

На правах рукописи



Бибиков Петр Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ ГАЗО-ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ
АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва — 2021

Работа выполнена на кафедре 903 «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

- Научный руководитель: – доктор технических наук, профессор
Белашова Ирина Станиславовна
- Официальные оппоненты: – **Помельникова Алла Сергеевна**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО МГТУ им. Н. Э. Баумана,
профессор
– **Тарасова Татьяна Васильевна**,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «СТАНКИН», доцент
- Ведущее предприятие: – федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский федеральный
университет»

Защита диссертации состоится «23» декабря 2021 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=160670

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Важной проблемой современного авиастроения является повышение надежности и ресурса работы систем узлов и агрегатов. Актуальность ее решения не снижается с разработкой авиационной техники нового поколения, ростом силовой и тепловой напряженности всех деталей, включая ГТД, деталей, работающих в условиях знакопеременных, истирающих и контактных нагрузок, самых сложных в конструктивном и технологическом отношении элементов, а также многих других ответственных изделий. Одним из способов повышения эксплуатационных характеристик многих изделий авиакосмической и ракетной техники является изменение характеристик поверхности за счёт формирования новой структуры и фазового состава методами химико-термической обработки.

Среди таких технологий химико-термического упрочнения наряду с закалкой, цементацией, нитроцементацией и др. достойное место по распространению занимает азотирование. Азотированию подвергается широкая номенклатура изделий авиационного производства, в том числе, и элементов ГТД - шестерни, обоймы, ведомый и ведущий валы, валики, корончатые и венцовые колеса, шлицевые втулки, валы, сферы, поршни, сухари, цапфы, оси, пальцы и др. Популярность азотирования обусловлена его неоспоримыми преимуществами перед цементацией и другими способами химико-термической обработки - низкими температурами процесса, возможностью обработки широкого спектра материалов, а также возможностью в широких пределах регулировать фазовый состав и строение диффузионного слоя, что обеспечивает достижение необходимого в каждом конкретном случае комплекса свойств – твердости, износостойкости, коррозионной стойкости, противозадирных свойств, усталостной прочности, хладноломкости и др., которых нельзя получить ни при каких других видах химико-термической обработки.

В соответствии с мировой тенденцией на авиационных предприятиях проводятся работы по техническому переоснащению термического производства, предусматривающие применение современного термического оборудования для процессов ионно-плазменного азотирования, которое декларируется как наиболее прогрессивный и современный метод поверхностного упрочнения. Безусловно, данная технология имеет ряд достоинств, но этот метод тоже не универсален: проблемой ионно-плазменного азотирования является сложность, а иногда и невозможность азотирования внутренних поверхностей деталей, тонких каналов плунжерных пар, распылителей и др. При этом оборудование для ионно-плазменного азотирования является дорогим и наиболее сложным конструктивно, требующим для обслуживания специалистов высокого уровня. Поэтому на многих предприятиях широко используются технологии и печного газового азотирования. Совершенствованные технологии газового печного азотирования, при которых используются многокомпонентные атмосферы, катализаторы, термо-циклирование и другие технологические приемы, позволили интенсифицировать традиционные процессы - и по скорости формирования азотированного слоя, и по регулированию фазового состава, и по качеству получаемых диффузионных слоев они не уступают процессам ионно-плазменного

азотирования. При этом стоимость оборудования для печного азотирования и его эксплуатация в 2-3 раза, а иногда и на порядок ниже импортного для ионно-плазменного азотирования. **Актуальность** настоящей работы состоит в получении структур поверхности, позволяющих исключить брак готовых авиационных изделий из высоколегированных сталей в виде трещин и микротрещин, не сплошного, некачественного азотированного слоя, наблюдаемый после традиционного азотирования, и в создании ресурсосберегающей, более экологичной технологии с регулируемыми параметрами процесса.

Работа базируется на классических и передовых исследованиях химико-термической обработки и методов азотирования таких выдающихся учёных-металловедов, как Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, А.Е. Межонов, М.А. Сомерс, В.А. Александров, К.М. Рамазанов, Л.Г. Петрова и др.

Объектом исследования являются коррозионностойкие стали 03X11H10M2T-ВД и 13X110H2B2MФ-Ш с заданными требованиями к азотированному слою.

Предметом исследования является технология газо-термоциклического азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей, позволяющая получать качественные структуры поверхностных слоев с заданными эксплуатационными характеристиками.

Цель и задачи

Целью работы являлось установление закономерностей формирования структуры и фазового состава поверхности деталей из высоколегированных коррозионностойких сталей, в том числе, 03X11H10M2T-ВД и 13X11H2B2MФ-Ш, при двух- и трех стадийном процессе азотирования и разработке на этой основе технологии газо-термоциклического насыщения, позволяющей получать гарантированное качество поверхности изделий с высокой износостойкостью, трещинно-стойкостью и коррозионной стойкостью, удовлетворяющих различным условиям работы большой номенклатуры изделий авиационной техники.

Для достижения указанной цели в работе необходимо было решить следующие **основные задачи:**

1. По результатам исследования брака готовых изделий и деталей после эксплуатации в виде неравномерного и «капельного» слоя, а также множества микротрещин, *выявить особенности* формирования структуры поверхностных слоев, как при классическом, так и при двух стадийном азотировании, а также *определить* кинетику образования конечной структуры в образцах после трех стадийного процесса.
2. *Исследовать* влияние состава компонентов в рабочей атмосфере печи, изменения температуры, времени насыщения и выравнивающей объемной диффузии на формирование структуры, фазового состава и комплекс механических свойств изучаемых высоколегированных сталей.
3. *Установить* возможность регулирования микроструктуры и фазового состава от получения высокоазотистой хрупкой ϵ -фазы до формирования γ' и даже до твердого раствора α -фазы при проведении дополнительной третьей стадии азотирования - объемной выравнивающей диффузии.

4. *Установить* влияние третьей стадии технологического процесса на изменение микротвердости, износостойкости, динамических характеристик, а также на коррозионную стойкость исследуемых сталей.

Научная новизна

1. *Установлено*, что при проведении газо-циклического азотирования в три стадии дополнительная изотермическая выдержка при температуре 580°C в чистом аммиаке изменяет фазовый состав нитридной зоны, увеличивает глубину азотированного слоя и сглаживает профиль микротвердости за счет протекания выравнивающей диффузии: происходит трансформация структуры приповерхностного слоя, заключающаяся в разложении ϵ -фазы, дополнительном образовании γ' -фазы, и переходе высвобождающегося азота в твердый раствор, что обеспечивает прирост зоны внутреннего азотирования.

2. *Установлено*, что в составе ϵ - фазы, образованной на поверхности, наряду с железом присутствует весь набор легирующих элементов исследуемых сталей –Cr, Ni, V, Mo, Ni. При этом ϵ - фаза является карбо-нитридной, в которой концентрация углерода превышает концентрацию азота.

3. *Показано*, что проведение третьей стадии выравнивающей диффузии обеспечивает дисперсионное упрочнение азотированного слоя за счет образования нитридов легирующих элементов по механизму старения.

4. *Показано*, что при протекании объемной выравнивающей диффузии на третьей стадии азотирования резко уменьшается концентрация оксидов железа в азотированном слое, что в значительной степени влияет на сохранение коррозионной стойкости сталей.

5. *Показано*, что *длительность* третьей стадии азотирования является регулирующим параметром, позволяющим управлять фазовым составом поверхности. Установлено, что при увеличении времени выдержки вначале происходит диссоциация ϵ -фазы и увеличение толщины зоны, содержащей γ' -фазу. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к диссоциации и γ' -фазы и формированию на поверхности слоя α -фазы.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. *Установлено*, что использование при азотировании газовой смеси, содержащей 70% воздуха и 30% аммиака, обеспечивает повышение температуры на границе раздела газ-металл на 70-90°C вследствие протекания экзотермической реакции связывания водорода, образующегося при диссоциации аммиака, с кислородом воздуха. Это *интенсифицирует процесс насыщения* и позволяет за 12 часов сформировать азотированный слой толщиной на 20% больше, чем при классическом соотношении 50%NH₃+50% воздуха.

