



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

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)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Белашова Ирина Станиславовна

Москва 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Современное состояние вопроса. Цели и задачи исследования.	
Процесс азотирования и технология	13
1.1. Система железо-азот и основные принципы процесса азотирования.....	13
1.2. Свойства азотированного слоя.....	17
1.3. Влияние режимов азотирования и химического состава обрабатываемой стали на процесс создания азотированного слоя.....	20
1.4. Состав обрабатываемой высоколегированной стали.....	28
1.5. Выводы.....	30
Глава 2. Оборудование, материалы и методика исследований.....	
2.1. Оборудование	31
2.2. Материалы.....	35
2.3. Методика проведения исследований.....	37
Глава 3. Технология азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей в атмосфере аммиака с добавками воздуха.....	
3.1. Разработка технологии азотирования высоколегированных сталей.....	43
3.2. Расчет дополнительной энергии и температуры при образовании рабочей смеси аммиак-воздух.....	49
3.3. Выводы по главе.....	54
Глава 4. Исследование структуры и фазового состава сталей ВНС-17 (03X11N10M2T-ВД) и ЭИ-961 (13X11N2B2MФ) после газо-термоциклического азотирования в аммиаке с добавками воздуха.....	
4.1 Выводы по главе 4.....	76
Глава 5 Исследование физико-механических свойств и коррозионной стойкости сталей ВНС-17 и ЭИ-961 после азотирования в среде аммиак/воздух.....	
5.1. Испытания на износостойкость.....	78
5.2. Испытания на ударную вязкость.....	80
5.3. Испытания на коррозионную стойкость.....	84

5.4. Выводы по главе 5.....	86
Глава 6. Промышленная апробация.....	89
Список используемой литературы.....	97
Приложения.....	107

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на машиностроительных предприятиях Российской Федерации проводятся работы по организации выпуска большого количества узлов и агрегатов авиационной техники, космических аппаратов и других машин и механизмов. При этом перед предприятиями встает много технологических задач. Ресурс работы, а иногда и просто работоспособность изделий напрямую зависит от надежности материалов, применяемых при изготовлении деталей. Высокие требования к прочности, износостойкости, контактной выносливости, предъявляемые к современным материалам, приводит к использованию высоко- и сложнолегированных сталей и сплавов, с обязательным использованием различных методов упрочнения их рабочих поверхностей. Изменение и усложнение условий эксплуатации машин, узлов и агрегатов, применяющихся в технике, требует постоянного совершенствования материалов и технологий их изготовления [1].

Среди технологий упрочнения поверхности после закалки и цементации азотирование занимает достойное третье место по распространению после обычной печной закалки и цементации. Технологические варианты азотирования широко применяются в промышленности для поверхностного упрочнения и повышения срока службы деталей машин и инструмента. За более чем 90 лет развития технологий упрочнения разработано большое количество способов азотирования стальных деталей. Но на практике и в производстве наиболее часто применяется жидкостное азотирование (цианирование, карбонитрация), а также ионно-плазменное азотирование, газовое азотирование в электропечах и их разнообразные вариации. Актуальной задачей является разработка доступных, экономичных и высокоэффективных технологий упрочнения изделий из металлических материалов с целью придания им заданных эксплуатационных свойств в конкретных условиях эксплуатации. Эксплуатация изделий в условиях воздействия агрессивных сред требует применения высоколегированных коррозионностойких сталей. Однако большинство их имеют низкую твердость и прочность. Поэтому для обеспечения заданного ресурса работы изделий

необходимо упрочнение рабочих поверхностей деталей. Таким образом, разработка новой технологии газового азотирования изделий из высоколегированных сталей (03X11H10M2T, 13X11H2B2MФ-Ш) является крайне важной задачей.

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, термоциклирование 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 13X11H2B2MФ-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. *Теоретически доказано*, 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, а образование в приповерхностных слоях азотистого аустенита, претерпевающего мартенситное превращение при последующем охлаждении, позволяет снизить коэффициент трения контактирующих поверхностей и повысить износостойкость стали.

2. *Разработан* новый трех стадийный способ газо-циклического азотирования сталей 03X11H10M2T-ВД (ЭП-678, ВНС-17) и 13X11H2B2MФ-III (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 получено положительное решение Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент), 16.09.2021 (Приложение А).*

3. 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.

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 «Научкоёмкие 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 (93 источника). Диссертация содержит 18 таблиц, 35 рисунков.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования структуры и фазового состава сталей 03X11H10M2T-ВД и 13X11H2B2MФ-Ш при двухстадийном газотермоциклическом 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.
-

Глава 1. Современное состояние вопроса. Цели и задачи исследования процесса азотирования и технология

Азотированием называют процесс диффузионного насыщения азотом поверхностной зоны деталей. В машиностроении азотирование применяется для повышения твёрдости, износостойкости и усталостной прочности, а также коррозионной стойкости деталей машин, работающих на воздухе, в воде, в паровоздушной среде и других агрессивных средах.

Перед азотированием детали подвергают окончательной чистовой механической и термической обработке - закалке и высокому отпуску. После азотирования обычно проводят доводочные операции – шлифование или полирование.

Изменение свойств стали при азотировании происходит вследствие образования в поверхностном диффузионном слое новой структуры и фазового состава – твердых растворов азота с легирующими элементами (железом, хромом, алюминием, молибденом и др.) и устойчивых нитридов этих химических элементов [1,2].

1.1. Система железо-азот и основные принципы процесса азотирования

Азотирование обычно проводят в интервале температур 450-620°C. В качестве насыщающей среды применяется частично диссоциированный аммиак. Низкотемпературное азотирование применяют для упрочнения деталей машино- и авиастроения, инструмента и технологической оснастки из конструкционных, инструментальных углеродистых и легированных сталей.

Низкотемпературное азотирование нашло широкое применение благодаря многофакторности процесса, то есть возможности регулировать фазовый состав и структуру слоя, изменяя всего один или два параметра. Высокотемпературное – применяют для ферритных, аустенитных сталей, тугоплавких металлов и их сплавов.

В процессе насыщения поверхностного слоя стали азотом происходит

формирование твёрдых растворов азота в железе (Fe-N) (Рисунок 1) [3]:

α -фаза – азотистый феррит с о.ц.к. решеткой и периодами (a), которые в зависимости от содержания азота составляют 0,28664...0,2877 нм. Растворимость азота в α -железе при эвтектоидной температуре не превышает 0,10%, снижаясь при комнатной температуре до 0,004%.

γ -фаза – азотистый аустенит, имеет г.ц.к. решетку ($a=0,3613$ нм при 1,45% N и $a=0,3648$ нм при 2,7% N), максимальная растворимость азота в γ -фазе – 2,8%. При 590°C γ -фаза претерпевает эвтектоидный распад $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma' + \gamma$ остаточный аустенит.

В условиях сильного переохлаждения γ -фаза претерпевает мартенситное превращение с образованием α' -фазы (азотистый мартенсит) с тетрагональной объемноцентрированной решеткой. При нагреве (отпуске) азотистый мартенсит (α' -фаза) распадается с образованием сначала α'' -фазы (Fe_{16}N_2), а при повышении температуры отпуска γ' -фаза – твердый раствор на базе нитрида Fe_4N с г.ц.к. решеткой ($a=0,3791...0,3801$ нм) с узкой областью гомогенности 5,3...5,75% N (по другим данным 5,77...5,88% N [7]). γ' -фаза устойчива только до 680°C. При более высокой температуре образуется γ -фаза – твердый раствор на базе нитрида Fe_{2-3}N (4,55...11,0% N). Кристаллическая решетка – гексагональная ($a=0,2702...0,2764$ нм, $c=0,433...0,441$ нм в зависимости от содержания азота).

При 650°C и концентрации азота 4,5% ε -фаза претерпевает эвтектоидный распад на γ и γ' -фазы.

ξ -фаза (Fe_2N) имеет ромбическую решетку с упорядоченно распределенными атомами азота. ξ -фаза устойчива в атмосфере аммиака до 450°C. При высоких же температурах в атмосфере аммиака она распадается даже при небольшом содержании водорода.

Следует отметить, что при азотировании конструкционных сталей содержащийся в них углерод диффундирует от сердцевины к поверхности обрабатываемой детали.

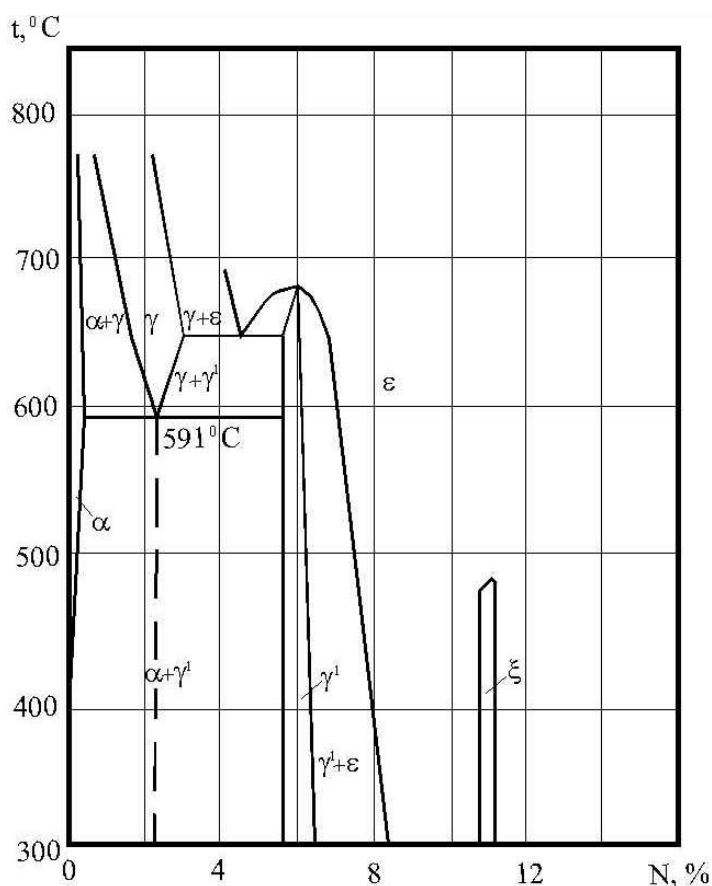


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния железо-азот

В результате этого ϵ -фаза приобретает карбонитридную структуру, благодаря чему повышается твердость и пластичность азотированного слоя. В γ' -фаза углерод практически не растворяется, в результате чего γ' -фаза имеет чисто нитридную структуру.

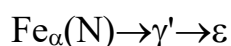
Процесс азотирования, как известно, протекает в 3 стадии [4-6]:

- 1) диссоциация молекул насыщающей среды, в результате которой образуются активные атомы азота;
- 2) адсорбция образовавшихся активных атомов поверхностью насыщения;
- 3) диффузия адсорбированных атомов в глубь металла.

Азотирование чаще всего проводят в атмосфере частично диссоциированного аммиака. При высокой температуре происходит диссоциация аммиака:



↓



Степень диссоциации аммиака (α_d) определяется как отношение объема продуктов диссоциации ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) к общему объему смеси.

Диссоциация аммиака может происходить как в газовой среде, находящейся в объеме печи, так и на поверхности обрабатываемой стали.

Если диссоциация аммиака происходит в газовой среде, то образовавшийся атомарный азот быстро рекомбинирует в молекулу и не принимает участия в насыщении поверхности, поскольку молекулярный азот N_2 является пассивным по отношению к железу.

При диссоциации аммиака на границе сталь – насыщающая среда образующийся атомарный азот адсорбируется обрабатываемой поверхностью и диффундирует в решетку металла [7].

Помимо диффузии азота в слой также происходит и диффузия водорода и кислорода в азотированный слой. Водород оказывает как положительное, так и отрицательное влияние на формирование диффузионного слоя. Он восстанавливает оксидные плёнки на поверхности обрабатываемых изделий, а попадая вглубь диффузионного слоя, он заполняет электронные оболочки и, как следствие, увеличивает скорость диффузии. Однако его чрезмерная концентрация в слое может привести к образованию газообразного водорода и браку обрабатываемых изделий.

Механизм формирования азотированного слоя на железе и сталях подчиняется общему правилу, согласно которому в диффузионном слое образуются однофазные зоны в соответствии с монофазными областями диаграммы состояния Fe-N. Диффузионные слои образуются в той же последовательности, что и однофазные области на диаграмме состояния при данной температуре.

При температурах насыщения ниже эвтектоидной фазы образуются в следующей последовательности: $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \varepsilon$. При медленном охлаждении из ε – фазы и α – фазы выделяется избыточная γ' - фаза. Фазы $\varepsilon + \gamma'$ и γ' образуют нитридный слой. Фаза $\alpha + \gamma'$ образует зону внутреннего азотирования. При температурах выше

эвтектоидной фазы образуются в следующей последовательности: $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma' \rightarrow \varepsilon$. Азотистый аустенит (γ) при быстром охлаждении распадается с образованием эвтектоида ($\alpha + \gamma'$). При высоком содержании азота на поверхности в процессе охлаждения возможно образование ξ -фазы, но поскольку она выпадает лишь при очень медленном охлаждении, то ее, как правило, не наблюдают в азотированном слое [8].

При этом следует отметить, что все фазы азотированного слоя образуются на железе и сталях довольно быстро (в течение первых пятнадцати минут после начала процесса азотирования), и в дальнейшем происходит увеличение их толщины за счет диффузии азота с поверхности в ε -фазу, из ε -фазы в γ' -фазу, из γ' -фазы в γ -фазу, из γ -фазы в α -фазу.

Скорость роста каждой фазы определяется интенсивностью диффузионных процессов в ниже- и выше расположенных фазах. Максимальная скорость диффузии наблюдается в α -фазе. В γ -, γ' - и ε -фазах коэффициент диффузии значительно ниже, чем в α -фазе. Это обуславливает большую толщину зоны внутреннего азотирования (до 1 мм) и малую толщину нитридного слоя (до 0,05 мм) [2-6].

1.2. Свойства азотированного слоя

При формировании азотированного слоя, получаемого на обрабатываемых сталях, происходит образование поверхностного слоя различного фазового состава [9,10], обладающего отличающимися свойствами (усталостная прочность, износостойкость, твердость, коррозионная стойкость, и т.д.).

Одним из основных достоинств азотирования является высокая поверхностная твердость азотированного слоя. В зависимости от технологии проводимого процесса азотирования, химического состава сталей, предварительной термической обработки она может существенно отличаться. Её величина может колебаться от 4000 до 16000 МПа [11]. Твёрдость азотированного слоя, как правило, постепенно снижается, прямо коррелируя с концентрацией

азота в слое, от поверхности к матрице обрабатываемого изделия, однако серьёзной проблемой является именно азотирование высоколегированных сталей: на них формируется азотированный слой с высокой твёрдостью (более 10000 МПа), зачастую не требуемой по условиям эксплуатации [12]. Снижение твёрдости по слою в таких случаях происходит более резко, скачкообразно, что вызывает появление высоких напряжений на границе диффузионный слой-матрица, приводящих к отслаиванию азотированного слоя.

Известно, что азот повышает коррозионную стойкость обрабатываемых сталей за счёт повышения температурно-временных границ образования избыточных фаз, приводящих к межкристаллитной коррозии [7,13-17]. Тем не менее, при азотировании же высоколегированных сталей коррозионная стойкость несколько снижается [18,19]. Азот оказывает положительное влияние на увеличение стойкости против межкристаллитной коррозии, но стойкость нитрида хрома Cr_2N ниже стойкости карбида $Cr_{23}C_6$, а карбонитрид типа $Cr_2(C_xN_y)$ имеет значительно более высокую стойкость, чем Cr_2N [20].

Коррозионное поражение высоколегированных сталей проявляется в виде питтинговой коррозии. Происходит образование точечного канала коррозии, через который происходит разрушение поверхностной эpsilon-фазы и дальнейшее распространение коррозии под ней. Внешнее проявление коррозии азотированной поверхности на высоколегированных сталях является образование питтинговой (точечной) коррозии поверхности [21-23].

Момент образования коррозионного поражения поверхности (питтинга) может быть определен по плотности тока. В аустенитных сталях наличие одного процента азота улучшает потенциал питтинговой коррозии на 600 mV (Рисунок 1.2) [24].

Одна из основных задач азотирования – повышение износостойкости. Износостойкость коррелирует с твёрдостью азотируемой стали: чем выше твёрдость стали, тем выше сопротивление износу [2-7, 26-28]. Однако серьёзное влияние на процесс изнашивания оказывает пластичность азотируемой стали, так как при получении пересыщенного азотом слоя в ϵ -фазе начинает выделяться

газообразный азот, что приводит к образованию пор [29].

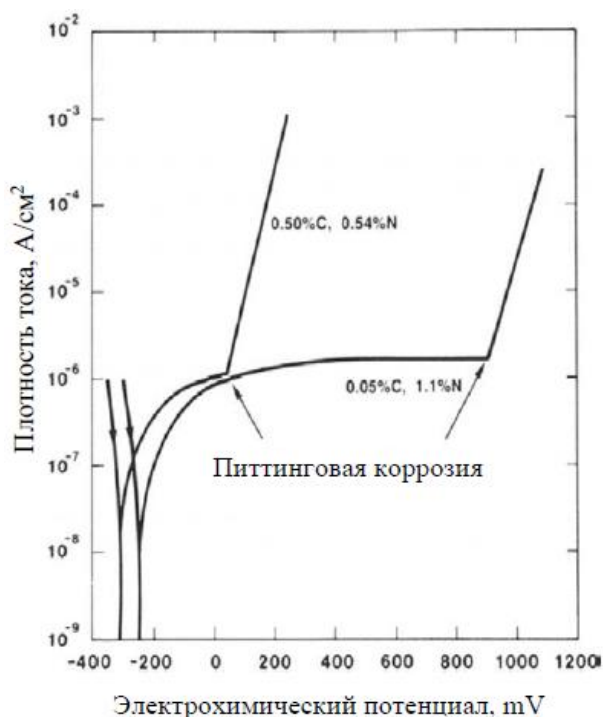


Рисунок 1.2 – Влияние содержания азота в отожженной аустенитной стали на плотность тока при испытаниях в морской воде [24].

Наличие пор оказывает крайне негативное влияние на твёрдость, хрупкость, износостойкость и т.д., однозначно приводя к браку азотируемых изделий [24, 30]. Известно, что наиболее предпочтительной, с точки зрения износостойкости, является наличие в азотированном слое развитой зоны $\varepsilon+\gamma'$ с невысоким содержанием азота (до 8%). Наличие твердой и пластичной развитой γ' - фазы крайне положительно сказывается на износостойкости обрабатываемых изделий, так как получение на поверхности, например, чистой γ' – фазы, помимо снижения коэффициента трения, увеличивает износостойкость поверхности по сравнению с ε -фазой приблизительно в 3 раза [31-32]. Снижение коэффициента трения связано с более высокой твердостью и пластичностью γ' – фазы по сравнению с ε -фазой.

Отличительной особенностью высоколегированных сталей является тот факт, что максимально высокая износостойкость наблюдается именно в зоне внутреннего азотирования, что можно видеть на Рисунке 1.3 [33].

Особенностью азотированного слоя также является его высокая хрупкость. Однако, в работе [34] отмечается, что слой, имеющий на поверхности γ' - фазу,

имеет контактную выносливость на 40% больше, чем слой с ε -фазой, что коррелирует с высокой износостойкостью γ' -фазы (см.выше).

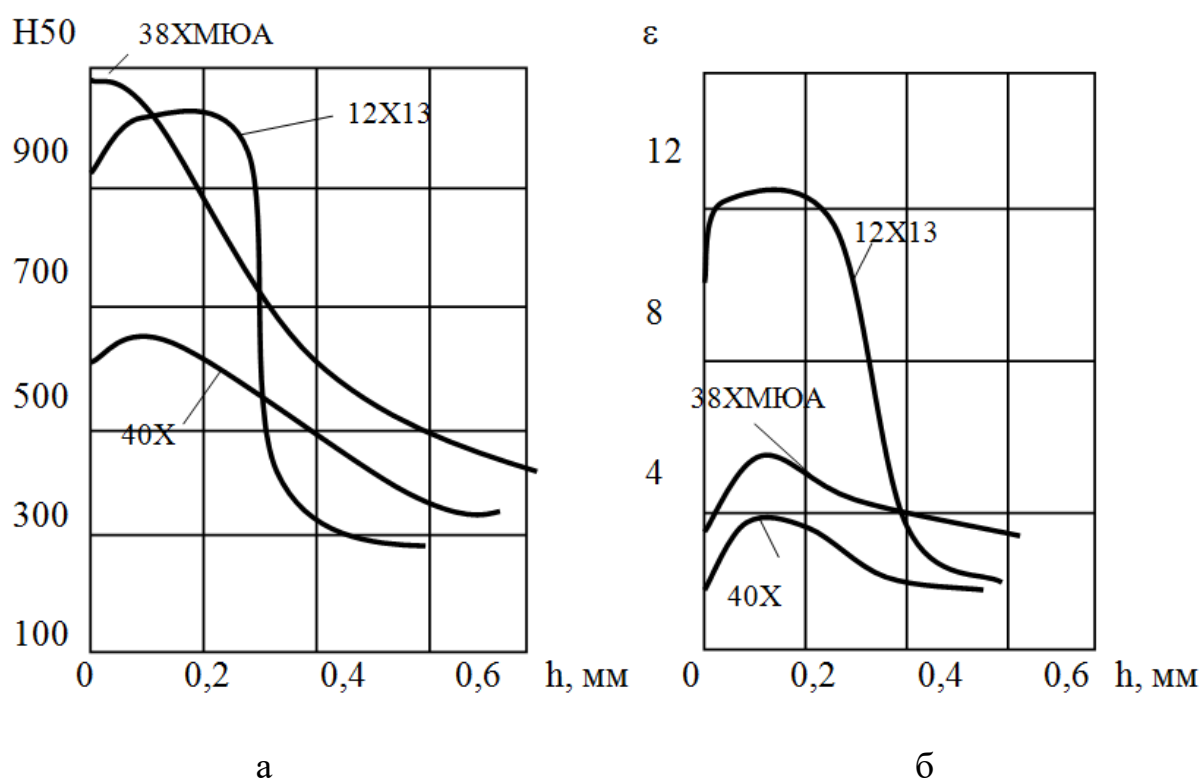


Рисунок 1.3 – Изменение твердости (а) и относительной износостойкости (б) по глубине азотированного слоя: 540°C, 33 ч. [34]

1.3. Влияние режимов азотирования и химического состава обрабатываемой стали на процесс создания азотированного слоя

Существует ряд факторов, оказывающих влияние на структуру и свойства упрочняемых слоёв, а именно: температура, состав насыщающей среды, время проведения процесса, степень диссоциации аммиака и состав обрабатываемого материала [35-40].

Температура

Температура азотирования - один из важнейших факторов, оказывающих влияние на проведение процесса азотирования. Имеется прямая зависимость от температуры, как для образования диффузионного слоя, так и скорости диффузии атомов азота вглубь обрабатываемого материала.

При повышении температуры происходят изменения фазового состава, из-за выделения азота в ϵ -фазе и повышения хрупкости и твёрдости азотированного слоя. Последующее охлаждение приводит к снижению износостойкости, коррозионной стойкости и предела выносливости азотированной детали. Резкое снижение температуры после проводимого процесса и вовсе может приводить к образованию азотистого мартенсита [2-6, 41].

Важным являются *коэффициенты диффузии азота* в различных фазах, на которые оказывает влияние температура азотирования.

Характерно, что в ϵ -, γ - и γ' -фазах при повышении температуры обработки относительная скорость увеличения коэффициента диффузии более высокая, чем в α -фазе [7, 42]. Это обуславливает интенсивный рост нитридной зоны при повышении температуры азотирования, причем толщина нитридной зоны увеличивается тем значительнее, чем выше активность насыщающей атмосферы [42-43].

Состав насыщающей атмосферы и технология ступенчатого и газоциклического азотирования

Использование режимов термоциклической обработки (ТЦО) при химико-термической обработке стальных изделий позволяет интенсифицировать процессы диффузионного насыщения и повысить механические свойства поверхности упрочняемых изделий [44-58]. Интенсификация процессов насыщения при ТЦО связана с воздействием фазовых переходов, за счет чего происходит образование избыточных дефектов кристаллического строения [59,64]. Помимо этого при ТЦО происходит измельчение зерна, в результате возникают дополнительные границы раздела и увеличивается величина межфазных и межзеренных поверхностей. Обычно ТЦО проводят при температурах на 30...50°C выше и ниже температуры фазового превращения, при этом рекомендуется использовать быстрый нагрев и охлаждение ($v > 1^{\circ}/c$) при числе циклов в час от 2 до 10. При азотировании сталей температура фазового эвтектоидного превращения колеблется в пределах 585...615°C (в зависимости от

состава стали). Однако положительный эффект от ТЦО может быть достигнут даже в интервале температур ниже эвтектоидной. При этом время азотирования сокращается, а усталостная прочность деталей увеличивается.

Важной технологией газового азотирования является проведение *многостадийных процессов*. В настоящее время наибольшее распространение в промышленности имеет газовое азотирование в электрических печах типа США (шахтные печи сопротивления для азотирования). Совершенствование технологий газового печного азотирования позволили интенсифицировать процессы: в настоящее время и по скорости формирования азотированного слоя, и по регулированию фазового состава, и по качеству получаемых диффузионных слоев они не уступают процессам ионно-плазменного азотирования.

Это стало возможным за счет использования многокомпонентных атмосфер, катализаторов, термоциклирования и других технологических приемов. Кроме того, стоимость самого оборудования для печного азотирования и его эксплуатации в 2-3 раза, а иногда и на порядок ниже, чем импортного оборудования для ионно-плазменного азотирования. И при этом качественное печное оборудование изготавливается в России. Следует отметить, что современные печи для азотирования обустроены устройствами утилизации отходящих газов, что исключает попадание токсичных веществ в окружающую атмосферу. Кроме того, в отличие от ионно-плазменного азотирования, при котором затруднено азотирование деталей сложной геометрии, при газовом азотировании упрочнение внутренних поверхностей деталей не вызывает особых проблем, т.к. применение перемешивающих вентиляторов обеспечивает попадание насыщающей атмосферы даже в узкие каналы.

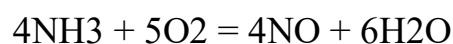
В работе [65] описывается технология азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей и сравнение технологии азотирования в атмосфере аммиачно-воздушной смеси и в атмосфере диссоциированного аммиака с добавками аммония. Результаты проведенных экспериментов приведены в Таблице 1. Очевидно, что азотирование в аммиачно-воздушной смеси позволяет получать лучшие результаты по толщине слоя и получаемой твердости при

гораздо меньшем количестве затраченного времени.

