

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ СО СВЕРХРАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АЗОТА

Д.А. Гончаревская

d12598@mail.ru

SPIN-код: 8117-013443

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Представлены результаты исследований стали мартенситного класса типа 5ХНМ, в которой часть углерода заменена азотом с различной сверхравновесной концентрацией. Установлены закономерности диффузионного насыщения поверхностных слоев сталей углеродом в зависимости от времени насыщения и исходного содержания азота. Приведены данные о структуре и свойствах сталей в исходном состоянии и после химико-термической и термической обработки. Выполнен анализ кинетики насыщения сталей при вакуумной цементации и вакуумном азотировании. Показано, что применение химико-термической обработки делает возможным более полную реализацию потенциала сталей, содержащих сверхравновесную концентрацию азота.

Ключевые слова

Стали мартенситного класса, сверхравновесная концентрация азота, химико-термическая обработка, вакуумное азотирование, вакуумная цементация, толщина диффузионного слоя, карбиды, нитриды

Поступила в редакцию 15.06.2020

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020

Введение. Конструкционные материалы зачастую не обеспечивают современный уровень нагрузок, скоростей и температур, что диктует необходимость использования инновационных материалов, таких как стали со сверхравновесной концентрацией азота [1]. Несмотря на улучшенные механические характеристики [2-5] и усовершенствованный химический состав таких сталей [6-8] актуальным остается вопрос дополнительного улучшения поверхностных эксплуатационных свойств, особенно в тех случаях, когда стали данного класса используются для изготовления деталей, работающих в условиях контактных нагрузок. В настоящее время основным технологическим приемом для обеспечения высоких значений эксплуатационных свойств (сопротивления абразивному и адгезионному изнашиванию, усталостной прочности при изгибе и контактной выносливости) является химико-термическая обработка [9, 10]. Цель работы — исследование влияния сверхравновесной концентрации азота в среднеуглеродистых сталях мартенситного класса на кинетику насыщения элементами внедрения при проведении таких видов химико-термической обработки, как вакуумное азотирование и вакуумная цементация.

Методика исследований. Исследования проводили на образцах размером 15×15×6 мм из среднеуглеродистой стали мартенситного класса типа 5ХНМ, в которой часть углерода заменена азотом с различной сверхравновесной кон-

центрацией [11]. Содержание азота в стали варьируется в диапазоне 0,01...0,13 %. В качестве предварительной термической обработки перед проведением химико-термической обработки было выбрано термическое улучшение: закалка от температуры 920 °С и высокий отпуск при температуре 640 °С (операции 1 и 2 на рис. 1 и 2).

Насыщение сталей углеродом выполняли в вакуумной печи в атмосфере ацетилена при температуре 940 °С и пониженном давлении (800 Па) в течение 2, 4 и 6 ч; после завершения диффузионного насыщения в реакционной камере ее заполняли азотом для ускоренного охлаждения садки. Затем проводили закалку с повторного нагрева до 940 °С в карбюризаторе, после чего выполняли низкий отпуск при 160 °С в течение 3 ч (см. рис. 1).

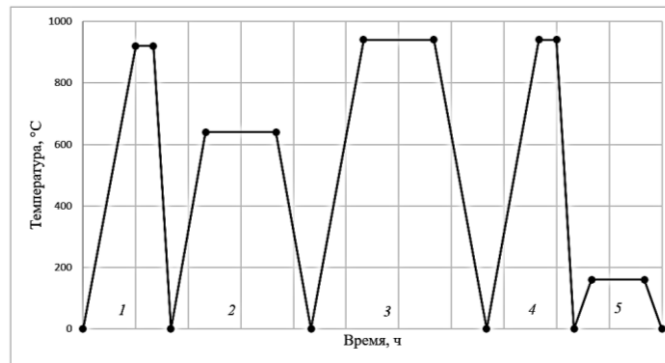


Рис. 1. Схема упрочняющей обработки при вакуумной цементации:

1 — закалка; 2 — высокий отпуск; 3 — вакуумная цементация; 4 — закалка с повторного нагрева в карбюризаторе; 5 — низкий отпуск

Насыщение сталей азотом в вакууме проводили в той же вакуумной печи в атмосфере аммиака при пониженном давлении 10 кПа в течение 8, 16 и 24 ч при температуре 540 °С (см. рис. 2). Перед помещением образцов в печь для осуществления диффузионного насыщения их поверхности зачищали наждачной бумагой.

