

УДК 621.785.532

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ И НИЗКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

© 2020 г. Ю. В. Борисюк¹, *, Н. М. Орешникова¹, А. А. Писарев¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: yvb65@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Исследована возможность азотирования без изменения морфологии поверхности сталей с низким содержанием хрома и сталей с высоким содержанием хрома при температуре 400–450°C. При азотировании сталей 30ХН2МФА и 30ХГСА при низком содержании азота компаунд-слой не образуется, и морфология поверхности не изменяется. У сталей 03Х11Н10М2Т-ВД и Х12М возможно азотирование без образования компаунд-слоя, но шероховатость поверхности увеличивается как при низком, так и при высоком содержании азота.

DOI: 10.31857/S0367676520060058

ВВЕДЕНИЕ

Плазменное азотирование находит все большее применение в промышленности как мощный инструмент химико-термической обработки сталей. В процессе азотирования поверхность обрабатываемой детали насыщается азотом, что приводит к образованию в приповерхностной области нитридов металлов, входящих в состав сплава. Полученный на поверхности модифицированный слой по сравнению с необработанным изделием обладает рядом преимуществ: повышенная поверхностная твердость, коррозионная стойкость, уменьшение трения и износа. Кроме того, модифицированный слой также может являться своеобразным фундаментом для других покрытий.

Наиболее оптимальным процессом азотирования, с точки зрения большинства технологических и производственных показателей, является процесс азотирования в плазме аномального тлеющего разряда.

Азотирование сталей является достаточно хорошо изученной областью, существуют работы, посвященные влиянию азота на механические свойства железа, датированные 1913 г. [1]. К нашему времени написано тысячи исследовательских работ, исследованы все классы сталей и чугунов, изобретены несколько марок сталей (нитраллой), которые за счет входящих в состав нитридообразующих легирующих элементов (Al, Cr, Mo, V) имеют особенно хорошую предрасположенность к азоти-

рованию, сконструированы уникальные реакторы для азотирования. Кроме того, существуют промышленные установки, в программное обеспечение которых уже заложены режимы для азотирования наиболее распространенных марок сталей.

При азотировании сталей под поверхностью формируется широкая диффузионная зона, в которой азот находится в растворенном состоянии и менее широкая диффузионная зона ближе к поверхности, в которой образуются мелкие выделения нитридов железа и легирующих элементов. Собственно, на поверхности образуется тонкий сплошной и твердый слой нитридов, который называют либо компаунд-слоем, поскольку он состоит из нитридов различного состава и стехиометрии, либо белым слоем, поскольку в оптическом микроскопе он имеет яркий белый цвет. Структура и свойства сталей после азотирования зависят от состава стали, времени и температуры процесса и состава рабочего газа.

В практическом плане основным свойством, которое улучшается при азотировании, является твердость и сопутствующая износостойкость поверхности. Для ряда приложений важным является шероховатость поверхности. Плазменное азотирование дает минимальную шероховатость по сравнению с азотированием в газе и солях металлов. Тем не менее, в ряде случаев возникает необходимость полировки после азотирования и даже полного удаления твердого, но хрупкого белого слоя путем шлифовки. Поэтому исследование

условий формирования белого слоя и шероховатости имеют важное значение. Несмотря на большое количество работ по азотированию, этому вопросу уделено мало внимания. Тем не менее, можно сделать некие выводы, которые, возможно не являются общими, поскольку разнообразие сталей огромное, и режимы обработки могут быть самыми разными. Представляется, что содержание хрома в сталях имеет принципиальное значение, и можно разделить стали, относительно склонности к образованию белого слоя и шероховатости, на низкохромистые и высокохромистые. Принципиальным также является состав рабочего газа. Обычно плазменное азотирование проводят в смеси азота и водорода, и содержание азота в смеси может варьироваться от 10 до 90%. В ряде случаев в смесь добавляют аргон. Температура при плазменном азотировании может меняться от 400 до 700°C, и это влияет на формирование белого слоя и рельефа.

