



УДК 669.539.382.2
ББК 34

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВНЕДРЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛИ 20ХНЗА

Л.М. Семенова, Ю.С. Бахрачева

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии изучено влияние нитроцементации и последующих видов термообработки на перераспределение элементов внедрения и замещения в сталях 20ХГТ и 20ХНЗА. Определены количественные параметры градиентной структуры, которая характеризуется изменением суммарной концентрации элементов внедрения и концентрацией элемента замещения по глубине нитроцементованного слоя.

Ключевые слова: *сталь, прочность, нитроцементация, термообработка, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия.*

Обеспечение научно-технического прогресса в машиностроении связано, прежде всего, с созданием новых конструкционных материалов и совершенствованием технологий их упрочнения. Благодаря успехам современного материаловедения создан широкий спектр материалов различного назначения с высокими эксплуатационными свойствами. Увеличилась доля пластмасс и композитов, а доля металлических материалов сократилась до 60–65 %. Однако в ближайшем будущем наиболее распространенными среди металлических конструкционных материалов останутся сплавы на основе железа и, прежде всего, стали. Поэтому проблема совершенствования технологических методов упрочнения конструкционных сталей остается весьма актуальной.

Уже с конца XX в. в большой степени уделяется внимание развитию технологий поверхностного упрочнения, а не объемного. Это связано с новым подходом в оценке роли материала в обеспечении конструкционной прочности изделий, согласно которому ведущая роль принадлежит поверхности, а не объему, как это было принято ранее. Именно состояние поверхности во многом определяет уро-

вень прочности и эксплуатационные свойства деталей машин. Это привело к появлению нового направления – инженерии поверхности, осуществляемой методами комбинированного энергетического и физико-химического воздействия. Развитие инженерии поверхности предполагает разработку технологических процессов нового уровня, позволяющих модифицировать поверхностный слой, радикально менять его структуру и свойства. Для модифицирования поверхности металлов предпочтение отдается методам управляющей обработки, использующих в качестве теплового источника концентрированные потоки энергии: ионные, лазерные, ультразвуковые, высокочастотные индукционные и другие.

В июне 2003 г. Президентом РФ объявлена экологическая доктрина, в которой особое место отведено инновационным технологиям, в частности разработке новых ресурсосберегающих, безотходных, экологически безопасных технологий.

В этой связи в области машиностроения актуальной задачей является разработка доступных, экономичных, высокоэффективных и экологически безопасных технологий упрочнения конструкционных сталей, обеспечивающих получение заданных эксплуатационных свойств.

Решение важной научной проблемы повышения конструкционной прочности сталей

возможно на основе существующих металлофизических теорий прочности путем разработки методологии управления структурообразованием как совокупности логически последовательных теоретических, экспериментальных и технологических исследований, направленных на формирование в поверхностном слое сталей структуры, обеспечивающей высокий уровень характеристик конструкционной прочности. Однако разработка такой методологии затруднена из-за отсутствия научных исследований по применению металлофизических теорий для прогнозирования уровня упрочнения при разработке комбинированных технологий, моделированию кинетики диффузионных процессов дискретно легированной матрицы, влиянию легирующих элементов и технологических параметров на структурообразование в поверхностном слое и уровень характеристик конструкционной прочности стали.

Процесс нитроцементации представляет собой процесс насыщения металла углеродом и азотом из газовой среды с целью создания в поверхностной зоне обрабатываемой детали качественного диффузионного слоя с высокими механическими и эксплуатационными свойствами.

Обычно нитроцементация осуществляется в течение нескольких часов при температуре около 850 °С при диссоциации науглеживающих и азотосодержащих газов.

В настоящее время уже достаточно широко применяется нитроцементация легированных сталей, в результате чего в поверхностных слоях материала содержание углерода и азота достигает значительных величин [1; 7]. Поэтому в структуре нитроцементованного слоя должно содержаться значительное количество избыточных карбидов и карбонитридов [4; 5; 6].

