

УДК 621.794+621.78:621.81

## КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ МЕТАЛЛАМИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ, СОВМЕЩЁННАЯ С ГИДРОПЛАЗМЕННЫМ АЗОТИРОВАНИЕМ

Л.Г. Петрова, профессор, д.т.н., В.А. Александров, доцент, к.т.н.,  
П.Е. Демин, вед. инженер, к.т.н., МАДИ (ГТУ), г. Москва, Россия

*Аннотация.* Представлен комплекс технологий химико-термической обработки (ХТО) стальных деталей, в основе которых – азотирование в низкотемпературной плазме гидростатического разряда (гидроплазменное азотирование – ГПА). Рассматривается упрочнение углеродистых и высоколегированных сталей методом ГПА, а также комбинированные способы обработки углеродистых сталей, включающие в себя диффузионную металлизацию, азотирование, цементацию.

*Ключевые слова:* химико-термическая обработка, азотирование, низкотемпературная плазма, металлизация, электролит.

## КОМБІНОВАНА ТЕХНОЛОГІЯ ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ МЕТАЛАМИ ВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ, СУМІЩЕНА З ГІДРОПЛАЗМЕННИМ АЗОТУВАННЯМ

Л.Г. Петрова, професор, д.т.н., В.О. Александров, доцент, к.т.н.,  
П.Є. Дьомін, пров. інженер, к.т.н., МАДІ (ДТУ), м. Москва, Росія

*Анотація.* Представлено комплекс технологій хіміко-термічної обробки (ХТО) сталевих деталей, в основі яких – азотування в низькотемпературній плазмі гідростатичного розряду (гідроплазмене азотування – ГПА). Розглядається зміцнення вуглецевих і високолегованих сталей методом ГПА, а також комбіновані способи обробки вуглецевих сталей, які включають у себе дифузійну металізацію, азотування, цементацію.

*Ключові слова:* хіміко-термічна обробка, азотування, низькотемпературна плазма, металізація, електроліт.

## COMPOSITE TECHNOLOGY OF DIFFUSE SATURATION BY CARBON STEEL METALS COMBINED WITH HYDROPLASMA NITRIDING

L. Petrova, Professor, Doctor of Technical Science, V. Aleksandrov, Associate Professor,  
Candidate of Technical Science, P. Demin, principal engineer,  
MADI (STU), Moscow, Russia

*Abstract.* A complex of technologies for steel parts chemical-thermal processing based on nitriding in low temperature plasma of hydrostatic discharge (hydroplasma, nitriding – HPN) is presented in the given work. Hardening of carbon and high-alloy steels by HPN method as well as composite methods of carbon steels processing including diffuse metallization, nitriding and cementation are considered.

*Key words:* chemical-thermal processing, treatment, nitriding, low-temperature plasma, metallization, electrolyte.

## Введение

Развитие промышленности в современных условиях диктует повышенные требования к ресурсу машин и механизмов, что, в свою очередь, требует применения все более дорогостоящих материалов и приводит к усложнению технологий обработки деталей. В этой связи проблема разработки экономичных и высокоэффективных технологий упрочнения изделий из конструкционных сталей для придания им требуемых эксплуатационных свойств имеет несомненную актуальность.

В сегодняшнем машиностроении большое внимание уделяется развитию технологий поверхностного упрочнения. Известно, что состояние поверхности во многом определяет уровень прочности и эксплуатационные свойства деталей машин. Именно поверхность изделия испытывает повышенный износ, контактные нагрузки, в наибольшей степени разрушается вследствие коррозии. Технологии поверхностного упрочнения основаны на модифицирующем воздействии на поверхность металла энергетическими или физико-химическими методами, что радикально меняет ее структуру и свойства.

## Анализ публикаций

Анализ современного состояния вопроса показывает, что эффективным способом поверхностного упрочнения сталей и сплавов, имеющим перспективы дальнейшего развития, является химико-термическая обработка (ХТО) [1]. Многообразие видов и вариантов ХТО дает возможность подбирать оптимальный способ упрочнения, исходя из экономических и эксплуатационных задач. При разработке эффективных технологий ХТО сталей следует учитывать не только необходимость обеспечения заданных свойств поверхности, но и возможность экономии дорогих и редких легирующих элементов [2].