2. *Теоретически доказано* путем расчета дополнительной энергии, получаемой при азотировании в аммиаке с добавками воздуха, что при подаче 70% воздуха в рабочую камеру повышение температуры на границе газ-металл приводит к образованию азотистого аустенита в жаропрочной стали 13X11H2B2MФ, претерпевающей мартенситное превращение при последующем охлаждении; образовавшийся малоуглеродистый азотистый мартенсит в условиях изнашивания снижает коэффициент трения контактирующих поверхностей, повышая износостойкость стали, что подтверждено экспериментально.

3. *Разработан* новый трех стадийный способ газо-циклического азотирования сталей 03X11H10M2T-ВД (ЭП-678, ВНС-17) и 13X11H2B2MФ-Ш (ЭИ-961), в котором используется

циклически изменяющаяся атмосфера в рабочей печи с различной насыщающей способностью (путем изменения степени диссоциации аммиака от 25-35% до 75-85%). Первая стадия азотирования при температуре 500-540°C с высокой активностью насыщающей атмосферы обеспечивает образование азотированного слоя со сплошной нитридной зоной. Вторая стадия при температуре 580°C обеспечивает прирост нитридной зоны на основе высокоазотистой ϵ -фазы. Третья стадия в среде чистого аммиака уменьшает концентрацию азота в нитридной зоне и формирует более протяженную зону внутреннего азотирования. Процесс позволяет получить слой с плавным распределением микротвердости при отсутствии на поверхности хрупкой ϵ -фазы, что снижает внутренние напряжения в слое и на границе с сердцевиной, увеличивает ударную вязкость и износостойкость сталей. На способ трех стадийного азотирования «Способ азотирования коррозионностойких и высоколегированных сталей» *получен патент* Федеральной службы по интеллектуальной собственности (*Роспатент*). № 2 756 547 С1, МПК С23С 8/26 (2006.01), рег. 01.10.2021.

4. Результаты диссертации использованы в ООО «НПП «Нитрид» и АО «Авиаагрегат», г. Самара, ПАО «Гидроавтоматика», г. Самара, ОАО «Красный Октябрь», г. Санкт-Петербург, ООО «Термаль», г. Санкт-Петербург для разработки технологий обработки изделий, выполненных из высоколегированных сталей и их применения в производстве, что подтверждается соответствующими актами внедрения.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический и рентгеноструктурный анализы, дюрметрия, коррозионные испытания.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования структуры и фазового состава сталей 03X11N10M2T-ВД и 13X11N2B2MФ-Ш при двух стадийном газо-термоциклическом азотировании.
2. Закономерности влияния температуры и степени диссоциации аммиака на структуру и фазовый состав исследуемых сталей.
3. Особенности структуры диффузионных слоев после азотирования в атмосфере аммиака с добавками воздуха в соотношении 70/30.
4. Способ 3-х стадийного азотирования с заключительной, третьей стадией объемной выравнивающей диффузии.
5. Кинетика формирования поверхностной структуры на высоколегированных коррозионностойких сталях при трех стадийном азотировании.
6. Закономерности формирования структуры и фазового состава поверхности исследуемых сталей при различной длительности процесса объемной выравнивающей диффузии.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается большим экспериментальным материалом, полученным в лабораторных и промышленных условиях при использовании современных методов исследований. Достоверность также подтверждена

успешной работой изделий, азотированных по предлагаемому способу, в течение длительного времени на предприятиях авиастроения (АО «Авиаагрегат», г. Самара, ПАО «Гидроавтоматика», г. Самара, ОАО «Красный Октябрь», г. Санкт-Петербург, ООО «Термаль», г. Санкт-Петербург).

Апробация работы

Результаты работы были доложены на 13 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе:

Всероссийская молодёжная научная конференция «Научоёмкие проекты и технологии в машино- и приборостроении, медицине»; г. Саратов, СГТУ, 2018 г; Международная конференция молодых специалистов «Научное наследие Д.К. Чернова»; ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, 2018 год; Международный симпозиум «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» г. Москва, 2018-2021 г.; 78-я и 79-я Международная научно-методическая и научно-исследовательская конференция МАДИ, г. Москва, 2020-21 гг., // МАТЕС Web of Conferences (Web of Science)., Международная научно-методическая и научно-исследовательская конференция СевГУ, г. Севастополь – 2021.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 7 печатных работ, в том числе 4 – в журналах, рекомендованных ВАК и 3 в журналах, включенных в международные системы цитирования Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора:

- в постановке задачи исследования;
- в анализе влияния традиционного азотирования на структуру, фазовый состав, технологические и эксплуатационные свойства сталей 03X11H10M2T-ВД (ЭП-678, ВНС-17) и 13X11H2B2MФ-Ш (ЭИ-961);
- в теоретическом обосновании предложенных режимов азотирования;
- в исследовании получаемых структур;
- в выполнении экспериментальной части работы;
- в подготовке заявки на *патент* по предлагаемому способу азотирования;
- в подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Объем диссертации и её структура

Работа состоит из введения и 6 глав на 112 страницах машинописного текста, выводов, списка литературы (94 источников). Диссертация содержит 18 таблиц, 35 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели экспериментальных исследований и основные положения, которые выносятся на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

Проведен анализ литературы по существующим методам азотирования, их достоинствам и недостаткам. Рассмотрены особенности метода азотирования, влияние температурных режимов, состава насыщающей атмосферы, времени процесса и лигатуры азотируемых сталей на процесс формирования азотированного слоя. Проанализированы ресурсосберегающие технологии газового азотирования — азотирование в тлеющем разряде, с нагревом ТВЧ, азотирование в ультразвуковом поле, в «кипящем» слое, в вакууме, в многокомпонентных средах, т.е. при добавлении в аммиачную атмосферу других газов. Также рассмотрены способы термоциклического азотирования, двухступенчатого газо-циклического и азотирования при повышенных давлениях.

Приведён обзор российских и зарубежных исследований различных способов азотирования и их влияния на структуру и свойства высоколегированных сталей. Проанализированы основные проблемы азотирования деталей серийного производства, заключающиеся в получении гарантированных, качественных азотированных слоёв и в воспроизводимости процесса азотирования в условиях промышленного производства.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Во второй главе представлено описание применяемого в работе оборудования, исследуемых материалов и методики проведения эксперимента.

Процессы газового азотирования проводили на шахтной печи США 3.6/7 с установкой управления газонапуска H1A (производитель ООО «НПП «Нитрид», РФ, г. Саратов). Температура в рабочей зоне измерялась с точностью до $\pm 3^\circ\text{C}$. Регулировка расхода аммиака производилась баллонным редуктором, расход аммиака измеряли по ротаметру. Для измерения степени диссоциации аммиака использовали диссоциометр. Все процессы химико-термической обработки, проводимые на данном оборудовании, регистрировались и архивировались на компьютер с помощью программы «Need for data» и выводились в виде диаграммы «температура-время».

Исследования металлографии проводились на микроскопе Neophot. Распределения твердости по толщине азотированного слоя были получены на микротвердомере ПМТ-3М.

Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН-3 в хромовом неотфильтрованном облучении.

Исследования коррозионной стойкости производились электрохимическим методом. Работы проводились в электрохимической ячейке с помощью потенциостата IPC-2000, интегрированного с персональным компьютером. Вольтамперные кривые снимались при одинаковой скорости развертки потенциала: 2 мВ/с. Площадь электрода: 1 см² (электроды круглые).

В качестве установки испытания износостойкости использовался станок для шлифовки и полировки TE-200/2 JEAN WIRTZ, 300 об/мин, испытания образцов диаметром 10 мм, толщиной 5 мм проводились для определения изменения толщины азотированного образца. Образец находился под нагрузкой 5 кг. В качестве контр тела использовался диск из стали 45 в улучшенном состоянии, твёрдость HRC 28. Через каждые 5,37 км проводили измерение

толщины образца.

Исследование морфологии поверхности сорбентов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA II LMU.

Глава 3. Разработка методов и режимов азотирования с целью формирования азотированного слоя с заданными эксплуатационными свойствами

В третьей главе определена оптимальная технология азотирования высоколегированных сталей – состав рабочей смеси, необходимые стадии процесса и температуры. В качестве насыщающей среды применялась смесь аммиак-воздух.

Предварительные эксперименты показали, что лучшие результаты по формированию сплошного азотированного слоя были получены при температуре 530°С в атмосфере аммиака с добавками воздуха до 70%. Результаты предварительных экспериментов приведены в Таблице 1.

