

УДК 621.785

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ: КАРБОНИТРАЦИЯ. СТРУКТУРА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАРБОНИТРИДНЫХ СЛОЁВ СТАЛИ 25X2M1Ф

Анжелика Эдуардовна Гордей

*Студентка 5 курса,
кафедра «Материаловедение»,
Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

*Научный руководитель: В.И. Гришин,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение»,
Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

Химико-термическая обработка является наиболее распространенным, технически эффективным и экономичным методом повышения ресурса работы деталей машин и инструмента. Высокие эксплуатационные свойства изделия получаются путём изменения состава и структуры не во всем сечении, а лишь в пределах тонкого поверхностного слоя толщиной от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Известно, что именно качество поверхностный слой в указанных пределах толщины определяет такие важнейшие свойства как износостойкость, задиростойкость, усталостную прочность, сопротивление коррозии и, в основном, именно эти характеристики определяют долговечность и выход из строя деталей машин и различных механизмов.

Среди известных способов поверхностного упрочнения металлических изделий ввиду высокой технической и экономической эффективности наибольшее распространение в машиностроительной промышленности находят различные методы химико-термической обработки: цементация, нитроцементация, жидкостное и газовое цианирование, азотирование, борирование. Все названные процессы отличает большая трудоемкость, энергоёмкость, длительность технологического цикла. Большинство технологий требует для своего осуществления высокотемпературных нагревов, результатом которых являются нежелательные структурные превращения материала сердцевины деталей, сопровождающиеся значительными объемными эффектами, что в результате ухудшает качество металлической основы и приводит к потере геометрической точности обрабатываемых изделий. При реализации указанных методов упрочнения необходимо обязательно учитывать себестоимость дополнительных операций термической и механической обработки, обязательных для технологических процессов, но весьма трудоемких и часто технически сложных для исполнения.

Из сказанного выше становятся очевидными преимущества низкотемпературных процессов поверхностного упрочнения. Ввиду малой диффузионной подвижности элементов при пониженных температурах во внимание могут приниматься лишь методы насыщения такими элементами, которые проникают в металлическую основу не только диффузионным, но и реакционным путем, образуя соединения между атомами основы и атомами поверхностно-легирующего элемента. И в этом случае речь прежде всего идет об азоте и углероде, способных даже при температуре ниже 600 °С образовывать с железом и другими легирующими элементами, входящими в состав стали или чугуна, соединения в виде карбидов, нитридов, карбонитридов.

Также принципиальное значение имеет агрегатное состояние насыщающей среды. Например, для обработки в газовой атмосфере обязательным условием является

постоянная принудительная депассивация насыщаемой поверхности[1]. При любой даже самой тщательной предварительной очистке поверхность сталей, особенно нержавеющей, находится в пассивированном состоянии из-за присутствия тонкой пленки окислов и других пассивирующих слоёв. Стадия депассивации удлиняет цикл обработки, и при недостаточно строгом её контроле и может отрицательно сказываться на качестве обрабатываемой детали (разнотолщинность, отсутствие или прерывистость диффузионного слоя по периметру). Недостатки, описанные выше, отсутствуют в расплавных технологиях. При погружении металла в расплав солей на границе металл-расплав непрерывно начинают протекать естественные обменные реакции и пассивирующие пленки уже не могут существовать (идет непрерывное растворение мономолекулярного слоя на поверхности металла). Это приводит к тому, что процесс насыщения в жидкой среде протекает с максимально возможной скоростью, причем насыщение начинается непосредственно с момента погружения детали в расплав. Кроме того скорость нагрева в расплавах 2...5 раз выше чем при традиционных видах обработки (электронагрев, газовый нагрев, нагрев плазмой тлеющего разряда), а открытое зеркало ванны дает возможность в широких пределах регулировать скорость охлаждения после насыщения и при необходимости производить обработку детали частичным погружением в расплав. Также в отличие от газов, жидкости не обязательно использовать в герметичных системах.