Среди многих методов ХТО для упрочнения разнообразных сталей и сплавов вот уже более 60 лет широко применяется азотирование. Основное преимущество азотирования заключается в возможности регулирования состава и строения диффузионного слоя путем контроля насыщающей атмосферы; это позволяет упрочнять целую гамму деталей машин и инструментов, работающих в различных условиях эксплуатации [3]. В про-

мышленности активно используется как печное, так и ионное азотирование (азотирование в тлеющем разряде). Эти процессы при всех их достоинствах обладают общим недостатком – большой продолжительностью насыщения (десятки часов), что требует решения проблемы интенсификации технологического процесса [4, 5].

## Цель и постановка задачи

Целью исследования является задача разработки таких технологий ХТО, которые обеспечивают заданные эксплуатационные свойства поверхностного слоя изделий, существенное сокращение времени получения диффузионных слоев рабочей толщины и экономии дефицитных металлов путем замены легируемых сталей поверхностно-упрочненными углеродистыми сталями.

## Гидроплазменное азотирование

Сущность и механизм процесса ГПА заключаются в следующем. Обрабатываемая деталь (катод) погружается в открытый реактор, заполненный электролитом, представляющим собой водный раствор хлористого аммония. При подаче напряжения вблизи поверхности детали создается газопаровая рубашка толщиной 50–120 мкм, состоящая из паров электролита, в котором в большом количестве образуются активные ионы азота. При горении газопаровая оболочка образует низкотемпературную плазму, в которой происходит бомбардировка поверхности детали ионами азота. При соударении ионов азота с поверхностью стальной детали они взаимодействуют с ионами металла и проникают вглубь детали. Поскольку газопаровая оболочка менее теплопроводна, чем жидкий электролит, происходит резкое увеличение температуры детали за счет снижения коэффициента теплоотдачи в жидкости. Это способствует ускоренной диффузии азота в металле и образованию диффузионного слоя, в соответствии с закономерностями ХТО.

При отключении напряжения газопаровая рубашка, вследствие прекращения ионной бомбардировки, захлопывается, деталь охлаждается за счет теплообмена с окружающей средой и происходит *нитрозакалка*.

Процесс ГПА происходит за минуты; интенсификатором процесса азотирования является плазма, позволяющая ускоренно насыщать

поверхностный слой азотом. Исследовали ГПА применительно к армко-железу, углеродистым сталям с содержанием %С от 0,15 до 0,8 % (Ст3, 20, 40, У8) и легированным сталям перлитного, мартенситного и аустенитного классов (40Х, 20Х13, 40Х13, 40Х12Н8Г8МФ). Процессы проводили на сконструированной лабораторной установке, элементами которой являются реактор, для проведения процесса азотирования, трансформатор переменного тока, выпрямитель, стабилизатор, следящие устройства (амперметр и вольтметр). Основными технологическими параметрами процесса являются напряжение, сила тока и время насыщения. Оптимальным для поддержания стабильного горения низкотемпературной плазмы и исключая образование аномального дугового разряда является напряжение 170–200 В, в зависимости от размера детали. Сила тока является максимальной ( $I_{\max}=1,0-1,5$  А) до момента образования газопаровой рубашки, а при стабильном горении плазмы падает до  $I_{\min}=0,10-0,12$  А. Время азотирования составляет 1,5–3 мин.

За время насыщения 1,5 мин на армко-железе образуется азотированный слой, состоящий из зоны химических соединений ( $\epsilon$ -фазы) толщиной 30 мкм и зоны внутреннего азотирования толщиной 150 мкм с выделениями  $\gamma'$ -фазы.

Выявлены различия в строении азотированного слоя на углеродистых и легированных сталях. Так, в стали У8 после азотирования в течение 2 мин на поверхности наблюдается плотная зона  $\epsilon$ -фазы толщиной 20–30 мкм, под которой находится зона азотистого мартенсита толщиной 20 мкм, полученного в результате нитрозакалки (рис. 1, а).

На поверхности хромистой стали формируется слой  $\epsilon$ -фазы толщиной 15 мкм; под ним расположена зона внутреннего азотирования толщиной около 100 мкм с выделениями нитридов и карбидов хрома (рис. 1, б). Карбиды хрома более крупные, они располагаются как внутри зерна, так и по границам зерен; нитриды хрома существенно мельче, их размеры не превышают 100 нм (рис. 2).

