

Влияние азотирования на структуру и свойства сталей

А.М. Шевчук, Д.А. Негров, В.Ю. Путинцев

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Аннотация. Для повышения долговечности и надёжности оборудования в современном машиностроении широко используется химико-термическая обработка (ХТО), обеспечивающая высокое сопротивление износу, коррозии и повышающая сопротивление усталостному разрушению. Интенсификация процесса при ионном азотировании объясняется воздействием тлеющего разряда на все элементарные процессы, ответственные за образование диффузионного слоя: активацию газовой фазы, адсорбцию и диффузию. Зависимость глубины азотированного слоя конструкционных улучшаемых сталей от продолжительности и температуры процесса при ионном и газовом азотировании подчиняется одним и тем же законам. Однако насыщение в тлеющем разряде происходит более ускоренно (в 1,5–2 раза быстрее по сравнению с печным).

Ключевые слова. Ионное азотирование, химико-термическая обработка, ϵ -фаза, α -фаза.

Многочисленные исследования [1, 2], в том числе исследования с использованием метода высокотемпературной рентгенографии [3] показали, что при азотировании легированных сталей (легированных ферритов) образуются те же фазы, которые возникают при насыщении железа азотом. Однако легирование изменяет состав фаз и температурные границы их образования.

При температуре азотирования на легированном феррите (легированной стали) новые фазы не только могут возникать слоями относительно друг друга, но и образовывать многофазные диффузионные слои. Легирующие элементы в процессе насыщения азотом образуют нитриды.

В изотермических условиях насыщения иногда на поверхности азотированного слоя легированных сталей в ϵ -фазе наблюдается два самостоятельных слоя, имеющих границу раздела и дающих на интерференционной картине отдельную систему рефлексов, индицируемых в гексагональной сингонии [4]. Верхний слой отвечает составу фазы $(\text{Fe}, \text{M})_2(\text{NC})$, близкой по строению к ϵ -фазе, а последующий за ним слой – составу фазы $(\text{Fe}, \text{M})_3(\text{NC})$.

Видимо, вначале на поверхности образуется ϵ -фаза, отвечающая формуле $(\text{Fe}, \text{M})_3(\text{NC})$ с некоторым дефицитом атомов по азоту. В результате поступления атомов из внешней среды этот дефицит по азоту быстро устраняется. Местное повышение содержания азота по сравнению со стехиометрическим составом $(\text{Fe}, \text{M})_3(\text{NC})$ способствуют энергетически более выгодному расположению атомов азота внутри той же гексагональной решетки,

что приводит к росту ε -фазы, соответствующей формуле $(\text{Fe}, \text{M})_2 (\text{N}, \text{C})$ [4]. На границе раздела ε -фазы состава $(\text{Fe}, \text{M})_3 (\text{N}, \text{C})$ и $(\text{Fe}, \text{M})_2 (\text{N}, \text{C})$ наблюдается перепад концентраций, как это имеет место в случае фазовых превращений при насыщении.

Исследования показали, что легирующие элементы, растворенные в феррите, уменьшают содержание азота в ε -фазе по сравнению с ε -фазой, полученной на железе. Исключение составляет алюминий, который не изменяет содержания азота в ε -фазе. Толщина ε -фазы с увеличением количества легирующего элемента в феррите уменьшается. При азотировании феррита (стали), содержащего большое количество титана, в диффузионном слое при температуре насыщения образуется большое количество нитрида $(\text{Fe}, \text{M})_4 \text{N}$ (γ' -фазы), располагающегося в виде игл (пластин) по плоскостям скольжения и границам зерна на значительной глубине. Такая структура нередко вызывает хрупкость диффузионного слоя.

При азотировании и низкотемпературной нитроцементации (цианировании, 550–650 °С) иногда поверхностная часть ε -фазы содержит большое количество пор, стенки которых окислены (Fe_2O_3).