В работах [2–5] исследовалось образование белого слоя и развитие шероховатости поверхности сталей различных марок после азотирования. Показано, что развитие рельефа поверхности происходит как у малолегированных, так и у высоколегированных сталей при температурах свыше 500°C. У малолегированных сталей при этом начинает образовываться белый слой.

При азотировании коррозионно-стойких высоколегированных хромистых сталей белый слой не наблюдается при любых температурах и соотношении азота и водорода в смеси [2, 6, 7]. Тем не менее во всех случаях на поверхности формируется рельеф и образуется широкая диффузионная зона с постоянной твердостью на всю ее глубину.

Если говорить о сталях с низким содержанием хрома, то возможны различные варианты. При низких температурах (400–450°C) и низком содержании азота в смеси не образуются ни белый слой, ни шероховатости поверхности. Предварительную очистку поверхности перед азотированием нужно проводить без использования аргона (в водородо-азотной или водородной среде). Так, в работе [8] проводилось азотирование стали 38CrMoAl (эта сталь является нитраллом) при температуре 450°C в газовой среде 25% N₂ + 75% H₂ в течение 6 часов. Предварительная очистка была проведена в среде водорода 0.5 ч. Упрочненная диффузионная зона составляла ~300 мкм, белый слой отсутствовал, и рельеф на поверхности не развивался.

При повышении температуры белый слой и шероховатость развиваются даже при малом содержании азота в газовой смеси. Так, при азотировании нитраллоя DIN 1.8519 (31CrMoV9) в [9] при температурах 500–570°C в течение 5–40 ч в га-

зовой среде 25% N₂ + 75% H₂ всегда наблюдалось образование белого слоя (~1–2 мкм) и развитие шероховатости на поверхности. Ширина диффузионной зоны составляла при этом 100 мкм.

В работе [10] показано, что азотирование низколегированной стали при низких температурах (400°C) с добавками аргона может привести к значительному изменению морфологии поверхности.

Таким образом, азотирование без белого слоя возможно как для низкохромистых, так и высокохромистых сталей, но только при низких температурах (менее 500°C) и малой концентрации азота в рабочей смеси. При этом рельеф образуется на высокохромистых сталях и не образуется на низкохромистых сталях. Азотирование без развития рельефа на поверхности возможно только для низкохромистых сталей и только при низких температурах и низком содержании азота в рабочей смеси; белый слой при этом также не образуется. Добавка аргона в смесь азота и водорода приводит к развитию шероховатости.

Несмотря на большое количество работ по плазменному азотированию, в литературе имеется очень небольшое количество работ по азотированию сталей российского производства. На российском рынке стали отечественного и китайского производства стоят значительно дешевле европейских аналогов, поэтому изучение азотирования российских сталей является весьма актуальной задачей.

В данной работе рассматриваются результаты азотирования двух низколегированных конструкционных сталей (30ХГСА и 30ХН2МФА) и двух высоколегированных сталей с высоким содержанием хрома (коррозионно-стойкая мартенситная сталь 03Х11Н10М2Т-ВД и углеродосодержащая хромистая штамповая сталь Х12М). Азотирование выполнено при низкой температуре (400–450°C) в азотно-водородной газовой среде с 10–15% и с 50% содержанием азота. Все четыре стали широко применяются в промышленности. Сталь 30ХН2МФА – это высококачественная легированная конструкционная сталь, которая применяется для изготовления деталей, работающих при повышенных нагрузках, например турбин и компрессорных машин. Сталь 30ХГСА – это легированная конструкционная сталь, которая применяется для изготовления деталей, работающих при повышенных нагрузках и при температуре до 200°C. Сталь Х12М – это инструментальная сталь, которая широко применяется для изготовления различных инструментов, работающих при высоких нагрузках, например, вырубных штампов. Сталь 03Х11М10Н2Т-ВД – высокопрочная коррозионно-стойкая сталь, которая применяется для