Особенностью процесса ГПА является затруднительность достоверного определения температуры насыщения, поскольку температура поверхности детали может существенно отличаться от температуры газопаровой рубашки.

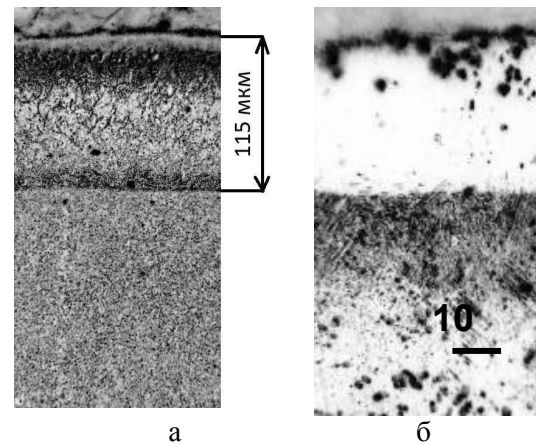
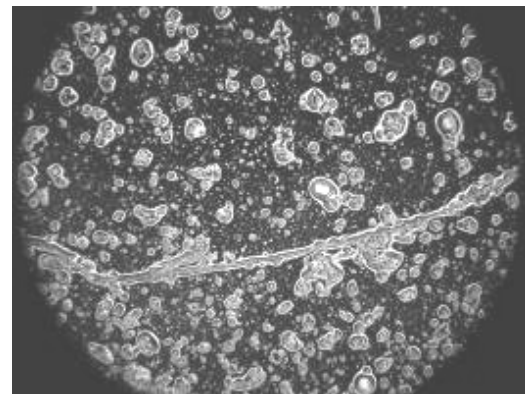
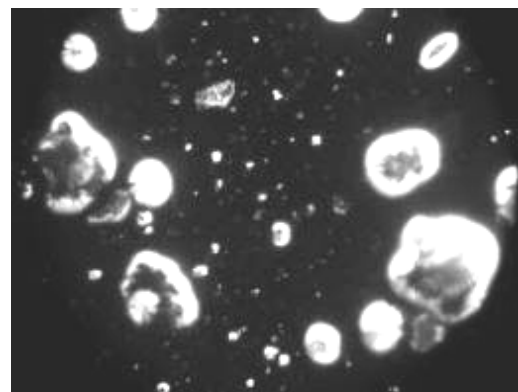


Рис. 1. Микроструктуры сталей У8 (а) и 20Х13 (б) после гидроплазменного азотирования



а



б

Рис. 2. Морфология карбидов и нитридов хрома в стали 20Х13 после ГПА; сканирующий микроскоп НІТАСНІ S-800: а –  $\times 25000$ ; б –  $\times 10.0000$

Для определения температуры детали расчетным путем построена математическая модель температурных условий процесса ГПА. В качестве входных параметров для расчета выбраны следующие основные факторы, влияющие на температуру нагрева обрабаты-

ваемой детали: напряжение  $U$ , радиус катода  $R$  (поперечного сечения цилиндрической детали) и глубина его погружения в электролит  $h$ . На основании анализа количественных закономерностей, связывающих эти параметры, выведена формула для расчета температуры

$$T = \frac{2\sqrt{2U^2hk}}{Xd\sqrt{\alpha\lambda R}}, \quad (1)$$

где  $X$  – удельное сопротивление газопаровой оболочки;  $d$  – толщина газопаровой оболочки;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи металла в окружающую среду;  $\lambda$  – теплопроводность материала детали;  $k$  – коэффициент, учитывающий долю энергии, поступающей из оболочки в электрод.

Для проверки этой зависимости в лабораторных условиях реализован полный факторный эксперимент, в котором уровни варьирования входных параметров были обусловлены режимами процесса и возможностями лабораторной установки. В ряду ранжирования факторов значимыми оказались только линейные члены; установлена незначимость парных взаимодействий с доверительной вероятностью 0,95. Это позволяет исследовать зависимость температуры детали от геометрических параметров, варьируя их по одному. Расчеты показали, что температура растет при увеличении глубины погружения образца в электролит, повышении напряжения и уменьшении радиуса цилиндрической детали-катода (рис. 3), что было подтверждено результатами экспериментальных измерений.