История низкотемпературного процесса насыщения сталей азотом и углеродом в жидких средах берёт начало с 30-х годов прошлого столетия, когда Д.А. Прокошкин [2, 3] сообщил о возможностях жидкостного цианирования, его простоте и высокой эффективности.на основе исследований в СССР и США была предложена технология низкотемпературного цианирования инструмента и деталей машин в расплавах цианистых солей (цианиды). Впервые было отмечено, что поверхностное упрочнение при низкотемпературном процессе связано не с формированием мартенситных структур, как в случае высокотемпературного цианирования, а с образованием нитридов и карбонитридов, и сам процесс протекает в условиях, исключаящих $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение, как это имеет место при других видах поверхностного упрочнения (цементация, нитроцементация, высокотемпературное цианирование, поверхностная закалка). Поэтому локальные разогревы деталей в месте контакта при трении, контактном нагружении не приводят к местному разупрочнению азотированных и карбонитрированных слоев, структура которых сформировалась при температурах выше 500°C , чего нельзя избежать в случае мартенситных структур, получаемых при закалке и низком отпуске. Это объясняет и предельно малые величины деформации и коробления деталей при низкотемпературном насыщении деталей азотом (газовое азотирование) и азотом и углеродом (цианирование, а в последующем и жидкостное азотирование, карбонитрация).

В 50-х годах XX в. Фирма «Дегусса» (ФРГ) внесла коррективы и предложила состав ванны, содержащий наряду с цианидами 50% цианатов щелочных металлов и тем самым положила начало знаменитому «Tenifer процессу» – «мягкому азотированию» [4]. По сравнению с цианированием «ядовитость» процесса сократилась вдвое и технология получила распространение более чем на 1000 машиностроительных предприятиях многих западных стран и Японии.

В дальнейшем при исследовании химизма данного процесса было установлено, что реакции в расплаве идут путём окисления:



В процессе участвует не сам цианид, а продукт его окисления цианат, который ядовитым не является.

Основными компонентами ванны карбонитрации являются цианат (KNCN) и карбонат калия (K₂CO₃). Было проведено немного работ по проблемам влияния химического состава ванны на процесс карбонитрации. Однако однозначного ответа о влиянии на качество получаемого слоя получено не было. К примеру, Д.А. Прокошкин [2, 3] сделал выводы о том, что оптимальный состав ванны для карбонитрации должен содержать: 75...85 % цианата калия и 15...25% карбоната калия. Но в работах немецких учённых говорится, что содержание поташа может достигать 40 % [5]. В них утверждается, что при таком составе ванны не происходит сильных окислительных реакций и, как следствие, нет сильного порообразования, а также количество цианата достаточно, чтобы в слое соединений не образовывалась обеднённая азотом фаза Fe₄N.

Из исследований структуры и фазового состава стали 25X2M1Ф после карбонитрации было выявлено, что на поверхности образуется упрочненный слой, состоящий нескольких зон: зона ε-карбонитрида типа Fe₃N, под которым располагается зона γ'-фазы типа Fe₄N, толщина этих двух зон составляет 11мкм. Диффузионная зона (гетерофазный слой), толщиной 105 мкм, состоит из твердого раствора углерода и азота в железе с включениями карбонитридных фаз, при чём что каждая его зона отвечает за определённое свойство (рис. 1). Толщина карбонитридного слоя 11 мкм, 105 мкм толщина диффузионного слоя. Металлографические исследования проводились на микроскопе Altami Met 5. Фазовый состав устанавливался с помощью дифрактометра ДРОН 3М (рис. 2, 3).