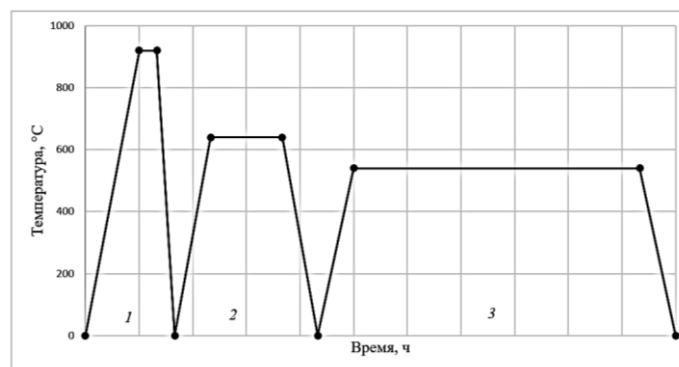


Рис. 2. Схема упрочняющей обработки при вакуумном азотировании:

1 — закалка; 2 — высокий отпуск; 3 — вакуумное азотирование

После упрочняющей обработки изготавливали шлифы по традиционной методике и проводили исследование микроструктуры на оптическом микроскопе Olympus GX-51 при увеличениях от 50 до 1000 крат. Травление шлифов осуществляли 3...5%-ным раствором азотной кислоты в спирте. Параметры диффузионных слоев определяли визуальным способом.

Результаты исследований. Одним из методов упрочнения сталей со сверхравновесной концентрацией азота является вакуумное азотирование, которое проводят после термического улучшения (см. рис. 2).

Предположительный анализ структуры азотированного слоя выполнен на основе данных [9] и представлен на рис. 3.

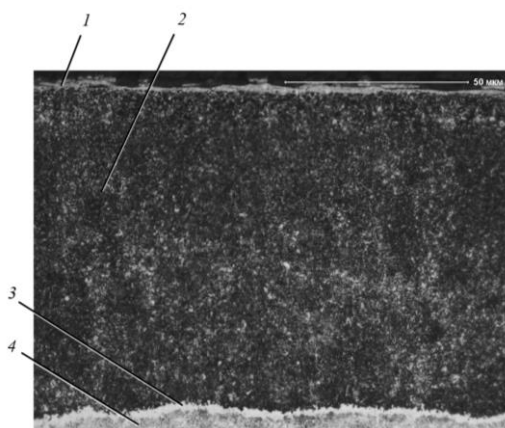


Рис. 3. Структура азотированного слоя после вакуумного азотирования при температуре 540 °С в течение 8 ч (0,045 % N): 1 — ϵ -фаза; 2 — эвтектоид ($\alpha + \gamma'$); 3 — α -фаза; 4 — ферритно-карбидная смесь ($\times 500$)

Структура диффузионного слоя состоит из тонкой хрупкой прослойки легированной ϵ -фазы с широкой областью гомогенности 1 на основе нитрида железа $Fe_{2-3}N$, протяженного эвтектоидного слоя 2, представляющего собой смесь легированного азотистого феррита с легированным нитридом железа Fe_4N и занимающего 95 % толщины азотированного слоя, а также тонкой прослойки легированного азотистого феррита 3. О хрупкости слоя ϵ -фазы свидетельствует его растрескивание при изготовлении шлифа.

Анализ результатов вакуумного азотирования сталей с различной сверхравновесной концентрацией азота показывает, что большее исходное содержание азота способствует ускорению процесса диффузионного насыщения (рис. 4). Например, увеличение исходной сверхравновесной концентрации азота с 0,01 до 0,094 % N после восьмичасового вакуумного азотирования при температуре 540 °С способствует росту толщины азотированного слоя с 80 до 95 мкм, при этом толщина нитридной зоны увеличивается с 3 до 4 мкм. Таким образом, скорость насыщения увеличивается почти на 20 %. Такой результат можно объяснить увеличением количества дефектов в структуре сталей с ростом сверхравновесной концентрации азота [12]; при температуре азотирования повышенное количество дефектов частично сохраняется.