Таблица 1.1 – Сравнение результатов процесса азотирования стали
03X11H10M2T

Сталь 03X11H10M2T	Режим азотирования			Толщина слоя	HV, кгс/мм ²
	t, °C	СДА, %	Время, ч		
в диссоциированном аммиаке	550	25-50	36	200-300	750
В аммиачно-воздушной среде	580	20-40	10	220	>900

Во-первых, использование воздуха позволяет нам не использовать классические депассиваторы, так как депассиватором в данном случае выступают пары азотной кислоты, которые образуются при взаимодействии аммиака с кислородом в присутствии катализатора (карбонильного железа). Ниже представлена формула взаимодействия:



Известен способ химико-термической обработки стальных изделий [66], включающий их нагрев в диссоциированном аммиаке до 450-780°C и двух стадийную выдержку в газообразной среде при этой температуре. Причем, на первой стадии в печь подают аммиак, а на второй - смесь аммиака с 5-50% воздуха. Особенностью является именно чередование твёрдых и мягких фаз, находящихся в когерентной связи между собой и зоной внутреннего азотирования и обладающих когезионной прочностью сцепления.

Кислород воздуха увеличивает возникновение активных центров, за счёт которых происходит проникновение азота в металл. Также кислород в случае высоколегированных сталей инициирует образование $\epsilon\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Недостатком данного способа является получаемая излишне высокая твердость и хрупкость упрочненного слоя, обусловленная чрезмерным содержанием азота в слое, получаемого в результате.

Известен также способ обработки стальных изделий в газообразной среде [67], включающий нагрев изделий до температуры насыщения 450-780°C в атмосфере аммиака с последующей выдержкой в насыщающей газообразной среде. В качестве насыщающей среды при выдержке используют воздух и аммиак, которые подают отдельно. Выдержку изделий осуществляли попеременно в атмосфере воздуха, а затем в атмосфере аммиака с формированием на поверхности изделий многослойной структуры, состоящей из чередующихся между собой слоев из оксидных и нитридных фаз железа и соответствующих легирующих элементов.

Исследование двух стадийного процесса азотирования в смеси аммиак+воздух стали 05X12H2K3M2AФ установили положительное влияние комбинированного режима азотирования в смеси 50 % аммиака + 50 % воздуха в течение 1-3 ч, затем в аммиаке, причем через каждые 2 ч выдержки в течение 1 ч добавляли воздух в количестве 50 %.



Рисунок 1.4 – Кинетика роста азотированного слоя при азотировании в многокомпонентных атмосферах: Сталь 05X12H2K3M2AФ, режимы азотирования по схемам 1-3: 1 – азотирование по схеме 1, время азотирования 9ч, 2 – азотирование по схеме 1 – 9ч, затем по схеме 2 – 9ч, общее время азотирования 18ч, 3 – азотирование по схеме 1 – 9ч, по схеме 2 – 18ч, общее время азотирования 27ч, 4 – азотирование по схеме 1 – 9ч, по схеме 2 – 18ч, по схеме 3 – 9ч, общее время азотирования 36ч [68].

Это позволило управлять распределением микротвёрдости по глубине азотированного слоя, что видно на Рисунке 1.4 [68-73]. В работе показано, что цикличность насыщения и «рассасывания» ускоряет диффузию азота и формирование азотированного слоя.

Серьёзное влияние на формирование и строение азотированного слоя оказывает *степень диссоциации аммиака* [74]. Существует зависимость количества поглощенного азота от степени диссоциации аммиака. [75]. Её влияние можно увидеть на Рисунке 1.5. При повышении степени диссоциации аммиака до 60% концентрация азота в ϵ -фазе снижается до 7,5 %, в результате чего уменьшается хрупкость слоя и обеспечивается отсутствие пористости; толщина ϵ -фазы уменьшается; эффективная толщина слоя и поверхностная твердость слоя практически не изменяются. На Рисунке 1.6 представлен график зависимости концентрации азота от степени диссоциации аммиака. На Рисунке 1.7 представлены графики зависимости глубины и твердости азотированного слоя от степени диссоциации аммиака. Из анализа графиков следует, что оптимальная степень диссоциации, обеспечивающая удовлетворительные свойства азотированного слоя при минимальном расходе аммиака, равна 60-65%. Тем не менее, проведение азотирования при высокой степени диссоциации выше 95% может приводить к деазотированию диффузионного слоя [76].

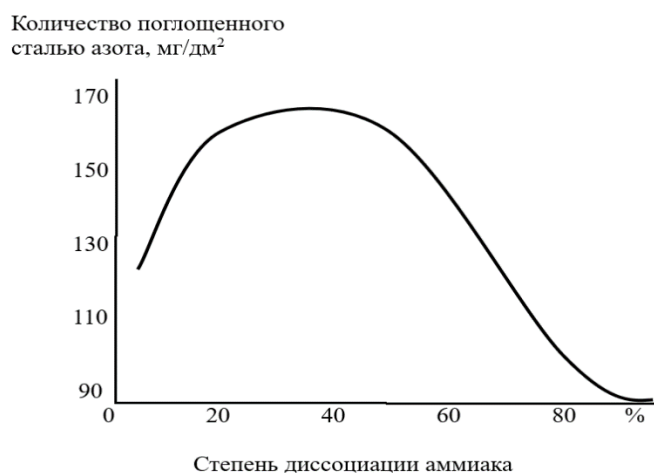


Рисунок 1.5 – Зависимость количества поглощенного сталью марки 30 азота от степени диссоциации аммиака (650⁰С, 30 мин) [76]

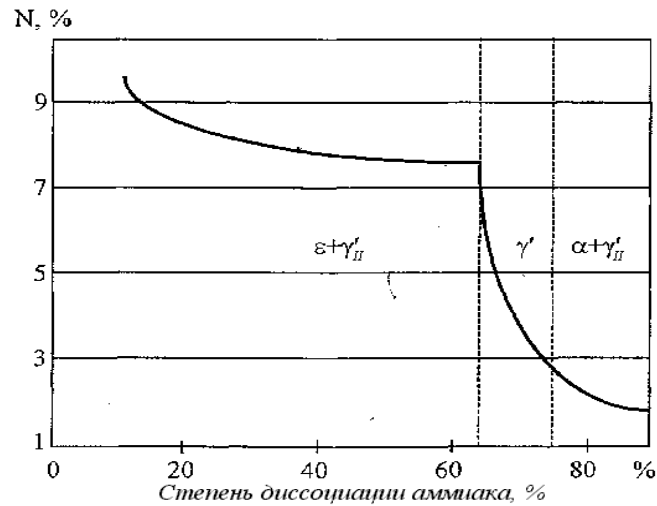


Рисунок 1.6 – Зависимость концентрации азота на поверхности обрабатываемой детали от степени диссоциации аммиака [76]

На степень диссоциации оказывает влияние множество факторов, таких как: расход аммиака, температура, размеры обрабатываемых деталей, их расположение в муфеле, загрязненность стенок муфеля и оснастки и т.д.

Так как оснастка, как и муфель, изготавливаются из стали, они оказывают серьёзное влияние на проведение процесса азотирования. А именно, при подаче аммиака происходит каталитический распад не только на поверхности обрабатываемых материалов, но и на любых металлических поверхностях.

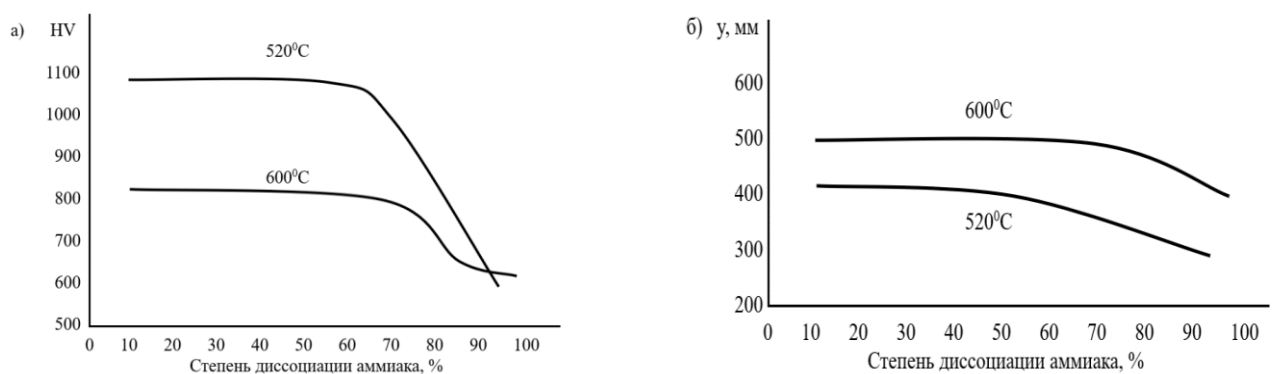


Рисунок 1.7 – Влияние степени диссоциации аммиака на твердость (а) и глубину (б) азотированного слоя стали 38X2MЮА [76].

Более того, будучи стальными изделиями, оснастка и муфель также подвержены процессу азотирования, что закономерно меняет их химические (каталитические) свойства и поэтому если первоначально для достижения

диссоциации требуемой степени необходим меньший расход, то со временем расход аммиака возрастает. Это оказывает прямое влияние на технологический процесс.

Было практически подтверждено, что для повышения активности насыщающей атмосферы необходимо иметь низкую степень диссоциации аммиака. Исследования показали, что большее содержание углерода и хрома в стали требуют увеличения расхода аммиака для повышения активности атмосферы [23].

При этом при азотировании высоколегированных сталей высокая активность насыщающей атмосферы, необходимая для восстановления оксидной плёнки, приводит к охрупчиванию слоя (Рисунок 1.8). На приведенной фотографии детали отчетливо видны и микро, и макротрещины, образовавшиеся вследствие азотирования при высокой активности насыщающей среды.

Зарождение и развитие подобных трещин быстро приводит к выходу из строя азотируемых деталей, что крайне отрицательно сказывается на воспроизводимости процесса азотирования.

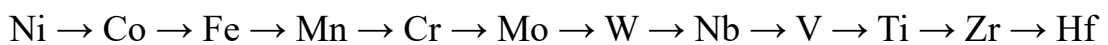


Рисунок 1.8 – Дефект азотирования на детали «Винт» из стали 05X12H2K3M2AФ (x100) [68].

1.4. Состав обрабатываемой высоколегированной стали

Химический состав обрабатываемой стали в значительной степени влияет на кинетику формирования азотированного слоя и последовательность технологических операций [77-81].

Следует отметить, что фазовые диаграммы Fe-Cr-Ti-N, Fe-Cr-N и т.п. давно изучены, ряд термодинамической активности легирующих элементов в порядке возрастания выглядит следующим образом:



Образование зоны объёмного азотирования 2-ого рода происходит только с элементами, располагающимися справа от Mn. Наиболее распространёнными легирующими элементами для коррозионностойких сталей являются хром, марганец и никель. Их содержание в растворе достигает двухзначных величин. Серьёзное влияние на процесс азотирования оказывает присутствие алюминия в составе обрабатываемой стали. Алюминий обладает способностью образовывать температуростойкие, прочные нитриды (как и хром или молибден).

Основываясь на результатах опубликованных работ известно, что с увеличением концентрации легирующих элементов толщина азотированного слоя снижается, а твёрдость возрастает (Рисунок 1.9) [82].

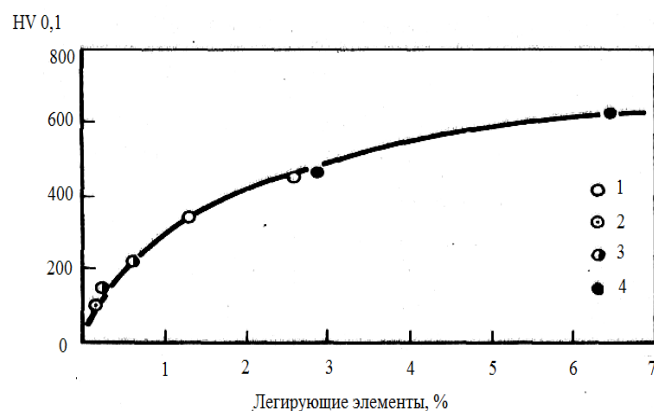


Рисунок 1.9 – Влияние концентрации легирующих элементов на повышение твердости зоны внутреннего азотирования. Режим азотирования: 550°C, 32 ч, 0,4 % C [32]: 1 – Cr, 2 – Mo, 3 – V, 4 – Cr, Mo, Y

Легирующие элементы оказывают большое влияние на скорость диффузии азота в слое. Например, присутствие Cr и/или Ti существенно снижает скорость диффузии при температуре 600°C с $1,48 \cdot 10^{-8}$ (Fe α) до $0,48 \cdot 10^{-8}$ (Fe α + 5 % Cr), более детально влияние легирующих элементов на скорость диффузии при различных температурах приведено в Таблице 1.2 [83]. Кроме того, в работе [28-30] отмечается понижение растворимости азота в сплавах с высоким содержанием Ni, что приводит к снижению скорости диффузии.

Сложность азотирования высоколегированных сталей связана с наличием плотной пассивирующей плёнки на поверхности легированной стали (особенно мартенситного и аустенитного классов). Отличительной особенностью оксидной плёнки является её многослойность, где слои расположены от поверхности внутрь в последовательности, соответствующей убыванию кислорода в оксиде [84].

Серьёзной проблемой является высокая скорость формирования оксидной плёнки: на это хватает доли секунды. Так, для возникновения слоя толщиной 1,4 нм достаточно 0,05 с. Чем толще плёнка, тем медленнее скорость её формирования. Таким образом, основным требованием к проведению азотирования является отсутствие оксидной пленки на поверхности обрабатываемой стали.

Таблица 1.2 – Коэффициент диффузии азота в сплавах при различных температурах [83].

Сплав	Температура, °C	Коэффициент диффузии азота D_N^t , см ² /с
Fe α	600	$1,48 \cdot 10^{-8}$
Fe α + 5 % Cr	600	$0,48 \cdot 10^{-8}$
Fe α + 1,3 % Ti	600	$0,25 \cdot 10^{-8}$
Fe α + 3 % Mo	600	$0,19 \cdot 10^{-8}$

Поэтому первоначально для проведения азотирования высоколегированных сталей использовались галогеносодержащие вещества (NaCl и т.п.). Недостатком

этого являлось быстрый выход из строя оборудования и невозможность управлять процессом формирования азотированного слоя.

Первые успешные результаты азотирования высоколегированных сталей были получены немецкими учеными [85-84], которые исследовали возможность депассивации поверхности обрабатываемых сталей без использования галогеносодержащих веществ. В дальнейшем было определено, что добавки воздуха 2-10% в состав смеси позволяют добиваться равномерности азотированного слоя на высоколегированных сталях [88].

Выводы гл.1

Анализ литературных источников показывает, что на данный момент разработано большое количество ресурсосберегающих технологий, интенсифицирующих процесс насыщения в условиях газо-термического азотирования, однако недостатком является высокий риск получения хрупкого, некачественного азотированного слоя. Во многом это связано со специфичностью химического состава коррозионностойких сталей, что вызывает серьёзные трудности с возможностью управления формированием азотированного слоя.

В работах приводятся результаты системных исследований, позволяющих проанализировать влияние *состава насыщающей атмосферы* на формирование азотированного слоя, однако недостаточно исследованы технологии *многостадийного азотирования*, не до конца исследованы методы управления и регулирования фазовым составом и структурой азотированного слоя на высоколегированных сталях при заданных физико-механических и эксплуатационных характеристиках.

Таким образом, видится необходимым изучение процесса азотирования коррозионностойких сталей с целью получения качественных азотированных слоёв с заданными служебными характеристиками, а также повышения воспроизводимости процесса азотирования *в условиях серийного промышленного производства*.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Оборудование

Для проведения экспериментальных исследований процессов азотирования с целью отработки технологии в качестве оборудования для проведения необходимых процессов использовалась электропечь США 4.6/7, а также установки контроля и регулирования печных атмосфер Н1А (Рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 — Печь США 4.6/7 (а), установка управления печными атмосферами Н1А (б)

Электропечь США 4.6/7 при совместной работе с установками управления газонапуском Н1А (Рисунок 2.1) (изготовитель - НПП "Нитрид", г. Саратов) предназначена для проведения процесса газового азотирования стальных деталей (валов, осей, шестерен, мембран и др.), упрочнения деталей штампов, прессформ и т.д.

Установка контроля и регулирования печных атмосфер Н1А (Г) (далее –

Установка) при совместной работе с электропечами типа США (изготовитель НПП "Нитрид" г. Саратов) и другими печами азотирования предназначена для приготовления печной атмосферы, управления её подачей и контроля при проведении технологических процессов азотирования.

Печь состоит из электропечи, перемещаемого муфеля с герметично закрываемой крышкой, шкафа управления и мачты поддержки трубопроводов.

Электропечь представляет собой конструкцию в виде металлического цилиндрического кожуха, зафутерованного огнеупорными теплоизоляционными материалами. На внутренней поверхности футеровки размещены спиральные электронагреватели. Соединение электронагревателей производится внешним монтажом проводов. На боковой поверхности кожуха имеются отверстия для ввода и крепления термоэлектрических преобразователей.

Муфель представляет собой резервуар с водоохлаждаемым фланцем в верхней части. На дне внутри муфеля расположена решётка для установки садки. На фланце закреплены откидные болты для крепления крышки и ловители для её позиционирования.

Крышка муфеля состоит из корпуса с тепловой изоляцией, входного и водоохлаждаемого выходного патрубков, электровентилятора с водоохлаждаемым сальниковым узлом, диффузора (газонаправляющего экрана), термопары для контроля температуры в рабочем пространстве, проушин для крепления к муфелю и проушин для подъема крышки.

Шкаф управления состоит из каркаса с присоединёнными к нему боковыми панелями и передней дверью. Внутри каркаса расположены: сетевой выключатель, силовые симисторы, блоки управления симисторами, трансформаторы тока, магнитные пускатели, автоматические выключатели защиты электродвигателя и цепей управления, программируемое реле управления сигнализацией, клеммные соединители для внешних соединений, звуковой сигнализатор и соединительные провода. На двери шкафа расположены: ручка привода сетевого выключателя, регулирующие приборы "Верхняя зона", "Нижняя

зона", контрольный прибор "Муфель", кнопки "Нагрев", "Вентилятор", "Снятие сигнала", индикаторы работы нагревателей, а также аварийные индикаторы "Перегрев", "Обрыв термопары", "Авария вентилятора" и "Нет воды".

На мачте поддержки трубопроводов закреплены соединительные шланги газо-гидравлической части, влагоотделитель, вентили, сливная воронка системы охлаждения, реле давления, электрические соединители и электропровода.

К установке управления газонапуском Н1А (далее установка Н1А) подводятся технологические газы: аммиак, сжатый воздух или иной газ-разбавитель, которые через регуляторы давления подаются на электромагнитные клапаны, через которые осуществляется подача газовой смеси заданного состава. Контроль и регулирование расхода подаваемого газа осуществляется ротаметром. Диссоциометром измеряется степень диссоциации аммиака.

В электропечи США 4.6/7 газ поступает в муфель. В муфеле осуществляется нагрев деталей в потоке газа до требуемой температуры и изотермическая выдержка при этой температуре. После изотермической выдержки нагрев печи отключается, муфель с герметично закрытой крышкой перемещается в подставку для охлаждения. В процессе работы печи отработанный газ, пройдя через систему охлаждения и влагоотделения, утилизируется в установке Н1А путем термического разложения в диссоциаторе с последующим дожиганием.

Контроль и регулирование температуры нагревателей обеспечивается регулирующими приборами ДТВ9696VR, которые управляют верхней и нижней тепловыми зонами печи по ПИД-закону регулирования. При отклонении температуры ниже заданной уставкой регулирования в любой из зон, соответствующий прибор, через блок управления открывает симисторы, которые подключают к сети нагреватели зоны.

О работе нагревателей сигнализируют светодиодные индикаторы на лицевой панели шкафа управления. Соответствующие аварийные индикаторы и звуковой сигнал включаются при обрыве термопар печи и их цепей, при срабатывании электротеплового реле защиты двигателя вентилятора, а также при отсутствии или

низком давлении воды для охлаждения.

Выравнивание температуры в рабочем пространстве обеспечивается вентилятором крышки. Вентилятор включается и выключается кнопками "Вентилятор". Совмещённый с кнопками индикатор сигнализирует о его работе.

Ниже приведена функциональная схема оборудования для проведения процесса азотирования (Рисунок 2.2).

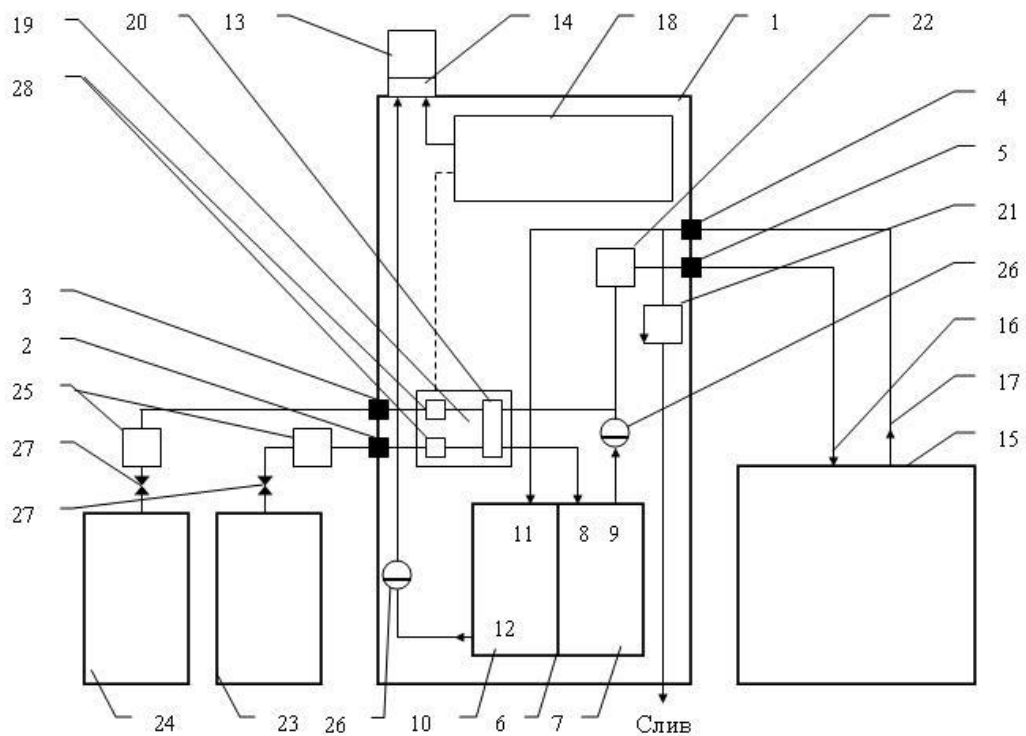


Рисунок 2.2 – Функциональная схема оборудования для проведения процесса газового азотирования

На чертеже приняты следующие обозначения:

1– устройство для управления газонапуском; 2– вход для подключения к каналу подачи газа (аммиака); 3– вход для подключения к каналу подачи газа разбавителя; 4– вход для отработанного газа; 5– выход устройства для управления газонапуском; 6– диссоциатор; 7– рабочая камера диссоциатора; 8–вход рабочей

камеры диссоциатора; 9– выход рабочей камеры диссоциатора; 10– камера диссоциатора для отработанных газов; 11– вход камеры диссоциатора для отработанных газов; 12– выход камеры диссоциатора для отработанных газов; 13– устройство дожига; 14– вход устройства дожига; 15– печь для азотирования; 16– вход печи для азотирования; 17– выход печи для азотирования; 18– блок управления подачей газа; 19– блок газовый; 20– электромагнитные клапаны блока газового; 21– диссоциометр; 22– ротаметр; 23– газобаллонный шкаф; 24– блок подачи сжатого воздуха (газа разбавителя); 25– редукторы; 26– влагоотделители; 27– краны запорные; 28–дроссели.

Регистрация значений температуры осуществляется с помощью компьютера, соединяемого с приборами шкафа управления через конвертер USB/RS485. На компьютер установлена программа сбора и архивации данных "NEED FOR DATA".

Во время процесса контролировались следующие параметры: температура в контейнере, концентрация газа на входе и выходе из контейнера (измерялась водяным диссоциометром). При исследовании кинетики разложения аммиака при азотировании смеси аммиака и диссоциированного аммиака использовался диссоциатор, осуществляющий разложение аммиака на стехиометрическую смесь азота и водорода. Диссоциатор представлял собой двухсекционную малую печь мощностью 3,5 кВт, заполненная железным катализатором. Аммиак, проходя через камеру, претерпевал каталитическое разложение на железе. Температура в диссоциаторе поддерживалась равной 680-720 °С. Муфельная печь мощностью 15 кВт, контейнер с рабочим объемом 0,067 м³, температура в рабочей зоне измерялась с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$ хромель-алюмелевой термопарой, сигнал с которой подавался на прибор ИРТ-5920.

2.2. Материалы

Поскольку одной из задач настоящей работы является исследование влияния вида и режимов механической обработки на формирование упрочненного поверхностного слоя методом газового азотирования в многокомпонентной

атмосфере на уже применяемых в азотировании марках высоколегированных коррозионностойких сталей, исследование проводили на типовых сталях мартенситного и мартенситно-старяющихся классов [92]. Так, для исследования кинетики формирования азотированного слоя использовались образцы из высоколегированных коррозионностойких сталей: 03X11H10M2T-ВД (ВНС-17), 13X11H2B2MФ-Ш (ЭИ-961).

Из этих материалов были изготовлены образцы диаметром 25 мм и высотой 10 мм. Химический состав исследуемых сталей приведён в Таблице 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1- Химический состав сталей 13X11H2B2MФ-Ш по ТУ-14-1-3297-82 (ГОСТ 5632-2014) (% по массе)

C	Cr	Ni	V	W	Mo	Si	Mn	S	P	Fe
0.10- 0.16	10.5- 12.0	1.5- 1.8	0.18- 0.30	1.6- 2.0	0.35- 0.50	≤0.6	≤0.6	≤0.025	≤0.03	Остаток

Таблица 2.2- Химический состав сталей 03X11H10M2T-ВД по ТУ 14-1-5285-94 (% по массе)

C	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Fe	Al	Ti	Mo	Nb
≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.1	10- 11.3	≤0.15	9- 10.3	Остаток	≤0.2	0.7 -1.1	1.8- 2.3	≤0.15

Для снятия поверхностного наклепа, образующегося после механической обработки, проводился предварительный рекристаллизационный отжиг при температуре 700 °С в течение 2-х часов в окислительной атмосфере. После отжига производили зачистку поверхностей, подлежащих азотированию, шлифовальной шкуркой зернистостью М14-М20 (7-10 мкм). Образцы деталей, прошедших азотирование, подвергали металлографическому анализу для определения величины нитридной зоны, зоны внутреннего азотирования, распределения твердости по слою и определения хрупкости.