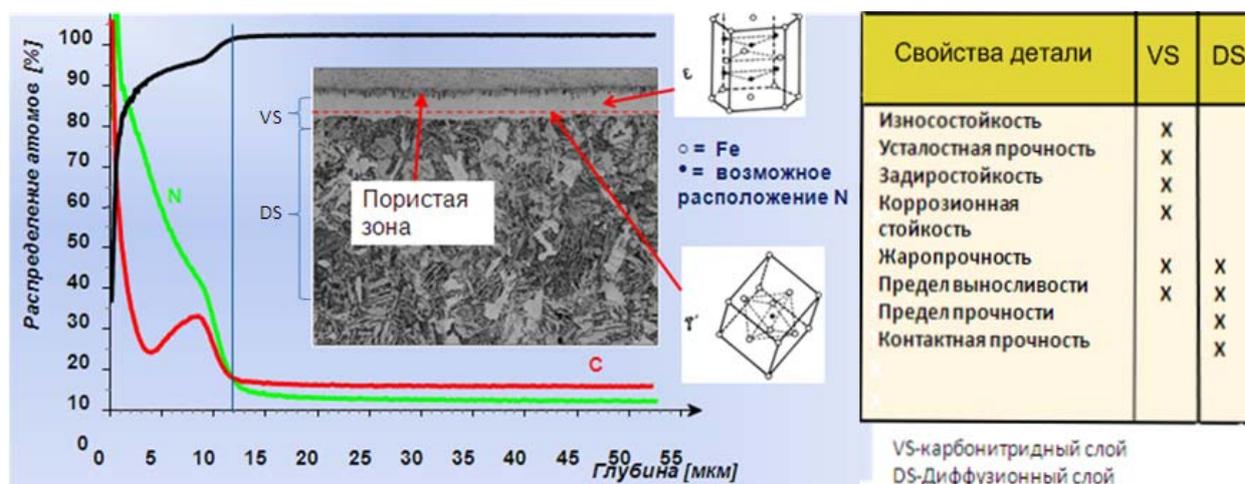


Рис. 1. Структура и свойства карбонитридного слоя стали 25X2M1Ф.

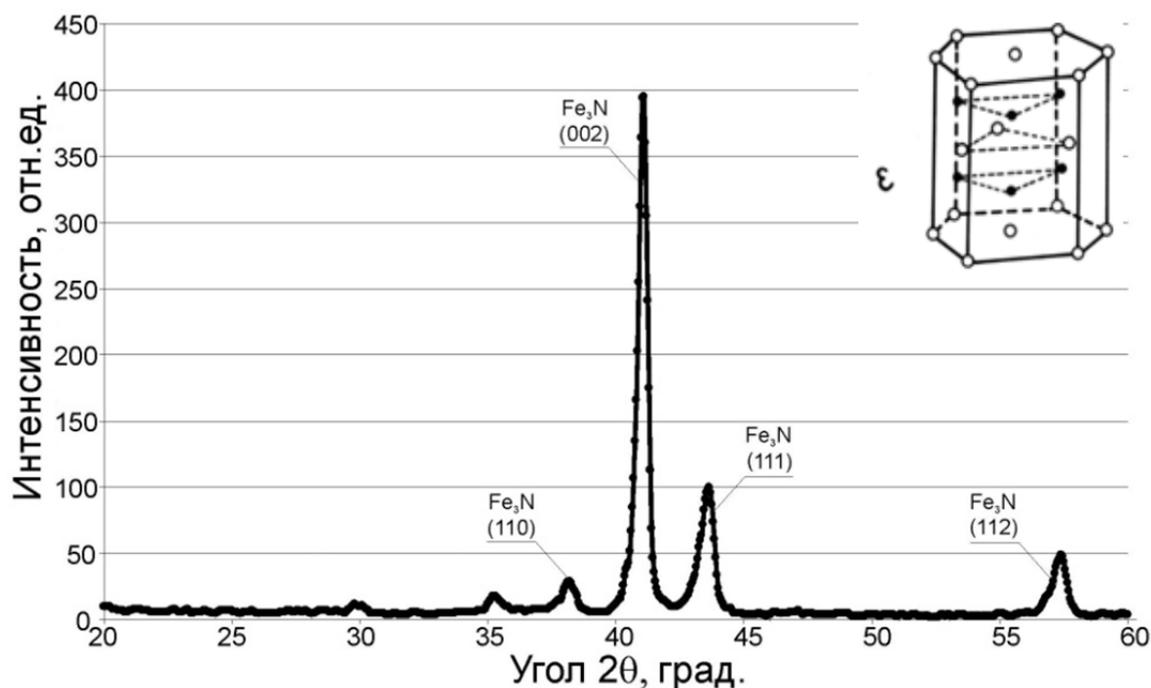


Рис. 2. Рентгенограмма ϵ -зоны упрочнённого слоя стали 25X2M1Ф.