Особенностью предлагаемой технологии азотирования является чередование азотирования в атмосфере чистого аммиака и атмосфере аммиака с добавками воздуха. При этом происходит макроциклирование температуры от 530° при подаче чистого аммиака до 640°С в цикле аммиак/воздух (Рисунок 1). Наблюдаемое микроциклирование («пилы») образуется при двухкомпонентной среде из-за последовательной подачи аммиака и воздуха. Количество микроциклов будет соответствовать количеству переключений подачи аммиак/воздух в течение часа, когда подаются добавки воздуха.

Таблица 1 – Сравнительные данные по величине диффузионного слоя после азотирования в смеси аммиака и воздуха при различном соотношении

Сталь	Смесь аммиак/воздух	t, °С	τ, ч	Результаты азотирования в смеси аммиак-воздух	
				Глубина слоя, мкм	Поверхностная твердость, HV _{0.98} , МПа
03X11H10M2T	50/50	530	12	67	12450
03X11H10M2T	30/70	530	12	83	12500
13X11H2B2MФ	50/50	530	12	80	12240
13X11H2B2MФ	30/70	530	12	90	12260

Повышение температуры в обоих случаях происходит за счет экзотермической реакции связывания кислорода воздуха и частично диссоциированного водорода аммиака, что подтверждено расчетом выделяющейся дополнительной энергии, получаемой при азотировании в аммиаке с добавками воздуха.

Механизм интенсификации процесса азотирования и депассивирующего эффекта при использовании рабочей смеси с 70% воздуха заключается в одновременном влиянии нескольких факторов:

- Снижение парциального давления аммиака за счет разбавления воздухом способствует его разложению (согласно принципу Ле-Шателье). Это означает, что в единицу времени количество атомарного азота возрастает.
- Связывание водорода по реакции $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ способствует повышению потенциала атмосферы $\pi_{\text{N}} = p\text{NH}_3/p\text{H}_2$, и, следовательно, термодинамической активности азота в металле.
- Окисление сталей кислородом воздуха приводит к формированию на поверхности рыхлой пористой пленки оксидов, состоящей из смеси Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , что облегчает как их восстановление водородом, так и диффузию азота через поры в объем металла.
- Влияние перегрева тонкого поверхностного слоя в результате каталитической реакции образования воды, протекающей со значительным тепловым эффектом.
- Кислород воздуха способствует образованию большого количества активных центров на поверхности, через которые азот поступает в металл, что приводит к формированию в коррозионноустойчивых сталях равномерного по толщине азотированного слоя.

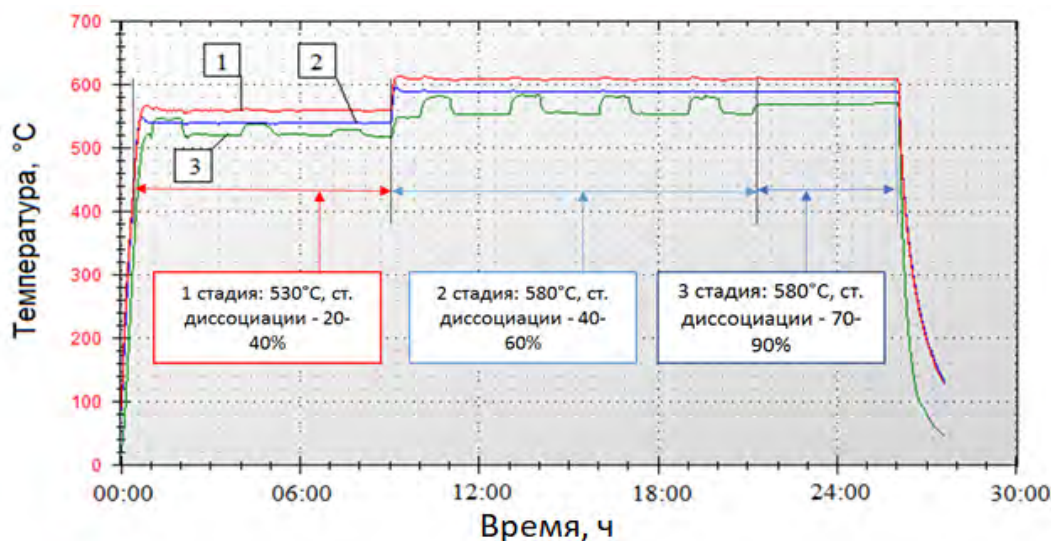


Рисунок 1 — Изменение температуры азотирования при добавках воздуха в насыщающую атмосферу: 1 — верхняя зона (верхний нагреватель), 2 — нижняя зона (нижний нагреватель), 3 - температура в атмосфере печи

Существует вероятность того, что присутствие в печной атмосфере при азотировании в аммиаке с добавками воздуха паров азотной кислоты способствует разрушению пассивной пленки.

Установлено экспериментально и подтверждено теоретически, что оптимальным процессом азотирования высоколегированных сталей является процесс азотирования, состоящий из *трёх* стадий, заканчивающийся стадией *объемной выравнивающей диффузии*.

На первой стадии, которая проводится при установленной оптимальной температуре 530°C и степени диссоциации аммиака 20-40% (высокая активность насыщающей атмосферы), проходит депассивация и формируется гарантированный равномерный азотированный слой. Вторая стадия традиционного азотирования в аммиаке с добавками воздуха продолжается 5-6 часов при повышенной температуре 580°C и проводится для ускорения диффузионного процесса насыщения.

Однако сформированный на первых двух стадиях азотированный слой обладает повышенной твёрдостью: при низких температурах азотирования, помимо высокого содержания азота в слое, в α -твёрдом растворе образуются сегрегации типа зон Гинье-Престона. Зоны Гинье-Престона и обособленные выделения нитридов легирующих элементов препятствуют движению дислокаций и тем самым повышают твердость и хрупкость азотированного слоя на первой стадии азотирования. На второй стадии происходит наращивание азотированного слоя, но она не оказывает существенного влияния на снижение твердости до допустимых в эксплуатации значений, так как в структуре поверхности сохраняется высокоазотистая ϵ -фаза, которая при дальнейшей эксплуатации приводит к трещинам на поверхности деталей.

Для снижения концентрации азота предлагается третья стадия азотирования, *стадия объемной выравнивающей диффузии*, которая проводится также при температуре 580°C в атмосфере чистого аммиака, не менее 2-х часов, с высокой степенью диссоциации на уровне 70-90%. Такая низкая активность насыщающей атмосферы не позволяет проходить процессу насыщения, но и препятствует деазотированию с поверхности, сохраняя концентрацию азота в поверхностном слое высокой. В этом случае поверхностный слой становится источником азота, за счет градиента концентраций происходит отток азота вглубь металла и снижение его концентрации на поверхности и в азотированном слое. Таким образом, на поверхности формируется слой большей толщины со структурой – в небольшом количестве *низкоазотистой* ϵ -фазой и в большей степени γ' - фазой – с пониженной твердостью и достаточной пластичностью, что определяет высокую износостойкость, решая задачу, поставленную в работе.

Глава 4. Исследование влияния параметров стадийного азотирования на структуру и фазовый состав сталей 03X11N10M2T-ВД и 13X11N2B2MФ-Ш

В четвёртой главе исследованы закономерности формирования поверхностных структур и фазового состава сталей при двух- и трех-стадийном азотировании. Параметрами варьирования являлись температура процесса, продолжительность стадий и состав насыщающей среды. Для изучения и сравнения предлагаемых режимов были выбраны и типовые процессы азотирования, представленные в Таблице 2.

Таблица 2 — Режимы азотирования с циклической подачей аммиака и аммиачно-воздушных смесей на трех стадиях процесса азотирования

Режим/время	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
I-12	530°C, 12 ч, NH ₃ /NH ₃ +воздух	-	-
II-12	580°C, 12 ч, NH ₃ /NH ₃ +воздух	-	-
III-3/9	530°C, 3 ч, NH ₃ /NH ₃ + воздух	580°C, 9 ч, NH ₃ /30%NH ₃ +70% воздух	-
IV-3/6/3	530°C, 3 ч, NH ₃ /NH ₃ + воздух	580°C, 6 ч, NH ₃ /30%NH ₃ +70% воздух	580°C, 3 ч, NH ₃

На Рисунках 2 и 5 показаны микроструктуры диффузионных слоев сталей 13X11N2B2MФ и 03X11N10M2T после азотирования в атмосфере чистого аммиака и аммиака с

добавками воздуха при различных температурных режимах. За глубину азотированного слоя принимали толщину нитридной зоны (ϵ и γ' -фазы) и зону внутреннего азотирования, состоящую из α и γ' -фаз.