2.3. Методика проведения исследований

Изучение зависимости структуры и свойств диффузионного слоя от выбранных параметров азотирования проводилось при помощи металлографического, рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости, а также путем испытаний на износ.

Для изучения кинетики роста упрочненного слоя после азотирования проводили металлографические исследования поперечных шлифов обработанных образцов. Образцы заливали акриловым полимером и после полимеризации приготавливали шлиф на полировальной машине. После абразивной шлифовки на шлифовальной бумаге проводили полировку, вначале на алмазной пасте АШ1-7 и затем на сукне с водной эмульсией оксида хрома. Коррозионностойкие стали травили в 3% растворе хлорного железа в соляной кислоте, либо электролитически в водном растворе щавелевой кислоты [89]. Микроструктуру и толщину нитридного слоя и зоны внутреннего азотирования исследовали на микроскопе МЕТАМ-РВ при увеличениях $\times 100-1000$. За толщину азотированного слоя принимали расстояние от поверхности до участка с твердостью на 400 МПа выше твердости сердцевины.

Микротвердость механически обработанных деталей и прошедших азотирование - по толщине азотированного слоя измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой 0,98 Н (100 г) в соответствии с ГОСТ 9450-76. Замеры твердости проводили на шлифах в направлении, перпендикулярном азотированной поверхности по 4 дорожкам. Графики распределения микротвердости $H_{0,98}$ по толщине диффузионного слоя строили по усредненным данным четырех замеров. Ошибка при измерении микротвердости на ПМТ-3 не превышает 7%. По результатам измерения микротвердости оценивалась эффективная толщина азотированного слоя. За эффективную толщину азотированного слоя принималась такая глубина слоя, на которой микротвердость $H_{0,98} > 4500$ МПа.

Фазовый рентгеноструктурный анализ выполняли на установке ДРОН-3 в хромовом неотфильтрованном и кобальтовом отфильтрованном излучениях.

Длина волны рентгеновских лучей $\lambda = 2,29082 \text{ \AA}$, $\lambda = 2,08480 \text{ \AA}$, $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$. Дифракционные углы записывались в интервале $2\theta = 40-164^\circ$. Фазовый состав определяли методом сравнения межплоскостных расстояний (d/n) экспериментальных данных с табличными с учетом соотношения интенсивности линий от соответствующих плоскостей [93-95].

Морфологию поверхности азотированных образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа марки EVO-40 (Karl Zeiss) с приставкой для микроанализа INCA (Oxford). В процессе исследования были подобраны оптимальные параметры и режимы э/м. Для получения высокого разрешения анализ проводили в условиях высокого вакуума во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 25кВ, что позволяло наблюдать тонкую структуру поверхностей азотированных образцов при больших увеличениях.

Метод основан на сборе и анализе спектра, полученного после возбуждения характеристического рентгеновского излучения, которое возникает при переходе атома из возбужденного в основное состояние (Закон Мозли). Атомы разных элементов испускают фотоны со строго определенными энергиями, измерив которые, можно определить качественный элементный состав. Для измерения количества элемента регистрируется интенсивность излучения с определенной энергией. Определение количества элементов производится одновременно в диапазоне от натрия до урана. Прибор определяет содержание элементов со средними атомными номерами с ошибкой 0,1 %.

Коррозионные испытания исследуемых образцов проводились методом снятия поляризационных кривых потенциодинамическим методом в стеклянной трех-электродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата IPC-2000, интегрированного с персональным компьютером. Вольтамперные кривые снимались при скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

Эксперименты проводились при комнатной температуре. В качестве рабочего электролита использовался 3%-ый раствор NaCl, который имитировал морскую воду. Площадь рабочих электродов составляла 2 см².

Для удаления из электролита кислорода и создания анаэробных условий

через электролит продувался аргон (марки А).

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорид-серебряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), потенциал которого составлял +0.201В относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения соединялся с ячейкой через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Луггина.

Катодное пространство (отсек вспомогательного электрода) представляло собой широкую трубку, снабженную шлифом и фильтром Шотта на конце. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку в виде спирали.

Износостойкость сталей определяли в условиях сухого трения. Испытания проводили на образцах диаметром 12 мм и толщиной 5 мм на установке TE-200/2 JEAN WIRTZ при комнатной температуре с линейной скоростью движения образца 10,74 км/ч. В качестве контр-тела использовался диск из стали 45 в улучшенном состоянии с твёрдостью HRC 28. По результатам испытаний измеряли изменение толщины образцов через каждые 5,37 км. Измерение толщины образцов производили с помощью индикаторной стойки с точностью +/- 2,5 мкм.

Испытания на ударную вязкость проводили на маятниковом копре ТСКМ 300 при нагрузке (запас энергии) 150 Дж. Образцы с U-образным концентратором в соответствии с ГОСТ 9454-78 имели размеры: длина – 55 мм, высота – 8 мм, ширина – 10 мм. Значения работы удара W усредняли по результатам 3 испытаний.

Эксплуатационные испытания азотированных деталей проводились в лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 23.224-86 в ООО «НПП «Нитрид». Испытания носили сравнительный характер. По выявленной таким образом оптимальной технологии азотировалась детали «Шток» и «Рычаг», изготовленные из сталей 03X11N10M2T-ВД (ВНС-17), 13X11N2B2MФ-III (ЭИ-961).

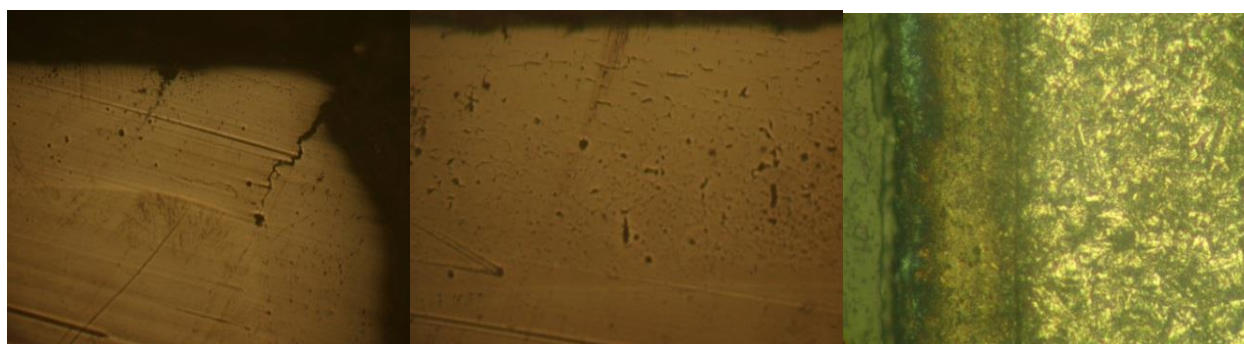
Глава 3. Технология азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей в атмосфере аммиака с добавками воздуха

Исследовался процесс азотирования и формирования поверхностного слоя, оптимально подходящий для упрочнения поверхности деталей из коррозионностойких сталей. Целью исследования являлась разработка технологии газового азотирования стальных изделий, в том числе авиационной техники, из высоколегированных коррозионностойких сталей 03X11H10M2T-ВД (ВНС-17), 13X11H2B2MФ-Ш (ЭИ-961) путем установления закономерностей формирования структуры и фазового состава. Проводилось изучение трех стадийного процесса, включающего в себя дополнительную стадию внутренней объемной диффузии, и разработке на основе данной технологии процесса диффузионного насыщения с целью снижения высокой поверхностной твердости азотированных слоев и получения гарантированного качества поверхности изделий.

Выбор многокомпонентных кислородсодержащих атмосфер обусловлен тем, что именно в многокомпонентных атмосферах наиболее ярко проявляется влияние технологических параметров на протекание процесса азотирования и получаемые структуры. В частности, наличие кислорода оказывает сильное влияние на повышение активности атмосферы за счет связывания водорода, получаемого при диссоциации аммиака, кислородом воздуха. Выбор воздуха в качестве источника кислорода определялся его дешевизной, доступностью, экономической эффективностью и безопасностью использования.

Опыт работы с некоторыми промышленными предприятиями показал, что при азотировании высоколегированных сталей зачастую на поверхности формируется либо неравномерный, либо «капельный» диффузионный слой, не соответствующий конструкторской документации, а также наблюдаются микротрещины, что, безусловно, является браком. Опасность заключается в том, что детали могут пройти ОТК, а микро- и макротрещины появляются через некоторое время после эксплуатации, что недопустимо особенно для деталей авиационного назначения. Наглядно некачественный азотированный слой можно видеть на приведенных ниже фотографиях. В одних случаях (Рисунок 3.1,а)

происходило образование трещины в диффузионном слое в месте сопряжения поверхности (так называемый, краевой эффект), в других – образовались микротрещины внутри азотированного слоя из-за высокой концентрации азота в диффузионном слое и его повышенной хрупкости (Рисунок 3.1,б). На Рисунке 3.1,в показано появление трещины на границе раздела между азотированным слоем и основным металлом, приводящей к отслаиванию слоя в процессе эксплуатации.



а)

б)

в)

Рисунок 3.1 – Микроструктура азотированного слоя с дефектами азотирования на детали из стали 03X11H10M2T (ВНС-17): а - трещины в азотированном слое; б - микротрещины внутри азотированного слоя; в - трещина в переходной зоне между слоем и основным металлом

Вышеуказанные дефекты в дальнейшем в процессе эксплуатации приводят к хрупкому разрушению азотированной поверхности и к выходу детали из строя (Рисунок. 3.2).

Важно понимать, что практика проведения процессов *в реальном производстве* очень сильно отличается от лабораторных исследований и проведения процессов на опытных образцах. В лабораторных работах чаще всего используют образцы весом 10...15 грамм и площадью поверхности 2...4 см². Столь малая поверхность по сравнению с общей каталитической поверхностью муфеля не оказывает никакого влияния на протекание процесса азотирования, и ею можно пренебречь.

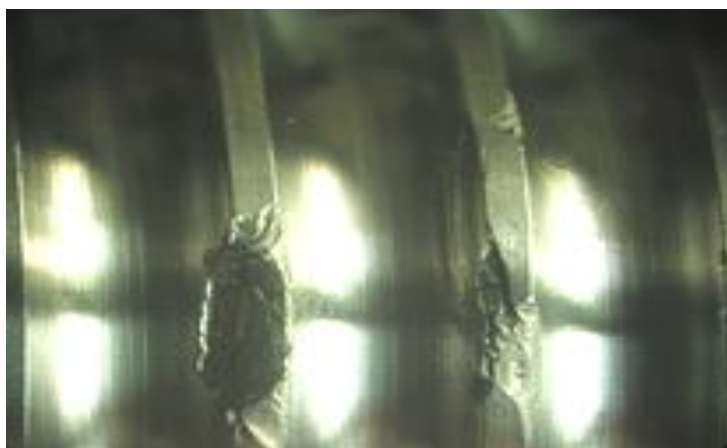


Рисунок 3.2 – Дефект выкрашивания азотированного слоя в процессе эксплуатации на детали «Винт», сталь ВНС-40, х8 [68]

Промышленная садка, в которой загружается несколько десятков или сотен деталей, может иметь площадь поверхности в 2...3 раза большую, чем муфель печи и оснастка. Поэтому каталитический распад аммиака увеличивается в 2...3 раза. Чтобы поддерживать рекомендуемую степень диссоциации аммиака (30...40%), требуется его огромное количество, значительно превышающее объем одного стандартного промышленного баллона. Такая ситуация практически недостижима, так как баллоны во время подачи аммиака в рабочую зону замерзают. На это накладываются дефекты механической обработки — наклеп, прижоги. И как результат - капельный или неравномерный слой, и необходимость повторного азотирования.

В этой ситуации обеспечение высокой активности насыщающей атмосферы за счет снижения степени диссоциации аммиака является очень важным условием азотирования коррозионностойких сталей. Снижением температуры изотермической выдержки до 530 °С на первой стадии азотирования эту задачу удастся решить. Сформировав на первой стадии сплошной азотированный слой, изменяя технологические режимы на второй и третьей стадиях, возможно гарантированно получать качественный азотированный слой на коррозионностойких сталях.

3.1. Разработка технологии азотирования высоколегированных сталей

Стали, имеющие при температуре азотирования ГЦК решетку (γ -фаза), азотируются значительно хуже, чем стали с ОЦК решеткой (α -фаза). Чем выше степень легированности стали, тем труднее протекает процесс диффузии азота. Для получения износостойкого слоя мартенситные коррозионностойкие и жаростойкие стали чаще азотируют в диапазоне температур 560—610° С [2-7].

Технология азотирования в атмосфере аммиака с добавками воздуха применяется с середины 80-х годов, при этом аммиак определяется как основной газ, даже если в конкретный момент его количество в 2-3 раза меньше добавляемого воздуха, так как на протяжении всего процесса азотирования именно аммиак определяет результат процесса насыщения и является его активным агентом. Именно атомарный азот, получаемый при диссоциации аммиака, определяет процесс насыщения. А добавки воздуха в насыщающую атмосферу за счет физико-химических эффектов приносят новое качество в процесс азотирования.

За основу была принята технология газового азотирования с добавками воздуха, представленная в ряде работ [48-52]. Авторами рассматриваются процессы насыщения с чередующейся циклической подачей аммиака в течение 3-6 ч и затем в смеси аммиак-воздух в течение 0,5-1 ч в достаточно высоком температурном диапазоне 570-670°С.

Особенностью предлагаемой в данной работе технологии азотирования является дополнение к существующей технологии азотирования в одну стадию еще двух стадий, существенно изменяющих не только процесс формирования азотированного слоя, но и его фазовый состав. *Вместо азотирования при постоянной изотермической выдержке с чередованием азотирования в атмосфере аммиака с добавками воздуха и атмосфере частично диссоциированного аммиака предлагается проведение процесса азотирования в три стадии.* На первой стадии нагрев осуществляют до температуры 500 – 540°С, на второй – до температуры 550-600°С со степенью диссоциации аммиака 30-50 %, при этом дополнительно при температуре 550-600°С осуществляют третью

стадию выдержки не менее 2-х часов только в потоке аммиака со степенью диссоциации аммиака 70-90 %; на первой стадии выдержку осуществляют не менее 3-х часов в смеси, содержащей 20-60 об.% аммиака и 40-80 об.% воздуха, на второй стадии – не менее 3 часов в смеси, содержащей 60-40 об.% аммиака и 40-60 об.% воздуха, третья стадия проходит в чистом аммиаке.

На азотирование высоколегированных сталей влияет большое количество факторов – это степень легированности стали, температура в рабочей камере, активность атмосферы, качество поверхности и ее предварительной механической обработки. Основной проблемой азотирования высоколегированных сталей, особенно аустенитного класса, является формирование не сплошного, капельного слоя. Это вынуждает проводить повторные процессы. В результате получаются волнистые, неравномерные азотированные слои, величина которых не укладывается в заданные требования. Для формирования азотированного слоя на высоколегированных сталях необходимо поддерживать высокую активность насыщающей атмосферы. Это является необходимым условием азотирования коррозионностойких сталей. Однако побочным эффектом высокой активности атмосферы является формирование азотированного слоя высокой твердости и повышенной хрупкости. Из-за высокой твердости и хрупкости в азотированном слое образуются напряжения, и, как следствие, формируются трещины поперек слоя, а иногда и отслаивание азотированного слоя от основного металла детали (Рисунок 3.1). Данный брак неустраним.

В разработанной технологии 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, и обеспечение пластичности слоя за счет выдержки в частично диссоциированном аммиаке в конце процесса на третьей стадии.

На Рисунке 3.3 приведена диаграмма температура — время проведения

трех стадийного процесса азотирования коррозионностойких сталей.

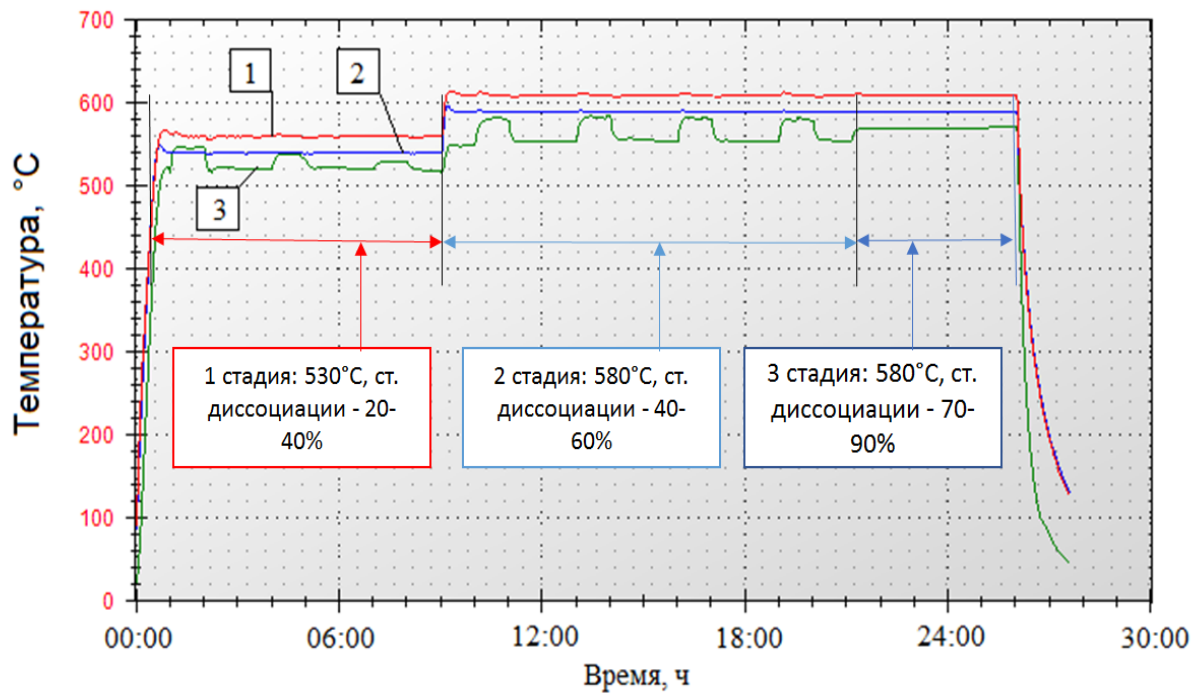


Рисунок 3.3 – Диаграмма «температура-время» трех стадийного процесса азотирования коррозионностойких сталей.

При проведении процесса учитывалась взрывоопасность одновременной подачи аммиака и воздуха, поэтому воздух поступал в атмосферу, чередуясь с подачей аммиака, то есть циклически, что вызывало микроциклические колебания температуры (Рисунок 3.4). Это выражается в виде характерных пиков на графике, являющихся следствием экзотермических реакций на поверхности (см. раздел 3.2), приводящих к существенному ускорению диффузионных процессов. За счёт выделения тепла на границе металл-газ достигается ускорение процесса азотирования.

Кроме того, из расчетов, приведенных ниже в гл. 3.2, следует, что, несмотря на незначительное повышение температуры насыщающей атмосферы, на поверхности обрабатываемых изделий наблюдается гораздо более значительное повышение, что приводит к еще большему повышению коэффициента диффузии и повышению растворимости азота на поверхности.

Механизм интенсификации азотирования и депассивирующего эффекта при использовании *рабочей смеси с 70% добавками воздуха* заключается в одновременном влиянии нескольких факторов [48]:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Влияние перегрева тонкого поверхностного слоя в результате каталитической реакции образования воды, протекающей со значительным тепловым эффектом.
5. Кислород воздуха способствует образованию большого количества активных центров на поверхности, через которые азот поступает в металл, что приводит к формированию в коррозионностойких сталях равномерного по толщине азотированного слоя.

Существует вероятность того, что присутствие в печной атмосфере при азотировании в аммиаке с добавками воздуха паров азотной кислоты способствует разрушению пассивной пленки. [90]

В работах [44-58, 90] была исследована технология газового азотирования коррозионностойких сталей в смеси аммиака и воздуха. Наиболее предпочтительной в данной работе была рассмотрена выдержка в смеси 50 % аммиака + 50 % воздуха в течение 1-3 часов, затем в аммиаке.

Традиционная технология азотирования проводится при температурах не ниже $570-580^\circ\text{C}$, однако при этом, учитывая серийность изготовления деталей, в садке практически невозможно создать высокую активность атмосферы. Это

происходит из-за большой площади каталитической поверхности, на которой происходит распад аммиака.

Предварительные эксперименты показали, что лучшие результаты по формированию сплошного азотированного слоя были получены при температуре 530°C в атмосфере аммиака с добавками воздуха 70%. Результаты предварительных экспериментов приведены в таблице 3.1.

Формирование азотированного слоя при температуре 530°C позволяет получить сплошной азотированный слой на коррозионностойких сталях, однако он имеет существенные недостатки – запределенную твердость, достигающую до 16000 МПа (рекомендуемая находится в диапазоне 8000-10000 МПа) и хрупкость ниже 2 балла по шкале ВИАМ.

После проведения 1-го этапа азотирования при температуре 530°C необходимо дальнейшее наращивание азотированного слоя проводить с повышением температуры до общепринятой – 580°C . Увеличивается скорость формирования азотированного слоя и происходит снижение его твердости.

В работах Ю. М. Лахтина показано, что при повышении температуры происходит увеличение скорости диффузии атомов азота, кроме того, за счёт большего количества атомов азота, диффундирующих в азотированный слой, при низкой температуре азотирования практически исчезают сегрегации типа зон Гинье-Престона [2].

Как отмечалось ранее, азотирование в атмосфере аммиака с добавками воздуха при 580°C не гарантирует получения качественного азотированного слоя и отсутствия трещин. Поэтому был исследован процесс с дополнительной третьей, заключительной стадией азотирования.

Сравнительные данные по величине диффузионного слоя после азотирования в смеси аммиака и воздуха при различном соотношении аммиака и воздуха приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Данные по величине диффузионного слоя после азотирования в смеси аммиака и воздуха при различном соотношении аммиака и воздуха

Сталь	Смесь аммиак/воздух	t, °C	τ, ч	Результаты азотирования в смеси аммиак-воздух		Результат
				Глубина слоя, мкм	Поверхностная твердость, HV _{0,98} , МПа	
ВНС-17 (03X11Н10М2Т-ВД), ЭИ-961(13X11Н2В2МФ-Ш)						
ВНС-17	50/50	500	12		-	Формирование азотированного слоя не происходит
ВНС-17	40/60	500	12			Формирование азотированного слоя не происходит
ВНС-17	30/70	500	12		-	Формирование азотированного слоя не происходит
ЭИ-961	50/50	500	12			Формирование азотированного слоя не происходит
ЭИ-961	40/60	500	12			Формирование азотированного слоя не происходит
ЭИ-961	30/70	500	12			Формирование азотированного слоя не происходит
ВНС-17	50/50	530	12	55	12260	Формирование сплошного азотированного слоя
ВНС-17	40/60	530	12	60	12200	Формирование сплошного азотированного слоя
ВНС-17	30/70	530	12	70	12500	Формирование сплошного азотированного слоя
ЭИ-961	50/50	530	12	80	12150	Формирование сплошного азотированного слоя
ЭИ-961	40/60	530	12	90	12150	Формирование сплошного азотированного слоя
ЭИ-961	30/70	530	12	100	12260	Формирование сплошного азотированного слоя
ВНС-17	50/50	580	12	90	9850	Азотированный слой не имеет сплошной структуры
ВНС-17	40/60	580	12	100	9950	Азотированный слой не имеет сплошной структуры
ВНС-17	30/70	580	12	110	10000	Азотированный слой не имеет сплошной структуры
ЭИ-961	50/50	580	12	130	10350	Азотированный слой не имеет сплошной структуры

ЭИ-961	40/60	580	12	140	10350	Азотированный слой не имеет сплошной структуры
ЭИ-961	30/70	580	12	150	10640	Азотированный слой не имеет сплошной структуры

Основанием были ранее проведенные работы [90], в которых задача снижения хрупкости азотированного слоя применительно к конструкционным низколегированным сталям решалась снижением концентрации азота в диффузионном слое. Для этого проводили дополнительный процесс деазотирования в атмосфере аммиака со степенью диссоциации 100%. Подобная работа проведена в МАДИ совместно с Ярославским моторным заводом. В работе МАДИ была разработана технология исправления брака после азотирования коленчатых валов за счет деазотирования поверхности шеек [56].

В нашем случае третья стадия азотирования проводилась при температуре 580°C, в атмосфере чистого аммиака, не менее 2-х часов, со 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.

3.2. Расчет дополнительной энергии и температуры при образовании рабочей смеси аммиак-воздух

При азотировании в многокомпонентных атмосферах производится подача добавок воздуха. Как мы видим на температурных диаграммах, во время подачи воздуха происходит резкое повышение температуры в рабочей зоне муфеля. Температура, регистрируемая термопарой в рабочем пространстве, может подниматься на 20...30°C в зависимости от процентного количества подаваемого добавочного воздуха и расхода насыщаемой атмосферы.

Был проведен расчет дополнительной энергии, получаемой при азотировании в аммиаке с добавками воздуха. Исходя из состава компонентов,

подаваемых в печь, в реакционном пространстве могут протекать четыре реакции:

1. $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$,
2. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 572 \text{ кДж}$.
3. $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$
4. $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4 \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

Визуальное наблюдение процесса горения в реакционном пространстве показывает, что в момент подачи воздуха на конце подающей трубки начинает гореть голубое пламя. Через 7...10 секунд оно гаснет. И при этом происходит изменение цвета деталей и проволоки, на которой детали подвешены. Проволока Φ 0,8 мм разогревается до ярко красного цвета, а детали до малиново-красного. После переключения клапана на подачу аммиака свечение прекращается. Видимо, в первый момент подачи аммиака происходит выгорание водорода, который находится в атмосфере. После его выгорания аммиак каталитически распадается на поверхностях деталей и оснастки. И образующийся водород в момент выделения связывается с кислородом воздуха, разогревая поверхность металла. Так как процесс отвода тепла вглубь металла - процесс инерционный и составляет ориентировочно 1 градус на миллиметр в минуту, а вся энергия выделяется в течение 42 секунд, то происходит более значительный разогрев поверхности и повышение температуры по сравнению с общей температурой детали.

В какой-то мере присутствуют все три реакции окисления, но основным, скорее всего, является горение водорода в кислороде воздуха. Наличие оксидов азота в отходящих газах при азотировании в атмосфере аммиака с добавками воздуха, как описано в работе Александрова В. А. и др. [90], говорит, что окисление аммиака при температуре азотирования также происходит.