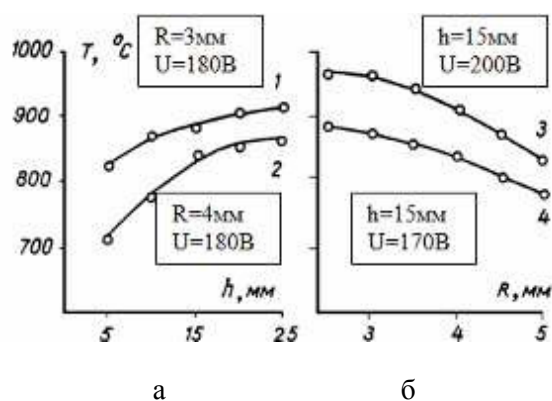


Рис. 3. Зависимости температуры нагрева от глубины погружения катода  $h$  (а) и его радиуса  $R$  (б)

Испытания механических свойств модифицированных слоев на сталях после гидроплазменного азотирования показали существенное повышение твердости различных сталей (до 13–16 ГПа), по сравнению с твердостью необработанных изделий. Потери массы высокохромистых сталей после ГПА уменьшаются в 3 раза (рис. 4).

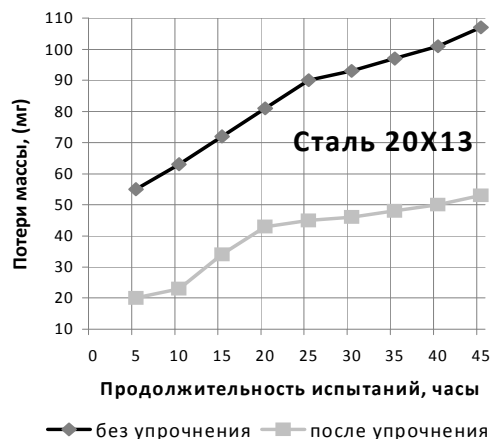


Рис. 4. Изменение веса образцов стали 20X13 во времени после стандартных испытаний на износ до и после гидроплазменного азотирования

В азотированных хромоникелевых сталях аустенитного класса (40X12P8Г8МФБ, X12Н22Т3МР) наблюдается повышение сопротивления износу при сохранении удовлетворительной коррозионной стойкости.

#### Комбинированная химико-термическая обработка: гальваническая металлизация с последующим азотированием и диффузией осажденного легирующего элемента

Данный способ, представляющий собой азотирование предварительно легированной поверхности, дает возможность формирования высоколегированного азотированного слоя с требуемым комплексом свойств на дешевых углеродистых сталях.

Поскольку оба процесса – металлизация и азотирование проводятся в одном реакторе и электролите, то для осуществления комбинированной обработки использовали оборудование для ГПА, модернизированное для возможности поддержания малых токов при проведении процесса электролиза и использования анода заданной конфигурации, в качестве которого использовали пластину из хромоникелевой стали X18N10T.

На первой стадии комбинированной обработки при поддержании постоянного значения тока 0,16 А в течение 5 минут происходит процесс электролиза в жидком электролите ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), что приводит к формированию на поверхности изделия из стали 40 металлизированного покрытия толщиной 10 мкм с четко различимой границей раздела с матрицей, представляющего собой твердый раствор в железе хрома и никеля.

На второй стадии повышают напряжение, что приводит к росту температуры на поверхности образца и вскипанию электролита с образованием низкотемпературной плазмы (газопаровой рубашки). При насыщении металлизированной поверхности азотом в течение 4 мин происходит образование диффузионного слоя толщиной 50 мкм, представляющего собой азотистый аустенит (твердый раствор в железе хрома, никеля и азота) (рис. 5), формирование которого обусловлено повышенным содержанием в слое  $\gamma$ -стабилизаторов: никеля (около 8 %) и азота, проникающего в раствор в процессе азотирования. Модифицированный слой с аустенитной структурой обладает повышенной твердостью (4000 МПа) за счет твердорастворного упрочнения азотом и коррозионной стойкостью на уровне нержавеющей стали.