Азотирование стали 13X11H2B2MФ по указанным в Таблице 2 режимам формирует однотипные диффузионные слои с характерной структурой мартенсита, которые имеют повышенную травимость вследствие избыточной концентрации азота (Рисунок 2). Слои отделены от сердцевины отчетливой границей, что позволяет оценить их толщину (Таблица 3). Сравнение микроструктур на рисунках 2а и 2б дает возможность проанализировать влияние температуры азотирования в смеси аммиака и воздуха на строение диффузионного слоя: снижение температуры одностадийного азотирования с 580°C (режим II) до 530°C (режим I) закономерно уменьшает толщину слоя от 140 до 90 мкм.

Стадийные процессы с изменяющимся составом среды позволяют увеличить толщину слоя до, соответственно, 120 мкм (при 2-х-стадийном процессе – режим III-3/9) и 130 мкм (при 3-х-стадийном процессе – режим IV- 3/6/3). При 2-х стадийном процессе рост толщины слоя можно объяснить повышением температуры 2-й стадии до 580°C.

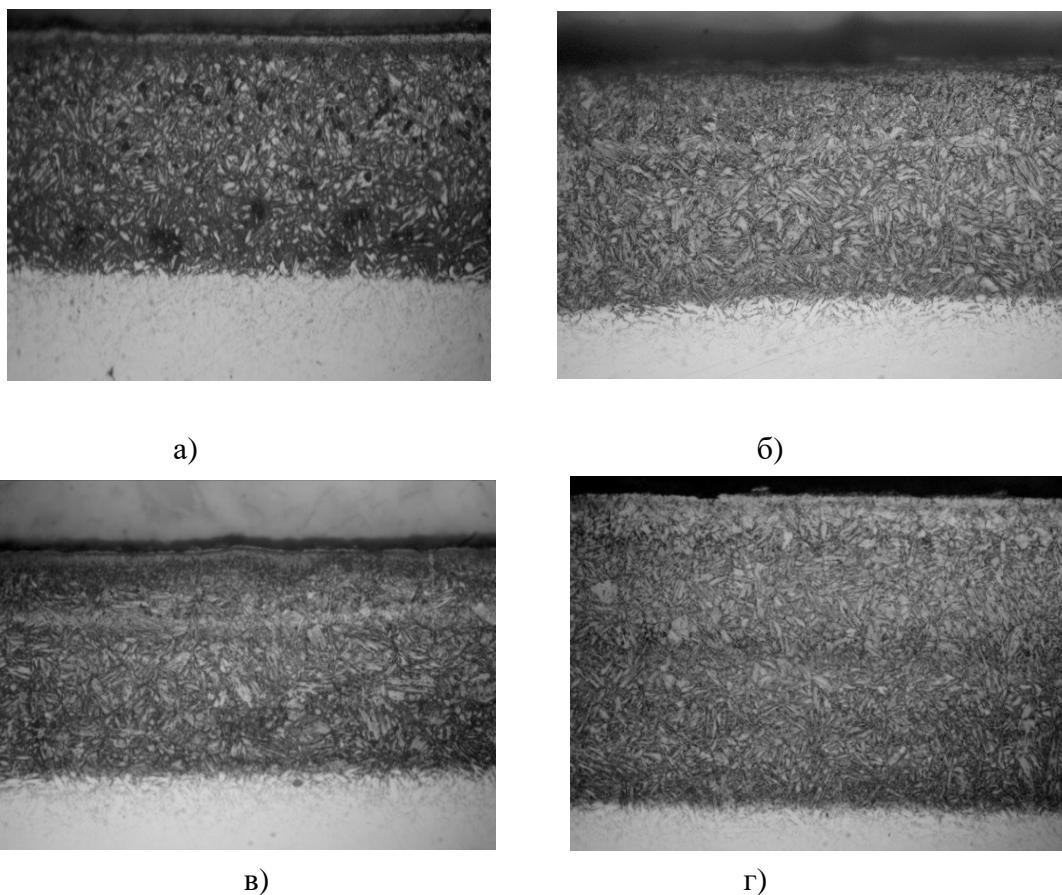


Рисунок 2 — Микроструктуры диффузионных слоев на стали 13X11H2B2MФ после азотирования в атмосфере: а – I-530/12, б – II-580/12, в – III-3/9, г - IV-3/6/3.

При 3-х стадийном процессе дополнительное интенсифицирующее влияние оказывает проведение завершающей стадии в чистом аммиаке: вследствие снижения азотного потенциала происходит «рассасывание» (разложение) образовавшейся зоны химических соединений –

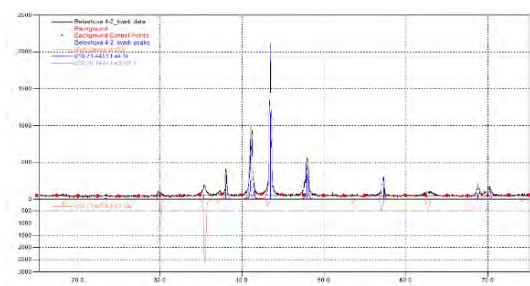
нитридов, переход азота в твердый раствор и, как следствие, его диффузионное продвижение вглубь, сопровождающееся приростом диффузионного слоя.

Следует заметить, что данные результаты получены при одинаковой суммарной продолжительности всех процессов (12 ч).

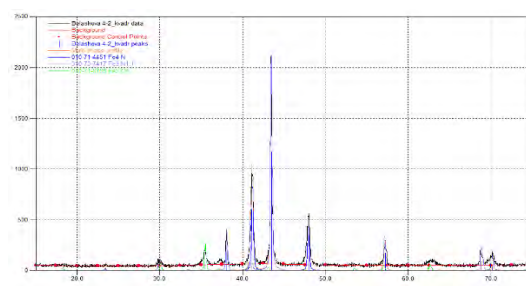
На Рисунках 3 и 4 приведены дифрактограммы с поверхности азотированных образцов стали 13X11Н2В2МФ для исследуемых режимов, позволяющие провести анализ влияния стадийных входных параметров на фазовый состав азотированного слоя.

Таблица 3. Толщина слоя и фазовый состав поверхности стали 13X11Н2В2МФ после различных режимов азотирования

Режим	Толщина слоя, мкм	Фазы и их относительные мольные доли				
		ϵ	γ'	γ	α'	Fe ₃ O ₄
I-530/12	90	0,7205	0,2795	-	-	-
II-580/12	140	0,7091	0,2752	-	-	0,0157
III-530/3+580/9	120	0,8760	0,0897	0,033	-	-
IV-530/3+580/6+580/3	130	-	0,7239	0,1553	0,1209	-

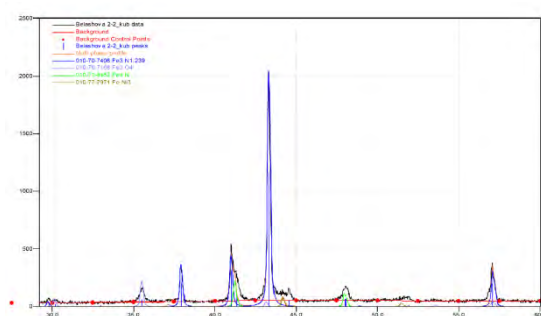


а)

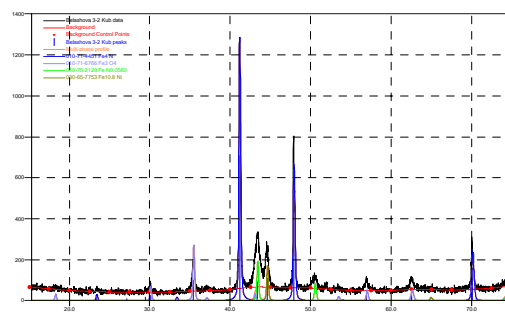


б)

Рисунок 3 – Дифрактограммы с поверхности стали 13X11Н2В2МФ-III, азотированной по режимам I-530/12 (а) и II-580/12 (б).



а)



б)

Рисунок 4 – Дифрактограммы с поверхности стали 13X11Н2В2МФ-III, азотированной по режимам III-530/3+580/9 (а) и IV-530/3+580/6+530/3 (б).