Был проведен расчет разогрева поверхности деталей при подаче аммиака с добавками воздуха.

Рассмотрим первую стадию азотирования.

Температура экзотермической выдержки на первой стадии 530°C . Расход насыщаемой атмосферы составляет 2 кубических метра в час, соотношение добавленных компонентов - 30% аммиака NH_3 и 70% воздуха. Подача

компонентов производится в рамках микроцикла, составляющего 60 секунд. Подача аммиака и воздуха производится последовательно: 42 секунды происходит подача воздуха, после этого при переключении электромагнитных клапанов подача воздуха прекращается и начинается подача аммиака в течение 18 секунд.

В рамках минутного микроцикла в муфель подается объем атмосферы 33,33 л/мин, при этом подается $33,33 \cdot 0,7 = 23,33$ л/мин воздуха. Причем концентрация кислорода в воздухе равна приблизительно 21%. Следовательно, при подаче воздуха в муфель попадет $23,33 \cdot 0,21 = 4,8995$ л/мин кислорода. Что составит 0,219 моль кислорода.

В рамках этого микроцикла попадет 30 % аммиака, что составляет $33,33 \cdot 0,3 = 9,999$ л/мин.

Аммиак каталитически распадается на поверхностях по формуле:



А это значит, что активного водорода, который может образоваться в атмосфере, будет $9,9 \cdot 0,75 = 7,4$ л водорода, что составит 0,41 моль водорода.

Соотношение подаваемых в рабочую зону кислорода и водорода является около стехиометрическим, то есть в условиях формирования однородная смесь способна к самовоспламенению или детонации, которые могут произойти при температурах выше 510°C . Однако, в разрабатываемой нами технологии формирование кислородно-водородной газовой смеси невозможно, так как газовые компоненты поступают поочередно. В связи с этим происходит волнообразное выгорание одного из компонентов, причем газовая смесь не позволяет при подаче воздуха создать атмосферу с избыточным остаточным кислородом.

Газообразный аммиак относится к горючим газам. Температура его самовоспламенения равна 650°C , минимальная энергия зажигания - 680 мДж. Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна при содержании в ней от 15 до 28 объемных долей аммиака. В соответствии с ГОСТ 12.1.011 аммиачно-воздушная смесь относится по взрывоопасности к категории ПА и группе Т1.

Наиболее опасны около стехиометрические смеси, где на один моль

кислорода приходится два моля водорода, то есть, с учётом того, что в воздухе соотношение кислорода и азота по объёму составляет примерно 1:3,76, объёмное соотношение водорода с воздухом в гремучем газе в стехиометрическом соотношении составляет $2:4,76 \approx 0,4$. Однако, гремучий газ способен гореть в широком диапазоне концентраций водорода - от 4-9 объёмных процентов в бедных смесях до 75об% в богатых смесях, приблизительно в этих же пределах он способен и детонировать [91].

Исходя из полученного количества кислорода и водорода в муфеле, произведем расчет выделяемой энергии при синтезе воды по формуле



Уравнение рассчитано на 1 моль использованного кислорода, оно выражает тепловой эффект экзотермической реакции образования воды из водорода и кислорода.

В нашем случае количество выделяемой энергии при сгорании 0,219 моль кислорода составит: $572 \text{ кДж} \times 0,219 \text{ моль} = 125,268 \text{ кДж}$.

Данные расчёты подтверждаются резким изменением температуры в рабочей камере, регистрируемой термопарой, находящейся в рабочей зоне (Рисунок 3.4). На рисунке видно, что при подаче воздуха происходит резкое повышение температуры: при первой подаче регистрируется резкий скачок с 510°C до $\sim 522^\circ\text{C}$, однако следует отметить, что на поверхности обрабатываемого изделия температура гораздо выше, что подтверждается теоретически.

За 42 микроцикла в рамках часовой подачи добавок воздуха общая регистрируемая температура садки в рабочем пространстве доходит до пиковой - 550°C .

Была определена температура, которая создается на границе раздела газ-металл.

Общее количество энергии, которое необходимо подать для нагрева до необходимой температуры, выражается формулой:

$$Q = m * c * (T_2 - T_1), \text{ где}$$

m – масса вещества, кг

c – удельная теплоемкость вещества, Дж/(кг*К)

T_1 начальная температура, К°

T_2 конечная температура, К°

Конечная температура садки массой 100 кг (с учетом оснастки)

$$T_2 = m \cdot c \cdot T_1 + Q / m \cdot c = (100 \cdot 580 \cdot 803 + 125268 / 100 \cdot 580) = 805,16 \text{ К}^\circ$$

Где $m = 100$ кг, $c = 580$ Дж/кг*К°, $T_1 = 803$ К°, $Q = 125268$ Дж

Садка за один цикл подачи добавочного воздуха разогрелась на $2,16$ °С, а, следовательно, за 42 микроцикла на $90,72$ °С. С учетом выноса тепла с отходящими газами, рассеянием тепла в окружающее пространство и поглощением тепла при эндотермическом распаде аммиака, реальный разогрев садки на 40 °С вполне соотносится с расчетом.

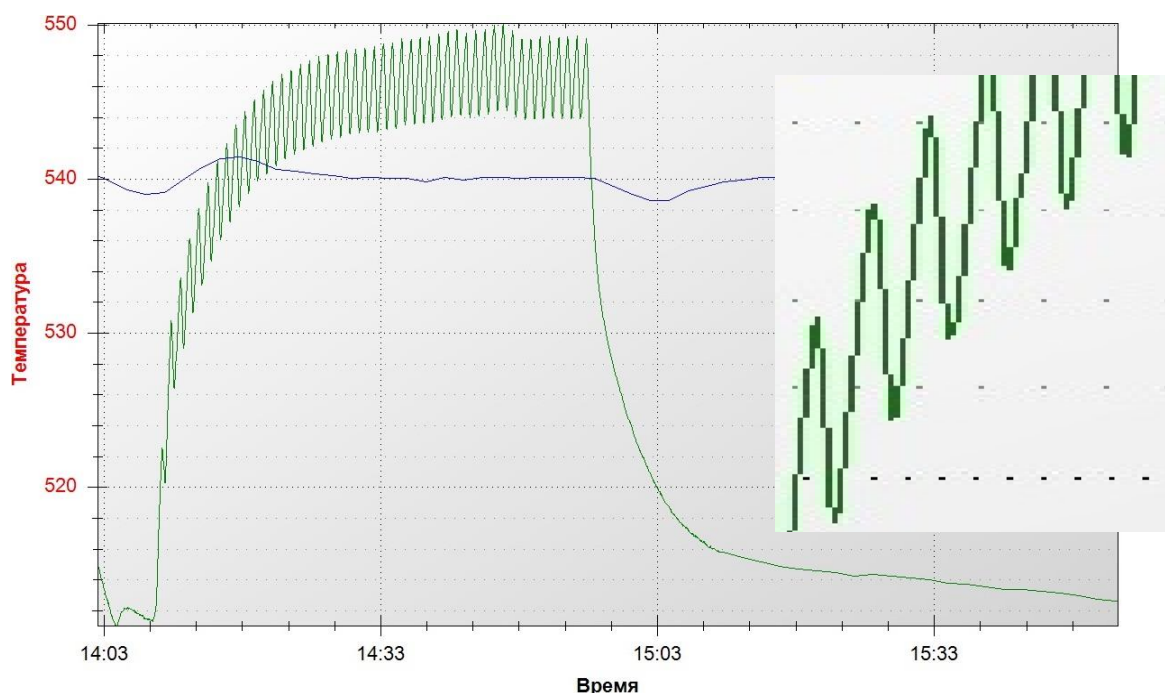


Рисунок 3.4 – Макроцикл подачи добавок воздуха (1 час) и чистого аммиака (2 часа) на диаграмме «температура — время» трех стадийного процесса азотирования и микроциклы подачи воздуха и аммиака (1 мин)

Локальный разогрев на границе раздела газ-металл при низкой скорости отвода тепла от границы в глубину металла.

$$T_2 = m \cdot c \cdot T_1 + Q / m \cdot c = (1 \cdot 580 \cdot 803 + 125268 / 100 \cdot 580) = 1018,98 \text{ К}^\circ$$

Где $m = 1$ кг, $c = 580$ Дж/кг*К°, $T_1 = 803$ К°, $Q = 125268$ Дж

Локальная температура на границе раздела газ-металл может составить 1018 К° или 745,98 °С.

Циклическое изменение температуры в таком широком диапазоне 30...100 °С позволяет эффективно разрушить пассивную пленку на коррозионностойких сталях, ускорить процесс азотирования за счет увеличения коэффициента диффузии в приповерхностном слое.

Совокупность физико-химических эффектов, возникающих при азотировании в атмосфере аммиака с добавками воздуха, позволяет проводить азотирование коррозионностойких сталей без депассиваторов. Причем общий разогрев обрабатываемых деталей в процессе азотирования не превышает 20...40 °С, что не приводит к изменению механических свойств изделия.

Выводы по гл. 3

Изучены закономерности формирования азотированного слоя при различных атмосферах, математически определено количество выделяемого тепла и изменения температуры на поверхности азотируемых сталей.

Было установлено экспериментально и подтверждено теоретически, что оптимальным процессом азотирования исследуемых высоколегированных сталей является процесс азотирования, состоящий из *трёх* стадий, заканчивающийся стадией *объемной внутренней диффузии*.

Глава 4. Исследование структуры и фазового состава сталей ВНС 17 (03X11Н10М2Т-ВД) и ЭИ 961 (13X11Н2В2МФ) после газо-термоциклического азотирования в аммиаке с добавками воздуха

В процессе отработки технологии азотирования коррозионностойких сталей в атмосфере аммиака с добавками воздуха была исследована кинетика роста диффузионного слоя в зависимости от технологических параметров азотирования - продолжительности насыщения, температуры изотермической выдержки и состава насыщающей атмосферы.

Для изучения структуры и фазового состава поверхности проведен ряд типовых процессов азотирования с комбинацией различных температур и составов насыщающей атмосферы, данные по которым сведены в таблицу 3.1. Анализ полученных результатов показал, что оптимальная концентрация воздуха при проведении первой стадии азотирования составляет 70%. При таком соотношении аммиака и воздуха проявляется максимальный эффект ускорения процесса азотирования и формирования сплошного азотированного слоя. Учитывая эти результаты, в данной работе при исследовании структуры и фазового состава азотированного слоя состав насыщающей атмосферы состоял из аммиака с добавкой 70% воздуха. В пределах первой и второй стадий время макроциклов насыщения определялось одним часом азотирования в атмосфере аммиака с добавками воздуха и двумя часами в чистом аммиаке.

В Таблице 4.1 приведены режимы азотирования коррозионностойких сталей ВНС-17 (03X11Н10М2Т-ВД) и ЭИ 961 (13X11Н2В2МФ-Ш) в атмосферах с чередующейся подачей аммиака и аммиака с добавками воздуха.

Азотирование в атмосфере аммиака с добавками воздуха в диапазоне температур 520-540°C позволяет обеспечивать депассивацию поверхности и создание сплошной азотированной поверхности, через которую азот интенсивно поглощается металлом.

Высокая активность насыщающей атмосферы получается за счёт снижения степени диссоциации аммиака при пониженной температуре, а также за

счет связывания кислорода воздуха с водородом, образующимся при распаде аммиака.

Таблица 4.1 - Режимы азотирования с циклической подачей аммиака и аммиачно-воздушных смесей на трех стадиях процесса азотирования

Режим	Технологические параметры процесса					
	Стадия 1		Стадия 2		Стадия 3	
	Состав атмосферы в макроцикле	Время, ч	Состав атмосферы в макроцикле	Время, ч	Состав атмосферы в макроцикле	Время, ч
I	530°C, 1 ч (NH ₃ + 70% воздух), 2 ч NH ₃	12	-		-	
II	580°C, 1 ч (NH ₃ + 70% воздух), 2 ч NH ₃	12	-		-	
III	530°C, 1 ч (NH ₃ + 70% воздух), 2 ч NH ₃ (2-х стадийное)	3	580 °C, 1 ч (NH ₃ + 70% воздух), 2 ч NH ₃	9	-	
IV	530°C, 1 ч (NH ₃ + 70% воздух), 2 ч NH ₃ (3-х стадийное)	3	580°C, 1 ч (NH ₃ + 70% воздух), 2 ч NH ₃	6	580°C, 100% NH ₃ , (степень диссоциации и 85%)	3

При азотировании легированных сталей образуются нитриды легирующих элементов (хрома, титана и т.д.). При низких температурах азотирования в альфа-твердом растворе образуются сегрегации типа зон Гинье-

Престона. Зоны Гинье-Престона и обособленные выделения нитридов препятствуют движению дислокаций и тем самым повышают твердость азотированного слоя.

Практика показывает, что высокая активность атмосферы, которая образуется при пониженной температуре, ведет к формированию очень твердого азотированного слоя, вплоть до 16000 МПа, и его высокой хрупкости. Поэтому для увеличения скорости формирования азотированного слоя и снижения его твердости температура изотермической выдержки была повышена до 580°C. Начинается вторая стадия процесса азотирования.

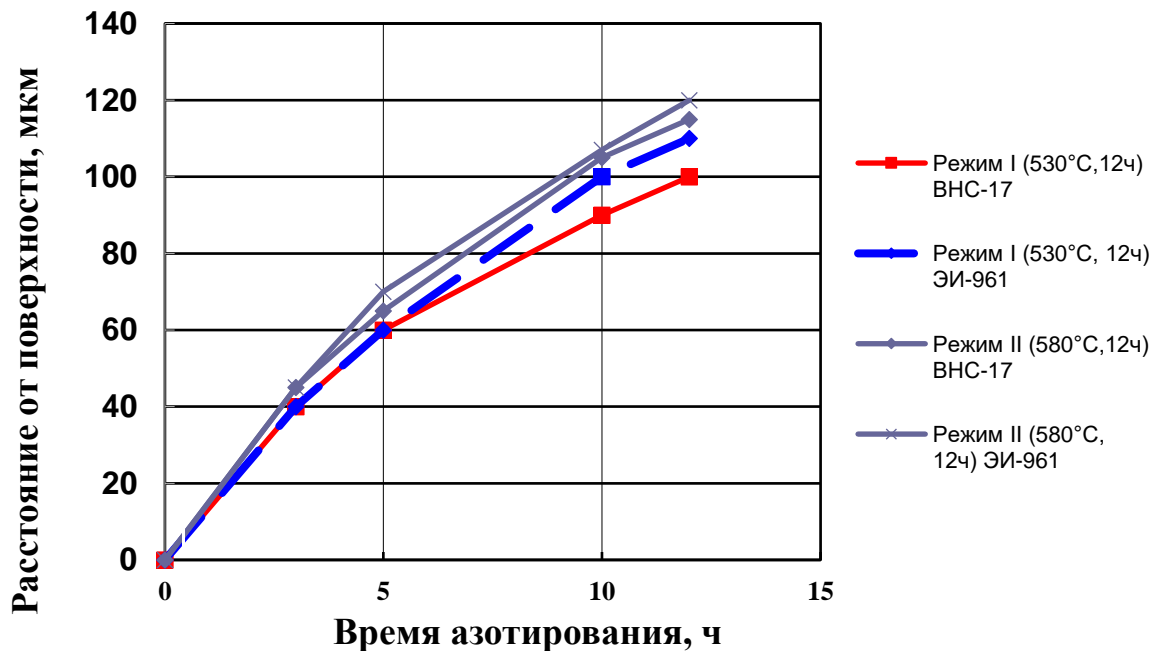


Рисунок 4.1- Кинетика роста азотированного слоя сталей 03X11H10M2T-ВД и 13X11H2B2MФ-Ш при 530°C и 580°C в атмосфере аммиак/воздух 70/30.

Для изучения закономерностей формирования азотированного слоя заключительной стадии предшествовал двух стадийный процесс азотирования - 530°C, аммиак/воздух 30/70, 3ч + 580°C 30/70, 6 ч. На Рисунке 4.2 представлена кинетика роста азотированного слоя в зависимости от продолжительности третьей, заключительной стадии - «объемной выравнивающей диффузии».

Экспериментально было установлено, что длительность третьей стадии азотирования является регулируемым параметром, позволяющим при чередовании

циклов насыщения на второй стадии и объемной диффузии на третьей эффективно регулировать фазовый состав поверхности, так как сначала диссоциирует ϵ -фаза, а толщина сплошной зоны γ' -фазы увеличивается, затем и γ' -фаза также диссоциирует, а при достаточно длительной выдержке нитридная зона может полностью распаться, и на поверхности остается азотированный слой, состоящий из α -фазы – твердого раствора азота в Fe α .

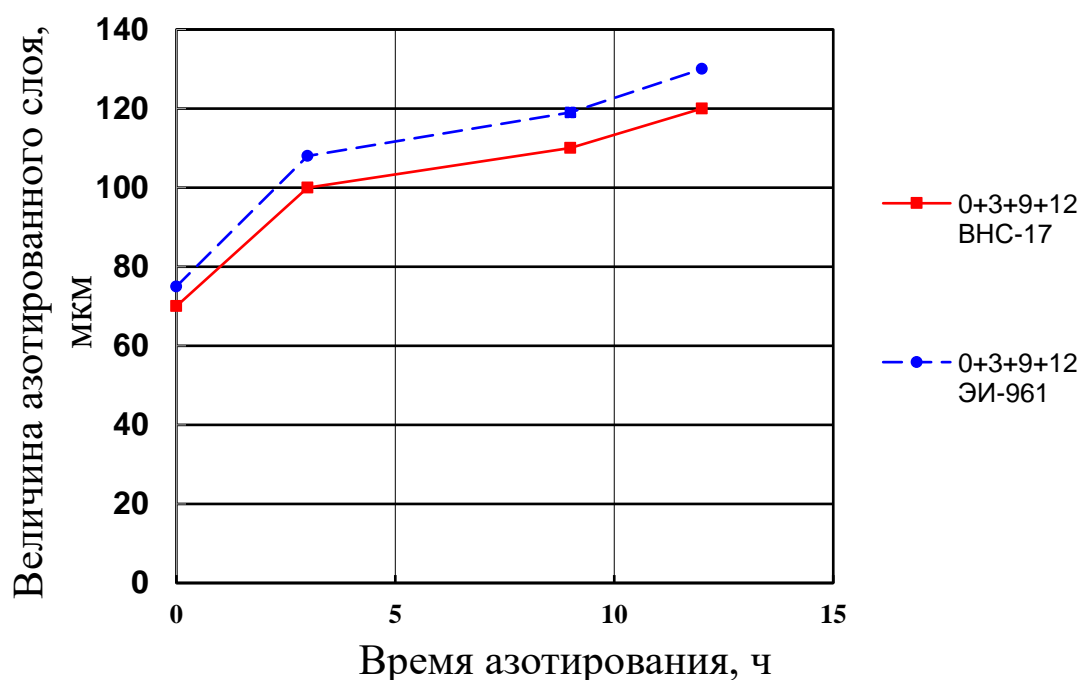
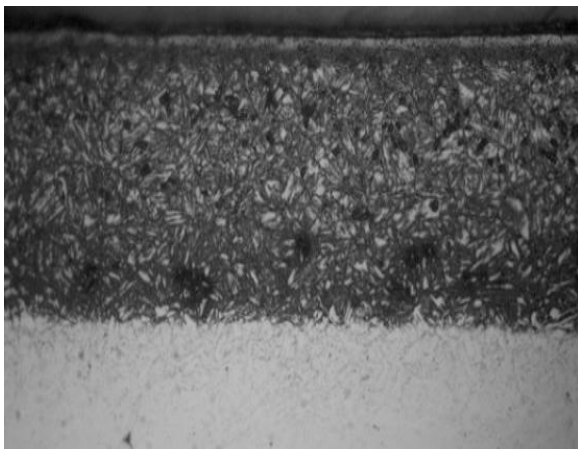


Рисунок 4.2- Кинетика роста азотированного слоя сталей 03X11N10M2T-ВД (ВНС-17) и 13X11N2B2MФ-Ш (ЭИ-961) во время заключительной стадии внутренней диффузии при 580°С в атмосфере чистого, частично диссоциированного аммиака.

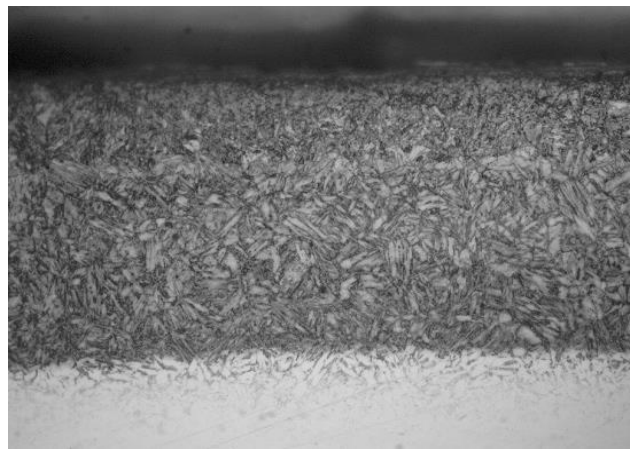
На Рисунках 4.3 и 4.6 показаны микроструктуры диффузионных слоев сталей 13X11N2B2MФ и 03X11N10M2T после азотирования в атмосфере чистого аммиака и аммиака с добавками воздуха при различных температурных режимах. За глубину азотированного слоя принимали толщину нитридной зоны (ϵ и γ' -фазы) и зону внутреннего азотирования, состоящую из α и γ' -фаз.

Азотирование стали 13X11N2B2MФ по указанным в Таблице 4.2 режимам формирует однотипные диффузионные слои с характерной структурой

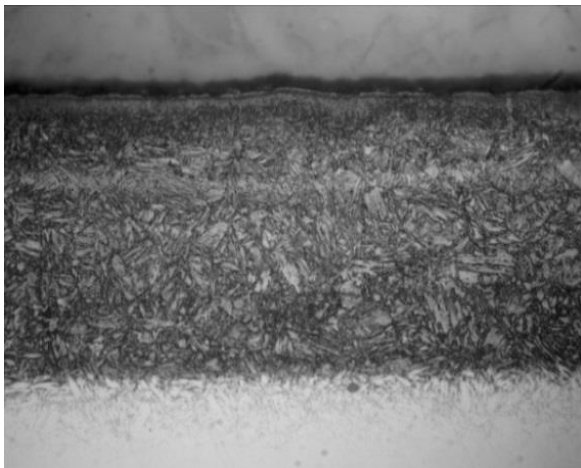
мартенсита, которые имеют повышенную травимость вследствие избыточной концентрации азота (Рисунок 4.3). Слои отделены от сердцевины отчетливой границей, что позволяет оценить их толщину (Таблица 4.3). Сравнение микроструктур на Рисунках 4.3,а и 4.3,б дает возможность проанализировать *влияние температуры* 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.



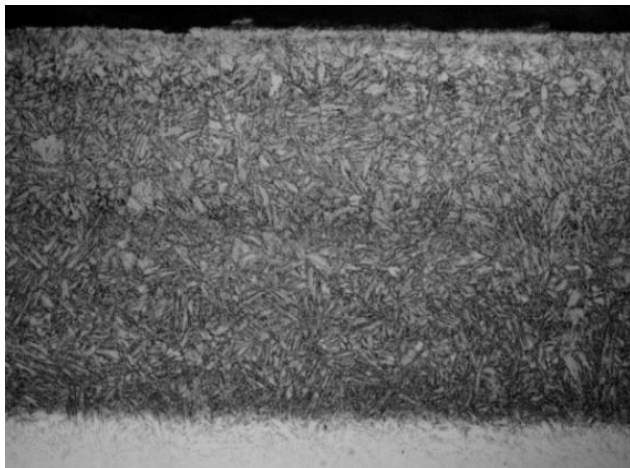
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.3 — Микроструктуры диффузионных слоев на стали 13X11H2B2MF после азотирования в атмосфере: **а** – режим I - 530°C, 12 ч, **б** – режим II - 580°C, 12 ч, **в** – режим III - 530°C, 3ч + 580°C, 9 ч, **г** - режим IV-530°C 3ч+ 580°C 6 ч+ 580°C 3 ч, 100% NH₃

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.

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 4.4 и 4.5 приведены дифрактограммы с поверхности азотированных образцов стали 13X11H2B2MФ для исследуемых режимов, позволяющие провести анализ влияния стадийных входных параметров на фазовый состав азотированного слоя.

Таблица 4.2 - Толщина слоя и фазовый состав поверхности стали 13X11H2B2MФ-III после различных режимов азотирования

Режим	Толщина слоя, мкм	Фазы и их относительные мольные доли				
		ε	γ'	γ	α'	Fe_3O_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	-

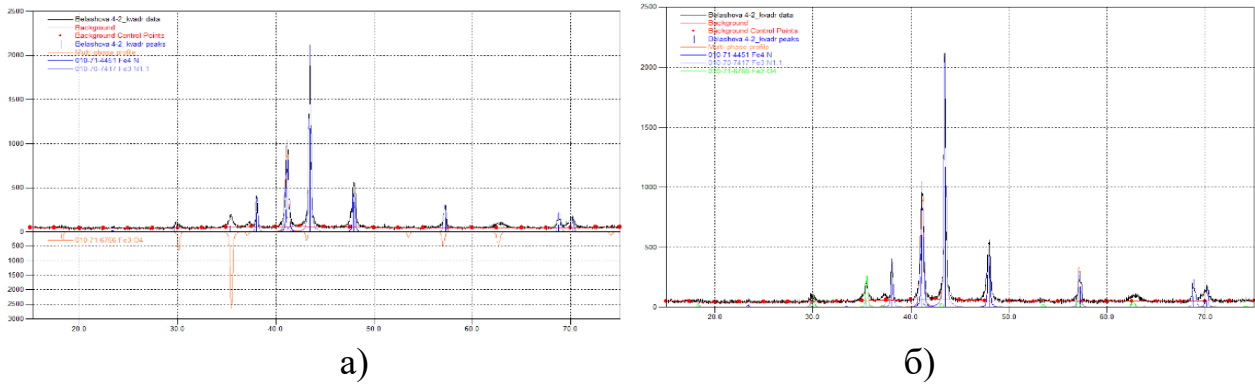


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы с поверхности стали 13X11N2B2MΦ, азотированной по режимам: **а** - I-530/12; **б** - II-580-12 .

Анализ Рисунка 4.4 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 4.3).