Другим методом упрочнения сталей со сверхравновесной концентрацией азота является вакуумная цементация (см. рис. 1). При нагреве до аустенитного со-

стояния уменьшается количество дефектов в структуре таких сталей, однако повышенная концентрация азота сохраняет свое влияние на кинетику насыщения.

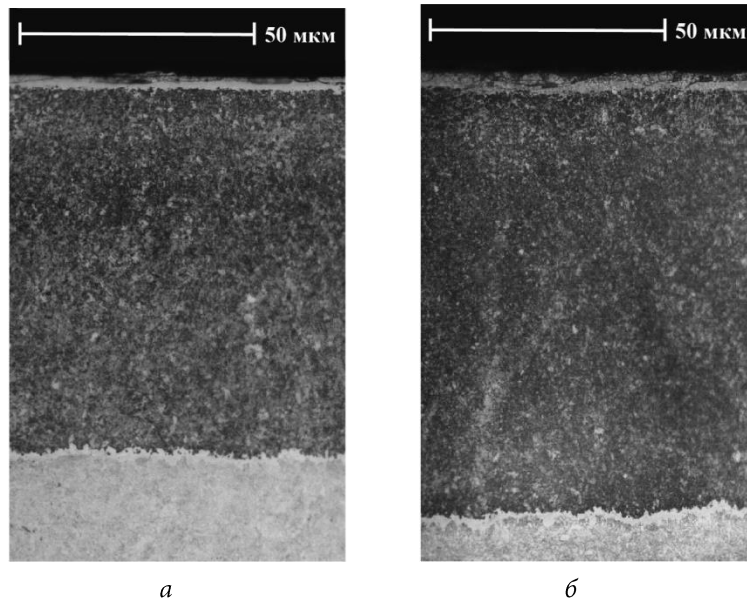


Рис. 4. Структура стали с исходной концентрацией азота 0,01 % (а) и 0,094 % (б) после вакуумного азотирования при температуре 540 °С в течение 8 ч (×500)

Структура насыщенного углеродом поверхностного слоя исследуемых сталей представлена на рис. 5.

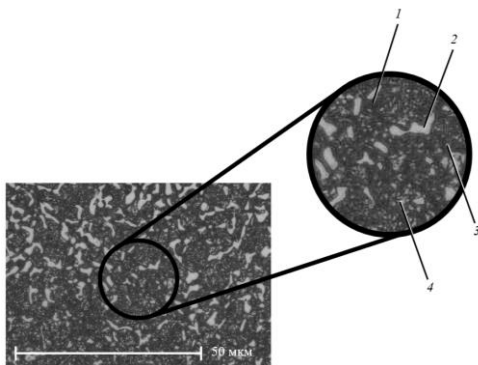


Рис. 5. Структура карбидной зоны стали со сверхравновесной концентрацией азота после вакуумной цементации при температуре 940 °С в течение 4 ч и последующей упрочняющей термической обработки:

1 — высокоуглеродистый мартенсит; 2 — легированные карбиды цементитного типа; 3 — специальные карбиды; 4 — остаточный аустенит (×500)

Матрица представляет собой мартенсит с включениями остаточного аустенита. В зоне избыточных фаз после цементации наблюдаются, во-первых, карбиды цементитного типа 2 (см. рис. 5), которые представляют собой крупные вытянутые округлые частицы высокой твердости, стремящиеся расположиться преимущественно по границам зерен в высокотемпературном состоянии и сохраняющие свое положение после мартенситного превращения [13]. Наибольшее количество карбидов цементитного типа у поверхности, насыщаемой в процессе химико-

термической обработки. Эта фаза является основной, присутствие ее в структуре материала способствует повышению его износостойкости и контактной выносливости после проведения упрочняющей термической обработки. Во-вторых, в структуре наблюдаются специальные карбиды 3. Они являются мелкодисперсными и также обеспечивают упрочнение поверхностного слоя стали.

Как и следовало ожидать, при увеличении времени насыщения толщина карбидной зоны растет (рис. 6).

