

РЕГУЛИРУЕМАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НИТРООКСИДИРОВАНИЯ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

К. т. н. Эшкабилев Холикул Каршиевич,
Бердиев Шерзод Алимардонович

Узбекистан, г. Карши, Каршинский инженерно-экономический институт

Abstract. *In the article receiving surface, the diffusion nitride-oxide layer on low-alloy structural steel with specified structures and properties.*

It is established that changing the composition and structure nitrid-oxid layer depends on many factors such as the saturation temperature, the activity of a saturating atmosphere and modes of nitriding in the ammonia at the first stage of processing and oxidation in water steam at the second stage of processing. In the process of nitrooxidation first is the process of nitriding with the formation of the nitride layer, the nitride layer and formation of zones of internal nitriding in pure iron occurs according to the diagram "Fe-N".

When oxidation of nitride layer begins partial dinitriding on the surface to form a thin surface oxide layer after reaching certain thickness prevents dinitriding and makes the diffusion of nitrogen in the depth of the metal. As a result the oxidation increases the thickness of low-nitride layer and the zone of internal nitriding. For the development of regulated technology nitrooxidation low-alloy carbon steels we have investigated the dependence of the composition and structure of nitride and oxide layer on the chemical composition of steel and technological parameters of the process. As a model alloy used in the iron and processed samples from industrial steel 40X, P6M5 and steel 45.

Investigated the saturation temperature in the range above and below the eutectoid temperature for the system "Fe-N", and "Fe-O" and found that the best structure is at temperatures below the eutectoid saturation. The change of phase composition of diffusion layers were studied by x-ray diffraction and auger spectral analysis obtaining nitrid-oxide layer at different treatment modes.

Investigated as structural steel 40X, samples of which are treated in an atmosphere of pure ammonia, at a degree of dissociation $\alpha=40...60\%$, at temperatures 620°C and 580°C without removing from the furnace was subjected to oxidation in water vapor and the addition of complexion.

Microsections on the treated samples determined the distribution of elements over the depth of the oxide and nitride layers of Auger-spectral analysis. The study found education, nitride layer, carbonitride character, which is due to the fact that the nitriding is dicarbonization, nitrogen replacing carbon in the steel matrix and carbon in the matrix is involved in the formation of the layer.

Determined the formation of the surface layer oxycarbonitride nature that when oxidation due to diffusion of oxygen occurs at the same time dinitriding and dicarbonization in part of the nitride zone. The results of obtaining the adjustable structure of nitride and oxide layer by choosing the saturation temperature change of the nitrogen potential. When oxidation of nitride layer, is formed on the surface of a dense oxide layer that prevents dicarbonization developed and obtained nitride layer and simultaneous diffusion of nitrogen from the nitride zone into the sample with the formation of the lower nitride zone and oxygen gas from the atmosphere. The study regimes for the technological process of a combined technology of nitrooxidation with getting adjustable thick carbonitride, oxycarbonitride layers that has the best physico-mechanical and physico-chemical properties than the nitride layer.

Возможность прогнозирования структуры и свойств азотированного слоя на поверхности конструкционных и углеродистых сталей имеет большое значение для оптимизации ведения технологического процесса азотирования и, последующей обработки азотированных изделий.

Структура и свойства комбинированного процесса азотирования определяется многими факторами, основными из них является температура, давления насыщения и потенциал, насыщающий атмосферы. С изменением указанных факторов можно получить различные составы и структуры азотированного поверхностного слоя. Одновременно с изменением состава и структуры азотированного слоя можно регулировать физико-механические и физико-химические свойства обрабатываемых поверхностей металлов.

Интенсификация комбинированного процесса азотирования может быть достигнута повышением температуры насыщения, регулированием активности атмосферы, изменением её состава и применением различных газовых сред. Одновременно применением современных методов исследования можно получить большое количество информации о строении нитридных или нитрид-оксидных слоев.

Для обстоятельного научного описания строения диффузионного нитридного или нитрид-оксидного слоя необходимо изучение большого количества параметров. Одним из них является состав насыщающей среды, который определяет процессы насыщения через реакции выделения атомарного азота, кислорода и углерода.

Из всех известных насыщающих сред наиболее динамичными являются газовые атмосферы, которые позволяют получить любые структурные наборы и различный диапазон глубин диффузионных слоев. Во всех случаях газового азотирования аммиак является базой для создания насыщающей атмосферы.