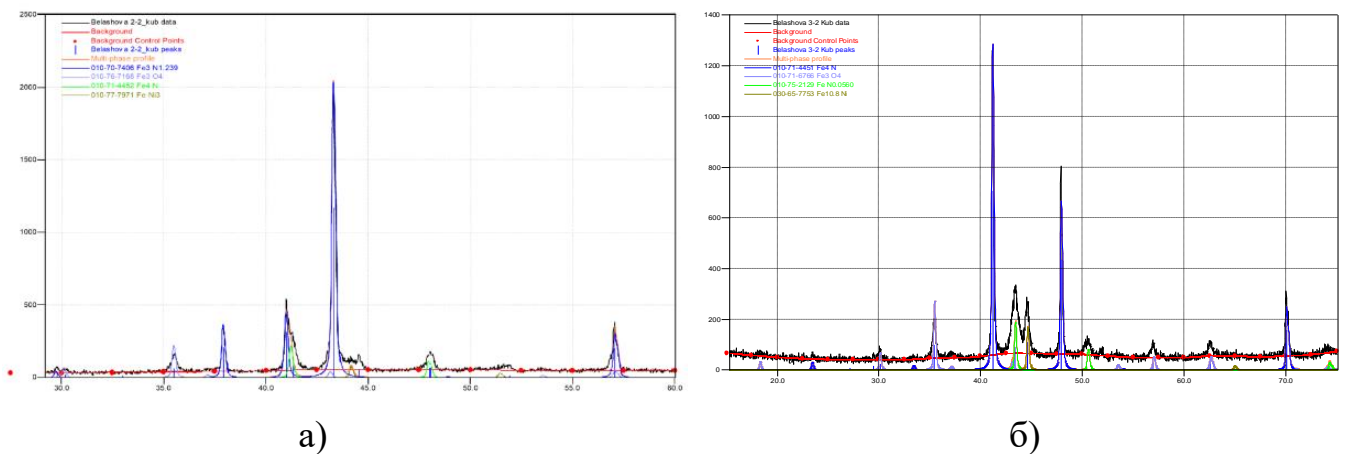


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы с поверхности стали 13X11N2B2MΦ, азотированной по режимам III-530/3+580/9 (а) и IV-530/3+580/6+530/3 (б).

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 4.4а, Таблица 4.3), то есть

нитридный слой является не сплошным. Изменяется пропорция нитридов ε/γ' в сторону увеличения ε -фазы, в которой повышается содержание азота ($\text{Fe}_3\text{N}_{1,239}$).

Азотирование по 3-х стадийному процессу (режим **IV**), при котором завершающая стадия проводится в чистом аммиаке, приводит к *существенным изменениям в фазовом составе* (Рисунок 4.5б): 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 4.3). 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.

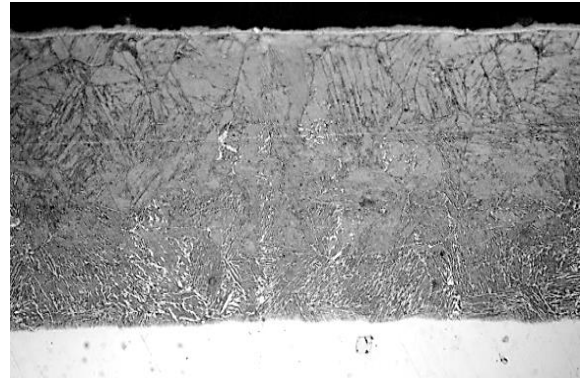
На поперечных шлифах азотированные слои у исследуемых сталей имеют повышенную травимость. На микроструктурах у них выявляется тонкая поверхностная зона и диффузионный подслой на базе аустенита, вероятно, стабилизированного растворенным азотом, причем, в глубинных участках с понижением концентрации поступающего азота видны следы мартенситного превращения (Рисунок 4.6).

Сравнение микроструктур азотированных сталей 03X11H10M2T и 13X11H2B2MФ и данных по толщине слоя (Таблица 4.3 и 4.4) показывает, что в целом закономерности влияния параметров процесса на толщину слоя идентичны.

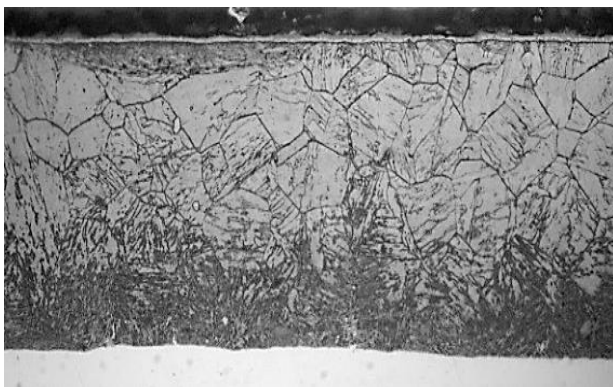
Повышение температуры одностадийного процесса с 530°C до 580°C увеличивает толщину диффузионного слоя в стали 03X11H10M2T с 100 до 130 мкм.



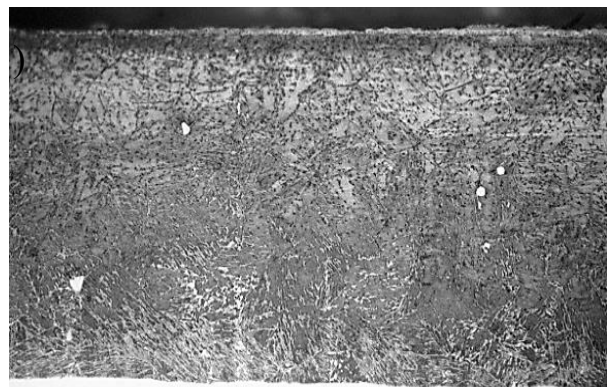
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.6 — Микроструктуры диффузионных слоев на стали 13X11H2B2MF после азотирования в атмосфере: **а** – режим I - 530°C, 12 ч, **б** – режим II - 580°C, 12 ч, **в** – режим III - 530°C, 3ч + 580°C, 9 ч, **г** - режим IV-530°C 3ч+ 580°C 6 ч+ 580°C 3 ч, 100% NH₃

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 4.3 - Фазовый состав поверхности стали 03X11H10M2T после различных режимов азотирования

Режим	Толщина слоя, мкм	Фазы и их относительные мольные доли					
		ϵ	γ'	γ	Cr_2N	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

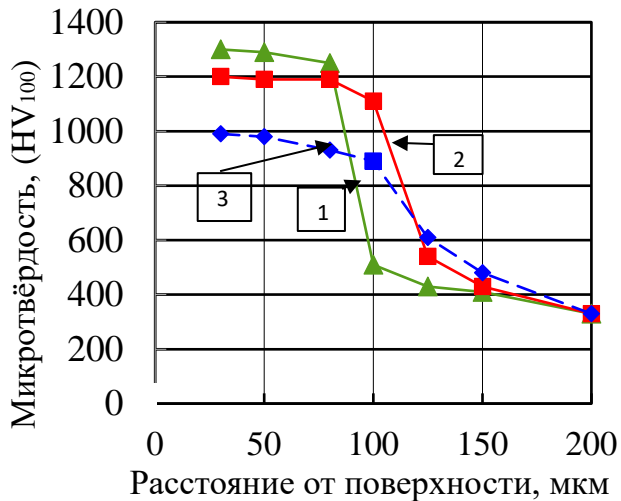
* Fe_3O_4 , ** FeCr_2O_4

Как видно (Таблица 4.4), фазовый состав азотированной поверхности стали 03X11H10M2T после одностадийного азотирования при разных температурах качественно идентичен и сходен с фазовым составом стали 13X11H2B2MФ (Таблица 4.3): образуется визуально наблюдаемая в микроструктуре (Рисунок 4.6а, б) сплошная нитридная зона, состоящая на 76-80% из высокоазотистой ϵ -фазы состава $\text{Fe}_3\text{N}_{1,3}$. Минимальные количественные различия заключаются в следующем: при повышении температуры процесса от 530°C до 580°C увеличивается доля оксидной фазы Fe_3O_4 до 16% за счет снижения доли γ' - фазы.

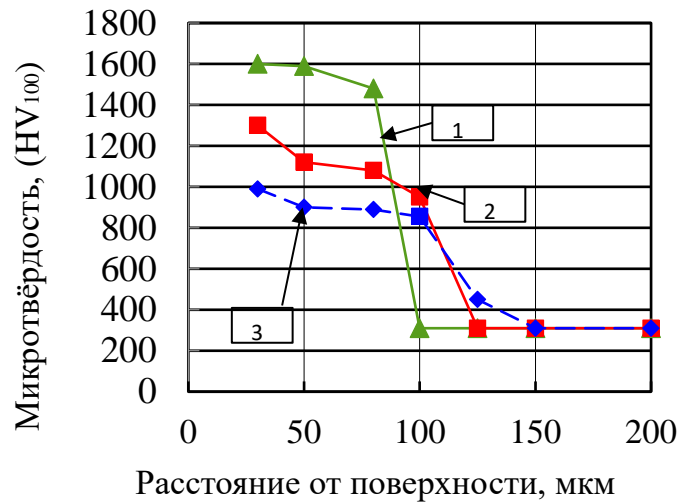
Проведение 2-х стадийного азотирования с повышением температуры на второй стадии процесса существенно влияет на фазовый состав поверхностного слоя (Таблица 4.4): снижается до 62% доля ϵ -фазы и обнаруживается нитрид хрома Cr_2N , который может негативно повлиять на коррозионную стойкость стали. Количество 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 Fe_3N , 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 4.4). 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 4.4).

На Рисунке 4.7 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 азотированной слой-матрица. Данные коррелируют с микроструктурами на Рисунке 2,б и 5,б, где отчетливо видна продолжающаяся диффузия азота в слой.



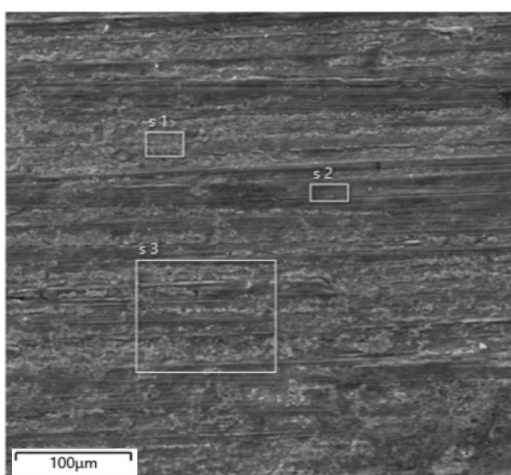
а)



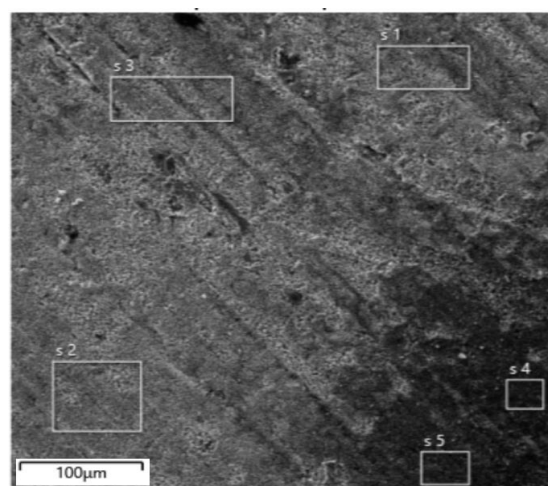
б)

Рисунок 4.7 — 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

Были проведены измерения массовой доли (концентрации) химических элементов на поверхности образцов после азотирования по режимам I и III методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуорисцентного анализа. Поверхность азотированных сталей приведена на Рисунках 4.8 и 4.9. Средние значения по точкам приведены в Таблицах 4.3, 4.5, 4.7, 4.9.



а)



б)

Рисунок 4.8 - Поверхность азотированной стали ЭИ-961 (13X11H2B2MФ) по режиму III (а) и IV (б)

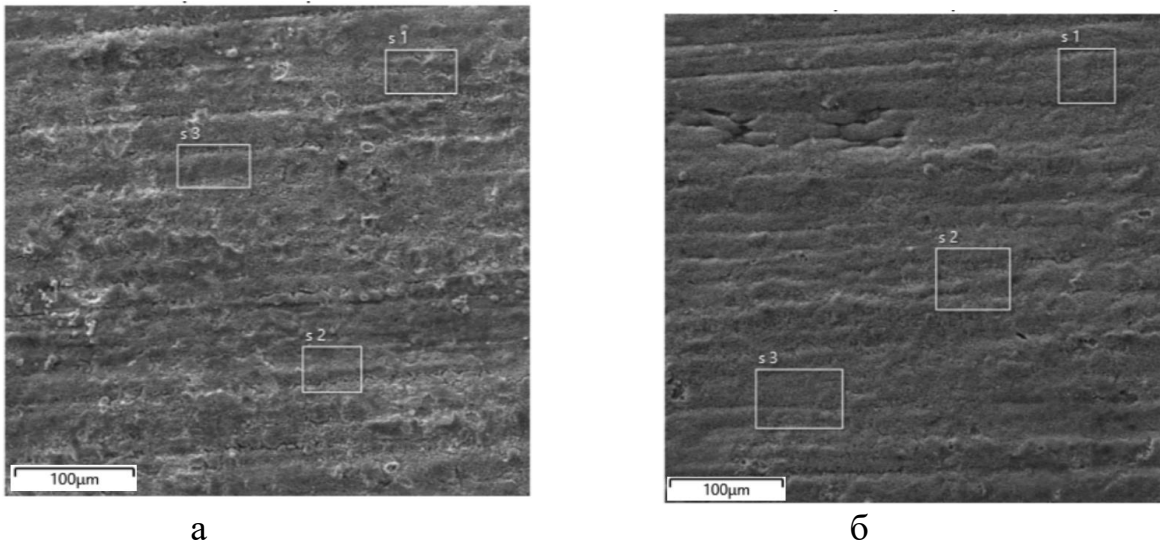


Рисунок 4.9 – Поверхность азотированной по режиму III (а) и IV (б) стали ВНС-17 (03X11H10M2T-ВД)

При проведении заключительной, третьей стадии азотирования происходит резкое снижение концентрации кислорода (Таблица 4.6, 4.10), что может говорить о том, что происходит восстановление оксидов железа, образовавшихся в ϵ -фазе во время азотирования в кислородосодержащей атмосфере (Таблица 4.4, 4.8). Данный факт подтверждается ранее полученными результатами о практически полном удалении кислорода из азотированного слоя после стадии объемной выравнивающей диффузии (Таблицы 4.2 и 4.3). А поскольку гомогенная ϵ -фаза обеспечивает большую защиту от коррозионного поражения металла после азотирования, уменьшение кислорода, находящегося в оксидах на поверхности, и увеличение концентрации азота приводит к повышению коррозионной стойкости.

По данным РФА-анализа (Таблицы 4.3–4.10), ϵ -фаза, сформировавшаяся на поверхности коррозионностойких сталей, является не нитридом $\text{Fe}_3\text{NFe}_{2-3}\text{N}$, а карбонитридом $\text{Fe}_3\text{NC}, \text{Fe}_{2-3}\text{NC}$. Причем концентрация углерода в ϵ -фазе превышает концентрацию азота. В поверхностной ϵ -фазе наблюдается присутствие хрома, никеля и молибдена. Видимо, температурные параметры процесса азотирования (циклическое повышение температуры на поверхности) дают возможность для диффузии углерода и тяжелых элементов к поверхности, в результате чего образуется ϵ -фаза, состоящая из карбонитридов $\text{FeMe}_{2-3}\text{NC}$ с

большим количеством легирующих элементов – Cr, Mo, Ni. Однако, как видно из таблиц 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, при введении заключительной стадии азотирования наблюдается резкое уменьшение регистрируемых на поверхности легирующих элементов (V, W) и уменьшение концентрации Cr, что может быть объяснено условиями формирования ϵ -фазы на заключительном этапе процесса азотирования. При азотировании по режиму III формирование ϵ -фазы протекает при постоянном термоциклировании на поверхности за счет добавок воздуха. Это обеспечивает высокую диффузионную подвижность атомов легирующих элементов. При азотировании по режиму IV окончательное формирование ϵ -фазы происходит при постоянной температуре изотермической выдержки в атмосфере частично диссоциированного аммиака. Следовательно, перераспределение легирующих элементов существенно меньше, и степень легированности ϵ -фазы ниже. Что подтверждается экспериментально.

Для определения изменения концентрации азота, углерода, кислорода и других легирующих элементов был проведен анализ ЭДС по глубине азотированного слоя на стали 13X11H2B2MФ-III, азотированной по режиму IV.

Таблица 4.3 - Результаты анализа поверхности стали 13X11H2B2MФ, азотированной по режиму III

Метка спектра	s 1	s 2	s 3
C	7.93	7.33	7.75
N	2.77	1.06	1.99
O	16.06	19.95	16.66
Cl	0.14		0.14
V	0.26	0.29	0.27
Cr	12.93	17.52	14.46
Mn	0.35	0.51	0.48
Fe	56.17	48.87	54.58
Ni	0.61	0.64	0.69
Mo	0.83	0.83	0.72
W	1.93	2.99	2.28

Всего	100.00	100.00	100.00
-------	--------	--------	--------

Таблица 4.4 - Средние значения анализа поверхности стали 13X11H2B2MФ, азотированной по режиму III

Статистика	C	N	O	Cl	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W
Макс	7.9	2.7	19.9	0.1	0.2	17.5	0.5	56.1	0.6	0.8	2.9
	3	7	5	4	9	2	1	7	9	3	9
Мин	7.3	1.0	16.0	0.1	0.2	12.9	0.3	48.8	0.6	0.7	1.9
	3	6	6	4	6	3	5	7	1	2	3
Средний	7.6	1.9	17.5	-	0.2	14.9	0.4	53.2	0.6	0.8	2.4
	7	4	6		7	7	5	1	5	0	0
Стандартное отклонение	0.3	0.8	2.09	-	0.0	2.33	0.0	3.84	0.0	0.0	0.5
	1	6			2		8		4	6	4

Таблица 4.5 – Результаты анализа поверхности стали 13X11H2B2MФ, азотированной по режиму IV

Метка спектра	s 1	s 2	s 3
C	7.14	7.02	6.49
N	5.78	6.13	5.33
O	3.72	3.69	3.33
Cr	2.96	3.30	3.08
Mn	0.46	0.45	0.36
Fe	79.13	78.62	80.64
Ni	0.35	0.42	0.41
Mo	0.45	0.37	0.35
Всего	100.00	100.00	100.00

Таблица 4.6 - Средние значения анализа поверхности стали 13X11H2B2MФ,
азотированной по режиму IV

Статистика	C	N	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Макс	7.14	6.13	3.72	3.30	0.46	80.64	0.42	0.45
Мин	6.49	5.33	3.33	2.96	0.36	78.62	0.35	0.35
Средний	6.88	5.75	3.58	3.11	0.42	79.46	0.39	0.39
Стандартное отклонение	0.35	0.40	0.22	0.17	0.05	1.05	0.03	0.05

Таблица 4.7 - Результаты анализа поверхности стали 03X11H10M2T,
азотированной по режиму III

Метка спектра	s 1	s 2	s 3
C	7.93	7.33	7.75
N	2.77	1.06	1.99
O	16.06	19.95	16.66
Cl	0.14		0.14
V	0.26	0.29	0.27
Cr	12.93	17.52	14.46
Mn	0.35	0.51	0.48
Fe	56.17	48.87	54.58
Ni	0.61	0.64	0.69
Mo	0.83	0.83	0.72
W	1.93	2.99	2.28
Всего	100.00	100.00	100.00

Таблица 4.8 – Средние значения анализа поверхности стали 03X11H10M2T, азотированной по режиму III

Статистика	C	N	O	Cl	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	W
Макс	7.9	2.7	19.9	0.1	0.2	17.5	0.5	56.1	0.6	0.8	2.9
	3	7	5	4	9	2	1	7	9	3	9
Мин	7.3	1.0	16.0	0.1	0.2	12.9	0.3	48.8	0.6	0.7	1.9
	3	6	6	4	6	3	5	7	1	2	3
Средний	7.6	1.9	17.5	-	0.2	14.9	0.4	53.2	0.6	0.8	2.4
	7	4	6		7	7	5	1	5	0	0
Стандартное отклонение	0.3	0.8	2.09	-	0.0	2.33	0.0	3.84	0.0	0.0	0.5
	1	6			2		8		4	6	4

Таблица 4.9 - Результаты анализа поверхности стали 03X11H10M2T, азотированной по режиму IV

Метка спектра	s 1	s 2	s 3
C	7.14	7.02	6.49
N	5.78	6.13	5.33
O	3.72	3.69	3.33
Cr	2.96	3.30	3.08
Mn	0.46	0.45	0.36
Fe	79.13	78.62	80.64
Ni	0.35	0.42	0.41
Mo	0.45	0.37	0.35
Всего	100.00	100.00	100.00

Таблица 4.10 - Средние значения анализа поверхности стали 03X11H10M2T, азотированной по режиму IV

Статистика	C	N	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Макс	7.14	6.1 3	3.72	3.30	0.46	80.64	0.42	0.45
Мин	6.49	5.3 3	3.33	2.96	0.36	78.62	0.35	0.35
Средний	6.88	5.7 5	3.58	3.11	0.42	79.46	0.39	0.39
Стандартное отклонение	0.35	0.4 0	0.22	0.17	0.05	1.05	0.03	0.05

На Рисунке 4.10 показана карта энергодисперсионной спектроскопии, на которой видно, что явного перераспределения легирующих элементов не происходит. Кислород, в количествах, которые позволяют его определить, не обнаружен, что также подтверждается результатами спектрального анализа концентрации легирующих элементов (Рисунок 4.11, 4.12).

На Рисунке 4.11 приведена схема точек спектрального анализа концентрации легирующих элементов, расположенных по глубине азотированного слоя на стали ЭИ-961 (13X11H2B2MФ-Ш), азотированной по 3-х стадийному режиму IV.

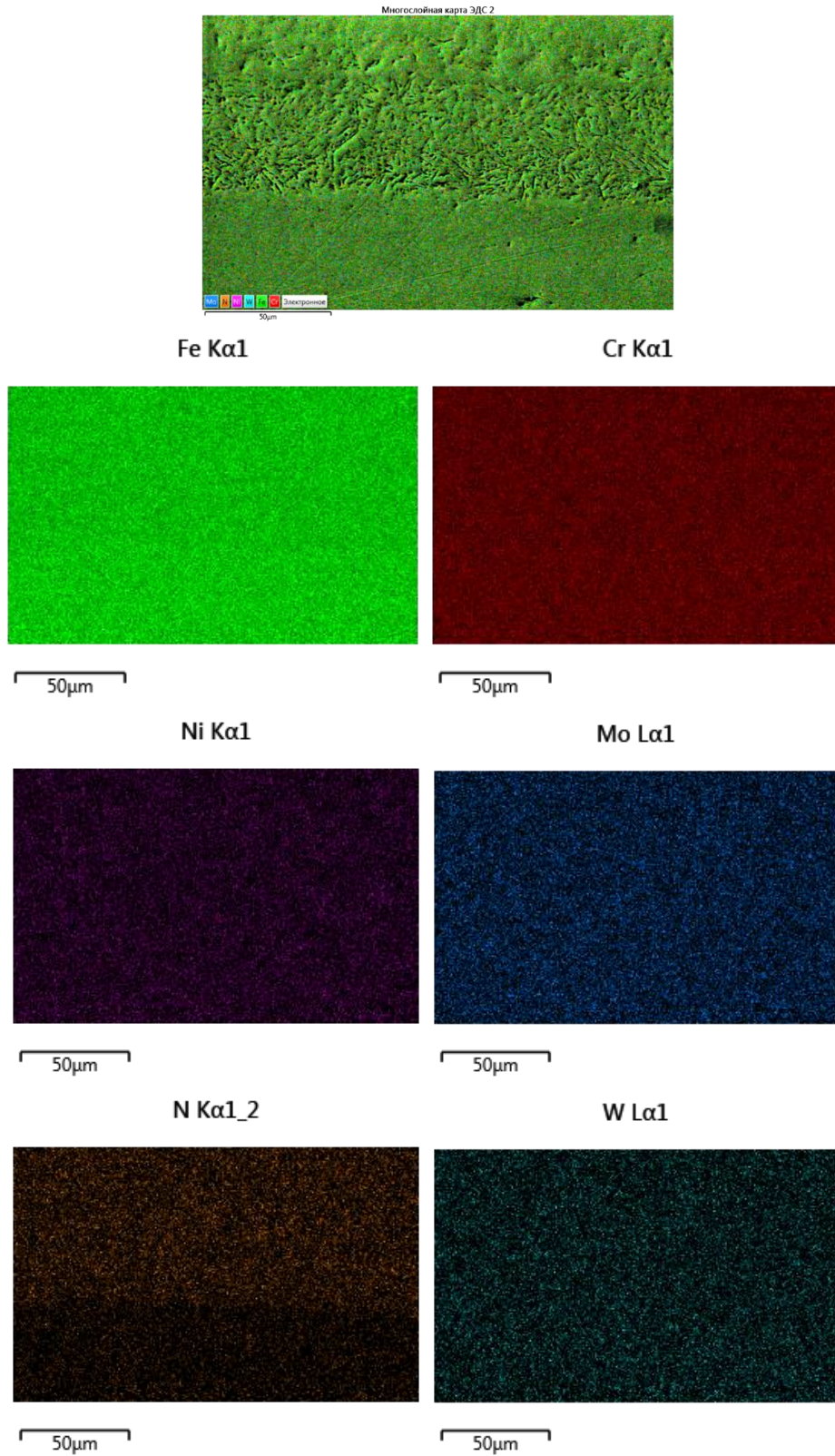


Рисунок 4.10 – Многослойная карта ЭДС легирующих элементов стали 13X11H2B2MФ-Ш.