Анализ Рисунка 3 показывает, что увеличение температуры одностадийного процесса слабо влияет на фазовый состав поверхностной зоны азотированного слоя; после режимов I и II на поверхности образуется сплошная нитридная зона, состоящая преимущественно из ϵ -фазы

состава $Fe_3N_{1,1}$ (на $\sim 70...72\%$) и некоторого количества γ' -нитрида Fe_4N (на $\sim 27...28\%$) (Таблица 3). Азотирование при более высокой температуре (режим II-580°C) приводит к частичному окислению с образованием малой объемной доли Fe_3O_4 .

Проведение азотирования в 2 стадии (режим III-3/9) позволяет сохранить на поверхности небольшое количество γ -твердого раствора (Рисунок 4а, Таблица 3), то есть нитридный слой является не сплошным. Изменяется пропорция нитридов ϵ/γ' в сторону увеличения ϵ -фазы, в которой повышается содержание азота ($Fe_3N_{1,239}$).

Азотирование по 3-х стадийному процессу (режим IV), при котором завершающая стадия проводится в чистом аммиаке, приводит к *существенным изменениям в фазовом составе* (Рисунок 4б): на поверхности практически отсутствует ϵ -фаза из-за ее «рассасывания» за счет высокой степени диссоциации аммиака (до 80%) на заключительной стадии, увеличивается доля γ' -фазы и γ -твердого раствора, а также появляется α' -азотистый мартенсит (Таблица 3). Полученные результаты подтверждают сделанное предположение о том, что разложение ϵ -фазы приводит к дополнительному поступлению азота в твердый раствор и его продвижению вглубь слоя, что и является причиной некоторого увеличения его толщины.

Азотированные слои у стали 03X11N10M2T имеют повышенную травимость; в них выявляется тонкая поверхностная зона и диффузионный подслои на базе аустенита, вероятно, стабилизированного растворенным азотом, причем, в более глубоких участках с понижением концентрации поступающего азота видны следы мартенситного превращения (Рисунок 5).

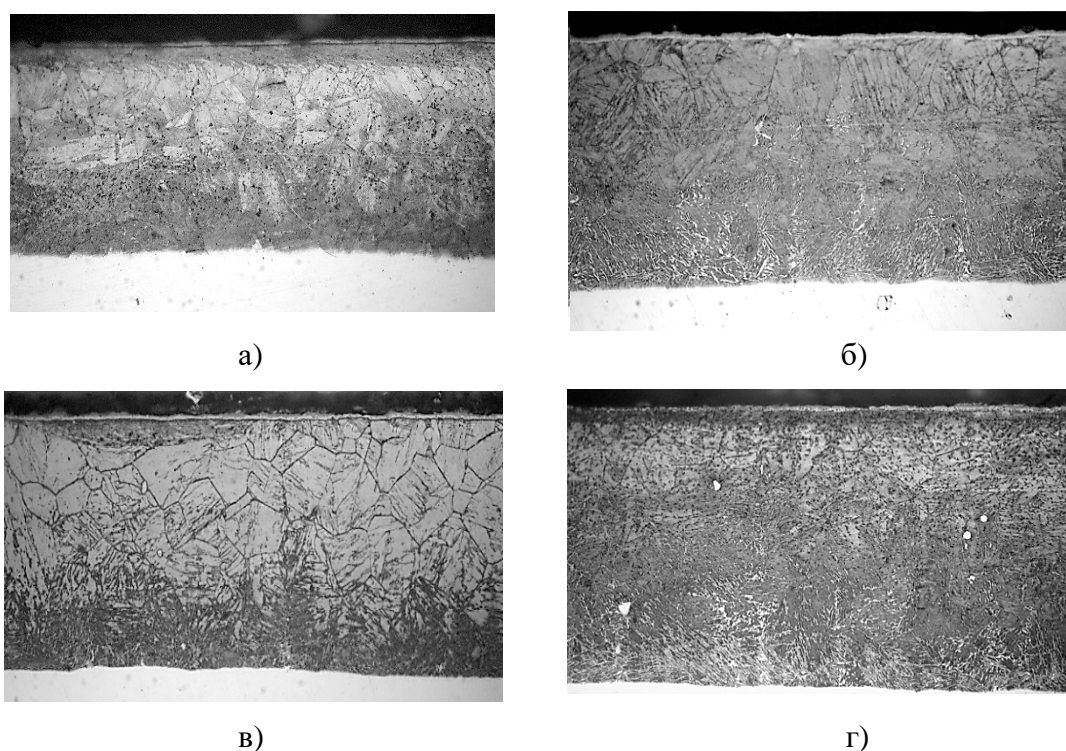


Рисунок 5 — Микроструктуры диффузионных слоев на стали 03X11N10M2T после азотирования в атмосфере: а – -530/12, б – 580/12, в – I- III-3/9, г – IV-3/6/3

Сравнение микроструктур азотированных сталей 03X11N10M2T и 13X11N2B2MФ и данных по толщине слоя (Таблица 3 и 4) показывает, что в целом закономерности влияния

параметров процесса на толщину слоя идентичны. Повышение температуры одностадийного процесса с 530°C до 580°C увеличивает толщину диффузионного слоя в стали 03X11H10M2T с 100 до 130 мкм. Проведение 3-х стадийного азотирования с финальной стадией выравнивающей диффузии увеличивает толщину слоя по сравнению с 2-х-стадийным азотированием со 110 до 140 мкм. *Основные отличия, которые вносит проведение процесса в 2 или 3 стадии, заключаются в изменении фазового состава.*

Таблица 4. Фазовый состав поверхности стали 03X11H10M2T после различных режимов азотирования

Режим	Толщина слоя, мкм	Фазы и их относительные мольные доли					
		ϵ	γ'	γ	Cr ₂ N	оксид	TiN
I-530/12	80	0,7619	0,2193	-	-	0,0187*	-
II-580/12	120	0,7969	0,0415	-	-	0,1615*	-
III-530/3+580/9	110	0,6179	0,0322	-	0,2246	0,1252*	-
IV-530/3+580/6+580/3	120	0,0290	0,8618	0,0461	-	0,0503**	0,0126

*Fe₃O₄, ** FeCr₂O₄

Как видно (Таблица 4), фазовый состав азотированной поверхности стали 03X11H10M2T после одностадийного азотирования при разных температурах качественно идентичен и сходен с фазовым составом стали 13X11H2B2MФ (Таблица 3): образуется визуально наблюдаемая в микроструктуре (Рисунок 5а, б) сплошная нитридная зона, состоящая на 76-80% из высокоазотистой ϵ -фазы состава Fe₃N_{1.3}. Минимальные количественные различия заключаются в следующем: при повышении температуры процесса от 530°C до 580°C увеличивается доля оксидной фазы Fe₃O₄ до 16% за счет снижения доли γ' - фазы.

Проведение 2-х стадийного азотирования с повышением температуры на второй стадии процесса существенно влияет на фазовый состав поверхностного слоя (Таблица 4): снижается до 62% доля ϵ -фазы и обнаруживается нитрид хрома Cr₂N, который может негативно повлиять на коррозионную стойкость стали. Количество оксида уменьшается, но все же остается на довольно высоком уровне. Образование оксидов в нитридной зоне крайне нежелательно, оно является следствием наличия кислорода в насыщающей атмосфере. *Эти проблемы устраняются на заключительном этапе 3-х стадийного процесса*, когда при подаче аммиака обеспечивается восстановление оксидов. Кроме того, за счет резкого увеличения степени диссоциации аммиака в насыщающей атмосфере практически прекращается поступление азота от границы раздела металл-атмосфера вглубь азотированного слоя. Это ведет к тому, что изменения фазового состава происходят при разложении образовавшихся на предыдущих этапах фаз. В Таблице 4 видно, что *при 3-х стадийном процессе* до незначительного количества (около 3%) снижается количество ϵ -фазы Fe₃N, и *не выявляется на поверхности нитрид хрома*. Интересным отличием микроструктуры стали, азотированной по этому режиму, является *наличие дисперсных частиц в аустените* (Рисунок 5,б), что позволяет предположить выделение нитридов легирующих элементов в зоне внутреннего азотирования по механизму старения при реакции с высвобождающимся азотом при рассасывании ϵ -фазы. Поскольку сталь содержит

достаточно высокую концентрацию сильного нитридообразующего элемента - титана (1-1,4%), это дает основание предположить *выделение частиц нитридов TiN* (Таблица 4). Этот фактор является дополнительной предпосылкой *дисперсионного упрочнения* азотированного слоя. 3-х стадийное азотирование сводит к минимуму образование оксидной фазы (в виде пленки $FeCr_2O_4$). Основной состав поверхностной зоны определяет γ' -фаза; на поверхности идентифицирован также γ -твердый раствор (Таблица 4).