При определённых термодинамических условиях (температуры, давления) аммиак диссоциирует в соответствии с реакцией:



В процессе насыщения образуется определённый азотный потенциал и в течение процесса происходит равновесие азотного потенциала. Согласно отношению (1) образующейся атомарный азот диффундирует в поверхность металла образуя нитриды металлов MeN . На поверхности металлов вначале развивается высшие нитриды металлов в порядке снижения концентрации азота вглубь поверхности насыщаемого металла или сплава.

Для оценки отношения парциального давления аммиака к водороду можно использовать константы равновесия (K_a):

$$K_a = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}} \cdot \frac{1}{a_{\text{N}}} \quad (2)$$

где: P_{NH_3} - парциальное давление аммиака; $P_{\text{H}_2}^{3/2}$ - парциальное давление водорода; a_{N} - активность азота или азотный потенциал.

При азотировании образуется твёрдый раствор азота в α -Fe, γ' и ε -фазы. При постоянной температуре и давления константа равновесия будет постоянным, поэтому уравнение (2) можно написать в следующем виде:

$$a_{\text{N}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (3)$$

Для обеспечения диффузии азота в материал, необходимо, чтобы азотный потенциал насыщающей среды было больше чем содержание азота в металле:

$$a_{\text{N}}^{\text{ГС}} > a_{\text{N}}^{\text{Ме}} \quad (4)$$

Уравнение (4) характеризует начальный этап диффузии, поскольку с образованием нитридного слоя (γ' - и ε -фазы) соответственно величина азотного потенциала должна удовлетворить условию:

$$a_{\text{N}}^{\text{ГС}} > a_{\text{N}}^{\gamma'} > a_{\text{N}}^{\varepsilon} \quad (5)$$

При кратковременных процессов нитроокисидирования сначала происходит процесс азотирования с образованием нитридного слоя. Во всех случаях образование нитридного слоя и зоны внутреннего азотирования в чистом железе происходит в соответствии с диаграммой «Fe-N».

При окисидировании нитридного слоя отношение парциальных давлений $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2$ изменяется. Начинается деазотировании нитридного слоя с образованием тонкого

поверхностного оксидного слоя, который после получения определённой толщины препятствует деазотированию и вынуждает диффузии азота в глубине металла. В результате при оксидировании растёт толщина низкоазотистого нитридного слоя и зона внутреннего азотирования.

Для разработки регулируемой технологии ведения процесса и теоретических основ технологии нитрооксидирования низколегированной углеродистой стали изучали зависимости состава и строения азотированного и оксидного слоя от химического состава сталей и технологических параметров процесса. В качестве модельного сплава использовали техническое железо. Исследовали также промышленные стали 40X, P6M5 и стали 45.

После насыщения выше эвтектоидной температуры для системы «Fe-N» в азотированном слое наблюдается нитридная зона с четко выраженной столбчатостью. Эта зона состоит из крупных кристаллов с широкими границами между ними и большим количеством пор и трещин (Рис. 1, а и б).

Такое строение слоя исключает получение в дальнейшем равномерной пленки оксида. После азотирования при температурах ниже эвтектоида (591°C) слои имеют меньшую толщину, но равномерное строение (Рис. 2).

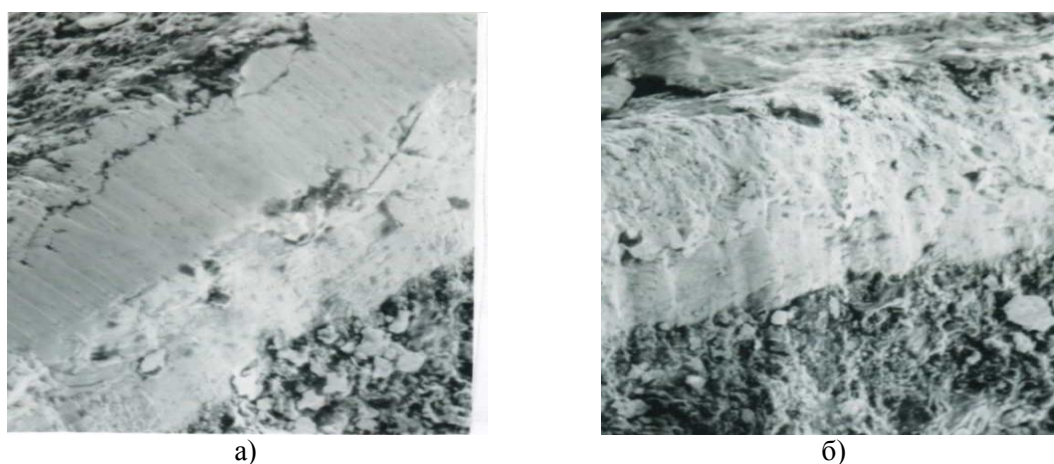


Рис. 1. Микроструктура азотированного слоя на стали 45 (а) и стали 40X (б)

Режим обработки: Азотирование - 620°C , 3 часа.