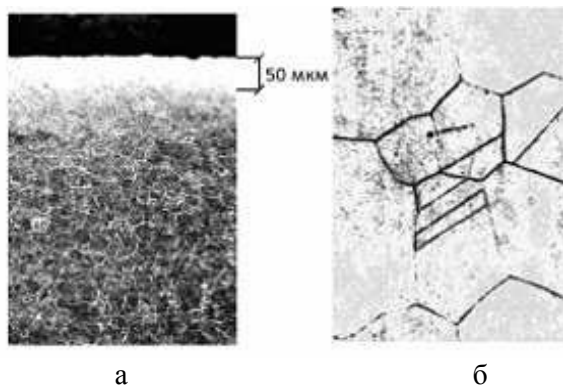


Рис. 5. Микроструктура стали 40 (а –  $\times 100$ ) и строение диффузионного слоя (б –  $\times 1000$ ) после гальванической металлизации с последующим азотированием

#### Комбинированная химико-термическая обработка: металлоазотирование (металлокарбонитрирование)

Она заключается в шликерной металлизации углеродистых сталей (поверхностном легировании изделия металлом из обмазки), со-

вмещенной с процессом гидроплазменного азотирования. Для металлизации из обмазки требуется более высокая температура, чем для процесса азотирования. Повышение температуры при гидроплазменной ХТО может быть достигнуто уменьшением отвода тепла от поверхности детали, а также увеличением силы тока.

Уменьшение теплопроводности электролита обеспечивается при повышении его густоты путем добавления графита. Графит, имеющий высокую электропроводность, дает возможность также увеличить силу тока; кроме того, углерод препятствует окислению поверхности образца. Шликер (суспензия), представляющий собой смесь 50 % графита + 30 % порошка металла + 20 % хлористого аммония, связующее вещество цапонлак, в виде обмазки наносится на предварительно очищенную деталь тонким слоем (2 мм), после чего она подвергается гидроплазменной обработке в электролите, состоящем из водного раствора хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) с добавлением мелкодробленого графита.

Оптимальными параметрами процесса, обеспечивающими эффективный нагрев детали без оплавления, являются: напряжение  $U = 35\text{--}40$  В, сила тока  $I = 13\text{--}15$  А. Наличие в плазме ионов азота и хлора, образующихся как из электролита, так и из обмазки, дает возможность проведения комплексной металлизации и азотирования. Ионы азота обеспечивают диффузионное насыщение азотом, ионы хлора способствуют транспортировке легирующего элемента (металла) к поверхности обрабатываемого изделия. Продолжительность процесса – 3 мин, после чего происходило быстрое охлаждение изделия, погруженного в электролит; при этом возможна закалка высоколегированной поверхности на мартенсит.

В результате шликерной металлизации углеродистых сталей переходными металлами (W, V, Cr, Co, Ti, Nb, Mo) в гидроэлектролитной азотосодержащей плазме в присутствии графита происходит комплексное насыщение поверхности изделия металлом, углеродом и азотом с образованием диффузионных слоев сложного фазового состава толщиной от 40 до 90 мкм в зависимости от типа легирующего элемента (табл. 1)

Таблица 1 Толщина модифицированного слоя на стали 40 ( $\gamma$ ) и его микротвердость ( $H_{100}$ ) после шликерной металлизации в гидроэлектролитной плазме

Me	W	V	Mo	Ti
$\gamma$ , мкм	40	80	90	65
$H_{100}$ , МПа	7700	6400	16000	5300
Me	Co	Nb	Cr	Al
$\gamma$ , мкм	85	60	70	150
$H_{100}$ , МПа	3500	7300	4400	15000

В модифицированном слое присутствуют, как правило, нитриды, карбиды (карбонитриды) легирующего элемента, интерметаллидные фазы, в некоторых случаях нитриды (карбонитриды) железа, выделившиеся в легированном азотом и металлом твердом растворе:  $Fe_xMe_y + Me_x(C,N) + \alpha(Me,N)$ .

При поверхностном легировании сильными нитридообразующими элементами, например, титаном, образуются, главным образом, нитридные фазы, о чем свидетельствует повышенная концентрация металла и азота в диффузионном слое.

Модифицированные слои отличаются повышенной микротвердостью (табл. 1), уровень упрочнения зависит от объемной доли и размерных характеристик нитридов (карбонитридов) легирующих элементов, что, в свою очередь, определяется химическим средством легирующего элемента к азоту (углероду), а также от концентрации элемента и азота в твердом растворе. Такая комбинированная обработка может быть классифицирована как металлоазотирование (*металлокарбонитрирование*), а диффузионный слой можно считать зоной внутреннего азотирования 2-го рода.