Таблица 1. Химический состав сталей

Марка стали	Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	V	Cu	Ti
30ХН2МФА	95	0.27–0.34	0.17–0.37	0.3–0.6	2–2.4	до 0.025	до 0.025	0.6–0.9	0.2–0.3	0.1–0.18	до 0.3	–
X12M	85	1.45–1.65	0.15–0.35	0.15–0.4	–	до 0.03	до 0.03	11–12.5	0.4–0.6	0.15–0.3	–	–
30ХГСА	96	0.28–0.34	0.90–1.20	0.80–1.10	до 0.30	до 0.025	до 0.025	0.80–1.10	–	–	до 0.30	–
03Х11Н10М2Т-ВД	75	до 0.03	до 0.10	до 0.10	9.0–10.0	до 0.010	до 0.010	10.0–11.3	1.8–2.3	–	–	1.0–1.4

высоконагруженных деталей, работающих при температурах от криогенных до 500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на установке АТР (НИЯУ МИФИ) [11]. Азотирование проводили в аномальном тлеющем разряде в рабочей камере объемом 25 л при давлениях 100–400 Па, выполненной из стали 12Х18Н10Т. Откачку рабочей камеры проводили спиральным насосом EdwardsnXDS 10i с максимальной быстротой действия 11.4 м³/ч и предельным остаточным давлением не хуже 0.4 Па. Напуск газа поводился через клапаны-накатели VAT211. Для измерения массового состава рабочего газа установлен масс-спектрометрический датчик 835 VQM, который позволяет измерять массу от 1 до 145 а. е. м. и работает при давлениях менее 10⁻³ Па. Для уменьшения потока газа в масс-спектрометр между ним и рабочей камерой установлена диафрагма и дополнительная система откачки масс-спектрометра, состоящая из турбомолекулярного насоса EDWARDS EXT75DX (скорость откачки 60 л · с⁻¹ по азоту) и форвакуумного диафрагменного насоса IDP-3 AO1.

Это конструктивное решение позволяет работать на протоке газовой смеси с одновременной регистрацией содержания рабочих газов во время эксперимента. Катодный узел для размещения образцов – это столик 40 × 40 мм со встроенным керамическим нагревателем мощностью 0–60 Вт, позволяющим нагревать образцы до 400°C без включения рабочего разряда. Температуру контролировали термопарой никель–никель–хром, которая была присоединена к образцу-свидетелю, расположенному на столике рядом с исследуемым образцом.

Образцы для исследований были изготовлены из четырех сталей: малолегированные стали с низким содержанием хрома 30ХН2МФА и 30ХГСА и высоколегированные стали с высоким содержанием хрома X12M и 03Х11Н10М2Т-ВД.

Химический состав сталей приведен в табл. 1.

Все стали подвергались стандартным процедурам термообработки:

– для сталей 30ХГСА, 30ХН2МФА закалка от 860°C в масло и остывание в масле;

– для X12M закалка от 1070°C в масло и отпуск при 500°C в течение 1.5 часов;

– для 03Х11Н10М2Т-ВД нормализация при 860°C на воздухе, охлаждение на воздухе; отпуск при $T = 630–660^\circ\text{C}$ в течение 6 часов, охлаждение на воздухе.

Перед размещением в вакуумной камере образцы 10 × 10 × 1 мм полировали и подвергали обработке в ультразвуковой ванне Elmasonic в бензине, ацетоне и спирте в течение 5–10 мин. Перед азотированием поверхность образцов очищали от оксидов в течение $t = 1–2$ часа в плазме импульсно-периодического аномального тлеющего разряда в водородной среде при давлении $p = 200$ Па, напряжении источника питания $U = 500$ В, частоте $f = 5$ кГц и коэффициенте заполнения $D = 30\%$. Температура образца при очистке составляла $T = 200–250^\circ\text{C}$.

Азотирование проводили в плазме импульсно-периодического аномального тлеющего разряда в азот-водородной среде. Параметры азотирования представлены в табл. 2.