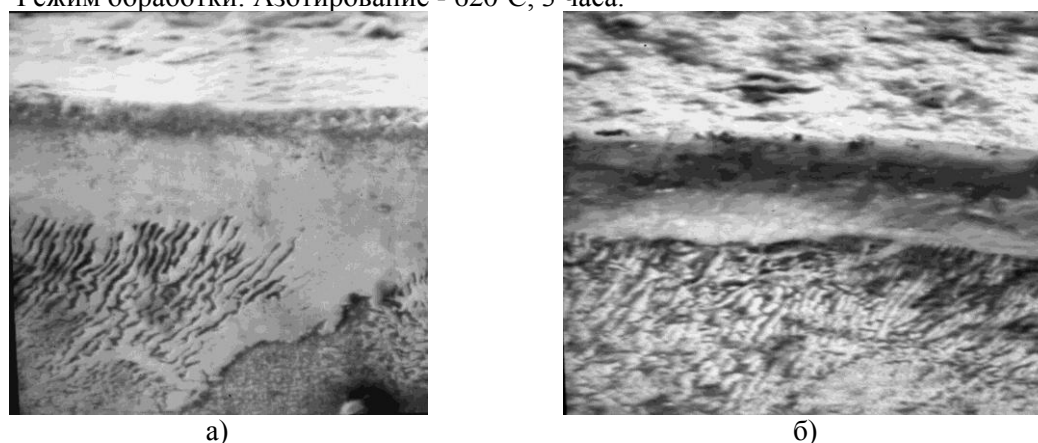


Рис. 2. Микроструктура нитрооксидированного слоя на стали 45.

Режим обработки: Азотирование- 580°C , 3 часа; оксидирование – 550°C , а- 1 час и б- 2,5 часа в парах воды с добавками 5% ОЭДФ.

При добавлении в состав кислородосодержащей насыщающей среды в малом количестве комплексонов, благоприятно влияют к образованию плотного поверхностного оксидного слоя и резко уменьшается процесс деазотирования во время оксидирования нитридного слоя (Рис. 2, б).

Результаты изучения влияния степени диссоциации аммиака на толщину и состав диффузионного слоя при ниже эвтектоидной температуре (580°C) показывают, что образование

развитой зоны высокоазотистого нитрида (ϵ -фазы) при значительной общей толщине слоя характерно для процессов со степенью диссоциации аммиака $\alpha < 30\%$, однако при этом повышается пористость нитридного слоя (Рис. 3, линии 2 и 3).

При степени диссоциации аммиака $\alpha > 50\%$ уменьшаются толщина нитридной зоны и количество ϵ -фазы на поверхности слоя (Рис. 3).

При проведении азотирования на первой стадии нитроокисирования образование нитридного слоя с наилучшими качествами для дальнейшего окисирования возможно при степени диссоциации аммиака в интервале степени диссоциации $\alpha = 30-50\%$. С увеличением степени диссоциации аммиака интенсивность отражения высокоазотистого нитрида ϵ -фазы уменьшается, а низкоазотистого нитрида γ' -фазы увеличивается, пористость и столбчатое строение поверхностного нитридного слоя исчезает.

