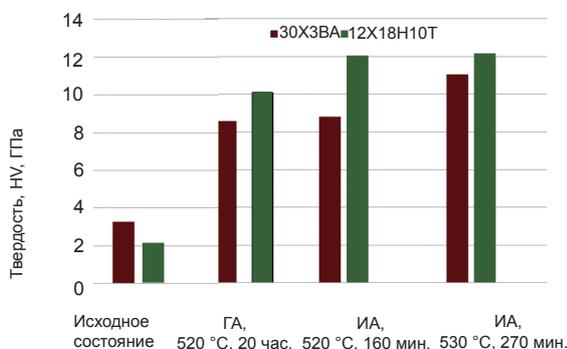


Рис. 4. Сравнительные гистограммы твердости образцов в исходном состоянии (до азотирования) и после газового и ионного азотирования; ГА — газовое азотирование; ИА — ионное азотирование

[5]. В этом случае поверхностная твердость достигла наивысшего значения 18,9 ГПа, что практически в 1,5 раза больше, чем для ионного азотирования без покрытия. При этом глубина модифицированного слоя достигает 100 мкм, а толщина слоя с наибольшей твердостью 10–18 ГПа составляет 15 мкм (рис. 5).

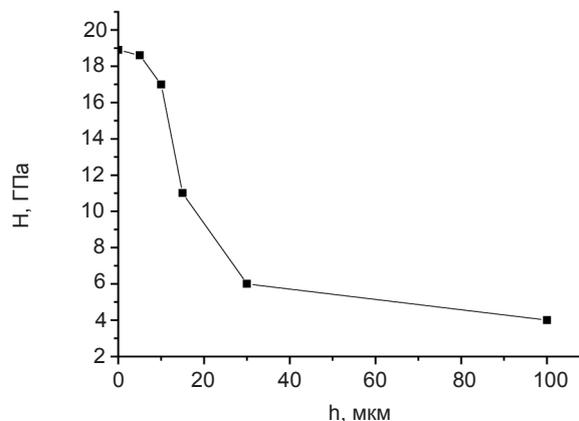


Рис. 5. Зависимость изменения твердости (H) по глубине (h) после азотирования стали 12X18H10T с покрытием из Мо

Схема процессов при ионном азотировании поверхности через Мо покрытия, приводящих к высокой твердости поверхности приведена на рис. 6. В этом случае Мо покрытие служит не только диффузионным барьером для диффундирующих к поверхности атомов азота, но и в результате приповерхностного перемешивания упрочняется поверхность путем формирования фазы нитрида молибдена.

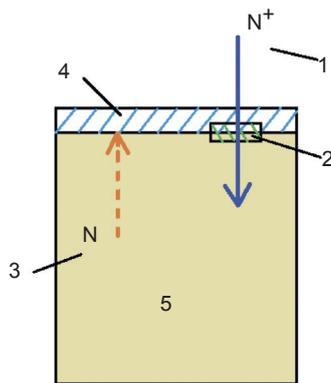


Рис. 6. Схема процессов при ионном азотировании через покрытие: 1 — высокоэнергетические ионы азота из плазмы; 2 — область перемешивания; 3 — низкоэнергетические атомы азота, диффундирующие к поверхности; 4 — покрытие Мо; 5 — материал основы

Сопоставительный рентгенофазовый анализ, выполненный путем последовательной сошлифовки поверхностных слоев (рис. 7), показал, что до азотирования покрытие Мо формируется на аустенитной основе.

После ионного азотирования дифракционный спектр поверхностного слоя показывает наличие CrN фазы и γ -Fe фазы с увеличенным периодом (определяет сдвиг пиков в сторону малых углов на рис. 7), причиной чего может служить растворение избыточной концентрации азота в решетке γ -Fe. Подобный дифракционный спектр

проявляется на глубинах до 30 мкм. Одновременно на дифракционных спектрах с большими глубинами выявляется пик α -Fe составляющей, с появлением которой связывается падение твердости.

ВЫВОДЫ

1. Ионное азотирование для средне- и высоколегированных сталей является значительно более технологичным процессом по времени создания упрочненного слоя по сравнению с газовым азотированием.
2. В среднелегированной стали ионное азотирование с увеличением времени насыщения от 160 до 270 минут приводит к увеличению насыщению азотом и росту твердости поверхностного слоя от 8,4 до 10,8 ГПа.
3. В высоколегированных сталях уже за время азотирования 160 мин достигается наибольшая твердость 12 ГПа, а увеличение времени азотирования не приводит к ее изменению.
4. Использование в качестве барьера для обратной диффузии азота при ионном азотировании покрытия из Мо толщиной 20–30 нм позволяет значительно увеличить твердость поверхности до 18 ГПа при достижении глубины модифицированного слоя около 100 мкм.