Поскольку диффузия, в частности углерода при цементации, сопровождается ростом карбидов, то кроме градиента концентрации по образованному слою происходит диффузия углерода и легирующих элементов к растущим частицам. Рост частиц обусловлен притоком углерода через насыщаемую поверхность, поэтому взаимодействие этих элементов с легирующими элементами приводит к возникновению взаимных потоков углерода и леги-

рующих элементов. При сравнительно больших концентрациях углерода взаимодействие его с легирующими элементами приводит к направленному перемещению последних, в результате чего может происходить избирательное легирование поверхности стали. Именно к такому выводу пришли А.Н. Тарасов и А.Н. Попандопуло [6] при изучении влияния углерода при цементации высокохромистой стали.

Целью данной работы было изучение влияния повышенного содержания азота (до 0,90) на структуру и свойства нитроцементованных слоев.

В работе исследовались конструкционные стали 25ХГТ и 20ХН3А, широко применяющиеся в промышленности.

Нитроцементация проводилась в безмuffleных агрегатах с вводом насыщающих газов в печь через инжекторы. Технологическая атмосфера состояла из эндогаза, природного газа и аммиака. Для получения фазонакрупленного аустенита при температуре нитроцементации использовалось периодическое повышение расходов аммиака, вызывающее нарушение равновесия между поверхностью стали и технологической атмосферой печи. Образцы для исследований и детали для испытаний обрабатывали по семи режимам, различающимся расходами природного газа и аммиака по зонам агрегата.

В исследуемой стали 20ХН3А элементами внедрения являются углерод и азот, а замещения – хром. Поэтому авторами было рассмотрено, каким образом влияет нитроцементация на взаимную диффузию, с одной стороны, углерода и азота, а с другой стороны – хрома.

Концентрация углерода и азота в $\bar{\alpha}$ - и $\bar{\epsilon}$ -фазах определялась с использованием параметров их кристаллических решеток.

С увеличением в стали содержания азота и углерода отмечается повышение количества наблюдаемых выделений и глубина их распространения, получившее название внутреннего азотирования. В сталях 25ХГТ и 20ХН3А обнаружены нитриды CrN и MnN с периодами решеток нитрида хрома $a = 0,4149$ нм, нитрида марганца $a = 0,4341$ нм. С увеличением содержания углерода в нитроцементованном слое свыше 0,75 % наблюда-

Таблица 1

Распределение углерода и азота по толщине нитроцементованного слоя

| Номера режимов | Технологические режимы | Элемент | Количество элементов, %, по толщине слоя, мм | | | | | |
|----------------|--|---------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | 0–0,05 | 0,05–0,1 | 0,1–0,2 | 0,2–0,5 | 0,5–0,7 | 0,7–1,0 |
| 1 | Периодическое увеличение расходов аммиака | Углерод | 0,75–0,80 | 0,73–0,78 | 0,73–0,77 | 0,65–0,70 | 0,60–0,68 | 0,55–0,65 |
| | | Азот | 0,80–1,00 | 0,55–0,70 | 0,45–0,55 | 0,20–0,30 | 0,15–0,20 | 0,12–0,15 |
| 2 | Периодическое увеличение расходов аммиака | Углерод | 0,55–0,60 | 0,54–0,59 | 0,52–0,57 | 0,50–0,56 | 0,47–0,55 | 0,40–0,50 |
| | | Азот | 0,80–1,00 | 0,60–0,70 | 0,45–0,55 | 0,20–0,30 | 0,15–0,20 | 0,12–0,13 |
| 3 | Постоянный расход аммиака (традиционный режим) | Углерод | 0,75–0,80 | 0,72–0,78 | 0,70–0,73 | 0,57–0,60 | 0,52–0,55 | 0,40–0,50 |
| | | Азот | 0,30–0,35 | 0,22–0,30 | 0,15–0,23 | 9,05–0,12 | 0,12–0,17 | 0,01–0,03 |

ется увеличение параметра решеток для хрома и марганца до 0,4350–0,4360 нм. Это позволяет предположить возможность растворения углерода в нитридах этого типа.