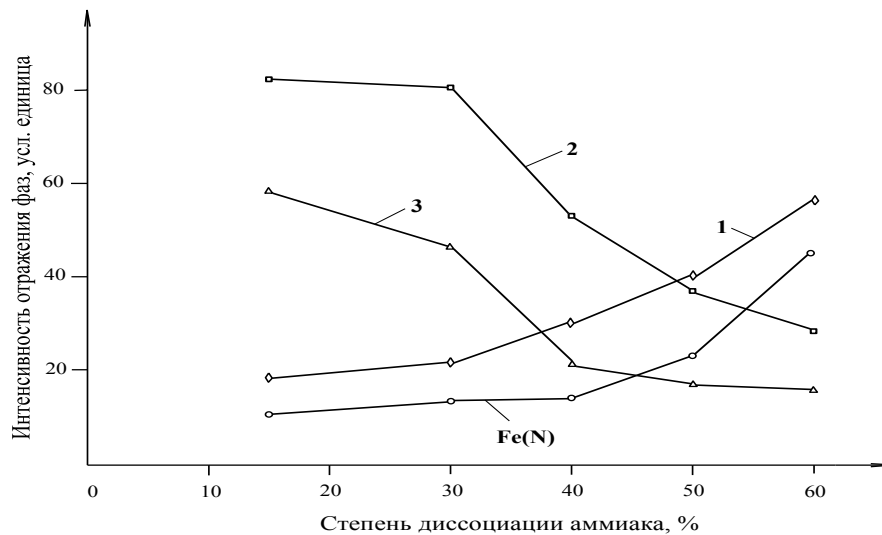


Рис. 3. Зависимость интенсивности линий фаз от степени диссоциации аммиака. Азотирование в среде аммиака при температуре 580°C с продолжительностью 3 часа. 1- γ' -фаза (200); 2- ϵ -фаза (110) и 3 - ϵ' -фаза (101).

Образование ϵ' -фазы происходит только при азотировании стали и сплавов при наличии углерода в их матрице и имеет карбонитридный характер. Поэтому заметное образование такого типа нитрида характерна только при азотировании углеродистой стали и сплавов.

При разработках комбинированной технологии азотирования с последующим окислением в парах воды низколегированных углеродистых сталей необходимо знать распределение азота, углерода и кислорода по глубине упрочненного слоя. Одним из способов исследования является оже-спектральный анализ элементов в металлах. Рассмотрим, его возможности на примере газового азотирования стали 40X с последующим окислением в парах воды.

Исследовались в качестве конструкционной стали сталь 40X, имеющая мартенситную структуру. Образцы обрабатывались в атмосфере чистого аммиака, со степенью диссоциации $\alpha = 40 \dots 60\%$, при температуре 620°C – выше температуры эвтектоида для системы «Fe-N» (I вариант), и часть образцов не извлекая из печи при той же температуре подвергались окислению в парах воды в течение 1 часа, (II вариант). Из обработанных образцов изготавливали микрошлифы, и изучали распределение элементов по глубине оксидного и нитридного слоя оже-спектральным анализом. Результаты исследования приведены на Рис. 4.

После окисления, из-за деазотирования образцов, до определенной глубины содержание азота отсутствует и обнаруживается увеличение азота по глубине нитридного, за счет диффузии азота в нитридной зоне.

При окислении за счет диффузии кислорода одновременно происходит деазотирования и обезуглероживания в части нижней нитридной зоны. На поверхности образуется слой оксикарбонитридного характера (Рис. 2).

Нитридный слой полученный при выше эвтектоидной температуре (выше 590°C) имеет столбчатое строение, а также является микропористыми. В период охлаждения образца,

нитридный слой окисляется из кислорода воздуха, о чем и свидетельствует наличие кислорода после азотирования.

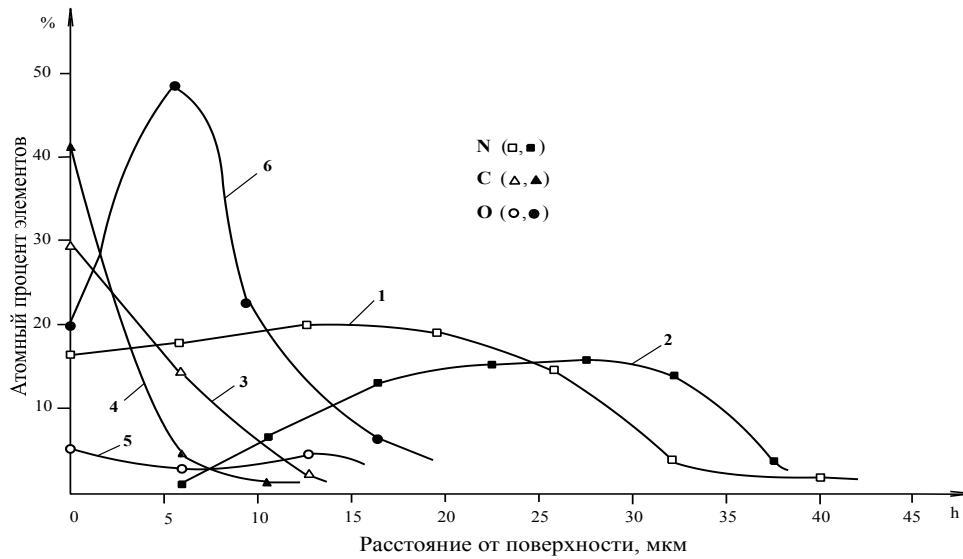


Рис.4. Распределение элементов в нитридном слое после азотирования: $t=620^{\circ}\text{C}$, $\tau=3$ ч. (линии 1,3,5) и азотирование с последующим оксидированием: $t=620^{\circ}\text{C}$, $\tau=0,5$ ч. (линии 2,4,6).