Твердость поверхности и распределение твердости по глубине образца определяли на микротвердомере при нагрузке 10 г. Изображение поверхности поперечного шлифа и ЭДС-анализ модифицированного слоя были получены на электронном микроскопе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые твердости, снятые на поперечном шлифе для сталей с низким и высоким содержанием хрома. Измерения твердости до азотирования составило 540 HV для малолегированных сталей 30ХН2МФА и 30ХГСА, 300 HV для коррозионно-стойкой стали 03Х11Н10М2Т-ВД

Таблица 2. Параметры азотирования

Параметры процесса	30ХН2МФ, 30ХГСА, 03Х11Н10М2Т-ВД	30ХН2МФА и 30ХГСА	30ХН2МФА, 30ХГСА, Х12М, 03Х11Н10М2Т-ВД	30ХН2МФА, 03Х11Н10М2Т-ВД	
	Процесс 1	Процесс 2	Процесс 3	Процесс 4	Процесс 5
Температура, °С	400–450				
Напряжение источника, В	500				
Давление, Па	267				
Время, ч	8	6	2.3	4	4
N ₂ /H ₂	1/1	1/10	1/10	1/10	1/1
Частота, кГц	3				
Коэф. заполнения импульса, %	20–50				

и 650 HV для штамповой стали Х12М. После азотирования твердость у поверхности малолегированных сталей возросла до 600–900 HV, а высоколегированных – до 950–1200 HV. При этом толщина азотированного слоя у высоколегированных сталей меньше. Это можно связать с тем, что в высоколегированных сталях формируются нитриды легирующих элементов (в первую очередь хрома) либо в виде компаунд-слоя, либо в диспергированном виде в диффузионной зоне, которые повышают твердость, но препятствуют диффузии азота вглубь металла, уменьшая толщину упрочненной зоны.

Твердость малолегированных сталей вдали от поверхности уменьшилась после азотирования,

по сравнению с исходным значением, тогда как у высоколегированных она превышает исходное значение на больших глубинах. Это можно объяснить тем, что малолегированные стали не подвергались отпуску после закалки, в результате чего при высокой температуре во время азотирования их твердость уменьшилась. Высоколегированные стали отпускались до азотирования, так что повышенная температура во время азотирования не сказалась на твердости в объеме стали.

На рис. 2 показаны типичные результаты для азотирования малолегированной стали 30ХН2МФА при высоком содержании азота в реакционной смеси и длительном времени азотирования (процесс 1). При таком режиме азотирования для

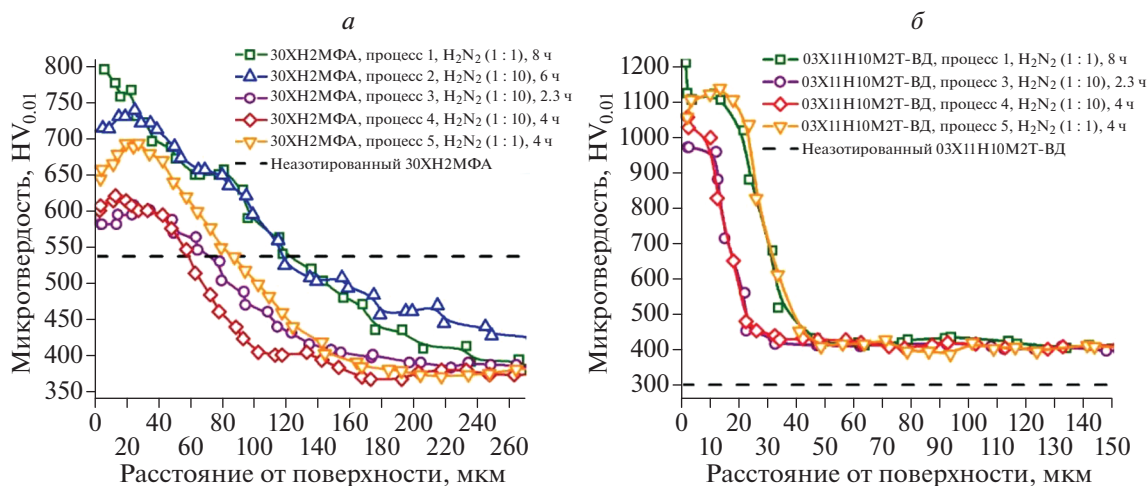


Рис. 1. Кривые твердости для сталей: а – 30ХН2МФА; б – 03Х11Н10М2Т-ВД.