Наибольшее развитие эта зона получает при охлаждении после Диффузионного насыщения на воздухе. Окисление пор возможно лишь благодаря тому, что поверхностная часть ε -фазы соединена с поверхностью каналами, пропускающими кислород воздуха. При возникновении пористости твердость ε -фазы и контактная усталостная прочность снижаются.

Образование пор, видимо, связано с метастабильностью ε -фазы. При формировании высокоазотистой ε -фазы азот стремится выделиться в свободном виде. Это приводит к появлению на дислокациях, границах зерен и в развитых пустотах объемов газообразного азота, находящегося под высоким давлением сначала в атомарном, а затем в молекулярном виде [5]. Вероятно, под влиянием этого давления на дислокациях (границах зерна) в ε -фазе зарождаются поры. Для устранения пор в диффузионном слое нужно снизить концентрацию азота в ε -фазе уменьшением активности газовой фазы (азотного потенциала).

Вслед за нитридной зоной при азотировании ниже эвтектоидной температуры располагается слой α -фазы, являющейся основной частью диффузионного слоя. Переходные элементы повышают растворимость азота в α -фазе. Это тормозит образование на поверхности азотированного слоя высокоазотистых фаз. При азотировании имеет место измельчение блоков, возникновение упругих напряжений и искажение решетки α -фазы. Изменение тонкой структуры α -фазы зависит от температуры азотирования [6]. При низких температурах азотирования (500–550 °С) зона α -фазы на легированном феррите не выявляется и состоит из светлых зерен феррита. После азотирования при высоких температурах (выше 600 °С) α -фаза обнаруживается в виде более темнотравящегося слоя феррита с резким переходом к неокрашенным зернам феррита. В этой части азотированного слоя исходные зерна феррита сохраняются. Степень потемнения зерен феррита возрастает с увеличением содержания легирующих элементов. Вероятно, более сильное травление слоя связано с образованием при температуре азотирования дисперсных нитридов

легирующих элементов. В стали область α -фазы также выявляется в виде темнотравящейся зоны.

При очень медленном охлаждении после азотирования в низколегированных сплавах из α -фазы выделяется γ' -фаза в виде характерных игольчатых выделений. В сплавах, содержащих большое количество легирующих элементов, выделение из α -фазы железных нитридов методом микроструктурного анализа не наблюдается. Все легирующие элементы в большей или меньшей степени уменьшают коэффициент диффузии азота в α -фазе, а как следствие этого уменьшают и ее глубину. Снижение диффузионной подвижности азота в легированном феррите связано с увеличением энергии активации. При содержании легирующего элемента (Cr, Mo, W) в феррите в количестве 2–4 % энергия активации возрастает с 18000 до 20000–23000 кал·г/ат. Особенно резко повышает энергию активации титан. При содержании в феррите 1,29 % Ti энергия активации составила 23800 кал·г/ат.

Интенсификация процесса при ионном азотировании объясняется воздействием тлеющего разряда на все элементарные процессы, ответственные за образование диффузионного слоя: активацию газовой фазы, адсорбцию и диффузию.

При азотировании в тлеющем разряде [7] положительные ионы диффундирующего элемента (азота, аммиака) под действием энергии электростатического поля приобретают скорость, вектор которой направлен нормально к обрабатываемой поверхности (катоде).

Энергия иона, полученного в плазме тлеющего разряда, превосходит в 3000 раз энергию атома азота в диссоциированном аммиаке в условиях обычного азотирования.

При бомбардировке катода кинетическая энергия иона расходуется на нагрев поверхности и на отрыв электронов и атомов железа. Атомы железа в плазме тлеющего разряда соединяются с азотом, существующим в различных состояниях возбуждения, образуя нитрид железа, который адсорбируется на поверхности катода в виде равномерного слоя. Концентрация азота в нитридном слое может колебаться от 5,9 до 17 % по массе. Напыленный слой нитридов под действием ионной бомбардировки разлагается с получением низших нитридов железа (от FeN – Fe₃N Fe₄N) и азотистого α -твердого раствора $\alpha - Fe_{[N]}$. Полученный при распаде низшего нитрида азот диффундирует в поверхностный слой, образуя зону внутреннего азотирования, а железо, обедненное азотом, вновь распыляется в плазму. Процессы образования нитридов при катодном пространстве и их осаждения на катоде непрерывно повторяются. Таким образом, нитридные фазы, конденсирующиеся на поверхности катода, являются наряду с газовой фазой самостоятельным источником азота [8].