Электронное изображение 3

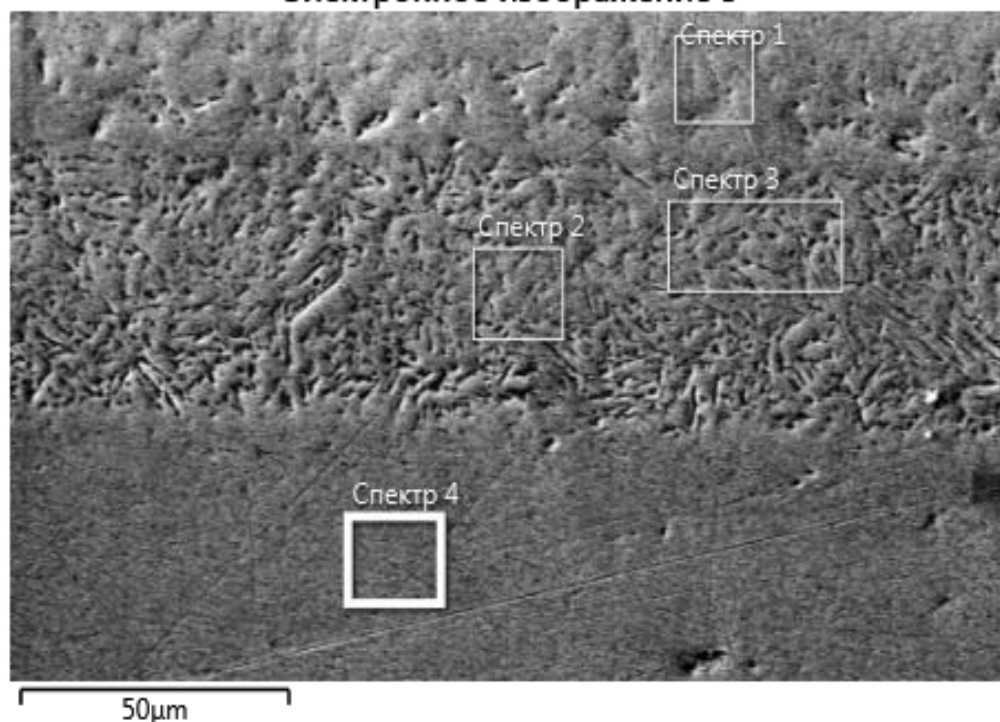
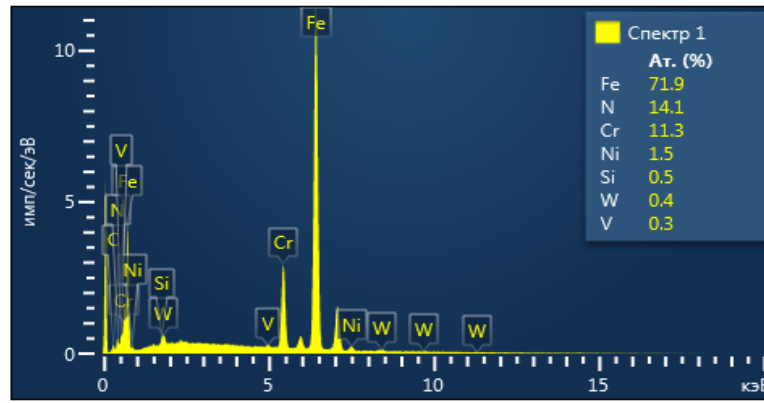


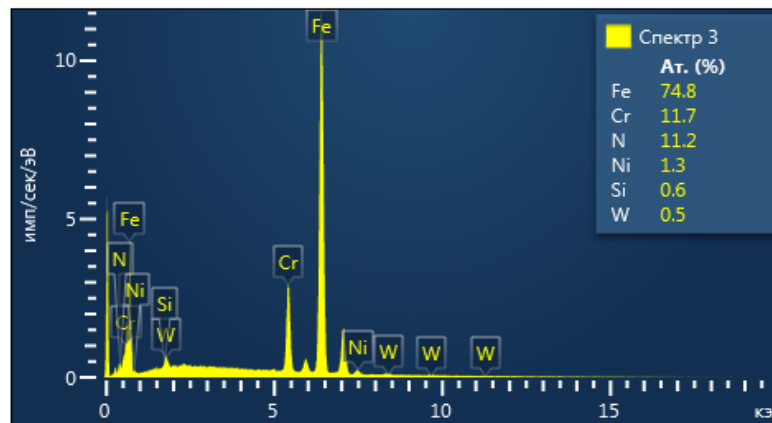
Рисунок. 4.11 – Микроструктура диффузионного слоя на стали ЭИ-961 (13X11Н2В2МФ-Ш), азотированной по режиму IV, с расположением точек количества легирующих элементов.

На Рисунке 4.12 видно, что в зависимости от удаления от поверхности происходит уменьшение регистрируемого Cr в азотированном слое. Это совпадает с результатами исследования поверхности азотированной стали и уменьшении концентрации Cr после введения заключительной третьей стадии азотирования в частично диссоциированном аммиаке (режим IV) (глава 4).

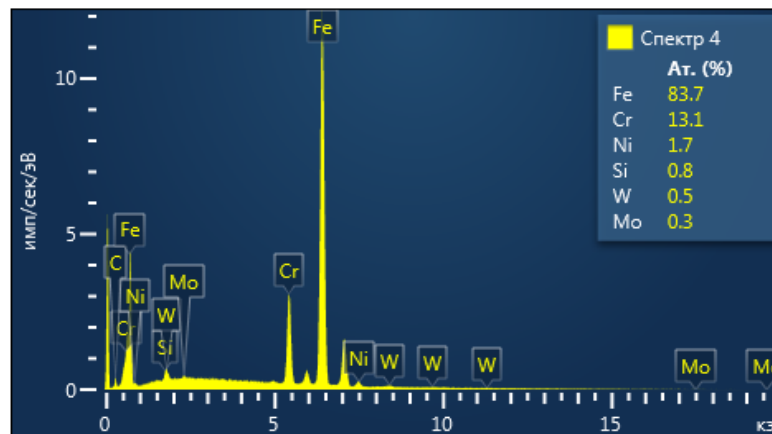
Характер сформировавшейся азотированной поверхности на изучаемых сталях является одинаковым. Формирование высокоазотистой ϵ -фазы на поверхности происходит при диффузии азота в приповерхностный слой металла и встречной диффузии углерода к поверхности. Разрешение, позволяющее увидеть объекты величиной менее 0,2 мкм, показало мелкокристаллическую дендритную структуру сформировавшейся ϵ -фазы.



а)



б)

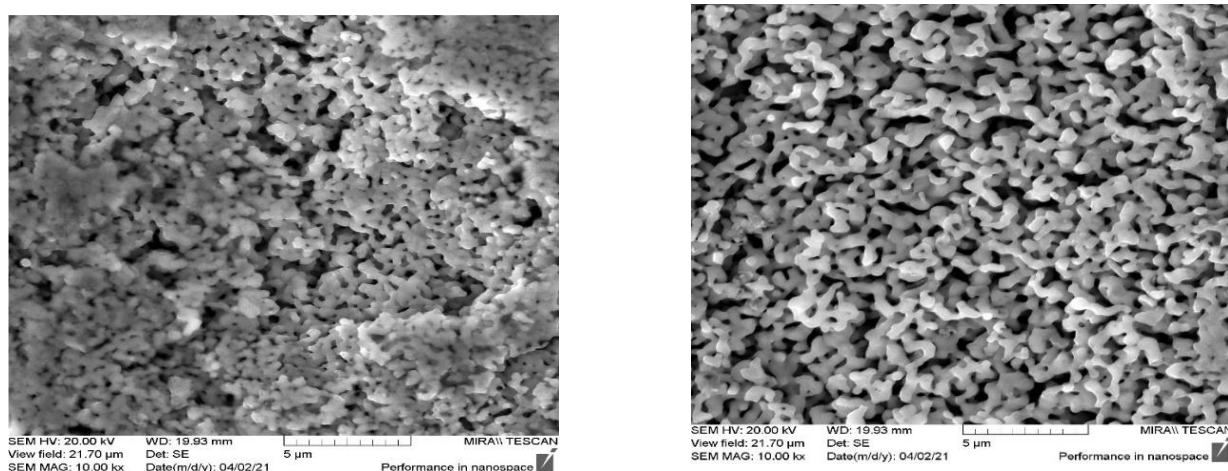


в)

Рисунок 4.12 – Результаты спектрометрического анализа азотированного слоя по глубине стали 13X11H2B2MФ, азотированной по режиму **IV** в зависимости от точки спектра изучаемого образца (см. рисунок 4.11): 1 – а, 3 – б, 4 - в.

Формирование высокопористой структуры (Рисунок 4.13) на поверхности с большой долей вероятности повышает коррозионную стойкость азотированных сталей за счет пропитки поверхности гидрофобизирующими жидкостями,

содержащими высокомолекулярные полимеры — например, полистиролом [2-7,92,93].



а)

б)

Рисунок 4.13— Морфология поверхности стали ВНС-17 (03X11Н10М2Т), (а) и ЭИ-961 (13X11Н2В2МФ-Ш) (б) после 3-х стадийного процесса азотирования по режиму IV.

Выводы гл.4

Основываясь на полученных результатах, можно сделать следующие выводы:

1. При проведении процесса азотирования в аммиаке с добавками воздуха на первой и второй стадиях азотирования формируется гетерофазная ϵ -фаза с большим количеством оксидов железа Fe_3O_4 .

2. При проведении заключительной третьей стадии азотирования происходит резкое снижение концентрации кислорода на поверхности и восстановление оксидов железа, образовавшихся в ϵ -фазе во время азотирования в кислородсодержащей атмосфере. Уменьшение кислорода, находящегося в оксидах на поверхности, и увеличение концентрации азота приводит к повышению коррозионной стойкости.

3. На поверхности обрабатываемых сталей происходит образование

карбонитридов Fe_3NC , Fe_{2-3}NC с большим количеством легирующих элементов – Cr, Mo, Ni.

4. Введение заключительной стадии позволяет снизить твёрдость на поверхности обрабатываемых сталей до величин ниже 10000 Мпа.

Глава 5. Исследование физико-механических свойств и коррозионной стойкости сталей ВНС-17 и ЭИ-961 после азотирования в среде аммиак/воздух

В данной главе рассмотрены основные свойства азотированных образцов из коррозионностойких сталей, отвечающие за эксплуатационную надежность изделий авиационной техники. Это износостойкость поверхности в условиях сухого трения-скольжения, ударная вязкость и коррозионная стойкость

5.1. Испытания на износостойкость.

Испытаниям на износ подвергали образцы после азотирования по режимам I, II, III, IV (см. таблицу 3.1) Износостойкость сталей определяли в условиях сухого трения. Испытания проводили на образцах диаметром 12 мм и толщиной 5 мм на установке TE-200/2 JEAN WIRTZ при комнатной температуре с линейной скоростью движения образца 10,74 км/ч. В качестве контр-тела использовался диск из стали 45 в улучшенном состоянии с твёрдостью HRC 28. По результатам испытаний измеряли изменение толщины образцов через каждые 5,37 км. Для лучшего анализа результатов изнашивания на Рисунке 5.1 показано распределение микротвердости по толщине обработанных по исследуемым режимам образцов, изготовленных для данных испытаний.

Анализ данных кривых показывает аналогичное распределение микротвердости на азотированных образцах, подготовленных для изнашивания, и лабораторных образцах для проведения изучаемых процессов (см. Рисунок 4.2): требуемая по условиям эксплуатации пониженная твердость на поверхности и сохранение более высокого уровня твердости на глубине до 150-170 мкм после 3-х стадийного азотирования.

Результаты испытаний на сухой износ сталей 03X11H10M2T-ВД и 13X11H2B2MФ-III представлены на Рисунках 5.2 и 5.3.

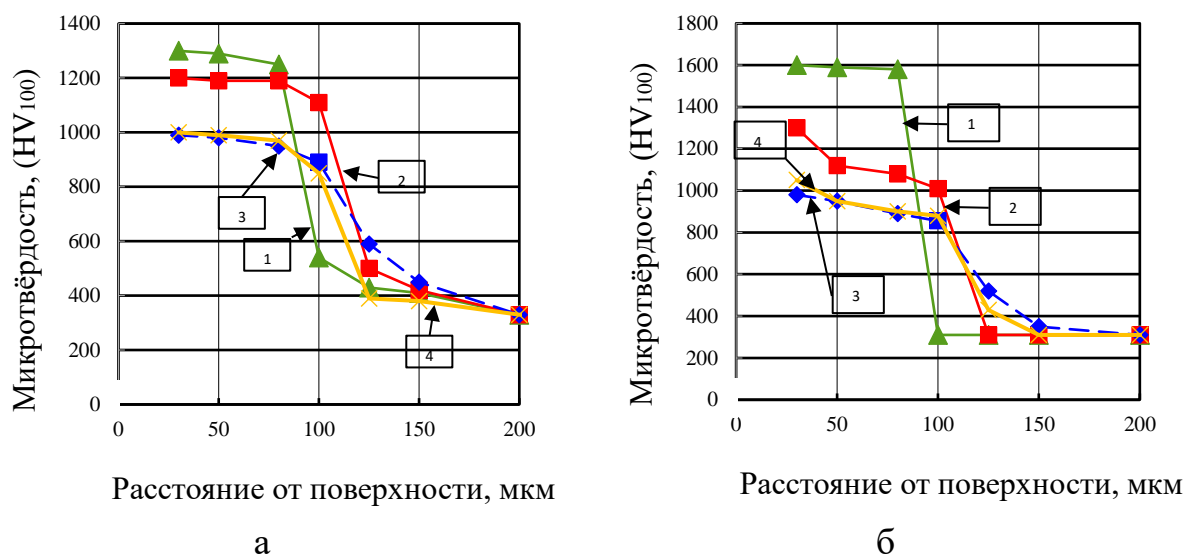


Рисунок 5.1 – Распределение твердости по глубине азотированного слоя образцов из сталей 03X11N10M2T-BД (а) и 13X11N2B2MФ-III (б), подвергаемых испытаниям на износ: 1 — режим III-6/3; 2 — режим II-580/12; 3 — IV-трехстадийный; 4 – I-530/12.

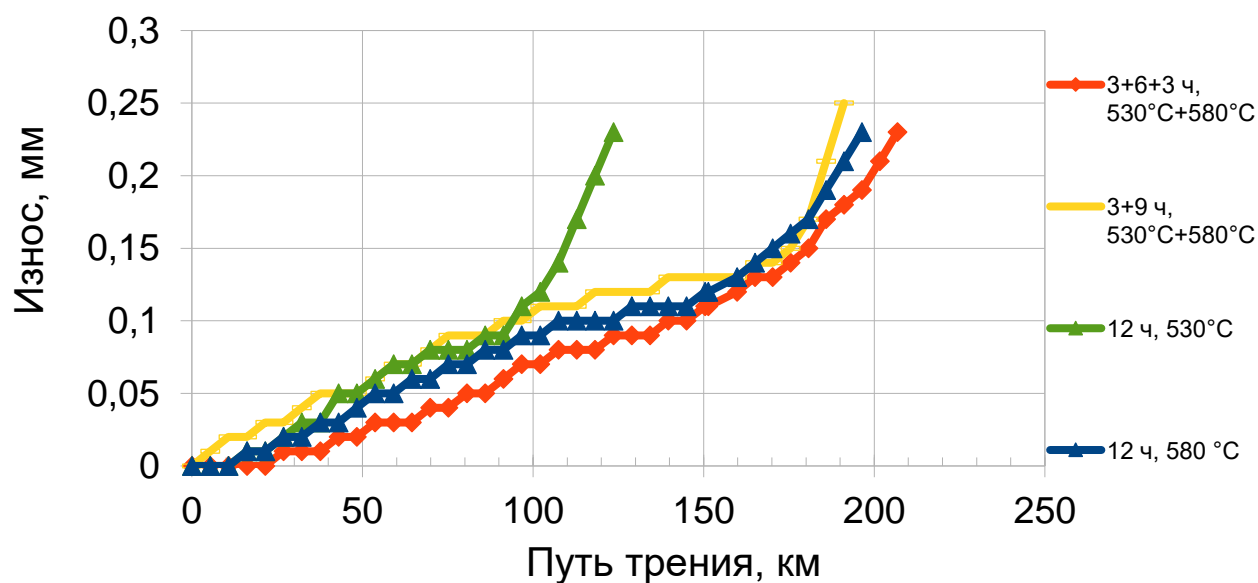


Рисунок 5.2 — Испытание на сухой износ стали 03X11N10M2T-BД

Результаты показали, что износостойкость сталей после азотирования по предлагаемой 3-х стадийной технологии несколько выше, чем у сталей, обработанных по традиционной, одностадийной технологии.

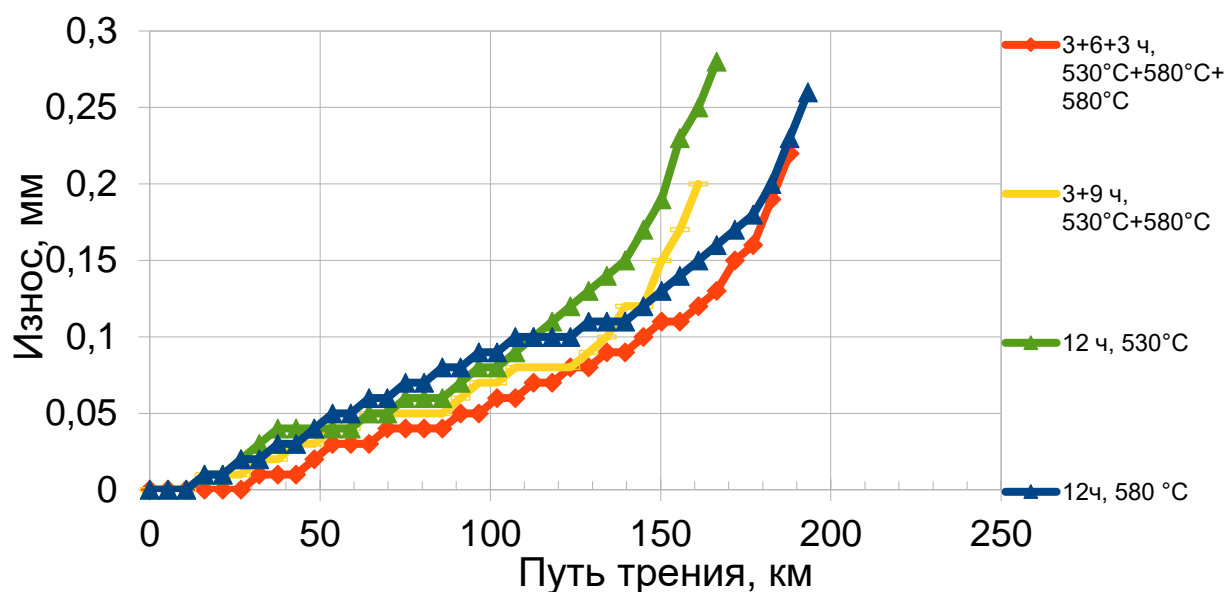


Рисунок 5.3 — Испытание на сухой износ стали 13X11H2B2MФ-III

Твердый и более тонкий слой, сформированный при температуре 530°C, приводит к более быстрому износу, несмотря на его твердость выше 10000 МПа, что подтверждает известный факт – износостойкость не определяется только высокой твердостью азотированного слоя (Рисунок 5.5 - зеленая кривая). Повышения износостойкости образцов после стадии объемной выравнивающей диффузии, вероятно, связано с наличием более развитого подслоя и большим количеством γ' -фазы в нитридной зоне, которая является более твердой и пластичной, чем ϵ -фаза, получаемая после обычного азотирования.

Таким образом, 3-х стадийное газо-циклическое азотирование по сравнению с классическим обеспечивает не только экономию ресурсов, но и повышает износостойкость упрочняемых деталей.

5.2. Испытания на ударную вязкость.

Испытания на ударную вязкость проводили на маятниковом копре ТСКМ 300 при нагрузке (запас энергии) 150 Дж. Образцы с U-образным концентратором в соответствии с ГОСТ 9454-78 имели размеры: длина – 55 мм, высота – 8 мм, ширина – 10 мм. Значения работы удара W усредняли по результатам трех испытаний на образцах, азотированных по режимам III-

(3/530+6/580) и IV-(3/530+6/580+3/580) и сравнивали с работой удара на не азотированном образце.

Известно, что растворенный азот оказывает негативное влияние на сопротивление ударным нагрузкам высоколегированных сталей аустенитного и мартенситного классов.

Испытания на ударную вязкость показали, что одностадийное азотирование в наибольшей степени снижает ударную вязкость стали, причем очагом разрушения является пограничная область между основной и азотированным слоем, напряжения в которой вызывают резкий перепад твердости. Ступенчатое азотирование снижает ударную вязкость в меньшей степени: так, после 2-х стадийного процесса по режиму III работа удара составляет 0,6 от значения для исходной стали без химико-термической обработки (Таблица 5.1). Введение заключительной стадии азотирования с рассасыванием ϵ -фазы (режим IV) позволило минимизировать охрупчивание вследствие сглаживания профиля микротвердости, и сохранить вязкость на уровне $0,77W_{исх}$.

На Рисунке 5.4 приведены результаты испытаний на ударную вязкость азотированной стали 13X11H2B2MФ-III. Предварительная термическая обработка образцов - закалка в масло с 990-1030 °C (выдержка 3 часа) и отпуск при 660-690 °C 2 часа, охлаждение на воздухе. В Таблице 5.1 видно, что введение дополнительной третьей стадии азотирования приводит к снижению ударной вязкости ~ на 30% по сравнению с не азотированными образцами, но это снижение *существенно меньше*, чем у образцов, азотированных по традиционной технологии, где падение составляет ~45%.

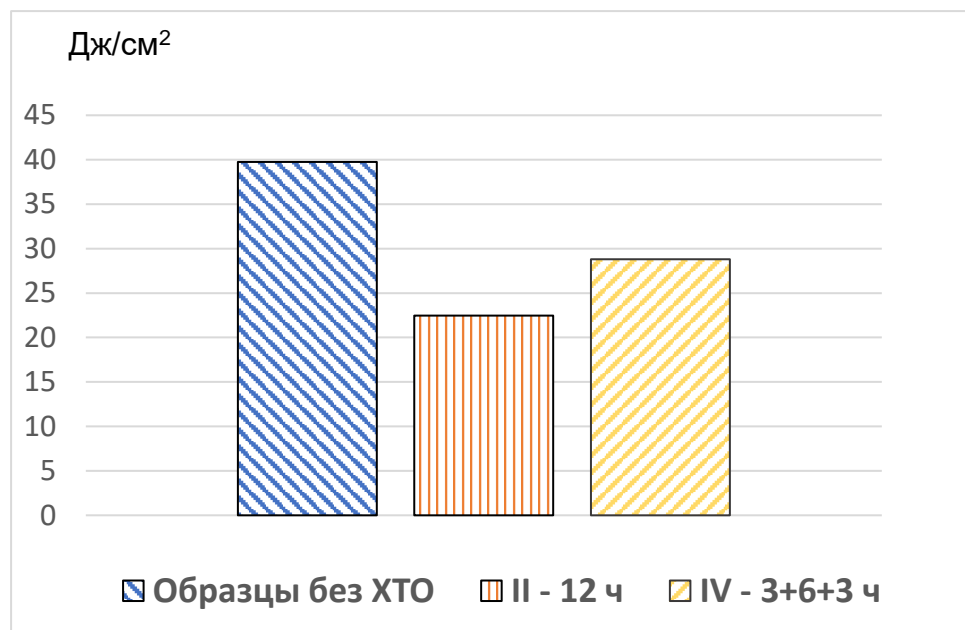


Рисунок 5.4 — Результаты испытаний на ударную вязкость стали 13X11H2B2MФ

Таблица 5.1- Работа удара образцов стали 13X11H2B2MФ в исходном состоянии без азотирования и после стадийных процессов

Режим обработки	W, Дж	W _{ср} , Дж	$\theta = W_{аз} / W_{исх}$
Без ХТО	20,34	22,353	-
	24,366		
Азотирование по режиму III-530/3+580/6	14,977	13,514	0,6
	13,12		
	12,365		
Азотирование по режиму IV- 3-х стадийный	17,592	17,293	0,77
	17,269		
	17,017		

На Рисунке 5.5 представлены испытания на ударную вязкость азотированной стали 03X11H10M2T. Предварительная термическая обработка образцов – закалка в воду с 910-930 °С (выдержка 3 часа) и старение при 600-630 °С 6 часов охлаждение на воздухе.

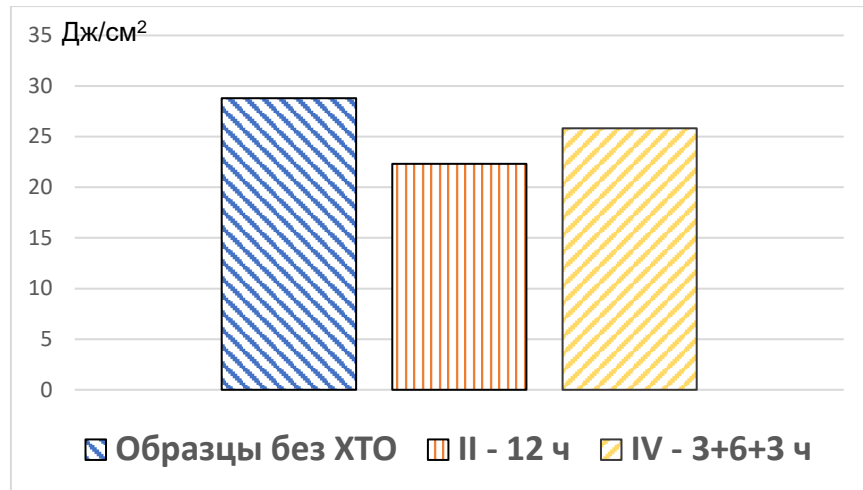


Рисунок 5.5 — Результаты испытаний на ударную вязкость стали 03X11N10M2T

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что введение дополнительной третьей стадии азотирования приводит к снижению ударной вязкости ~ на 20% по сравнению с не азотированными образцами, но это снижение *существенно меньше*, чем у образцов, азотированных по традиционной технологии, где падение составляет ~30%.

Таблица 5.2 – Работа удара образцов стали 03X11N10M2T в исходном состоянии без азотирования и после стадийного процесса

Режим обработки	W, Дж	W _{ср} , Дж	$\theta = W_{аз} / W_{исх}$
Без ХТО	29,4	28,8	-
	28,2		
Азотирование по режиму III-530/3+580/9	22,5	22,33	0,8
	21,1		
	23,4		
Азотирование по режиму IV- 3-х стадийный	25,8	25,83	0,9
	26,6		
	25,1		

На Рисунке 5.6 показаны изломы образцов без азотирования и азотированных по 2-х и 3-х-ступенчатой схеме. На не азотированных образцах и образцах, азотированных по 3-х стадийной схеме, видны небольшие следы пластической деформации, в отличие от 2-х ступенчатого азотирования, при котором в структуре присутствует мартенсит с хрупким изломом. Можно проследить корреляцию данных изломов с микроструктурами исследуемых сталей (глава 4): при 3-х стадийной схеме азотирования наличие в небольшом количестве низкоазотистой ϵ -фазы и в большей степени γ' - фазы – с пониженной твердостью и достаточной пластичностью дает в изломе следы небольшой пластической деформации, предшествующей зоне долома.