Анализ спектрограмм исследуемых выделений сталей 25ХГТ и 20ХН3А показал, что выделения имеют сложный химический состав. По расположению в слое их можно объединить в три группы. При микрорентгеноспектральном исследовании обнаружено, что выделения первой и второй групп имеют структуру кубического нитрида Fe₄N. Выделения третьего типа являются карбонитридами титана. Выделения первой группы обнаружены в обеих сталях и располагаются на глубину до 0,15 мм. Выделения второй группы также имеются в обеих сталях, но располагаются на глубину до 0,10–0,50 мм. Выделения третьей группы наблюдаются в стали 25ХГТ на глубину до 0,2–0,5 мм.

Спектральным эмиссионным анализом было определено распределение легирующих элементов по толщине нитроцементованных

слоев сталей 25ХГТ и 20ХН3А. Установлено, что в стали 25ХГТ на поверхности имеет место повышение содержания хрома, марганца и молибдена до значений, значительно превышающих содержание этих элементов в сталях, падение их содержания и уменьшение толщины распространения на расстояниях, удаленных от поверхности.

В стали 20ХН3А существенное увеличение на поверхности диффузионного слоя никеля и небольшое увеличение хрома и марганца, сопровождающееся падением содержания этих элементов на некотором расстоянии от поверхности. Повышение содержания легирующих элементов вблизи поверхности считается обычным явлением, если имеются избыточные фазы в поверхностной зоне. Можно считать на этом основании, что в стали 25ХГТ хром и марганец, а в стали 20ХН3А хром входят в состав обнаруженных нитридов. Однако кроме хрома и марганца выявлено значительное повышение к поверхности никеля в стали 20ХН3А и заметное повыше-

Таблица 2

Характеристика параметров решетки фаз диффузионного слоя после охлаждения

| Режим | Структура | Расстояние от поверхности | Параметр решетки остаточного аустенита | Параметр решетки ε-фазы | Параметр решетки ε' |
|-------|------------------------------|---------------------------------|--|-------------------------|---------------------|
| 1 | Мартенсит, Аустенит | Поверхность 10 мкм 25 мкм | 0,36363 0,36363 0,36195 | – | – |
| 2, 3 | ε-фаза, ε', ост. ауст., фер. | Поверхность 10 мкм 25 мкм | 0,36363 0,36363 0,36195 | a = 0,271 c = 0,437 | a = 0,378 |

Содержание азота в диффузионном слое после охлаждения

| Режим | Структура | Расстояние от поверхности | Содержание азота в остаточном аустените, % | Содержание азота в ϵ' -фазе | Содержание азота в ϵ'' -фазе |
|-------|---|---------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | Мартенсит, Аустенит | Поверхность 10 мкм 25 мкм | 1,7 1,7 1,5 | — | — |
| 2, 3 | ϵ' -фаза, ϵ'' , ост. ауст., фер | Поверхность 10 мкм 25 мкм | 2,4 2,0 1,8 | 8 | 6 |

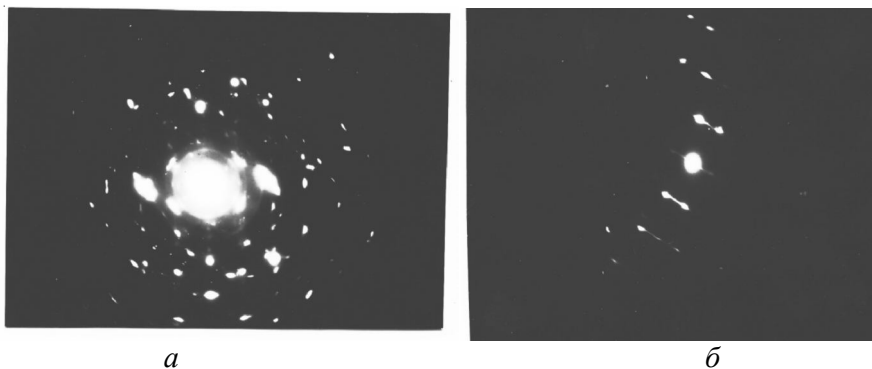
ние никеля в стали 25ХГТ, содержащей никель в виде примеси. Учитывая, что никель не склонен к образованию в сталях нитридов, карбидов и окислов, можно предположить присутствие в поверхностных слоях нитроцементованных слоев с содержанием 0,80 % азота, присутствие нанокластеров, к образованию которых склонны и никель и азот. В работе М. Зельтцера [8] выявлена склонность азота к упорядочению по типу Fe_4N в аустените и по типу $Fe_{16}N_2$ в феррите. Склонен азот и к образованию кластеров в присутствии хрома и марганца.