В отличие от печного азотирования образование азотистого α -твердого раствора начинается после образования нитридов на поверхности, а строение диффузионной зоны и ее фазовый состав определяются протеканием двух конкурирующих процессов, ответственных за формирование азотированного слоя: катодного распыления и обратного катодного распыления.

При ионной бомбардировке достигается идеальная депассивация поверхности за счет удаления окисных пленок, напыляется пленка нитридов и происходят сложные физико-химические процессы в поверхностном слое катода, приводящие к изменению тонкой структуры металла. При упругом соударении ионов азота (аммиака) с атомами кристаллической решетки в тонком поверхностном слое металла возрастает плотность дефектов. Возникновение дефектов типа дислокаций было экспериментально обнаружено при исследовании фольги технического железа, просвечиваемой электронной микроскопией. Повышенная плотность дислокаций наблюдается в зоне глубиной 0,05 мм [9, 10].

Повышение плотности дислокаций увеличивает проводящую способность диффузионной зоны, приводя к росту доли объемной диффузии. При обычном (печном) азотировании диффузия азота на начальных этапах развивается по границам зерен. Карбидные фазы, располагающиеся преимущественно по границам зерен, при диффузии азота увеличиваются в объеме, превращаются в карбонитридные фазы и блокируют граничную диффузию, что сопровождается уменьшением скорости образования диффузионного слоя. Методом микроструктурного анализа это выявляется в виде карбонитридных полос вдоль бывших границ аустенитных зерен, расположенных параллельно поверхности. При ионном азотировании роль граничной диффузии уменьшается. На начальных стадиях процесса значительная часть азота диффундирует не по границам, а по объему ферритных зерен, главным образом по дислокационным каналам. При этом не наблюдается укрупнения приграничных карбидов и значительно подавляется образование карбонитридной сетки по границам первичных аустенитных зерен.

Отмеченные особенности взаимодействия активного азота с поверхностью металла и изменение тонкой структуры матрицы при ионной обработке реализуются в кинетике образования азотированного слоя и его фазовом составе.

Процесс азотирования в тлеющем разряде значительно ускоряется при кратковременных выдержках (от нескольких минут до 20 ч). Так как ионная бомбардировка воздействует только на процессы адсорбции и диффузии в поверхностной зоне глубиной не более 0,05 мм, с увеличением продолжительности процесса (более 20 ч) преимущество в скорости формирования слоя у ионного азотирования по сравнению с печным уменьшается.

При ионном азотировании высокий градиент концентрации, являющийся движущей силой процесса, устанавливается в первые минуты насыщения. При печном азотировании концентрация азота плавно повышается и достигает максимума только через 30 мин с начала процесса.

Создание при ионном азотировании предельного градиента концентрации на ранних стадиях насыщения (до 20 мин), активация поверхности и эскалация дефектов в поверхностной зоне сопровождаются интенсивным поглощением азота и завершением формирования слоя по твердости в течение первых 5 мин процесса [9].

Ионное азотирование позволяет оптимизировать диффузионные слои по структуре и фазовому составу, варьируя параметры обработки.

Упрочняющее действие азотирования в легированных сталях обусловлено образованием в поверхностном слое дисперсных нитридов и карбонитридов, а также возникновением значительных сжимающих напряжений. Легирующие элементы и углерод уменьшают глубину слоя и повышают твердость азотированного. Азотирование легированных сталей производится при температуре ниже 580 °С. Наиболее дисперсные нитриды возникают при азотировании стали, содержащей алюминий. Поэтому твердость слоя также оказывается наиболее высокой. Азотированию подвергаются самые разнообразные стали и сплавы: конструкционные улучшаемые, нержавеющей, аустенитные, инструментальные и в последнее время чугуны и титан. Наиболее широко используется для азотирования сталь 38ХМЮА. При закалке в масле сталь прокаливается на глубину 30 мм.