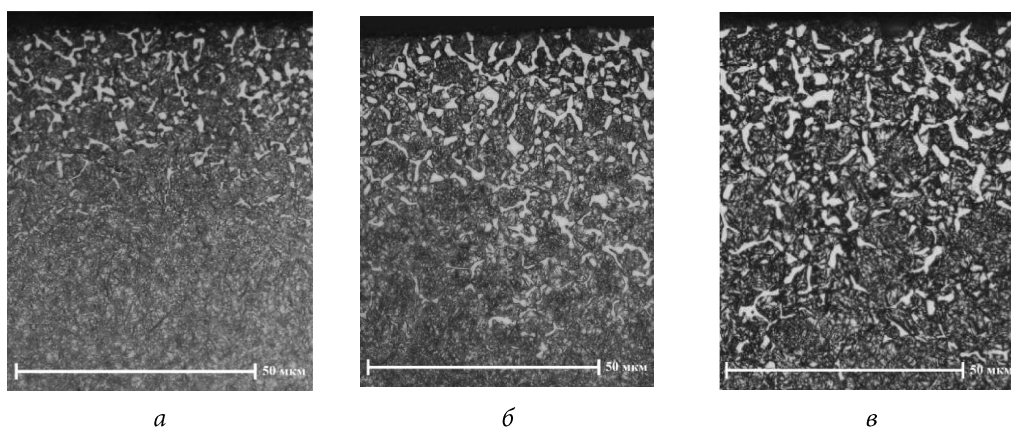


Рис. 6. Структура карбидной зоны в стали с концентрацией азота 0,045 % после вакуумной цементации при температуре 940 °С в течение 2 ч (а), 4 ч (б), 6 ч (в) и последующей термической обработки (×500)

Установлено, что с ростом продолжительности цементации растет количество как карбидов цементитного типа, так и специальных карбидов легирующих элементов (преимущественно ванадия и молибдена). И те, и другие являются высокотвердыми частицами, повышающими износостойкость поверхности материала; вторые, кроме того, оказывают эффективное упрочняющее действие. Фазовый состав и свойства карбидной зоны существенно отличаются от состава и свойств сердцевины, которая сохраняет запас пластичности и обеспечивает ударную вязкость.

Кинетика роста толщины карбидной зоны h_k так же, как и эффективной толщины слоя, подчиняется обратной параболической зависимости, что свидетельствует о диффузионном характере массопереноса углерода при вакуумной цементации сталей со сверхравновесной концентрацией азота. Описать кинетику роста можно уравнением

$$h_k = k \sqrt{\tau},$$

где k — кинетический коэффициент; τ — время насыщения, ч.

Анализ кинетики насыщения (рис. 7) и определение коэффициентов k показывают, что наличие в стали сверхравновесной концентрации азота затрудняет массоперенос углерода при цементации. Можно утверждать, что скорость насыщения стали тем больше, чем меньше азота в ней содержится. Увеличение

сверхравновесной концентрации азота с 0,01 до 0,13 % приводит к уменьшению кинетического коэффициента k на 30 % (с 0,034 до 0,024).

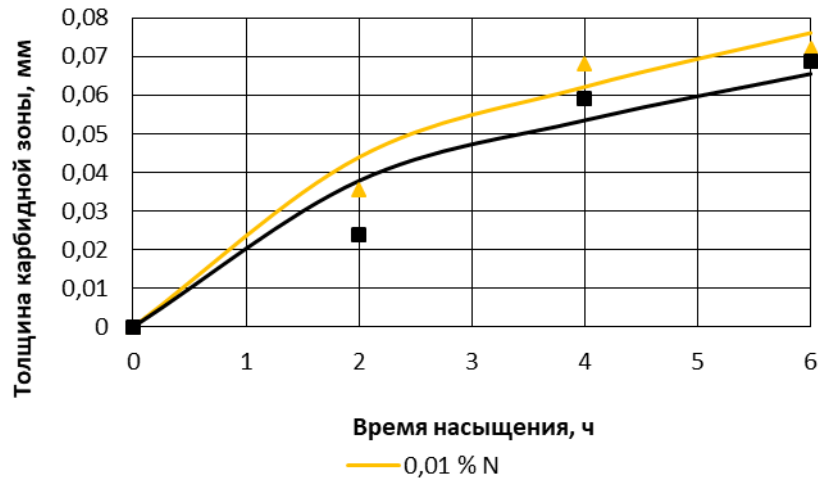


Рис. 7. Кинетика насыщения сталей со сверхравновесной концентрацией азота при вакуумной цементации (940 °С) и окончательной термической обработки

Объемная доля карбидов и толщина карбидной зоны растет с увеличением времени насыщения, что позволяет варьировать длительность химико-термической обработки стали с определенной концентрацией азота для получения требуемой структуры, определяющей эксплуатационные свойства.

