

УДК 621.785.5-034.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА НИТРИД-ОКСИДНОЙ ЗОНЫ ОКСИАЗОТИРОВАННОГО СЛОЯ ЛЕГИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Л.П. Шестопалова, доцент, к.т.н, МАДИ (ГТУ), г. Москва, Россия

Аннотация. Показаны результаты экспериментальных исследований структуры упрочненного слоя после азотирования в разделенных атмосферах аммиака и воздуха. Обсуждается механизм формирования слоя, особенности его структуры и фазового состава.

Ключевые слова: регулируемая структура, оксидная пленка, твердый раствор, нанопорошок, тонкодисперсные нитриды.

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО І ФАЗОВОГО СКЛАДУ НІТРИД-ОКСИДНОЇ ЗОНИ ОКСІАЗОТОВАНОГО ШАРУ ЛЕГОВАНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ

Л.П. Шестопалова, доцент, к.т.н, МАДІ (ДТУ), м. Москва, Росія

Анотація. Показано результати експериментальних досліджень структури зміцненого шару після азотування в розділених атмосферах аміаку і повітря. Обговорюється механізм формування шару, особливості його структури і фазового складу.

Ключові слова: регульована структура, оксидна плівка, твердий розчин, нанопорошок, тонкодисперсні нітриди.

RESEARCH OF CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION OF NITRIDE-OXIDE AREA OF OXIDE-NITRIDE LAYER OF ALLOY CONSTRUCTION STEELS

L. Shestopalova, Associate Professor, Candidate of Technical Science, MADI (STU), Moscow, Russia

Abstract. The results of experimental researches of the hardened layer structure after nitriding in separate atmospheres of ammonia and air are shown. The mechanism of layer formation, features of its structure and phase composition are shown.

Key words: regulated structure, oxide film, hard solution, nanopowder, fine-dispersed nitride.

Введение

Внедрение новых технологических процессов в промышленности в ряде случаев тормозится отсутствием материалов, способных работать в экстремальных условиях. Изыскание новых возможностей изменения комплекса физико-механических свойств металлов в заданном направлении является актуальной задачей. Решение этой задачи требует совершенствования существующих и создания новых методов обработки.

Анализ публикаций

В процессе эксплуатации наиболее интенсивным внешним воздействиям подвергаются поверхностные слои деталей и инструментов, поэтому зачастую структура и свойства именно поверхностных слоев определяют уровень работоспособности изделий в целом.

Методы улучшения эксплуатационных свойств сталей за счет объемного легирования дают возможность получать стали с за-

данными свойствами. Однако данный способ повышения свойств является не экономичным, а в ряде случаев – и неосуществимым из-за почти полной потери сталями таких важных свойств как пластичность и вязкость. Поэтому в последнее время все больше внимание уделяется методам поверхностной обработки сталей.

Одним из наиболее широко используемых способов поверхностного упрочнения является химико-термическая обработка, в частности азотирование, которое позволяет сформировать на поверхности стальных изделий слой с повышенной твердостью и износостойкостью.

При азотировании металлов образуется многослойный диффузионный слой [1–3]. Структура слоя и его фазовый состав определяют эксплуатационные свойства азотированных изделий. Поэтому большое значение приобретает совершенствование процесса азотирования и создание различных технологических вариантов, которые позволяют получить заданную структуру и фазовый состав азотированного слоя, обеспечивающие оптимальные характеристики упрочняемых материалов.

В МАДИ был разработан процесс азотирования с предварительным окислением упрочняемой поверхности, позволивший значительно улучшить физико-механические характеристики поверхностного слоя и сохранить исходный размер изделия, что особенно важно для прецизионных деталей.

Цель и постановка задачи

Целью данной работы было исследование структуры, химического и фазового состава упрочненного азотированного слоя на поверхности деталей оборудования и инструмента. Экспериментальные исследования упрочненной поверхности для получения информации о строении, свойствах и фазовом составе азотированных слоев проводились методами металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, электронно-растровой микроскопии и электрографии.

Результаты исследований и их обсуждение

В работе исследования проводились на деталях ответственного назначения из легиро-

ванных хромистых сталей, с содержанием хрома от 1,5 % до 13 %. Рассмотрены свойства азотируемых сталей различных классов: перлитного (40X, 40XФА, 30ХМВС, 20ХЗМВФ, 30ХЗМФ1, 20ХЗВА, 38ХНМФА), мартенситного (40Х9С2, 20Х13, 30Х13, 40Х13), ферритного (08Х13), мартенсито-ферритного (12Х13), ледебуритного (Х12М, Р6М5) и др., при упрочнении которых необходимым условием являлось сохранение микрогеометрии поверхности. Для этого в процессе азотирования формировали упрочненный слой, состоящий только из зоны внутреннего азотирования из нитридов легирующих элементов (CrN) и твердого раствора азота в α -Fe.

Было установлено, что после такой обработки на поверхности образуется композиционное покрытие, строение которого зависит от состава стали и режимов процесса. После кратковременного азотирования образуется двухслойное покрытие на поверхности: наноразмерная оксидная пленка, под которой располагается зона внутреннего азотирования (рис. 1, а).