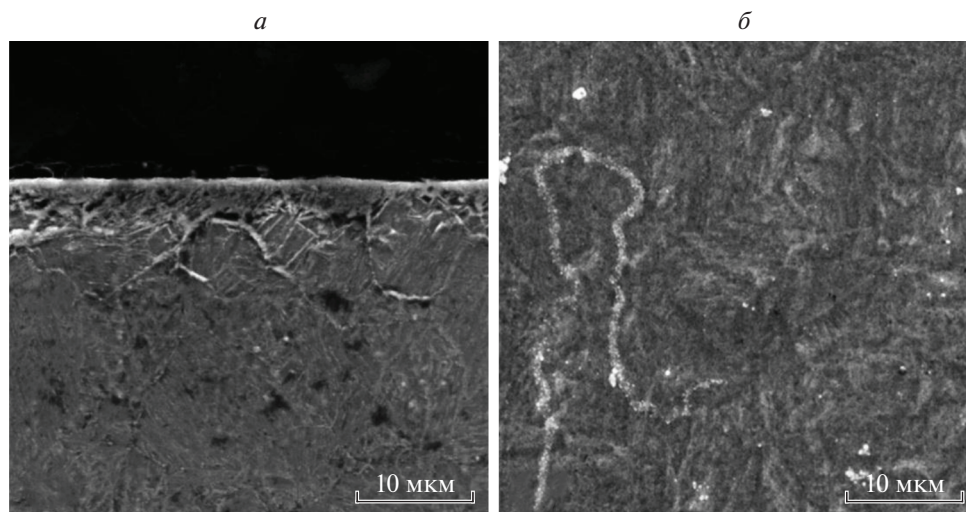


Рис. 2. Сталь 30XН2МФА, процесс 1: *а* – фото поперечного шлифа; *б* – фото поверхности.

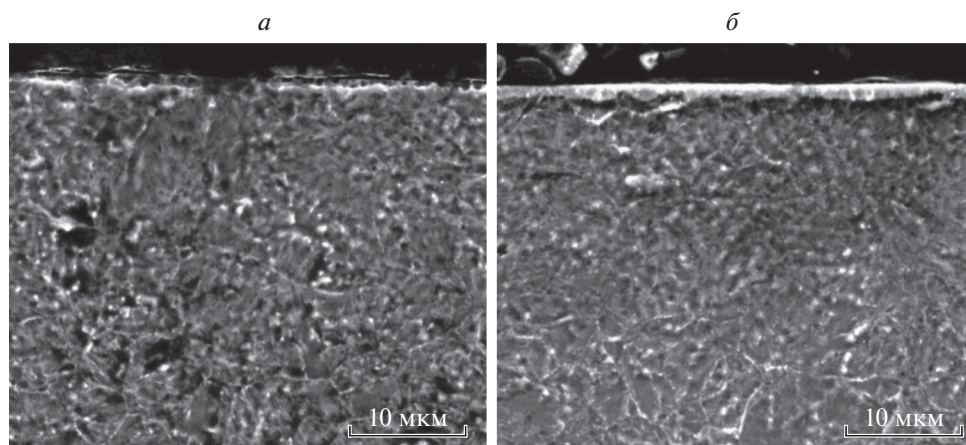


Рис. 3. Фото шлифа, сталь 30XН2МФА: *а* – процесс 4; *б* – процесс 5.

сталей 30XН2МФА и 30XГСА вблизи поверхности образуется белый слой (~4–5 и ~ 2.5 мкм соответственно) и протяженная диффузионная зона (145 и 95 мкм соответственно), а на поверхности развивается рельеф, то есть поверхность становится более шероховатой (рис. 2). Наблюдения образования белого слоя на рис. 2 согласуются с измерениями твердости на рис. 1: твердость у поверхности и ширина упрочненной зоны максимальны в процессе 1 (с высоким содержанием азота и наиболее продолжительным по времени процессом азотирования).