Заключение. По результатам исследования можно сделать следующие выводы.

1. При повышении исходной концентрации азота в стали с 0,01 до 0,094 % скорость массопереноса при азотировании увеличивается на 20 %, о чем свидетельствует рост толщины азотированного слоя с 80 мкм до 95 мкм и толщины нитридной зоны с 3 мкм до 4 мкм. Это может быть объяснено повышенным количеством дефектов в структуре стали с увеличением сверхравновесной концентрации азота, которое частично сохраняется при температуре азотирования ниже аустенитной.

2. При цементации, в отличие от азотирования, повышение концентрации азота с 0,01 до 0,13 % способствует уменьшению кинетического коэффициента массопереноса на 30 %. Возможной причиной такого результата может быть влияние на массоперенос углерода повышенной концентрации азота в аустените при температуре цементации.

Литература

- [1] Шукина Л.Е. Исследование и разработка процесса легирования металла азотом в агрегатах специальной электрометаллургии с целью повышения качества стали. Автореф. дисс. канд. тех. наук. М., МИСиС, 2018.
- [2] Uggowitzer P.J., Harzenmoser M. Strengthening of austenite stainless steels by nitrogen. *Proc. HNS-88*. London, Institute of Metals, 1989, pp. 174–179.

- [3] Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Yephimenko S.P. Gehalte an C, P, S und N im Stahl. *Proc. HNS-90*. Stein G., Düsseldorf, Witulski H. Stahl und Eisen, 1990, pp. 100–103.
- [4] Azuma S., Miyuki H., Kudo T. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels. *ISIJ Int.*, 1996, vol. 36, no. 7, pp. 793–798. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.793>
- [5] Гаврилюк В.Г. Углерод, азот и водород в сталях: пластичность и хрупкость. *Известия Высших учебных заведений. Черная металлургия*, 2015, т. 58, № 10, 2015, с. 761–768. DOI: <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-10-761-768>
- [6] Шабалов И.П., Шлямнев А.П., Щукина Л.Е. Структура, механические свойства и коррозионная стойкость нержавеющей сталей с азотом. *Проблемы черной металлургии и металловедения*, 2016, № 1, с. 1–7.
- [7] Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София, Проф. Марин Дринов, 1995.
- [8] Свяжин А.Г. Стали, легированные азотом. *Известия вузов. Черная металлургия*, 2005, № 10, с. 36–46.
- [9] Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. М., Металлургия, 1985.
- [10] Арзамасов Б.Н., ред. Материаловедение. М., Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
- [11] Банных И.О., Банных О.А., Анцыферова М.В. и др. Обоснование выбора состава и выплавка среднеуглеродистой низколегированной деформационно-упрочняемой азотсодержащей стали в условиях электрошлакового переплава при повышенном давлении азота. *Электromеталлургия*, 2018, № 5, с. 24–29.
- [12] Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Магнитогорск, Изд-во МГТУ им. Носова, 2000.
- [13] Гуляев А.П. Металловедение. М., Металлургия, 1986.

Гончаревская Дарья Александровна — студентка кафедры «Материаловедение», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Научный руководитель — Смирнов Андрей Евгеньевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Гончаревская Д.А. Химико-термическая обработка сталей со сверхравновесной концентрацией азота. *Политехнический молодежный журнал*, 2020, № 08(49). <http://dx.doi.org/10.18698/2541-8009-2020-08-636>