Исследования показали, что строение модифицированного слоя на стали 40 после шликерной металлизации алюминием, совмещенной с азотированием, в присутствии в обмазке графита имеет специфические особенности (рис. 6).

На поверхности наблюдается пленка оксида  $Al_2O_3$  толщиной 25 мкм, далее – переходный диффузионный слой толщиной около 70 мкм с повышенной концентрацией алюминия, углерода и азота и выделениями легированной алюминием  $\gamma'$ -фазы, а далее вглубь формируется характерная заэвтектоидная струк-

тура с карбидной сеткой по границам зерен, внутри которых видны иглы мартенсита. Общая толщина упрочненного слоя составляет около 150 мкм.

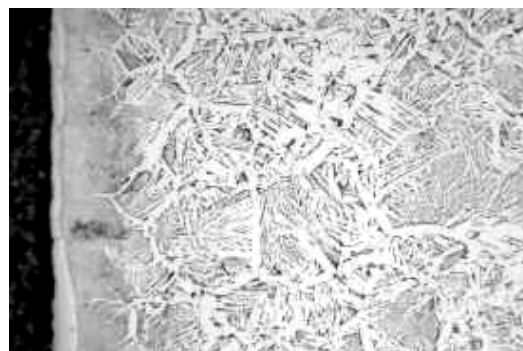


Рис. 6. Микроструктура модифицированного слоя на стали 40 после алюмоазотирования,  $\times 200$

На кривой распределения микротвердости алюмоазотированного слоя наблюдается несколько участков, соответствующих специфике их фазового состава (рис. 7). Максимальная твердость 15000 МПа наблюдается на поверхности в зоне образования оксида алюминия, далее твердость резко понижается до значения 8000 МПа в переходной зоне, затем происходит плавное снижение твердости к сердцевине (до 2000 МПа) на протяжении примерно 100 мкм. Резкий перепад твердости на глубине 20–40 мкм и наличие цементитной сетки являются предпосылками повышенной хрупкости слоя.

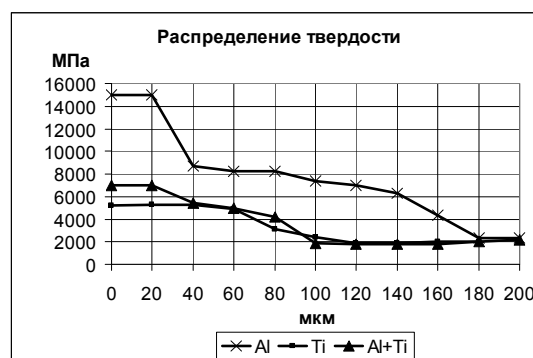


Рис. 7. Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя после металлоазотирования: Al, Ti, Al+Ti

Избежать хрупкости возможно, обеспечив плавное изменение микротвердости по всей толщине слоя. Эксперименты показали, что получить достаточно высокую твердость, ее плавное изменение по толщине слоя и сохра-

нить антикоррозионные свойства, достигающиеся алюмоазотированием, можно путем многокомпонентного насыщения. Такое сочетание свойств реализуется при шликерной металлизации совместно алюминием и титаном. Твердость покрытия выше, чем при легировании одним титаном, но ниже, чем при насыщении алюминием. Но при этом микротвердость слоя имеет равномерное распределение (рис. 9), что предполагает благоприятное распределение внутренних напряжений, способствует снижению хрупкости и повышению износостойкости.

### Обсуждение результатов исследований

Технология ГПА применена для повышения служебных характеристик рабочих частей машин для расчесывания шерсти, применяющихся в сельскохозяйственном машиностроении. В качестве рабочих органов таких машин используется проволока из стали У8 диаметром 0,8 мм, длиной 80 мм; наиболее существенным требованием является твердость и прочность проволоки. Вместе с тем рабочие части оборудования работают в агрессивных средах: влага, животные жиры, кислоты, песок, поэтому проблемой данных изделий является недостаточная коррозионная стойкость, что ведет к их преждевременному выходу из строя. Попытки повышения антикоррозионных свойств проволоки традиционными методами ХТО не дают положительных результатов. После проведения печного азотирования с образованием на поверхности детали коррозионностойкой  $\epsilon$ -фазы в слое не достигается необходимая твердость.