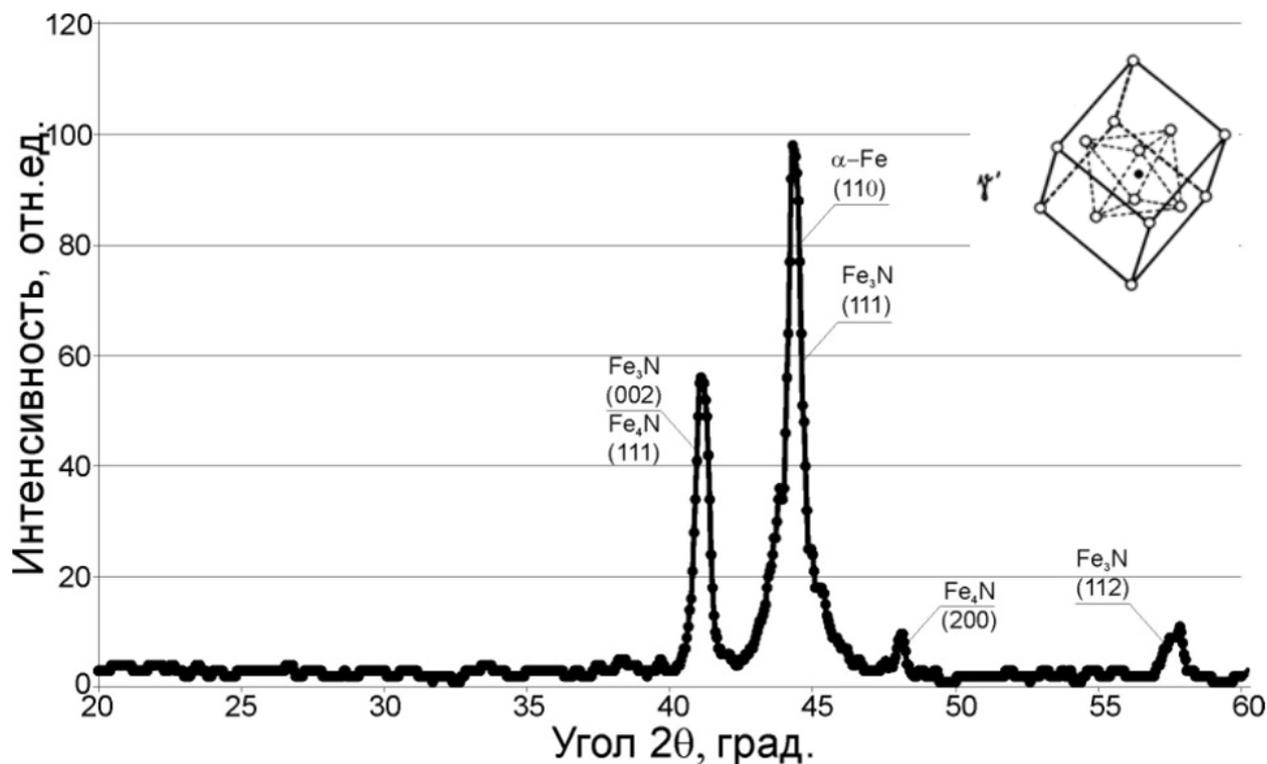


Рис. 3. Рентгенограмма γ' -фазы упрочнённого слоя стали 25X2M1Ф.

После карбонитрации в диффузионной зоне обнаружены и идентифицированы дисперсные частицы разной морфологии и разных размеров – нитрид ванадия VN (10...50 нм) и карбид молибдена Mo₂C (200...250 нм), а также выделения ϵ -нитрида Fe₃(N,C) толщиной 1...5 мкм. В зоне α -твёрдого раствора специальных карбидов типа Me₇C₃ не обнаружено (рис. 4).