Вследствие наличия в ней молибдена она не склонна к отпускной хрупкости после медленного охлаждения. Недостаток этой стали — повышенная загрязненность неметаллическими включениями, низкая прокаливаемость крупных изделий. Взамен ее разрабатывают новые марки стали. В ряде отраслей промышленности для повышения предела усталости ответственных деталей широко применяется азотирование улучшаемых конструкционных сталей марок 18Х2Н4ВА, 30Х2НВФА, 40ХНМА, 38ХА и др. После азотирования твердость их ниже, чем стали 38ХМЮА, но прочность в крупных сечениях выше. Эффективно применение азотирования для повышения износостойкости аустенитных жаропрочных и нержавеющей сталей. Эти стали имеют высокие жаропрочность, жаростойкость, коррозионную стойкость, невысокие твердость и износостойкость. Азотирование придает стали поверхностную твердость и высокую износостойкость, значительно повышая долговечность и надежность изделий.

Зависимость глубины азотированного слоя конструкционных улучшаемых сталей от продолжительности и температуры процесса при ионном и газовом азотировании подчиняется одним и тем же законам. Однако насыщение в тлеющем разряде происходит более ускоренно (в 1,5–2 раза быстрее по сравнению с печным).

С повышением температуры ионного азотирования выше 600 °С возможно уменьшение глубины диффузионного слоя вследствие появления термоэлектронной эмиссии на катоде. При этом в общем токе разряда преобладающим становится электронный ток, доля ионного тока сокращается, что вызывает уменьшение количества азотных ионов, поставляемых к катоду, и уменьшение градиента концентрации по азоту в слое.

Ионное азотирование применяют для обработки различных типов сталей и сплавов: азотируемых сталей – нитраллоев, инструментальных, мартенситно-старяющихся сталей, коррозионностойких, хромистых и хромоникелевых сталей, чугунов и т. д.

Библиографический список

1. Лахтим Ю.М. Физические основы процесса азотирования / М. Машгиз. 1968. 144 с.
2. Лахтим Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали / М. Машиностроение. 1976. 256 с.
3. Белоцкий А.В., Мохорт А.В., Пермяков В.Г. Высокотемпературная рентгенография азотирования армко–железа / М. Черная металлургия. 1966. 151 с.
4. Белоцкий А.В., Пермяков В.Г., Самсонюк Н.И. Некоторые особенности строения ϵ -нитрида железа / «Металлофизика», вып. 38, Киев, «Наукова думка». 1971. С. 73-77.
5. Гольдшмидт Х.Д. Сплавы внедрения / М. Мир. 1971. 464 с.
6. Косолапов Г.Ф., Герасимов С.А. О структуре α -фазы азотированного слоя сталей 38ХМЮА и 1Х13 / Металловедение и термическая обработка металлов. 1973. № 5. С. 71-72
7. Лахтим Ю.М., Крымский Ю.В. Физические процессы при ионном азотировании / М. Машгиз. 1971. 154 с.
8. Бутенко О.И., Головчинер Я.М., Скотников С.А. Формирование диффузионного слоя при ионном азотировании / М. Машиностроение. 1972. 128 с.
9. Бутенко О.И., Головчинер Я.М., Скотников С.А. Формирование диффузионного слоя при ионном азотировании. – В кн.: «Прогрессивные методы термической и химико-термической обработки». М., «Машиностроение», 1972, с. 122-128.
10. Бутенко О.И., Лахтин Ю.М. О механизме ускорения диффузии азота в железе при ионном насыщении. – «Металловедение и термическая обработка металлов», 1969, № 6, с. 21–24.