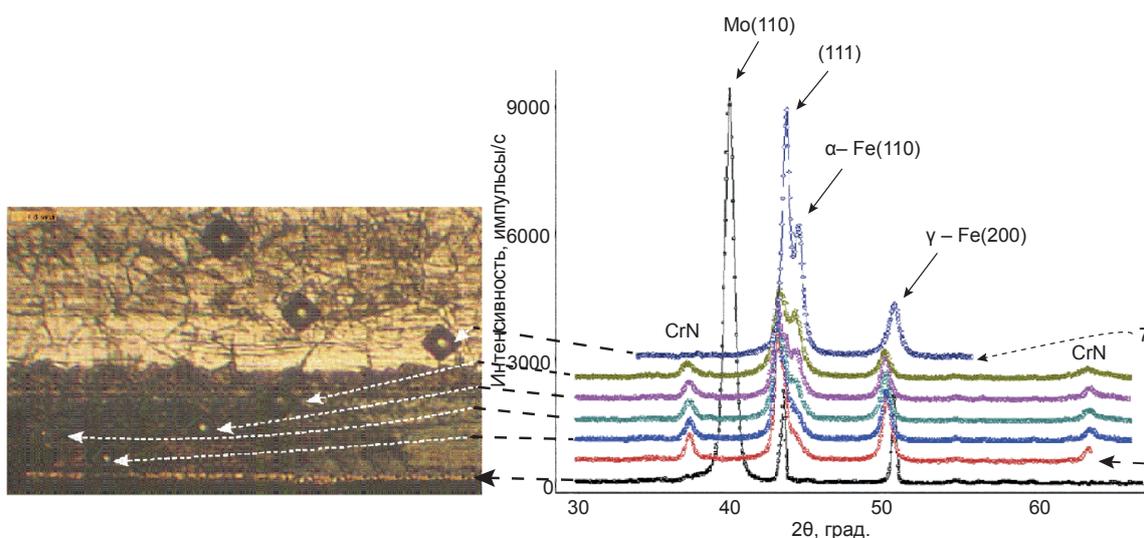


Рис. 7. Послойный анализ стали после азотирования (микрофотография шлифа боковой поверхности с отпечатками испытаний твердости и участки рентгendifракционных спектров): 1 — с покрытием Мо. После азотирования: 2 — с поверхности, 3 — после сошлифовки 5 мкм, 4 — 10 мкм, 5 — 15 мкм, 6 — 30 мкм и 7 — 100 мкм)

ЛИТЕРАТУРА

1. Shicai Yang, Kevin Cooke, Hailin Sun, Xiaoying Li, Kaijie Lin, Hanshan Dong. Development of advanced duplex surface systems by combining CrAlN multilayer coatings with plasma nitrided steel substrates // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 236. P. 2–7.
2. Дручинина О. А., Колобов Ю. Р., Вершинин Д. С., Смолякова М. Ю. Оценка глубины азотированного слоя на стали Р6М5 с использованием автоматической системы анализа микротвердости // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». — 2009. — Т. 75, № 6. — С. 40–43.
3. Смолякова М. Ю., Вершинин Д. С., Трегубов И. М. Исследование влияния низкотемпературного азотирования на структурно-фазовый состав и свойства аустенитной стали // 9 Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 20–22 сентября 2011 г. — Минск, Беларусь.
4. Рамазанов К. Н., Вафин Р. К. Разработка способа ионного азотирования инструментальной стали X12 в скрещенных электрических и магнитных полях // *Машиностроение, Уфа : УГАТУ*. — 2011. — Т. 15, № 1 (41). — С. 101–104.
5. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., Князев С. А., Пинчук Н. В. Влияние режимов азотирования в плазме дугового разряда на структуру и свойства сталей // *Материалы 55 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», ННЦ ХФТИ: 9–13 июня 2014 г. Харьков*. — 48 с.

LITERATURA

1. Shicai Yang, Kevin Cooke, Hailin Sun, Xiaoying Li, Kaijie Lin, Hanshan Dong. Development of advanced duplex surface systems by combining CrAlN multilayer coatings with plasma nitrided steel substrates // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 236. P. 2–7.
2. Druchinina O. A., Kolobov Yu. R., Vershinin D. S., Smolyakova M. Yu. Otsenka glubiny azotirovannogo sloya na stali R6M5 s ispol'zovaniem avtomaticheskoy sistemy analiza mikrotverdosti // «Zavodckaya labopatopiya. Diagnostika materialov». — 2009. — Vol. 75, No. 6. — P. 40–43.
3. Smolyakova M. Yu., Vershinin D. S., Tregubov I. M. Issledovanie vliyaniya nizkotemperaturnogo azotirovaniya na strukturno-fazovyy sostav i svoystva austenitnoy stali // 9 Mezhdunarodnaya konferentsiya «Vzaimodeystvie izlucheniya s tverdyim telom», 20–22 sentyabrya 2011 g. — Minsk, Belarus'.
4. Ramazanov K. N., Vafin R. K. Razrabotka sposoba ionnogo azotirovaniya instrumental'noy stali X12 v skreshchennykh elektricheskikh i magnitnykh polyakh // *Mashinostroenie, Ufa: UGATU*. — 2011. — Vol. 15, No. 1 (41). — P. 101–104.
5. Andreev A. A., Sobol' O. V., Stolbovoy V. A., Knyazev S. A., Pinchuk N. V. Vliyanie rezhimov azotirovaniya v plazme dugovogo razryada na strukturu i svoystva staley // *Materialy 55 Mezhdunarodnoy konferentsii «Aktual'nye problemy prochnosti», NNTs KhFTI: 9–13 iyunya 2014 g. Khar'kov*. — 48 p.