С повышением в слое азота и углерода происходит изменение растворимости азота в аустените в зависимости от содержания углерода в слое. Исследование тонких фольг, изготовленных из нитроцементованных слоев, на расстоянии 0,15–0,30 мм от поверхности выявило присутствие большого количества двойников в мартенсите, что свидетельствует о развитии ячеистой структуры. Обнаружено большое количество выделений разной дисперсности и формы. Распределение выделений равномерное, их размер составляет от 100 до 5 нм и менее. При содержании азота в

твердом растворе от 0,3 до 0,8 % выявлены области в виде мелкой ряби. Электронная дифракция и микродифракция этих участков выявила рефлексы матрицы и характерные тяжи (см. рисунок).

Известно, что появление тяжей вызывается присутствием тонкодисперсных выделений, когерентных с матрицей. Наиболее отчетливо тяжи выявляются, если плоскость фольги совпадает с плоскостями (100), (120), (111). С повышением азота в слое происходит увеличение его содержания и в выделяющихся избыточных фазах, и в твердом растворе. При повышении содержания в слое углерода количество азота уменьшается в обеих фазах. На количество азота в фазах влияет содержание углерода в нитроцементованном слое. Содержание азота увеличивается при уменьшении содержания углерода в слое.

В результате периодического нарушения равновесия происходит изменение потоков атомов из атмосферы в аустенит, изменяется их скорость в диффузионном слое, увеличивается концентрация азота, растет растворимость азота в аустените. Это приводит к увеличению градиента концентрации



Электронная дифракция (а) и микродифракция (б) нитроцементованных слоев стали 20ХНЗА

азота по толщине диффузионного слоя и способствует изменению взаимодействия между азотом и углеродом, диффундирующими в аустенит одновременно. Взаимодействие потоков сопровождается изменением взаимодействия между диффундирующими атомами и элементами, находящимися в аустените, и приводит к повышению плотности дефектов кристаллического строения и к выделению в аустените избыточных фаз. В результате этих процессов аустенит переходит в неравновесное состояние.

В условиях нитроцементации в аустенитной области имеет место повышенная растворимость элементов внедрения в δ -фазе, как в ее объеме, так и особенно по границам зерен. Как показали проведенные исследования, общая объемная доля δ -фазы на поверхности нитроцементованной стали составляет величину, равную 0,42, объем аустенитных зерен составляет 0,2, остальной объем – карбиды и карбонитриды. Из величины объемной доли карбидов и карбонитридов одна треть находится в виде легированного цементита на границах зерен, остальное – в виде частиц карбонитрида $M_{23}(C, N)_6$ крупных размеров в стыках зерен и на их границах и более мелких частиц $M_{23}(C, N)_6$ – в объеме зерен. Это означает, что в ходе нитроцементации границы зерен активно работают как места развития потоков углерода и азота; от границ зерен происходит диффузия в глубь материала. Одновременно происходит фронтальная диффузия в глубь материала по субграницам (границам мартенситных реек, пластин, пакетов), дислокационным трубкам и, наконец, по объему кристаллической решетки. Диффузия углерода и азота прежде всего протекает по границе аустенитного зерна. Это происходит вследствие того, что энергия активации по границам зерен примерно в 2 раза меньше, чем в теле зерна. Границы ферритных зерен, которые образуются после нитроцементации, практически не оказывают влияния на процесс нитроцементации.

На глубину более 1,2 мм (зона III) активная диффузия по границе аустенитного зерна за время нитроцементации не распространяется. В зоне основного металла (зона IV) в ходе нитроцементации количество карбидов

и карбонитридов удваивается по сравнению с исходным состоянием. Несомненно, сюда доставляются в основном углерод и азот путем диффузии по дислокациям.

Углерод в основном сосредоточен в цементите и карбонитриде $M_{23}(C, N)_6$, а также в δ -фазе. Азот сосредоточен в δ - и δ' -фазах и в карбонитриде $M_2(C, N)$. При нитроцементации наряду с диффузией атомов элементов внедрения должна присутствовать диффузия и атомов замещения.