Процесс гидроплазменного азотирования происходит при повышенной температуре, которую можно регулировать путем контроля приложенного напряжения и геометрических параметров обрабатываемой детали. При этом реализуется возможность проведения нитрозакалки непосредственно после проведения процесса азотирования. Подобный процесс приводит к образованию структуры, состоящей из поверхностной  $\epsilon$ -фазы, отвечающей за коррозионную стойкость, и слоя азотистого мартенсита с твердостью, превышающей твердость закаленной стали У8 (до 16 ГПа). Процесс характеризуется высокой эффективностью и малой продолжительностью: оптимальные параметры обработки: сила тока – 0,1–0,12 А, напряжение – 190 В, время азотирования – 2 мин.

Технология гидроплазменного азотирования применена в нефтегазодобывающей отрасли для поверхностного упрочнения стальных крепежных деталей погружного модуля «ТВЕРЦА–ПМ–Т», предназначенного для определения диаметров нефтяных и газовых скважин. В процессе эксплуатации детали модуля непосредственно контактируют с буровым раствором и стенкой скважины, подвергаясь гидроабразивному износу и коррозии в агрессивной среде, содержащей воду, нефть, растворы солей, природный газ (метан), водород, кислоты и щелочи (до 10 %), сероводород (до 25 %). Детали модуля испытывают перепады гидростатического давления (0,1–150 МПа) и температуры окружающей среды (– 45...+450 °С).

Обработке по технологии ГПА подвергаются 20 наименований деталей скважинного модуля: оси, винты, гайки, пальцы, вилки, гильзы, фиксаторы, изготавливаемые из легированных сталей (рис. 8). Испытания показали, что характеристики свойств азотированных хромистых сталей существенно превосходят показатели свойств необработанных сталей, а также сталей, упрочненных традиционными методами ХТО. Твердость модифицированного слоя различных сталей в 4,7–5,7 раза выше твердости сталей без обработки и в 1,4–3 раза выше твердости диффузионных слоев, полученных при помощи классических способов азотирования. Ресурс работы различных деталей в условиях износа и динамических нагрузок в результате обработки по технологии ГПА увеличился в 3–7,5 раз.

В 2010 году на Дмитровском машиностроительном заводе начато серийное производство модуля «ТВЕРЦА–ПМ–Т», оснащенного деталями, обрабатываемыми по разработанной технологии ГПА.



Рис. 8. Детали погружного модуля «ТВЕРЦА–ПМ–Т», подвергаемые упрочнению по технологии ГПА

Экономический эффект от внедрения одного модуля с деталями, обработанными по данной технологии, составляет 850 тыс. руб. При выпуске 1000 изделий в год суммарный годовой ожидаемый экономический эффект составляет 850 млн руб.

### Литература

1. Пат. 2362831 Рос. Федерация, МПК С23С 8/38. Способ азотирования в тлеющем разряде / Петрова Л.Г., Демин П.Е., Александров В.А., Котенко И.В.; Заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО МАДИ (ГТУ). – № 2007124596/02, заяв. 02.07.2007; опубл. 10.01.2009, Бюл. №1. – 3 с.
2. Словецкий Д.И. Механизм плазменно-электролитного нагрева металлов / Д.И. Словецкий, С.Д. Терентьев, В.Г. Плеханов // Теплофизика высоких температур. – 1986. – Т.24, №2. – С. 353–363.
3. Петрова Л.Г. Высокотемпературное азотирование аустенитной стали / Л.Г. Петрова, Д.М. Зюзин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 3. – С.29–36.
4. Петрова Л.Г. Регулируемые процессы азотирования коррозионностойких сталей / Л.Г. Петрова, В.А. Александров, Д.М. Зюзин // Вестник МАДИ (ГТУ). – 2003. – Вып. 1. – С. 20–26.
5. Лахтин Ю.М. Диффузионные основы процесса азотирования / Ю.М. Лахтин // МиТОМ. – 1995. – №7. – С.14–17.

Рецензент: В.И. Мощенок, профессор, к.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 22 августа 2011 г.

---