На рис. 3 показаны шлифы при разных содержаниях азота в смеси. Уменьшение содержания азота до 10% (процесс 4) привело к исчезновению компаунд-слоя (рис. 3а). При этом ширина диффузионной зоны в процессе 2 (рис. 1) такая же или примерно такая же, как и в процессе 1 с боль-

шей длительностью (8 ч) и более высоким содержанием азота в рабочей среде. Это связано с тем, что в процессе 2 отсутствует компаунд-слой, который препятствует диффузии азота вглубь стали. Исчезновение компаунд-слоя в процессе 2 сопровождается уменьшением шероховатости поверхности и уменьшением твердости вблизи поверхности, по сравнению с процессом 1 с высоким содержанием азота в рабочей смеси.

При существенном уменьшении времени азотирования (процесс 3) и низком содержании азота в рабочем газе твердость вблизи поверхности и ширина диффузионной зоны (85 и 45 мкм для сталей 30XН2МФА и 30XГСА соответственно) уменьшаются. На поверхности не образуется слой плотных нитридов, а рельеф становится плоским (рис. 4).

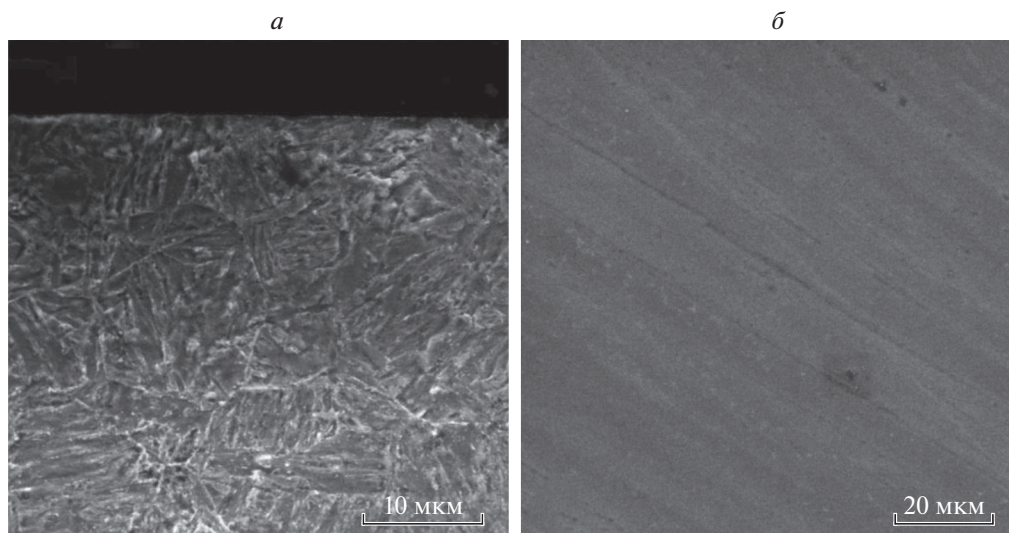


Рис. 4. Сталь 30XN2MФА, процесс 3: а – фото поперечного шлифа, б – фото поверхности.

В отличие от малолегированных сталей, азотирование образцов сталей с высоким содержанием хрома приводит при длительном азотировании к образованию слоя с высокой твердостью выше 1100 HV. При высоких концентрациях азота в рабочей смеси зона с высокой твердостью имеет большую толщину. Например, для стали 03X11N10M2T-ВД широкая упрочненная зона с примерно одинаковой твердостью порядка 1100 HV имеет толщину порядка 20 мкм при высоком содержании азота в рабочей смеси, как видно из рис. 1 (процессы 1 и 5). При этом не наблюдается образование белого слоя, но

шероховатость поверхности несколько увеличивается. При понижении концентрации азота в смеси (рис. 5) белого слоя нет, а шероховатость незначительна. На фотографиях шлифов образцов из стали 03X11N10M2T-ВД и X12M (процесс 3) видно изменение структуры приповерхностного слоя толщиной порядка 10 мкм, что соответствует зоне высокой твердости порядка 1000 HV на рис. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение результатов низкотемпературного (400–450°C) плазменного азотирования четырех сталей с низким (30XN2MФА и 30XГСА) и высоким (03X11N10M2T-ВД и X12M) содержанием хрома при высоком (1/1) и низком (1/10) содержании азота в рабочей смеси N_2/H_2 и различном времени азотирования (2–8 ч) показало следующее.