В исследуемой стали 20ХН3А к атомам замещения относятся, прежде всего, атомы хрома. При оценке результатов процесса нитроцементации авторы учитывали, что углерод и азот в δ -Fe и углерод в δ -Fe имеют положительную энтальпию смешения, а азот в δ -Fe – отрицательную. Азот в хrome имеет также отрицательную энтальпию смешения. Нитриды хрома имеют большую отрицательную теплоту образования, карбиды хрома – тоже отрицательную, но в 5–10 раз меньшую [8]. Поэтому основным элементом, формирующим фазовый состав и структуру слоев, является хром. Было установлено, что, во-первых, весь хром находится в цементите и карбонитридах, в кристаллической решетке матрицы стали атомы хрома отсутствуют. Во-вторых, распределение концентрации хрома точно соответствует доле каждой фазы в материале.

Видно, что концентрация атомов хрома, находящихся в частицах цементита и карбонитридах, по мере удаления от поверхности образца изменяется по кривой с максимумом. Таким же образом изменяются и объемные доли этих фаз [3]. Можно констатировать, что, во-первых, весь хром находится в карбонитридах и, во-вторых, на глубине 300 мкм, где максимальна концентрация всех фаз, хром в этих фазах занимает не более $1/4$ возможных позиций. Остальные позиции заняты атомами железа. Иными словами, в нитроцементованном слое стабильность вторичных фаз обратно пропорциональна их концентрации.

Выводы

В работе установлена роль механизмов диффузии, ответственных за формирование

градиентных структурно-фазовых состояний в конструкционных сталях 20ХГТ и 20ХН3А при нитроцементации. Выявлены закономерности изменения параметров структуры по мере удаления от поверхности образца вглубь. При этом определены: суммарная концентрация элементов внедрения $C_{(C+N)}$ и концентрация атомов хрома C_{Cr} в карбидах и карбонитридах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банных, О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа : справочник / О. А. Банных, П. Б. Будберг, С. П. Алисова. – М. : Металлургия, 1986. – 440 с.
2. Влияние содержания азота на структуру и свойства нитроцементованной стали / В. И. Шапочкин [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 9. – С. 12–18.
3. Козлов, Э. В. Фазовый состав и градиентная структура нитроцементованной стали 20Х2Н4А после низкого отпуска / Э. В. Козлов, Н. А. Попова, В. А. Малиновская // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 8. – С. 26–29.
4. Криштал, М. А. Свойства сталей после высокотемпературной вакуумной цементации / М. А. Криштал, С. Н. Цепов // МиТОМ. – 1980. – № 6. – С. 2–7.
5. Малинов, Л. С. Химико-термическая обработка экономнолегированных мартенситостареющих сталей / Л. С. Малинов, И. К. Коротич // МиТОМ. – 1979. – № 9. – С. 36–38.
6. Тарасов, А. Н. Структура и свойства нитроцементованных быстрорежущих сталей / А. Н. Тарасов, А. Н. Попандопуло // МиТОМ. – 1978. – № 3. – С. 56–57.
7. Шапочкин, В. И. Нитроцементация в условиях периодического изменения состава атмосферы / В. И. Шапочкин, Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрачева // Материаловедение. – 2010. – № 8. – С. 52–58.
8. Seltzer, M. The mechanisms of martensite formation / M. Seltzer // Met. Trans. – 1972. – Vol. 3, № 12. – P. 118–121.

REDISTRIBUTION OF INTRODUCTION AND SUBSTITUTION ELEMENTS FOR CARBONITRIDING OF 20CrNi3A STEEL

L.M. Semenova, Yu.S. Bakhracheva

The methods roentgenstructural of the analysis and electron microscopy investigate influence carbonitrided and consequent kinds of heat treatment on redistribution of elements of introduction and substitution in steels 20CrMgNi and 20CrNi3A. The quantitative parameters of a structure are determined which is characterized by change of total concentration of elements of introduction and concentration of an element of substitution on depth carbonitrided of a layer.

Key words: *steel, carbonitriding, heat treatment, X-ray structure analysis, transmission ele.*