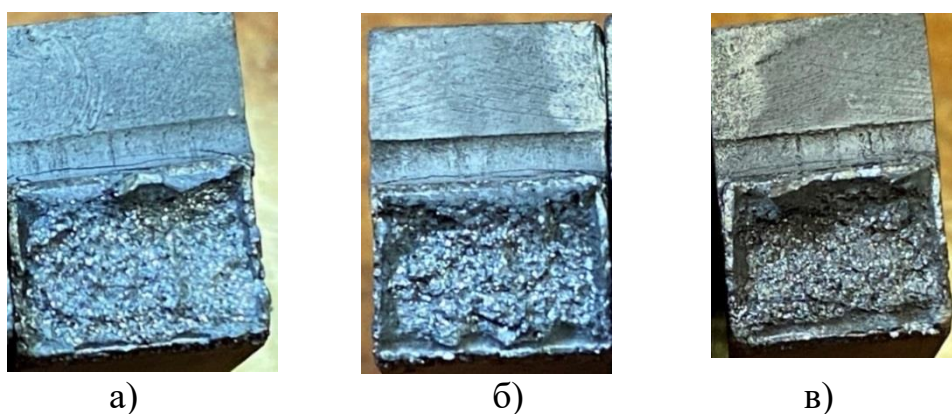


Рисунок 5.6 — Изломы стальных образцов без азотирования (а), после процессов III (б) и IV (3-х стадийного) (в), х3

5.3. Испытания на коррозионную стойкость.

Испытанию на коррозионную стойкость подвергали образцы с площадью поверхности 3 см^2 после азотирования по режимам III и IV.

На Рисунке 5.7 представлены результаты испытаний на коррозионную стойкость сталей 03X11N10M2T-ВД и 13X11N2B2MФ-III. Образцы, обработанные по предлагаемому методу, сравнивались с образцами после традиционного, широко применяемого одностадийного процесса азотирования.

Из графиков видно, что после азотирования в обоих случаях коррозионная стойкость падает: происходит связывание хрома с атомами азота и образование Cr_2N , соответственно, уменьшение его количества в твердом растворе, но при этом характер падения коррозионной стойкости различен.

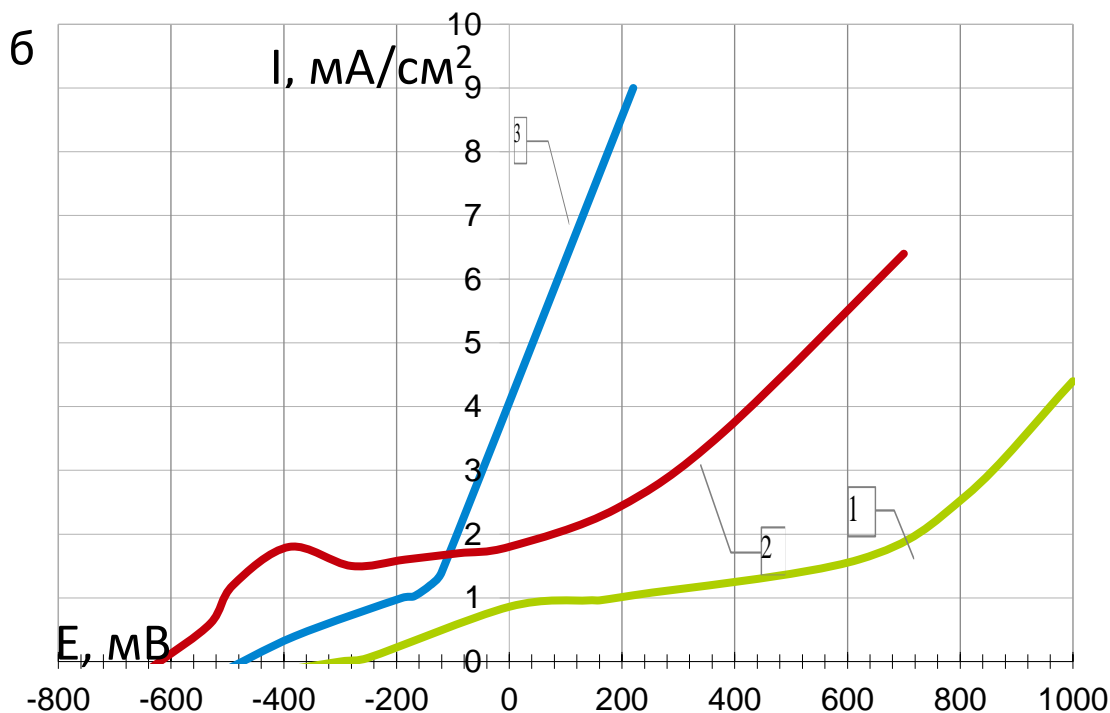
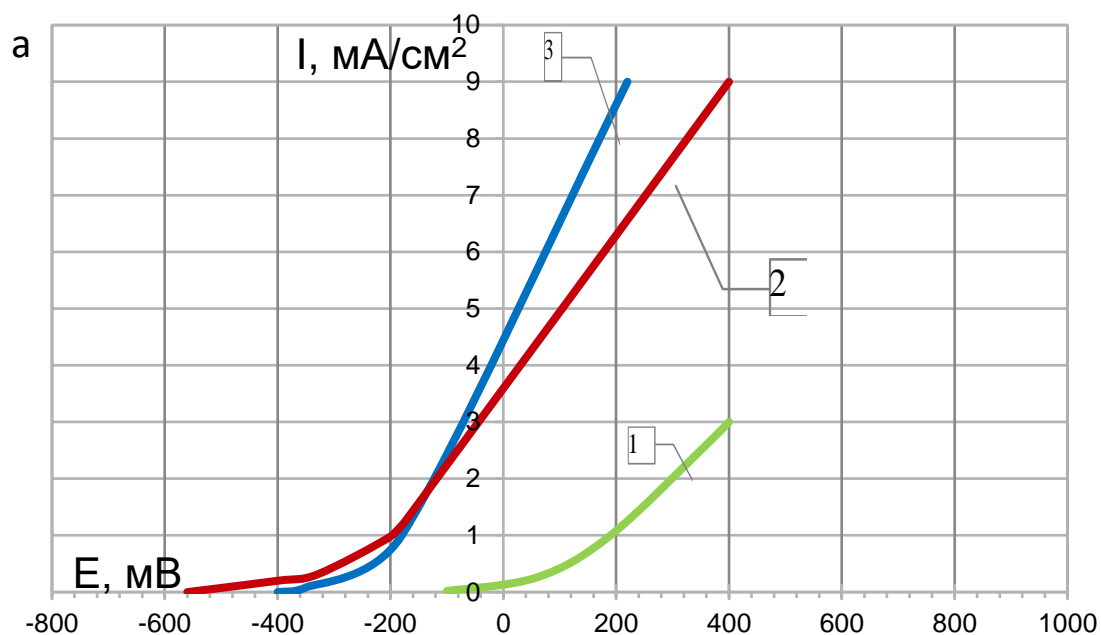


Рисунок 5.7 – Результаты испытаний на коррозионную стойкость стали ВНС-17 (а) и ЭИ-961 (б), где 1 – исходная, не азотированная сталь, 2 — сталь, азотированная по режиму IV с 0 стадией выравнивающей диффузии, 3 — сталь, азотированная по режиму III.

В случае 2-х стадийной технологии коррозионное разрушение начинается позже, но с течением времени скорость коррозии значительно увеличивается относительно 3-х стадийного процесса, при тех же значениях стационарного потенциала (Рисунок 5.7). Как видно на Рис. 5.7, если взять за точку сравнения

коррозионного поражения значение потенциала 200 мВ, то коррозионная стойкость стали 03X11H10M2T-ВД, азотированной по трех стадийному процессу снижается в пять раз (до 6 мА/см²) по сравнению с не азотированной сталью (1 мА/см²). Но при этом ее коррозионная стойкость на 40% выше, чем после азотирования по процессу прототипу (8,5 мА/см²). Это существенное увеличение качества азотированного слоя. Еще больший эффект наблюдается при азотировании стали 13X11H2B2MФ-Ш. Коррозионная стойкость стали 13X11H2B2MФ-Ш, азотированной по трех стадийному процессу, снижается в два раза (до 2 мА/см²) по сравнению с не азотированной сталью (1 мА/см²). Но при этом ее коррозионная стойкость на 400% выше (в 4 раза), чем после азотирования по процессу прототипу (8 мА/см²).

На Рисунках 5.8 и 5.9 представлены поверхности образцов после испытаний на коррозионную стойкость. В конечном итоге в образцах, азотированных по двух стадийному режиму Ш, наблюдается большее количество питтингов коррозионного поражения поверхности, чем в образцах, азотированных по трех стадийному режиму со стадией выравнивающей диффузии. Фотографии согласуются с результатами испытаний на коррозионную стойкость (Рисунок 5.7).

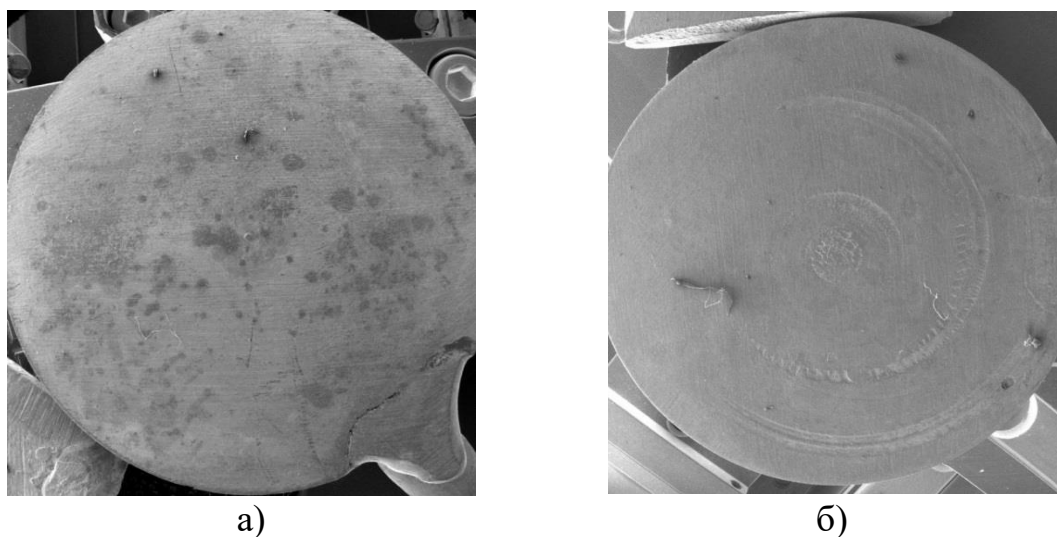
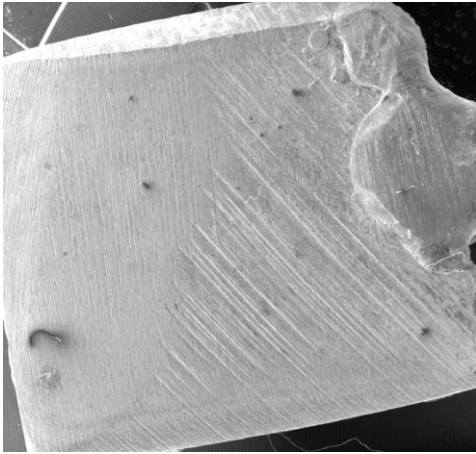
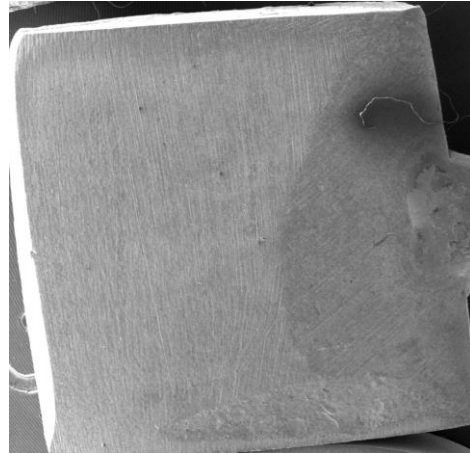


Рисунок 5.8 – Поверхность образца из стали 13X11H2B2MФ-Ш после коррозионных испытаний с питтингами коррозионного поражения: а - режим Ш, б - трех стадийный режим IV, х2



а)



б)

Рисунок 5.9 – Поверхность образца из стали 03X11H10M2T-ВД после коррозионных испытаний с питтингами коррозионного поражения: а - режим III, б – трех стадийный режим IV.

Как видно на Рис 5.8, 5.9, коррозионное поражение у сталей 03X11H10M2T-ВД и 13X11H2B2MФ-Ш имеет различный характер. У стали 13X11H2B2MФ-Ш имеет место общая коррозия поверхности и формирование отдельных питтингов (точек коррозии). А коррозионное поражение азотированной поверхности стали 03X11H10M2T-ВД имеет только питтинговое поражение и полное отсутствие общей поверхностной коррозии.

Выводы по гл. 5

Механические и коррозионные испытания образцов из коррозионностойких сталей ВНС-17 (03X11H10M2T-ВД) и ЭИ 961 (13X11H2B2MФ-Ш) показали:

1. Снижение твердости и повышение пластичности азотированного слоя после азотирования по трех стадийному режиму приводит к повышению износостойкости поверхности.
2. Введение третьей стадии в процесс азотирования позволяет снизить охрупчивающий эффект азотирования и уменьшить падение ударной вязкости образцов.
3. Азотирование по трех стадийному процессу повышает коррозионную стойкость по отношению к прототипу на 40% на стали ВНС-17

(03X11H10M2T-ВД) и в 4 раза на стали ЭИ 961 (13X11H2B2MФ-Ш).

4. Формирование гомогенной легированной ϵ – фазы, состоящей из $\text{Fe}(\text{Me})_2\text{-}_3(\text{NC})$, при азотировании по трех стадийному процессу замедляет скорость коррозионного поражения по сравнению с традиционным, одностадийным процессом азотирования в атмосфере аммиака с добавками воздуха.

Таким образом, комбинируя тип насыщающей среды, температуру и время азотирования, удастся регулировать свойства - стойкость к коррозии, износу и ударной вязкости обрабатываемых сталей.

Глава 6. Промышленная апробация

Для подтверждения эффективности разработанной технологии азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей были проведены опытно-промышленные работы по азотированию ряда деталей для предприятий таких как ПАО «Гидроавтоматика», г. Самара, АО «Газэнергосервис»-Завод «Ротор», г. Камышин, ПАО «Тамбовский завод “Электроприбор» и др.

На предприятиях ООО "Производственная компания Техзаказ-М" г. Красноармейск, тер. Промзона, ООО «Термаль» (приложение Б), г. Санкт-Петербург и др. разработанная технология была внедрена на собственных участках азотирования.

Для предприятия ПАО «Гидроавтоматика» были отработаны процессы азотирования деталей из высоколегированных коррозионностойких сталей 03X11H10M2T-ВД «рычаг» (приложение В).

Сложностью проведения процесса азотирования детали «Рычаг» было то, что необходимо было азотировать внутреннюю сферическую поверхность, которая была сформирована лезвийным инструментом (зенкером или фрезой). При таком способе механической обработки на поверхности формируется наклеп и наволоченная структура. При азотировании на этой поверхности формировался капельный или неравномерный азотированный слой повышенной хрупкости.

Для решения данной проблемы были внесены коррективы в технологический процесс изготовления детали. После механической обработки был введен отжиг детали при 700°C в течение 2 часов и абразивная зачистка поверхности с созданием шероховатости Ra 0,2...0,4.

На Рисунке 6.1 показан эскиз детали «Рычаг» с техническими условиями на азотирование.

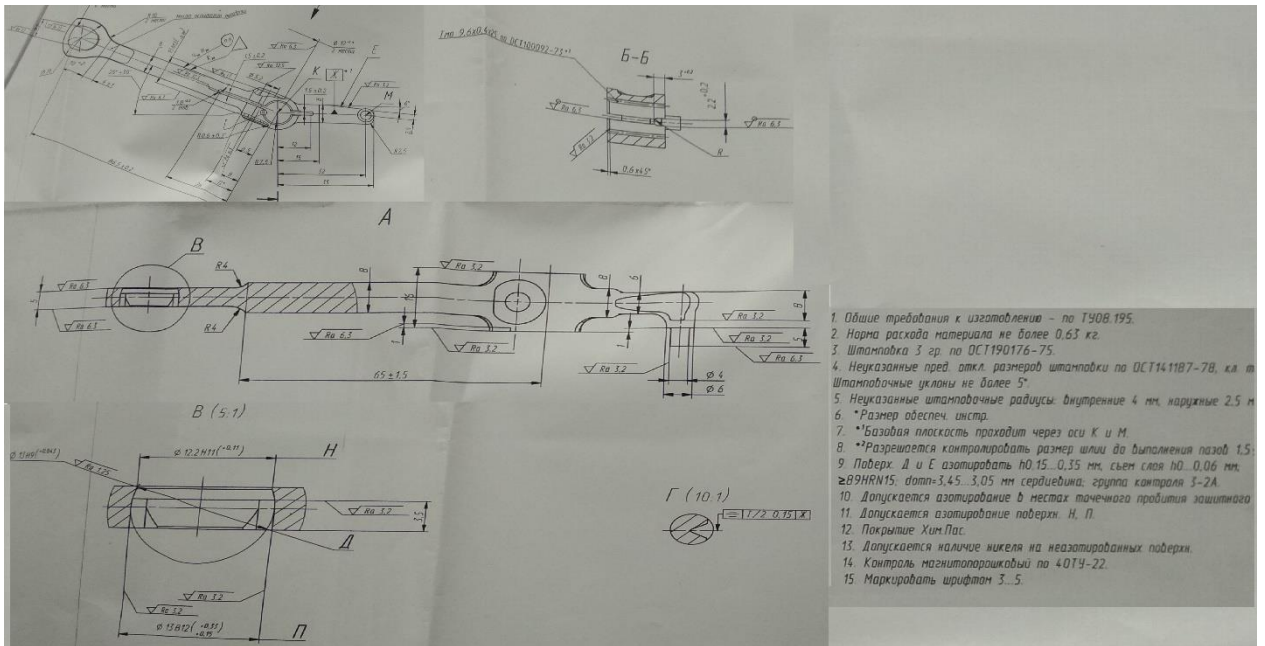


Рисунок 6.1 – Общий вид детали «рычаг»

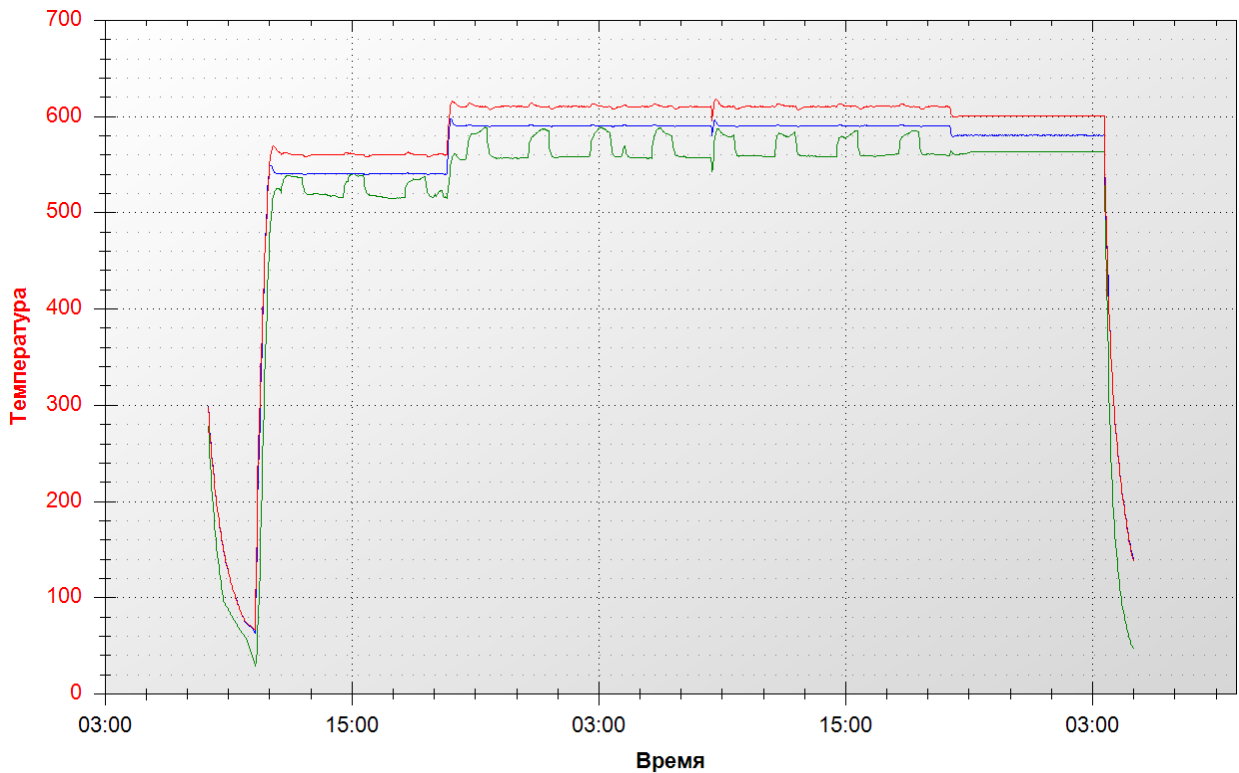


Рисунок 6.2 – Диаграмма температура-время азотирования детали «Рычаг»

Данная деталь азотировалась по разработанному 3-х стадийному режиму: 6 часов — 530°C, аммиак-воздух 30/70; 24 часа - 580°C, аммиак-воздух 30/70; 8

часов - 580°C, аммиак 100%.

Результаты металлографического исследования деталей и образцов, прошедших азотирование вместе с деталями, показали одинаковые результаты (Рисунок 6.3). Было установлено, что после азотирования толщина упрочненного слоя обрабатываемой детали составила 300 мкм. Поверхностная твёрдость составила не менее 9500 МПа.

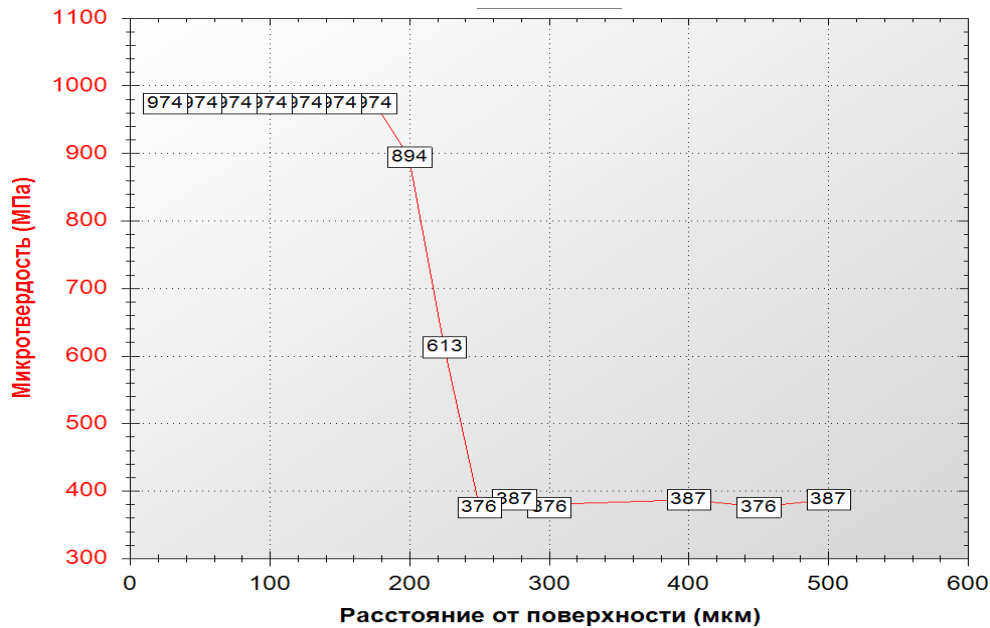
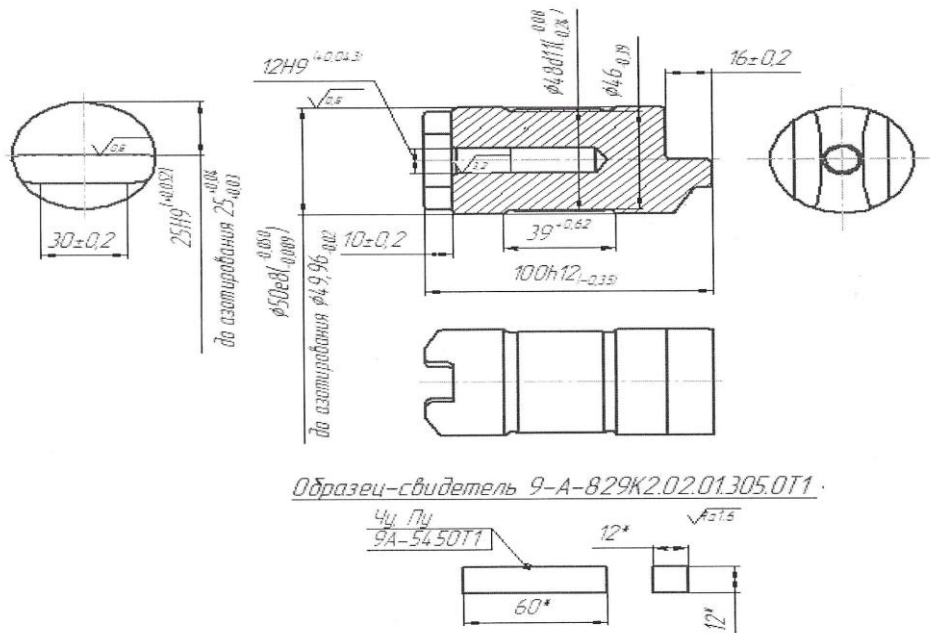


Рисунок 6.3 – Распределение микротвёрдости азотированного слоя изделия «Рычаг».

Аналогичные работы были проведены для отработки азотирования детали «Шток», представленной на Рисунке 6.4. Данная деталь азотировалась по разработанному 3-х стадийному режиму: 6 часов — 530°C, аммиак-воздух 30/70; 14 часа - 580°C, аммиак - воздух 30/70; 4 часов – 580°C, аммиак 100%.

Совместно с Самарским предприятием «Авиаагрегат» была проведена отработка технологии азотирования деталей авиационной техники из мартенситно-старееющей стали 02Н18К9М5Т (ВКС-210). Особенность технологии заключалась в том, что температура азотирования не должна была превышать 510...515 °С, так как при температуре 520±5 °С проводят старение закаленных деталей, и превышение температуры азотирования приведет к разупрочнению основного металла. Азотированию подвергали детали типа «Палец» в соответствии с требованиями согласно Техническим условиям (Рисунок 6.7. и таблица 6.1).



1. Поверхность азотировать HV ≥ 700; h = 0,18...0,25 мм.

Рисунок 6.7 – Эскиз детали «Палец» и контрольные параметры детали.

Таблица 6.1 – Контрольные параметры детали «Палец».