На Рисунке 6 представлено изменение твердости по толщине азотированного слоя для сталей 03X11H10M2T-ВД (03X11H10M2T) и 13X11H2B2MФ-Ш (13X11H2B2MФ). При проведении стадии объемной выравнивающей диффузии в обоих случаях наблюдается снижение твердости вблизи поверхности образцов с 16000 МПа до требуемой 9950 МПа и более плавное ее распределение, как по толщине, так и на границе азотированный слой-матрица. Данные коррелируют с микроструктурами на Рисунке 2,б и 5,б, где отчетливо видна продолжающаяся диффузия азота в слой.

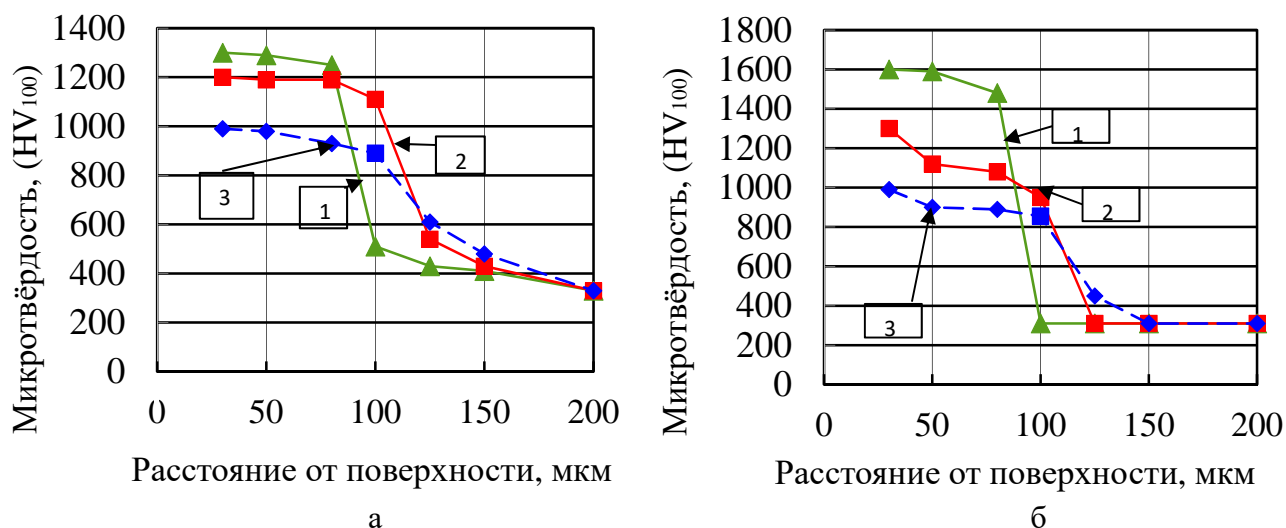


Рисунок 6 — Изменение микротвердости стали 03X11H10M2T (а) и 13X11H2B2MФ (б) по толщине азотированного слоя, где 1 — режим I-530/12, 2 — режим III-3/9, 3 — режим с третьей стадией выравнивающей диффузии

Неразрушающий энерго-дисперсионный рентгенофлуорисцентный анализ поверхности азотированной стали показал наличие карбонитридов $FeMe_{2-3}NC$ с большим количеством легирующих элементов – Cr, Mo, Ni, Ti. Данные исследования подтверждают ранее полученные результаты о практически *полном удалении кислорода* из азотированного слоя после стадии выравнивающей диффузии (Таблицы 3 и 4).

Характер сформировавшейся азотированной поверхности на изучаемых сталях является одинаковым. Формирование высокоазотистой ϵ -фазы происходит при диффузии азота в приповерхностный слой металла и встречной диффузии углерода к поверхности. Разрешение, позволяющее увидеть объекты величиной менее 0,2 мкм, показало мелкокристаллическую структуру сформировавшейся на третьей стадии низкоазотистой ϵ -фазы. Формирование высокопористой структуры (Рисунок 7 а, б) на поверхности азотированных сталей 03X11H10M2T (а) и 13X11H2B2MФ (б) при 3-х-стадийном процессе позволяет сохранить или

несколько повысить коррозионную стойкость азотированных сталей.

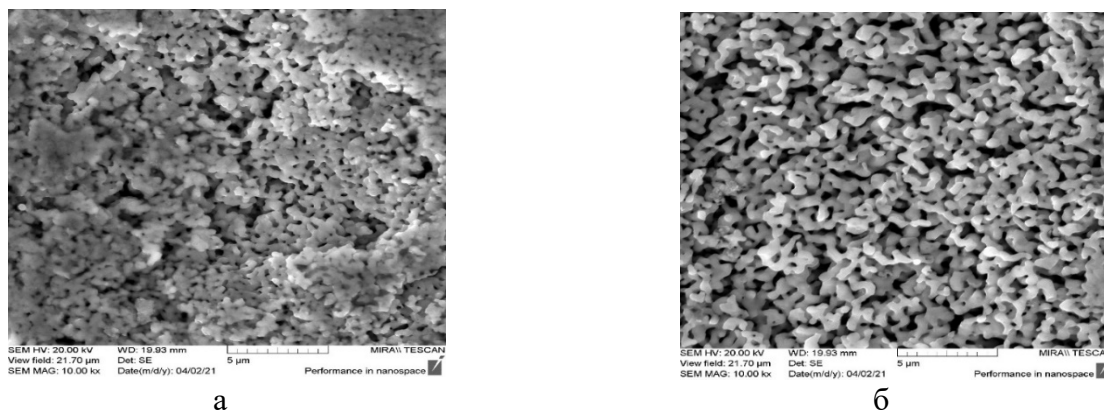


Рисунок 7 — Микроструктура поверхности стали 03X11N10M2T (а) и 13X11N2B2MФ (б) после 3-х-стадийного процесса азотирования по режиму IV-3/6/3

Глава 5. Исследование физико-механических свойств и коррозионной стойкости сталей 03X11N10M2T и 13X11N2B2MФ после азотирования в среде аммиак/воздух

В пятой главе изучалось влияние предлагаемого способа 3-х стадийного азотирования на физико-механические свойства и коррозионную стойкость сталей.

Результаты испытаний на сухой износ азотированного слоя сталей 03X11N10M2T-ВД и 13X11N2B2MФ-Ш представлены на Рисунках 8 и 9.

Результаты показали, что износостойкость сталей после азотирования по предлагаемой 3-х стадийной технологии (красная кривая) сравнима с показателями после традиционных технологий. Катастрофический износ начинается после разрушения азотированного слоя. Более тонкий слой, сформированный при одностадийном азотировании по режиму I-530/12, приводит к более быстрому износу (зеленая кривая), несмотря на его твердость выше 10000 МПа, что подтверждает известный факт – износостойкость не определяется только высокой твердостью азотированного слоя.