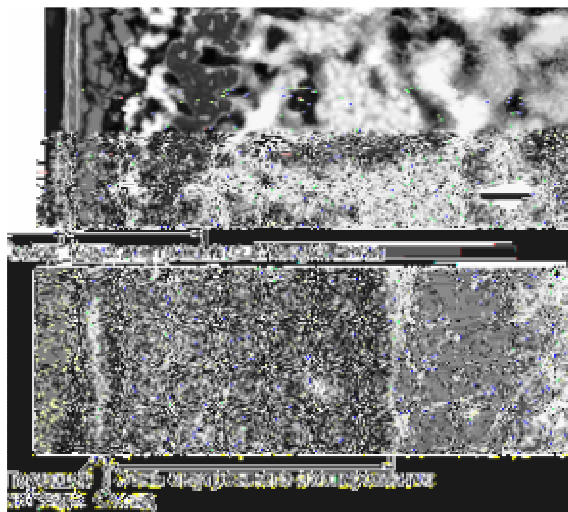


Рис. 1. Микроструктуры сталей после азотирования через оксидный барьер, обработанные методом электрографии: а – сталь 20ХЗМВФ, $t_{аз}=540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{аз}=45\text{ мин}$, $\times 1000$; б – сталь 40Х13, азотирование при $t_{аз}=580\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{аз}=4\text{ час}$, $\times 500$

На рис. 2 показана оксидная пленка, снятая на сканирующем электронном микроскопе HITACHI S-88 с рентгеноспектральным анализатором INCA X-ACT. Наличие пиков О и Fe на рентгенограмме подтверждает образование оксида. В результате длительного азо-

тирования – покрытие трёхслойное: над оксидным слоем располагается порошкообразный нитридный слой (рис. 1, б).

При более детальном изучении упрочненного слоя стали 40X13 в рассеянных электронах на сканирующем микроскопе EVO-40 фирмы Karl Zeiss можно наблюдать оксидную пленку в виде тонкой белой полосы, разделяющую зону химических соединений и зону внутреннего азотирования. При увеличении напряжения на образце на оксидной пленке, как и на любом диэлектрике, начинают скапливаться электроны; пленка вызывает свечение, которое хорошо видно на рис. 3.

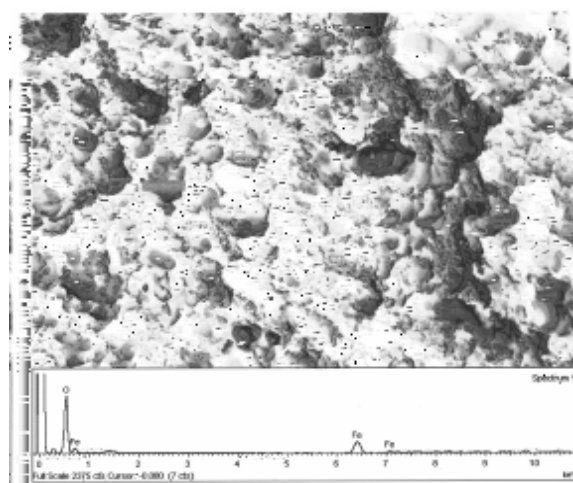


Рис. 2. Микрофотография оксидной пленки (x24000) на поверхности стали и спектр элементов, снятый с отмеченного прямоугольником фрагмента (сканирующий электронный микроскоп HITACHI S-800 с рентгеноспектральным анализатором INCA X-ACT)

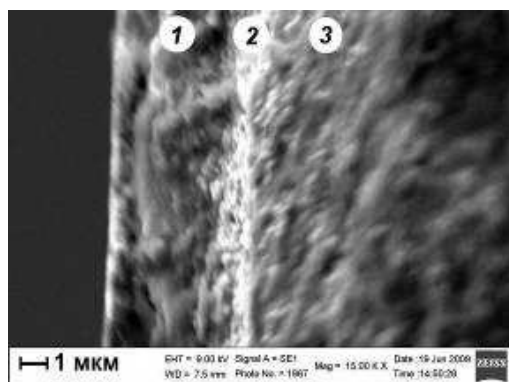


Рис. 3. Модифицированный слой стали 40X13 в рассеянных электронах в сканирующем микроскопе EVO-40 Karl Zeiss: 1 – нанопорошок Fe_{2-3}N ; 2 – оксид; 3 – зона внутреннего азотирования

Образовавшийся на поверхности порошкообразный слой – высокоазотистая ϵ -фаза, наличие которой определяется визуально по серебристо-серому цвету и подтверждается методом рентгеноструктурного анализа. Дифракционный анализ поверхности стали 40X13 показал наличие ϵ -фазы с разной концентрацией азота: 9 % и 7 %.

В работах [4, 5] авторы отметили характерную особенность нитридной ϵ -фазы, возникающую при азотировании на поверхности образцов и проявляющуюся в большой химической неоднородности. О неоднородности этой фазы судили по весьма существенному размытию интерференционных линий, а также по их раздвоению при увеличении времени азотирования на рентгенограммах высокотемпературной съемки.