1. Для малолегированных сталей твердость на шлифах в приповерхностном слое достигает 900 HV_{0,01}. При высоком содержании азота в рабочей смеси происходит образование белого слоя и увеличение шероховатости поверхности даже при малых временах азотирования. При низком содержании азота белый слой не образуется и изменения морфологии поверхности либо не происходит (при малых временах), либо минимально даже при больших временах азотирования.

2. Для высоколегированных сталей твердость на шлифах в приповерхностной зоне достигает 1000 и 1200 HV_{0,01} при низком и высоком содержании азота в рабочей смеси соответственно. При высоком содержании азота наблюдается образование широкой упрочненной зоны с примерно одинаковой твердостью порядка 1100 HV_{0,01}, которая имеет

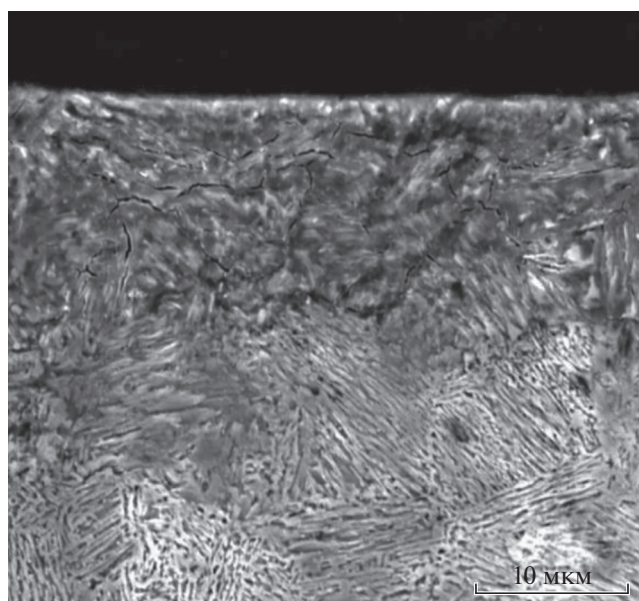


Рис. 5. Фото шлифа для стали 03X11N10M2T-ВД, процесс 4.

толщину порядка 20 мкм для 03X11H10M2T-ВД. Несмотря на высокую твердость, белый слой не образуется ни при низких концентрациях азота и временах азотирования, ни при высоких концентрациях и временах. При этом шероховатость поверхности увеличивается в результате азотирования во всех режимах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чижевский Н.П.* // Изв. ТТИ. 1913. Т. 31. № 3. С. 91.
2. *Bianco M., Poitel S., Hong J.-E. et al.* // Corrosion Sci. 2020. Art. № 108414.
3. *Shen H., Wang L.* // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 378. Art. № 124953.
4. *Brunatto S.F., Correa V.S., Machado K.D., Muzart J.L.R.* // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. P. 402.
5. *Jasiński J.J., Frączek T., Kurpaska Ł. et al.* // Arch. Metallurgy Mater. 2018. V. 63. № 1. P. 337.
6. *Сутыгина А.Н., Шуленов И.А., Сыпченко В.С.* // Совр. техника и технологии. Сб. трудов XX междунар. научно-практ. конф. студ., аспирантов и молодых уч. 2014. Т. 2. С. 101.
7. *Pinedo C.E., Monteiro W.A.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 179. P. 119.
8. *Chen Y., Song L., Zhang C. et al.* // Vacuum. 2017. V. 143. P. 98.
9. *Zdravecká E., Slota J., Solfronk P., Kolnerová M.* // J. Mater. Eng. Perform. 2017. V. 26. № 7. P. 3588.
10. *Naee M., Iqbal J., Abrar M. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 350. P. 48.
11. *Borisyuk Yu.V., Oreshnikova N.M., Berdnikova M.A. et al.* // Phys. Proc. 2015. V. 71. P. 105.