Полученные результаты показывают, что во время оксидирования нитридного слоя, в определенное время происходит рост по глубине толщина нитридного слоя. Из-за рыхлую и пористую структуру оксидного слоя, продолжается деазотирования, а также обезуглероживания нитридного слоя.

С целью получения полную картину изменение нитридного слоя при оксидировании, образцы из стали 40X азотировали при температуре 580°C , в течение 3 часа, оксидировали при температуре 550°C ниже эвтектоидной температуре для системы "Fe-O" с продолжительностью 1 и 2,5 часа. Результаты исследования приведены на Рис. 5.

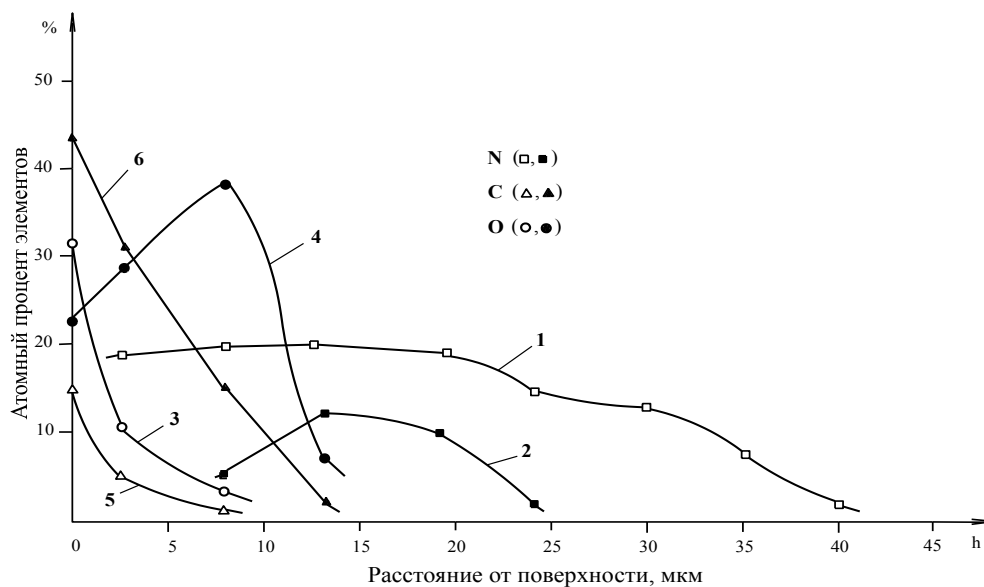


Рис.5. Распределение элементов в нитридном слое после азотирования: $t=580^{\circ}\text{C}$, $\tau=3$ ч. и оксидировании $t=550^{\circ}\text{C}$, $\tau=1$ ч. (линии 1,3,5) и $\tau=1$ ч. (линии 2,4,6).

Полученные результаты показывают, что при оксидировании нитридного слоя, на поверхности образуется плотный оксидный слой, который препятствует деазотированию и получается развитый нитридный слой.

В результате полученных данных можно утвердить, что при благоприятных условиях оксидирования нитридного слоя на углеродистых сталях, можно получить регулируемые плотные карбонитридные, оксикарбонитридные слои, которые имеет лучшие физико-механические и физико-химические свойства, чем самого нитридного слоя.

Были проведены рентгеноструктурный анализ обработанных образцов, которые подтвердили наличие развитой γ' -фазы, ϵ' - фаза карбонитридного характера, ϵ'' -фаза оксикарбонитридного характера и при температуре оксидирования 620°C оксиды FeO Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , а при температуре оксидирования 550°C оксидный слой состоит из одного Fe_3O_4

Таким образом, оже-спектральный анализ позволяет совместно с другими методами исследования получить картину послойного распределения элементов в нитрооксидированных сталях. При исследовании температурных и временных зависимостей формирования упрочняющего слоя по его результатам можно регулировать комбинированную технологию нитрооксидирования при поверхностного упрочнения низколегированных углеродистых сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лахтин Ю.М. и др. Теория и технология азотирования. –М: Металлургия, 1981, 320 с.
2. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. – М., Металлургия, 1982, 176 с.
3. Гаврилова А.В. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов., 1974. №3 С. 14-21.