Наименование параметра	Значение
Глубина азотированного слоя	0,18-0,25 мм. Азотировать кругом
Твердость азотированного слоя	≥ 700HV
Временное сопротивление сердцевины σ_B	≥ 155кгс/мм ²
Относительное сужение ψ	≥ 25 %
Группа контроля (ОСТ 1 00021-78)	2а-2А
Марка материала	02Н18К9М5Т (ВКС-210, ЭП637), ТУ 14-1-4896-90

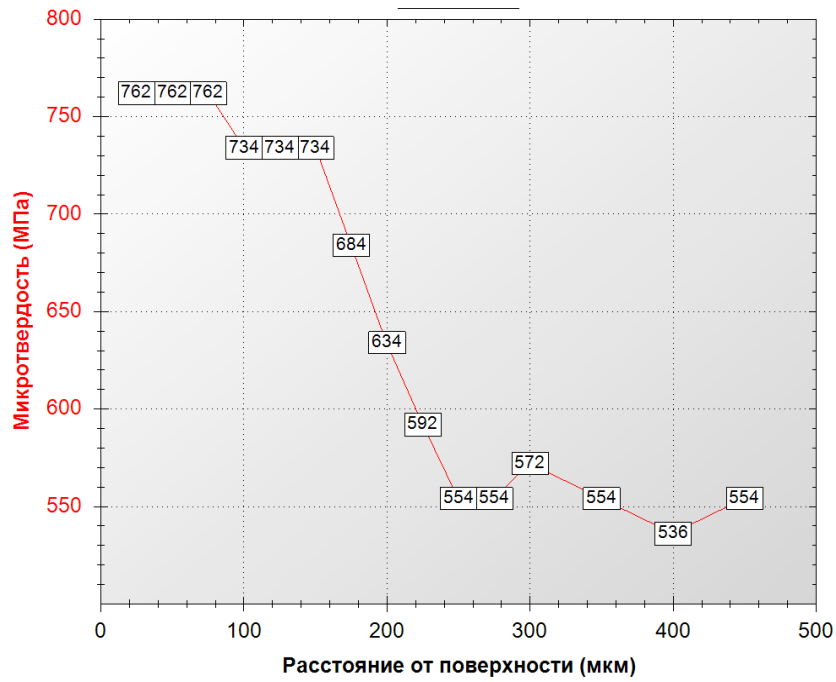


Рисунок 6.8 – Распределение микротвёрдости по глубине азотированного слоя детали «Палец».

Полученные результаты (Рисунок 6.8) соответствовали требованиям чертежа Техническим условиям.

Результаты исследований опытных образцов и деталей из сталей ВНС-17, ЭИ 961, ВКС-210 (02Н18К9М5Т, ЭП 637) показали, что *3-х стадийная технология газового азотирования позволяет гарантированно обеспечивать получение заданного азотированного слоя с высокими физико-механическими свойствами на промышленных изделиях.*

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 его оттока вглубь детали, исключая деазотирование поверхности.

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 (NH₄Cl, 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 (объемной выравнивающей диффузии), по сути являющейся стадией рассасывания поверхностной высокоазотистой ϵ -фазы, которое возможно за счет прекращения диффузии азота из внешней среды при высоком азотном потенциале атмосферы. Результатом является изменение фазового состава поверхностной нитридной зоны и вытекающее отсюда увеличение общей толщины азотированного слоя, а также сглаживание профиля микротвердости.

6. Установлена равномерность полученного диффузионного слоя и отсутствие микротрещин, трещин и сколов поверхности при визуальном осмотре деталей после длительной эксплуатации, что практически *решает поставленную авиационными предприятиями задачу*.

7. 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.

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

Список используемой литературы

1. Лахтин Ю.М. Перспективы развития процесса азотирования // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 1980. - № 7. - С. 39-45.
2. Лахтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. Москва: *Металлургия*, 1985. -257 с.
3. Лахтин Ю.М. *Материаловедение и термическая обработка металлов*. Москва: «*Металлургия*», 1983. -359 с.
4. Самохоцкий А.И. *Технология термической обработки металлов* / А.И. Самохоцкий, Н.Г. Парфеновская. Москва: *Машиностроение*, 1976. -311с.
5. Зинченко В.М. *Инженерия поверхности зубчатых колес методами химико-термической обработки*. Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 303 с.
6. Зубченко А.С. Ю.М. *Марочник сталей и сплавов* / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский. Москва: *Машиностроение*, 1985. -784 с.
7. И. Артемьев В.П., Шатинский В.Ф. Ускорение диффузии в металлах // 3-е собрание металлосведов России: Тезисы докладов. Рязань, 1996. С.27-29.
8. Петрова Л.Г., Чудина О.В. *Методы повышения конструктивной прочности сталей и сплавов. Прогнозирование твердости сплавов после химико-термической обработки: Учебное пособие*. М.: МАДИ (ТУ), 2000. 49 с.
9. Шестопалова, Л. П. *Современные методы исследования структуры и фазового состава упрочненных слоев после химико-термической обработки* / Л. П. Шестопалова, Л. Г. Петрова, А. Ю. Малахов // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2013. – № 1(97). – С. 29-37.
10. Лахтин Ю.М. Регулирование фазового состава и содержания азота в нитридном слое при азотировании стали 38X2MЮА // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1996. №1, С.6.
11. *Термическая обработка в машиностроении : справочник* / Под ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта. – М.: *Машиностроение*, 1980. – 783 с.

12. Яхнина В.Д., Никитин В.В. Формирование твердости азотированного слоя. // МиТОМ, 1975, N2, С.28.
13. Белашова, И. С. Азотирование для повышения коррозионной стойкости деталей авиационной промышленности / И. С. Белашова, А. О. Шашков // Нелинейный мир. – 2011. – Т. 9. – № 10. – С. 621-625.
14. Шестопалова, Л. П. Современные методы исследования структуры и фазового состава упрочненных слоев после химико-термической обработки / Л. П. Шестопалова, Л. Г. Петрова, А. Ю. Малахов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 1(97). – С. 29-37.
15. Петрова, Л. Г. Исследование коррозионной стойкости металлов и защитных покрытий / Л. Г. Петрова, А. В. Косачев // Современные материалы, техника и технология: Материалы 3-й Международной научно-практической конференции: В 3-х томах, Курск, 27 декабря 2013 года / Ответственный редактор: Горохов А.А.. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2013. – С. 83-86.
16. Петрова, Л. Г. Изучение коррозионных процессов на сталях с цинкнаполненными покрытиями / Л. Г. Петрова, П. Е. Демин, А. В. Косачев // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации : сборник научных трудов XII-ой Международной научно-практической конференции: в 4-х томах, Курск, 19–20 марта 2015 года / Ответственный редактор: Горохов А.А.. – Курск: Закрытое акционерное общество "Университетская книга", 2015. – С. 302-306.
17. Коррозия. Справочное издание / под ред. Л.Л. Шрайера. - М.: Металлургия, 1981. - 632 с.
18. Белашова, И. С. Коррозионная стойкость сталей при термогазоциклических процессах азотирования / И. С. Белашова, П. С. Бибииков // Промышленный сервис. – 2019. – № 1(70). – С. 13-17.
19. Белашова, И. С. Повышение коррозионной стойкости сталей при термогазоциклировании / И. С. Белашова // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 1. – С. 9-12.

20. Ergun, M. Mathematical model for pitting potential of Fe 16% chromium steel / M.Ergun, M.Balbasi // Corrosion Science. – 1994. – V. 36. – N.9. – P. 1569-1574. 49.
21. Чеховский А.В. Влияние скорости движения среды, концентрации ионов активаторов и температуры на питтингообразование / А.В.Чеховский, Е.Я.Буриан // Электрохимия. – 1900. – Т.26. – С. 1621-1626.
22. Таранцева, К.Р. Прогнозирование питтингостойкости нержавеющей сталей в химико–фармацевтических производствах: дис. ... д–ра тех. наук: 05.17.03/ Таранцева Клара Рустемовна.– Пенза, 2004. –439 с. 51.
23. Таранцева, К.Р. Оценка влияния движения среды на пассивацию питтингов и их предельные размеры / К.Р. Таранцева, В.С. Пахомов // Защита металлов. – 2002. – Т.38. – No 1. – С. 57-64.
24. Pedrazzoli, R., Speidel, M.O. Korrosion und Spannungsrisskorrosion von stickstoffhaltigen Stählen, Ergebnisse der Werkstoffforschung, Verlag Thubal-Kain, Schweiz, Zürich, 1991, pp.103-121
25. B.Weiss and R. Stickler, “Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel”, Acta Metallurgica, vol.3, pp. 851-866, 1972
26. Польцер Г, Майсснер Ф. Основы трения и изнашивания / Пер. с нем. М.: Машиностроение, 1984. 264 с.
27. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Глава 2. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
28. Герасимов Г.А., Сидоркин И.И., Косолапов Г.Ф. Исследование износостойкости азотированных сталей // Известия ВУЗов. Машиностроение, 1973, вып.5, С. 127-129.
29. Повышение стойкости к изнашиванию деталей из углеродистых сталей комбинированными методами диффузионного поверхностного легирования / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, П. Е. Демин [и др.] // Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). – 2017. – № 2(49). – С. 29-40.

30. М.В. Костина, О.А. Банных, С.О. Мурадян. Разработка новой литейной высоко коррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 1. Анализ свойств известных коррозионностойких литейных сталей. М., Заготовительные производства в машиностроении, 2011, №3, С.31-38.
31. Патент ФРГ №3038078: МКИ³ С 23 С 11/10. – 1980г.
32. Патент ФРГ №3038081: МКИ³ С 23 С 11/10. – 1980г.
33. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 414 с.
34. Андрачников Ш.Л. Темодинамический анализ процесса азотирования // Журнал физической химии. – 1973. – т.ХIVП - №10. – С.2535-2537.
35. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Александров В.А. Новые системы контроля процесса азотирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 1978. №4. С.47- 52.
36. Сошкин С.М. Разработка и исследование регулируемых процессов азотирования сталей в вакууме: Дисс.канд. техн. наук. М, 1986. 143.
37. Анвар Ахмед Ибрагим Халиль. Азотирование в условиях термогазоциклических воздействий: Дисс.канд. техн. наук. М, 1996.
38. Коган Я.Д., Коновалов Ю.А. Ресурсосберегающие технологии азотирования в замкнутом объеме // Металловедение и термическая обработка металлов. 1991. №5. С.2 - 4.
39. Тельдеков В.А., Гончаров А.Г., Филиппова Л.Т. Интенсификация азотирования деталей из стали 38Х2МЮА // Металловедение и термическая обработка металлов. 1990. №5. С. 19 — 21.
40. Site Shen, Changyao Tan. The development of new process for PS-P fast gas nitriding / Heat treat. And Technol. Surface Coat. New Process. And Appl. Exper.: Proc. 7-th Int. Congr. Heat Treat. Mater., Moscow, Dec. 11-14, 1990. V.1. М, 1990. P. 162 - 168
41. Бибииков, П. С. Особенности технологии азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей авиационного назначения / П. С. Бибииков, И. С.

- Белашова, М. В. Прокофьев // Вестник Московского авиационного института. – 2021. – Т. 28. – № 2. – С. 206-215. – DOI 10.34759/vst-2021-2-206-215.
42. Крылова А.В. Роль электронных свойств поверхности железного катализатора в механизме синтеза аммиака // Проблемы кинетики и анализа. – 1968. – т. XII. – С.185.
43. Надежность в технике. Методы выбора регулирования и контроля сред для газового и жидкостного азотирования / Методические указания: РД 50-186-80. – М.: Стандарты, 1980. – С.26.
44. Белашова, И. С. Интенсификация процессов азотирования деталей авиационной техники / И. С. Белашова, А. О. Шашков // Труды МАИ. – 2011. – № 47. – С. 17.
45. Шашков, А. О. Кинетика роста диффузионного слоя при термоциклическом способе ионного азотирования, при восстановлении и упрочнении деталей / А. О. Шашков, И. С. Белашова, В. Н. Гадалов // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2011. – № 6. – С. 79-81.
46. Belashova, I. S. Kinetics of growth of the diffusion layer in nitriding by the thermogasocyclic method / I. S. Belashova, A. O. Shashkov // Metal Science and Heat Treatment. – 2012. – Vol. 54. – No 5-6. – P. 315-319.
47. Белашова, И. С. Регулируемые процессы азотирования в условиях термогазоцикла / И. С. Белашова, Д. П. Шашков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – № 5(659). – С. 42-46.
48. Improving the Properties of Low-Alloy and Carbon Steel Tools by Cyclic Nitriding / I. S. Belashova, L. G. Petrova, V. D. Aleksandrov, P. E. Demin // Russian Engineering Research. – 2018. – Vol. 38. – No 1. – P. 53-56. – DOI 10.3103/S1068798X18010057.
49. Патент № 2415964 С1 Российская Федерация, МПК С23С 8/26. Способ низкотемпературного азотирования стальных деталей: № 2009139309/02 : заявл. 26.10.2009 : опубл. 10.04.2011 / Л. Г. Петрова, О. В. Чудина, В. А. Александров [и др.] ; заявитель Государственное образовательное

учреждение высшего профессионального образования Московский автомобильно-дорожный институт (государственный технический университет).

50. Интенсификация процессов химико-термической обработки сталей: монография / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, П. Е. Демин, А. С. Сергеева. – Москва: Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 2019. – 160 с. – ISBN 9785796202531.
51. Petrova, L. G. Forming of chromium-nickel surface alloyed layer in steels by methods of thermo-chemical treatment / L. G. Petrova, P. E. Demin, V. A. Aleksandrov // Thermal Processing in Motion 2018 - Including the International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering in Automotive Applications : 4, Spartanburg, SC, 05–07 июня 2018 года. – Spartanburg, SC, 2018. – P. 179-184.
52. Патент № 2692006 С1 Российская Федерация, МПК С23С 8/26, В82У 30/00. Способ циклического газового азотирования деталей из высоколегированных сталей : № 2018137741 : заявл. 26.10.2018 : опубл. 19.06.2019 / В. А. Александров, Л. Г. Петрова, А. А. Брежнев, П. Е. Демин ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)".
53. Александров В.А. Комбинированный технологический способ ХТО для поверхностного упрочнения сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2010. - № 5 (659). - С. 27-31.
54. Белашова Ирина Станиславовна. Поверхностное упрочнение инструментальных сталей : Дис. ... д-ра техн. наук : 05.02.01. Москва, 2004 384 с. РГБ ОД, 71:05-5/718
55. Бибииков С. П., Пичхидзе С. Я., Бибииков П. С. Оптимизация технологии азотирования тонкостенных деталей сложной конфигурации из стали 38Х2МЮА. // Будущее науки - 2016 : сб. ст. 4-й междунар. молодеж. науч. конф., г. Курск, 14-15 апр. 2015 г. : в 4-х т. 2016. Вып. Т. 4. №Т. 4. С. 45-47.

56. Усачева, Л.В., Пешков, В.В., Селиванов, В.Ф. Способ локального поверхностного азотирования изделий. Патент на изобретение №2252272, МПК – С23С8/62, В22F3/24 от 20.05.2005, 3 с.
57. Шашков Д.П., Горячев А.Б. Азотирование конструкционных сталей при пульсирующей подаче аммиака // 4-е Собрание металлургов России. Сб. материалов: Пенза, 1998. С. 86-87.
58. Шашков Д.П., Горячев А.Б. Газоциклическое азотирование конструкционных сталей // Технология металлов. 1998. №3. С. 11-13.
59. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Штремель М.А.–М.: Металлургия, 1999. - 384 с. 32.
60. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: Учебник для вузов. Штремель М.А.–М.: МИСиС, 1997. - 527 с. 33.
61. Разрушение. В 2 кн. Кн. 1. Разрушение материала : моногр. / М.А. Штремель.–М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. - 670 с. 34.
62. Штремель М.А. Разрушение. В 2 книгах. Кн. 2. Разрушение структур : монография / Штремель М.А.. — Москва : Издательский Дом МИСиС, 2015. — 976 с..
63. Попов Л.Е., Кобытев В.С., Ковалевская Т.А. Пластическая деформация сталей. - М.: Металлургия, 1984. – 182с.
64. Лахтин, Ю.М., Коган, Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов / Сер. под общ. ред. М. Л. Бернштейна, И. И. Новикова. – М.: Металлургия, 1982. – 175 с.
65. Петрова Л. Г., Александров В. А., Демин П. Е. Комбинированная технология диффузионного насыщения металлами углеродистых сталей, совмещённая с гидроплазменным азотированием // Вестник ХНАДУ. 2011. №54.
66. Заявка Великобритании №1522446, по кл. МКИ С23С 11/16, опуб. 23.08.1978.
67. Патент РФ № 2367716 по кл. МПК С23С8/34, опуб. 20.09.2009.

68. Лесин С.В. Влияние качества поверхностного слоя деталей после механической обработки на процесс формирования заданных свойств при азотировании высоколегированных коррозионностойких сталей: дисс. канд. техн. наук. Саратов, 2006. 177 с.
69. Лесин С.В., Бибииков С.П. Методика управления качеством азотированного слоя высоколегированных коррозионностойких сталей аустенитного класса. // Современные упрочняемые технологии и их применение. Сборник материалов научно-методической конференции, 31 мая 2005 г. - М.: МАДИ, 2005, с. 56.
70. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Регулируемые процессы азотирования // МиТОМ, 1978, №8, С. 59-64.
71. Бибииков С.П., Аникин А.А., Лесин С.В. Разработка технологии и комплекса оборудования для азотирования высоколегированных, коррозионно-стойких сталей в атмосфере аммиака и воздуха // Совершенствование технологий и организации обеспечения работоспособности машин: Межвуз. науч. сб. СГТУ. – Саратов, 2005. С.111-115.
72. Лесин С.В. Кинетика формирования диффузионного слоя на стали ВНС-40 (05X12H2K3M2AФ) при газоциклическом азотировании в многокомпонентной газовой атмосфере // ВЕСТНИК Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова: Межвуз. науч. сб. СГАУ. – Саратов, 2006. №4. Выпуск 2, С.39-42.
73. Лесин С.В., Аникин А.А. Влияние процессов резания на качество поверхностного слоя коррозионностойких сталей при формировании упрочненного азотированного слоя // ВЕСТНИК Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова: Межвуз. науч. сб. СГАУ. – Саратов, 2006. №5, С.26-29.
74. Бибииков, П. С. Определение влияния технологических параметров азотирования на степень диссоциации аммиака / П. С. Бибииков, С. Я. Пичхидзе, С. П. Бибииков // Металлообрабатывающие комплексы и робототехнические системы - перспективные направления научно-исследовательской деятельности молодых ученых и специалистов : сборник

- научных статей II Международной молодежной научно-технической конференции: в 2 томах, Курск, 17–18 июня 2016 года. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2016. – С. 54-56.
75. Kolozsvary Z., Sandor V., Teszler P. Beitrag zur Untersuchung der Reaktionskinetic in Carbonitner atmospharen und Moglichkeiten ihrer Regelung und Uberwaachung // Harter. – techn. Mitt. – 1973. – Bd.28. - №1. – S.12-17.
76. Межонов А.Е. Кинетические закономерности регулируемых процессов азотирования: Дисс.канд. техн. наук. М.: 1986
77. Рамазанов, К. Н. Азотирование быстрорежущей стали Р6М5 в тлеющем разряде с наложением магнитного поля / К. Н. Рамазанов, В. В. Будилов, Р. К. Вафин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – No 5. – С. 39-38.
78. Рамазанов, К. Н. Ионное азотирование деталей ГТД в тлеющем разряде с полым катодом / К. Н. Рамзанов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2009. – No 9. – С. 47-39.
79. Рамазанов, К. Н. Ионное азотирование в неоднородной плазме тлеющего разряда / К. Н. Рамазанов, Д. З. Ишмухаметов, Н. С. Садкова // Вестник УГАТУ – 2011. – No 3. – С. 67.
80. Поверхностное легирование углеродистых сталей хромом, никелем и азотом методом химико-термической обработки / Л. Г. Петрова, П. Е. Демин, А. С. Сергеева, А. Ю. Малахов // СТИН. – 2021. – № 3. – С. 20-24.
81. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Булгач А.А. Влияние легирующих элементов на термодинамическую активность и растворимость азота в фазах азотированного слоя//Металловедение и термическая обработка металлов. - 1982. - No4. - С. 15-18.
82. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных средах / п/р. Невзорова. – М.: Атомиздат, 1977. – 263с.
83. Л.Г. Петрова. Моделирование процессов внутреннего азотирования жаропрочных сталей и сплавов: Дис...докт. техн. наук. - М: МАДИ, 2001. - 402 с

84. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Наука, 1981. – 195с.
85. А.С. РФ №1349318. З.№3854556/02, 23.12.92 С8/26.621.785.51.06 Способ азотирования стальных изделий // Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, А.Е. Межонов, В.А. Александров и С.П. Бибииков. МАДИ РФ.
86. Lerche W., Spengler A., Bohme S. Kurzzeitgas-nitrieren-Verfahren und Ergebnisse. – Leipzig.: 1976. – 116s.
87. Мията Т. Разработка нового процесса газового азотирования (способ «НИССАН») // НИССАН ГИХО. – 1977. – №13. – С.136-168.
88. И. Артемьев В.П., Шатинский В.Ф. Ускорение диффузии в металлах // 3-е собрание металлосведов России: Тезисы докладов. Рязань, 1996. С.27-29.
89. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
90. Сокращение длительности процесса азотирования коррозионностойких сталей. В.А. Александров, А.В. Грачев, С. И. Барабанов. «МИТОМ», №7 (673). 2011 г.
91. Кубасов В. Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. Учебн. Для техник.-М.:Химия, 1989.-288 с. с ил
92. Андреева А. Г. "Влияние азотирования на коррозионную стойкость нержавеющей сталей". МиТОМ, 1959 г., № 4, С. 34-40.
93. В.Д. Яхнина. Антисоррозионное и твердостное азотирование стали и чугуна: Дис. на соискание учен. степени кандидата техн. наук. – М.: Моск. ин-т хим. машиностроения, 1954. - 268 с.

Приложения

Приложение А Положительное решение Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент)

Приложение Б копия акта о внедрении результатов диссертационной работы.

Приложение В копия акта о внедрении результатов диссертационной работы.

Приложение А

Форма № 01 ИЗ-2014

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № - от -

Наш № 2020131435/05(056998)

*При перетиске просим ссылаться на номер заявки***Исходящая корреспонденция от****16.09.2021**

Романова Наталия Викторовна
Главпочтамт, а/я 62
г. Саратов
410000

Р Е Ш Е Н И Е

о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2020131435/05(056998)

(22) Дата подачи заявки 24.09.2020

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 6 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
024B597C0071ACE48242DDD2C8EF47F77C
Владелец Травников
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 12.11.2020 по 15.10.2035

Д. В. Травников



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № - от -

Наш № 2020131435/05(056998)

При перетиске просим ссылаться на номер заявки

Исходящая корреспонденция от

16.09.2021

Романова Наталья Викторовна
Главпочтамт, а/я 62
г. Саратов
410000

Р Е Ш Е Н И Е

о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2020131435/05(056998)

(22) Дата подачи заявки 24.09.2020

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 6 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
024B597C0071ACE48242DDD2C8EF47F77C
Владелец Травников
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 12.11.2020 по 15.10.2035

Д. В. Травников



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № - от -

Наш № 2020131435/05(056998)

При перетиске просим ссылаться на номер заявки

Исходящая корреспонденция от

16.09.2021

Романова Наталья Викторовна
Главпочтамт, а/я 62
г. Саратов
410000

Р Е Ш Е Н И Е

о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2020131435/05(056998)

(22) Дата подачи заявки 24.09.2020

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 6 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
024B597C0071ACE48242DDD2C8EF47F77C
Владелец Травников
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 12.11.2020 по 15.10.2035

Д. В. Травников



**Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.*

Приложение Б

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КОМПАНИЯ ТЕХЗАКАЗ-М»**

**ИНН 6442012998, КПП 644201001, ОГРН 1166451068200, ОКПО 03396116
Р/с № 40702810752120000062, К/с 30101810500000000843, БИК 046311843
В Саратовском РФ АО «Россельхозбанк»
Тел./факс: +7(84550)2-77-17, тел.+79053845361, +79648790081 E-mail: pktz@yandex.ru
Юридический адрес: 412802, Саратовская обл., г. Красноармейск, Промзона, 6/11
Почтовый адрес: 412802, Саратовская обл., г. Красноармейск, ул. Б-Хмельницкого, 164 Б**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Производственная
Компания Техзаказ-М»

 Андрянов Н.А.

«27» сентября 2021г.

АКТ

о внедрении результатов научных исследований
в рамках диссертационной работы
БИБИКОВА Петра Сергеевича

На предприятии ООО «Производственная Компания Техзаказ-М» для упрочнения детали шарового затвора из коррозионностойкой стали 30X13 внедрена технология азотирования в аммиаке с добавками воздуха. Данная технология разработана на основании диссертационной работы Бибикова Петра Сергеевича.

Технологический процесс предложенный Бибиковым П.С. позволил отказаться от использования хлористого аммония при азотировании коррозионностойкой стали 30X13.

Технология прошла промышленную апробацию. Изделия обработанные по предложенной технологии и технологический процесс внедрен в производство. Технологический процесс обеспечил гарантированное получение не хрупкого, качественного азотированного слоя.

Директор ООО «Производственная Компания
Техзаказ-М»



 Андрянов Н.А.

Приложение В

ГИДРОАВТОМАТИКА

ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

(ПАО «ГИДРОАВТОМАТИКА»)

шоссе Заводское, 53, г.о. Самара, 443052, Российская Федерация
тел.: (846) 931-18-55, факс: (846) 933-94-54
www.gidroavtomatika.ru mail@gidroavtomatika.ru
ОКПО 07502710 ОГРН 1026301707761 ИНН 6319037140/КПП 631901001
Р/с 40702810954400004731 ПОВОЛЖСКИЙ БАНК ПАО СБЕРБАНК г. САМАРА
БИК 043601607 К/с 30101810200000000607

АКТ

внедрения результатов научных исследований
в рамках диссертационной работы Бибикова Петра Сергеевича

Научные результаты диссертационной работы Бибикова Петра Сергеевича рекомендованы к внедрению на предприятии ПАО «Гидроавтоматика», в виде типового технологического процесса азотирования детали «рычаг» из стали 03X11H10M2T-ВД, изготавливаемого ПАО «Гидроавтоматика», в атмосфере аммиак/воздух. Для решения данной проблемы были внесены коррективы в технологический процесс изготовления детали. Данные детали азотировались по разработанному трехстадийному режиму.

По результатам комплексных испытаний было установлено, что после азотирования толщина упрочненного слоя обрабатываемой детали составила 300 мкм. Поверхностная твердость составила не менее 9500 МПа. Таким образом, предложенный способ упрочняющей обработки позволяет обеспечивать значительное повышение эксплуатационных характеристик детали «рычаг».

Главный металлург
ПАО Гидроавтоматика



Г.С. Нуждин