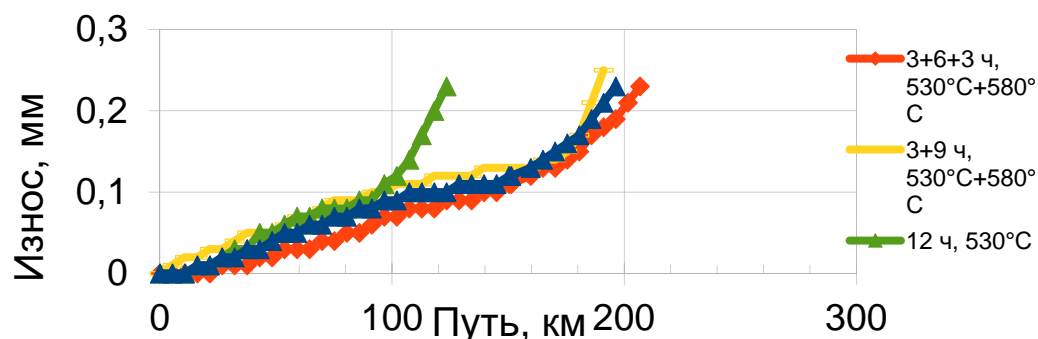


Рисунок 8 — Испытание на сухой износ стали 03X11N10M2T-ВД

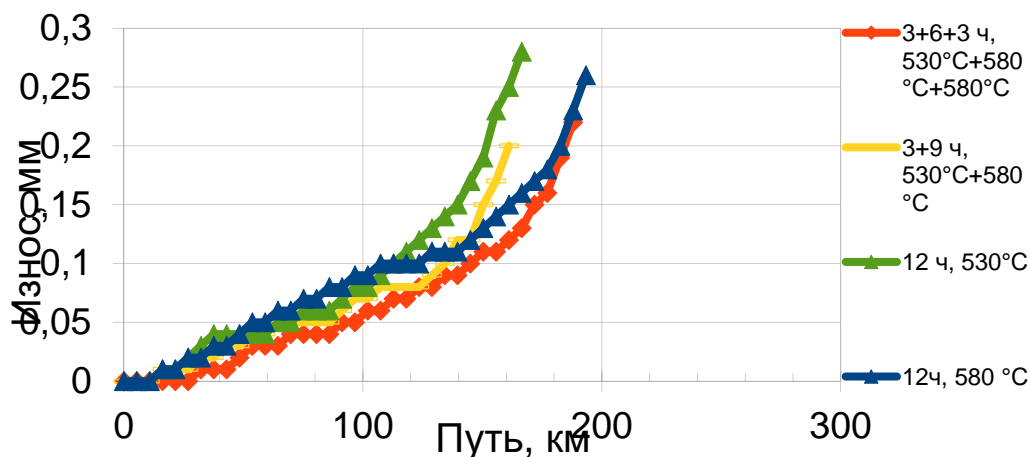


Рисунок 9 — Испытание на сухой износ стали 13X11H2B2MФ-III

На Рисунке 10 приведены результаты испытаний на ударную вязкость азотированной стали 13X11H2B2MФ-III (13X11H2B2MФ). На рисунке видно, что введение дополнительной третьей стадии азотирования приводит к снижению ударной вязкости ~ на 30%, но это снижение *существенно меньше*, чем у образцов, азотированных по традиционной технологии, где падение составляет ~45%.

На Рисунке 11 показаны фотографии изломов образцов без азотирования и азотированных по двух и трех ступенчатой схеме: хрупкие изломы возникают из-за наличия в структуре поверхности мартенсита (гл.4), у образцов после трехступенчатого процесса и не азотированных образцов заметны небольшие следы пластической деформации (Рисунок 11 а, в).

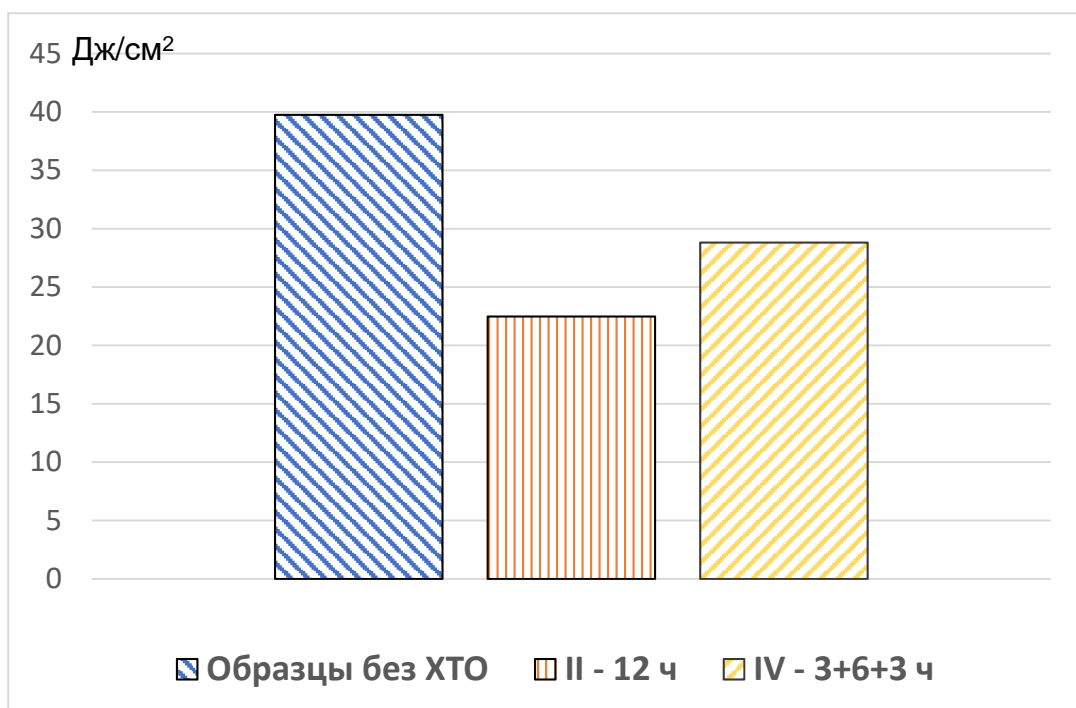


Рисунок 10 — Результаты испытаний на ударную вязкость стали 13X11H2B2MФ

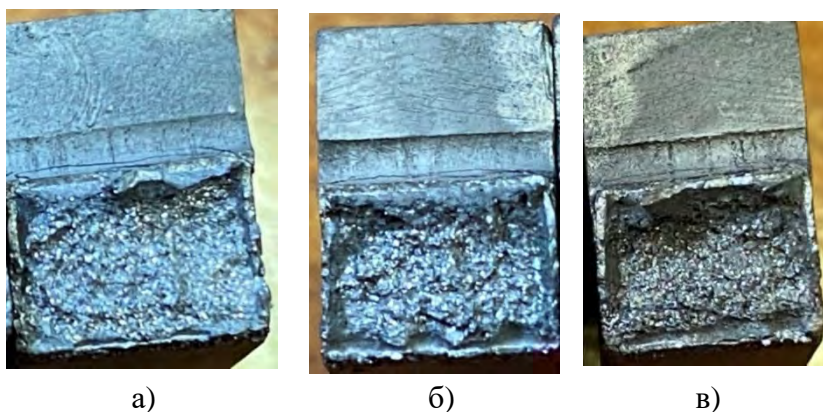


Рисунок 11 — Фрактографии стальных образцов без азотирования (а), после процессов III (б) и IV (в), х3

На Рисунке 12 представлены результаты испытаний на коррозионную стойкость сталей 03X11N10M2T-ВД и 13X11N2B2MФ-Ш. Образцы, обработанные по предлагаемому 3-х стадийному методу, сравнивались с образцами после традиционного, широко применяемого азотирования.

Из графиков видно, что после азотирования в обоих случаях коррозионная стойкость падает: по-видимому, происходит связывание хрома с атомами азота и образование Cr_2N (Таблица 4), приводящее к уменьшению его количества в твердом растворе, но при этом падение коррозионной стойкости различно.