CHEMICAL HEAT TREATMENT OF STEELS WITH SUPER-EQUILIBRIUM NITROGEN CONCENTRATION

D.A. Goncharevskaya

d12598@mail.ru

SPIN-code: 8117-013443

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper presents the results of studies of 5KhNM type martensitic steel, in which part of the carbon is replaced by nitrogen with various super-equilibrium concentrations. The regularities of the diffusion saturation of the surface layers of steels with carbon are established depending on the saturation time and the initial nitrogen content. Data on the structure and properties of steels in the initial state and after chemical-thermal and heat treatment are presented. The analysis is carried out of the saturation kinetics of steels during vacuum carburizing and vacuum nitriding. It is shown that the use of chemical-thermal treatment makes it possible to more fully realize the potential of steels containing a super-equilibrium nitrogen concentration

Keywords

Steels of the martensitic class, super-equilibrium concentration of nitrogen, chemical heat treatment, vacuum nitriding, vacuum carburizing, diffusion layer thickness, carbides, nitrides

Received 15.06.2020

© Bauman Moscow State Technical University, 2020

References

- [1] Shchukina L.E. Issledovanie i razrabotka protsessa legirovaniya metalla azotom v agregatakh spetsial'noy elektrometallurgii s tsel'yu povysheniya kachestva stali. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Study and development of metal alloying process by nitrogen atoms in special electrometallurgy devices with the purpose of raising quality of steel. Abs. kand. tech. sci. diss.]. Moscow, MISiS Publ., 2018 (in Russ.).
- [2] Uggowitz P.J., Harzenmoser M. Strengthening of austenite stainless steels by nitrogen. *Proc. HNS 88*. London, Institute of Metals, 1989, pp. 174–179.
- [3] Gavriljuk V.G., Duz' V.A., Yephimenko S.P. Gehalte an C, P, S und N im Stahl. *Proc. HNS-90*. Stein G., Düsseldorf, Witulski H. Stahl und Eisen, 1990, pp. 100–103.
- [4] Azuma S., Miyuki H., Kudo T. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels. *ISIJ Int.*, 1996, vol. 7, no. 36, pp. 793–798. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.793>
- [5] Gavrilyuk V.G. Influence of interstitial carbon, nitrogen, and hydrogen on the plasticity and brittleness of steel. *Chernaya metallurgiya*, 2015, vol. 58, no. 10, 2015, pp. 761–768. DOI: <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-10-761-768> (in Russ.). (Eng. version: *Steel Transl.*, 2015, vol. 45, no. 10, pp. 747–753. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0967091215100046>)
- [6] Shabalov I.P., Shlyamnev A.P., Shchukina L.E. Structure, mechanical properties and corrosion resistance of stainless steels alloyed with nitrogen. *Problemy chernoy metallurgii i metallovedeniya*, 2016, no. 1, pp. 1–7 (in Russ.).

- [7] Rashev Ts. Vysokoazotistye stali. Metallurgiya pod davleniem [High-carbon steels. Metallurgy under pressure]. Sofiya, Prof. Marin Drinov Publ., 1995 (in Russ.).
- [8] Svyazhin A.G. Nitrogen-alloyed steels. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous Metallurgy], 2005, no. 10, pp. 36–46 (in Russ.).
- [9] Lakhtin Yu.M., Arzamasov B.N. Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov [Thermochemical treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985 (in Russ.).
- [10] Arzamasov B.N., ed. Materialovedenie [Material science]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2008 (in Russ.).
- [11] Bannykh I.O., Bannykh O.A., Antsyferova M.V., et al. Substantiation of composition choice and the melting of medium-carbon low-alloyed strain-hardened nitrogen-containing steel under conditions of electroslag remelting at increased nitrogen pressure. *Elektrometallurgiya*, 2018, no. 5, pp. 24–29 (in Russ.).
- [12] Bigeev A.M., Bigeev V.A. Metallurgiya stali [Steel metallurgy]. Magnitogorsk, Nosov MSTU Publ., 2000 (in Russ.).
- [13] Gulyaev A.P. Metallovedenie [Material science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986 (in Russ.).

Goncharevskaya D.A. — Student, Department of Materials Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — Smirnov A.E., Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Materials Engineering, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Please cite this article in English as:

Goncharevskaya D.A. Chemical heat treatment of steels with super-equilibrium nitrogen concentration. *Politekhnicheskiy molodezhnyy zhurnal* [Politechnical student journal], 2020, no. 08(49). <http://dx.doi.org/10.18698/2541-8009-2020-08-636.html> (in Russ.).