Наблюдаемые эффекты авторы связывали с перераспределением азота и образованием двух изоморфных решеток ϵ -фазы с различным содержанием азота. Перераспределение азота приводило к образованию нитридов состава, близкого к $\text{Fe}_2\text{N}(\epsilon_1)$ и $\text{Fe}_3\text{N}(\epsilon_2)$.

Получение ϵ -фазы с разной концентрацией азота по предложенной методике можно объяснить тем, что при азотировании с предварительным окислением состав ϵ -фазы формировался дискретно, а не непрерывно. Образовавшиеся на поверхности нитриды представляют собой порошкообразную субстанцию разной размерности, имеющую низкую прочность связи с поверхностью, в результате порошок при необходимости легко счищается с поверхности. На снимке с электронного микроскопа хорошо видны отдельные частицы порошка с округленными углами, счищенные с поверхности (рис. 4).

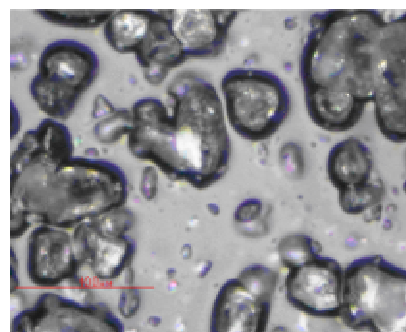


Рис. 4. Внешний вид порошка, счищенного с азотированной поверхности стали 40X13

Цветное изображение слоя на стали 20X3МВФ, обработанное методом электро-

графии (рис. 1, а), свидетельствует о неоднородности зоны внутреннего азотирования, т.е. о наличии в твердом растворе нитридных фаз, природа которых меняется по глубине слоя.

Предполагается, что, в соответствии с термодинамической активностью нитридообразующих элементов, от поверхности в глубь слоя возможно образование нитридов хрома, молибдена, вольфрама и ванадия. Цветное электрографическое изображение зоны внутреннего азотирования в стали 40X13 (рис. 1, б), напротив, свидетельствует о ее однородности.

Учитывая высокое содержание хрома и азота, следует ожидать выделения в слое мелкодисперсных нитридов хрома, которые, однако, не выявляются при дифракционном исследовании. Рентгеноспектральный анализ структурного фрагмента размером 300–350 нм непосредственно под оксидной пленкой показал преимущественное наличие в нем азота и хрома (рис. 5), что говорит в пользу образования нанодисперсных нитридов хрома.

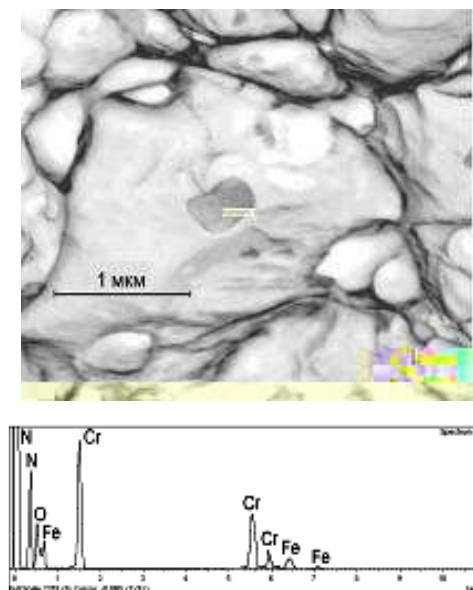


Рис. 5. Микрофотография участка зоны внутреннего азотирования в стали 40X13 и спектр элементов, снятый с помеченного фрагмента структуры (сканирующий электронный микроскоп HITACHI S-800 с рентгеноспектральным анализатором INCA X-ACT)

Выводы

1. Экспериментально установлено, что азотирование легированных сталей с предварительным окислением упрочняемой поверхности позволяет регулировать фазовый состав модифицированного поверхностного слоя в соответствии с требованиями условий эксплуатации.
2. Методами металлографического, электрографического, рентгеноструктурного, микро-рентгеноспектрального анализов, электронно-растровой микроскопии определены закономерности строения модифицированного слоя в зависимости от длительности насыщения.

Литература

1. Лахтин Ю.М. Структура и прочность азотированных сплавов / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. – М.: Metallurgy, 1982, 176 с.
2. Лахтин Ю.М. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шпис, З. Бемер. – М.: Metallurgy, 1991. – 320 с.
3. Лахтин Ю.М. Азотирование стали / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.
4. Белоцкий А.В. О природе твердости азотированной стали / А.В. Белоцкий, В.Г. Пермяков, И.М. Самсонюк // Физика и механика материалов. – 1968. – Т.26. – С. 942–948.
5. Белоцкий А.В. Некоторые особенности строения нитрида железа / А.В. Белоцкий, В.Г. Пермяков, И.М. Самсонюк // Металлофизика. – К. – 1971. – Вып. 38. – С.73–75.
6. Белоцкий А.В. Формирование твердых растворов и фаз внедрения в сплавах железа при термической и химико-термической обработке: автореф. дис. на соискание ученой степени доктора технических наук : спец. 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка» / А.В. Белоцкий. – К., 1972.

Рецензент: И.П. Гладкий, профессор, к.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 31 августа 2011 г.