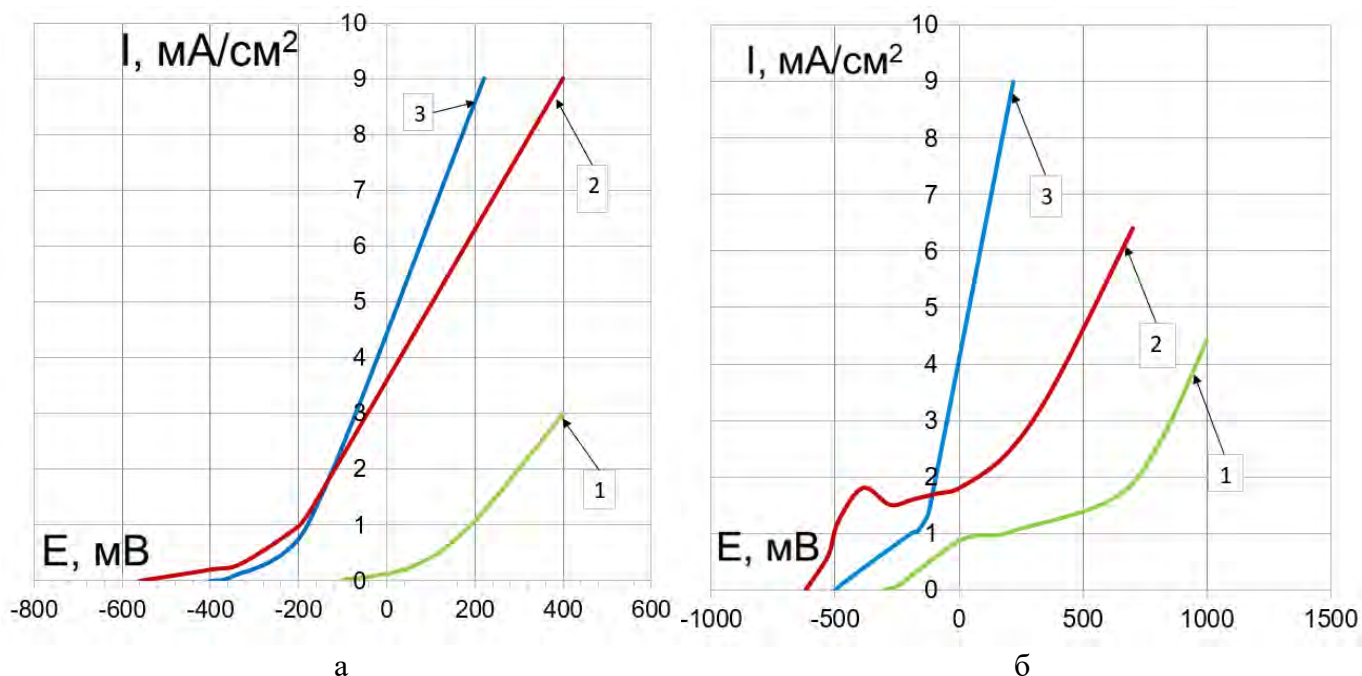


Рисунок 12 – Результаты испытаний на коррозионную стойкость сталей 03X11N10M2T-ВД (а) и 13X11N2B2MФ-Ш (б), где 1 – исходная, не азотированная сталь, 2 — сталь, азотированная по режиму IV с 0 стадией объемной выравнивающей диффузии и 3 — сталь, азотированная по 2-х стадийному режиму III.

В случае 2-х стадийной технологии коррозионное разрушение начинается позже, но с

течением времени скорость коррозии значительно увеличивается по сравнению с 3-х стадийным процессом, при тех же значениях стационарного потенциала.

Таким образом, комбинируя тип насыщающей среды, удается регулировать свойства (стойкость к коррозии, износу и ударной вязкости) обрабатываемых сталей.

Глава 6 Обработка промышленных деталей

В шестой главе приведены данные промышленной апробации разработанного нового технологического процесса газового азотирования в атмосфере аммиак/воздух.

Данная технология в настоящее время используется по двум направлениям:

- ООО «НПП Нитрид» в качестве оказания услуг по азотированию деталей различных предприятий;

- запуск технологии на участках азотирования машиностроительных предприятий, таких, как АО «Авиаагрегат», г. Самара, ПАО «Гидроавтоматика», г. Самара, ОАО «Красный Октябрь», г. Санкт-Петербург, ООО «Термаль», г. Санкт-Петербург.

Данная технология применяется ООО «НПП Нитрид» в виде типового технологического процесса азотирования детали «рычаг», изготавливаемого АО «Гидроавтоматика», в атмосфере аммиак/воздух.

По результатам комплексных исследований было установлено, что после азотирования толщина упрочненного слоя обрабатываемой детали составила 300 мкм. Поверхностная твердость составила 9500 МПа. Результаты испытаний опытных образцов из стали 03X11N10M2T показали, что 3-х-стадийная технология газового азотирования позволяет обеспечивать значительное повышение эксплуатационных характеристик детали «рычаг».

Выводы по работе

1. Выявлена статистика запросов от авиационных предприятий о частом браке, который наблюдается при переходе от традиционно азотированных *образцов* к *серийным изделиям* авиационного производства. Брак данной химико-термической обработки наблюдается в виде неравномерного, а часто и «капельного» слоя, а также большого количества микротрещин, в основном, холодных, что представляет безусловную опасность и невозможность дальнейшей эксплуатации изделий.

2. Решена задача создания качественного азотированного слоя за счёт уменьшения степени диссоциации аммиака и снижения температуры азотирования на первой стадии процесса, обеспечения повышения температуры на границе раздела металл-газ на второй стадии процесса за счет термоциклирования, а также установлена необходимость проведения *дополнительной, третьей* стадии, цель которой – снизить твердость поверхностного слоя и повысить его пластичность. Третью стадию азотирования следует проводить в атмосфере аммиака со степенью диссоциации 70-90 об% при температуре 560-600° в течение трёх и более часов. Введение третьей стадии объемной выравнивающей диффузии позволяет при снижении активности атмосферы уменьшить концентрацию азота в слое за счёт оттока азота вглубь детали, исключая деазотирование поверхности детали.

3. Показана необходимость проведения азотирования в смеси аммиака и воздуха с

максимальной подачей воздуха до 70об%. Установлено, что проведение азотирования в атмосфере аммиака с *добавками воздуха* позволяет проводить депассивацию – устранение поверхностных оксидов, всегда образующихся в высоколегированных сталях – без применения традиционных депассиваторов (NH_4Cl , HCl), что сокращает время процесса и улучшает его экологические показатели. Это происходит за счёт резкого повышения температуры на границе металл-газ.

4. Установлено микроциклирование температуры в рабочей атмосфере при циклических подачах воздуха, происходящее за счет прохождения экзотермической реакции связывания водорода и кислорода на поверхности обрабатываемых изделий.

5. Определена кинетика процесса на третьей стадии азотирования, по сути являющейся стадией объемной выравнивающей диффузии поверхностной высокоазотистой ϵ -фазы, которая возможна за счет прекращения диффузии азота из внешней среды при высоком азотном потенциале атмосферы. Источником азота при этом является сама ϵ - фаза, которая превращается в низкоазотистую, и происходит фазовое превращение с образованием менее твердой и достаточно пластичной γ' – фазы.

6. Установлено, что при проведении 3-х-стадийного азотирования по сравнению с 2-х-стадийным: на 10 % снижается износ образцов при испытании в условиях трения скольжения, на 15 % повышается ударная вязкость при стандартных испытаниях на маятниковом копре, на 30% повышается коррозионная стойкость при потенциале в 200 мВ. Также установлена равномерность диффузионного слоя и отсутствие микротрещин, трещин и сколов поверхности при визуальном осмотре деталей после длительной эксплуатации, что практически *решает поставленную авиационными предприятиями задачу*.

7. Теоретически обоснован (и практически проверен) технологический параметр *длительности* третьей стадии объемной выравнивающей диффузии, так как чередование циклов насыщения на второй стадии и выравнивающей диффузии на третьей позволяет эффективно и доступно в условиях производства регулировать строение и фазовый состав, а, следовательно, и свойства азотированного слоя.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. И.С. Белашова, П.С. Бибилов. Коррозионная стойкость сталей при термогазоциклических процессах азотирования //Промышленный сервис. 2019. №1 (70). С.16-21.
2. Белашова И. С., Бибилов П. С., Прокофьев М. В. Особенности технологии азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей авиационного назначения // Вестник МАИ. 2021. № 3. Стр. 173-182.
3. Белашова И. С., Бибилов П. С. Влияние дополнительной термической обработки газофазных неоднородных поверхностных слоев на остаточные напряжения и адгезионную прочность стали // Механика композиционных материалов и конструкций. 2021. №2. С.217-226.
4. Бойназаров У.Р., Петрова Л.Г., Брежнев А.А., Бибилов П.С. Свойства оксинитридных покрытий на стали, полученных при трех стадийных процессах азотирования с оксидированием // Металлург. 2021. №8. С.90-94. <https://elibrary.ru/item.asp?id=46498001>.

5. I.S. Belashova, *P.S. Bibikov*, L.G. Petrova, A.S. Sergeeva. New nitriding process of high-alloyed maraging steel for cryogenic operation // // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1064. - 012004. pp. 1-6.
6. *Petr Bibikov*, Larisa Petrova, Irina Belashova, Peter Demin. Surface Strengthening of High-Alloyed Martensitic Steel by Staged Nitriding // // MATEC Web of Conferences (Web of Science). – 2021. pp. 25-32.
7. Irina S. Belashova, *Peter S. Bibikov*, Alexander A. Orekhov, Eduard I. Starovoitov. Controlled thermogasocyclic nitriding processes// ISSN 2066-8201, (E) ISSN 2247-4528//INCAS BULLETIN, Volume 13, Special Issue/ 2021, pp. 13 – 20 (P)