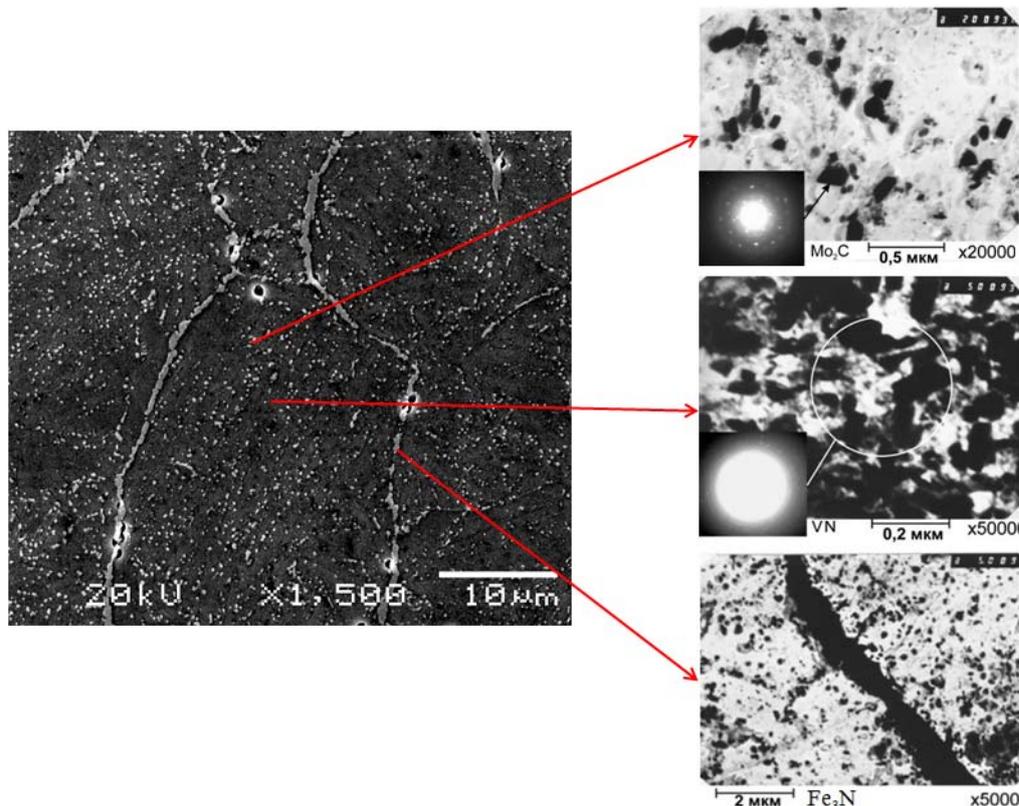


Рис. 4. Структура диффузионного слоя стали 25X2M1Ф после карбонитрации.

Часто после карбонитрации проводят оксидирование, так как это значительно повышает коррозионную стойкость. После данной операции на поверхности образуется плотный оксидный слой (Fe_3O_4), который и является ответственным за коррозионные свойства. Его толщина порядка 5...7 мкм (рис. 5).

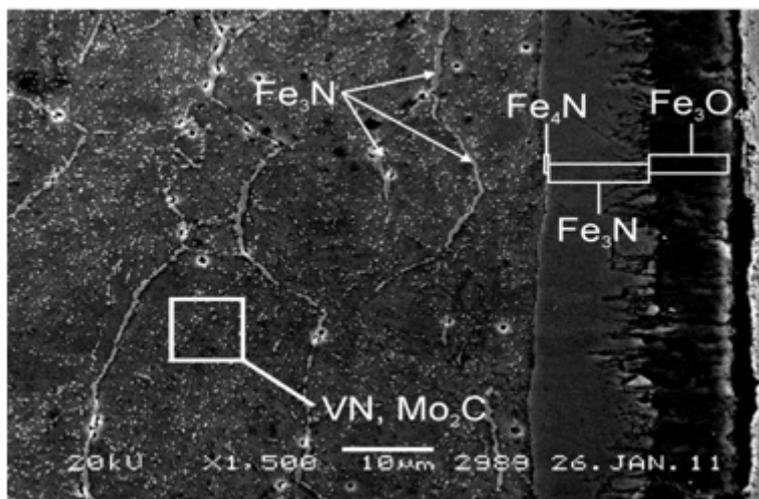


Рис. 5. Тонкая структура стали 25X2M1Ф после оксикарбонитрации.
Режим обработки: карбонитрация $T=580^\circ\text{C}$, $\tau=1.5$ ч + оксидирование $T=370^\circ\text{C}$, $\tau=0.25$ ч.

Для выявления наилучшего состава ванны были проведены исследования свойств изделий из стали 25X2M1Ф после обработки в различных ваннах:

- с 20% содержанием K_2CO_3 (поташа)
- с 30% содержанием K_2CO_3 (поташа)
- с 40% содержанием K_2CO_3 (поташа)

Было выявлено, что:

- Износостойкость ниже при обработке в ванне с высоким содержанием поташа (рис. 6)
- При обработке в ванне с 40% содержанием поташа коррозионная стойкость выше, так как образовывается плотная оксидная плёнка Fe_3O_4

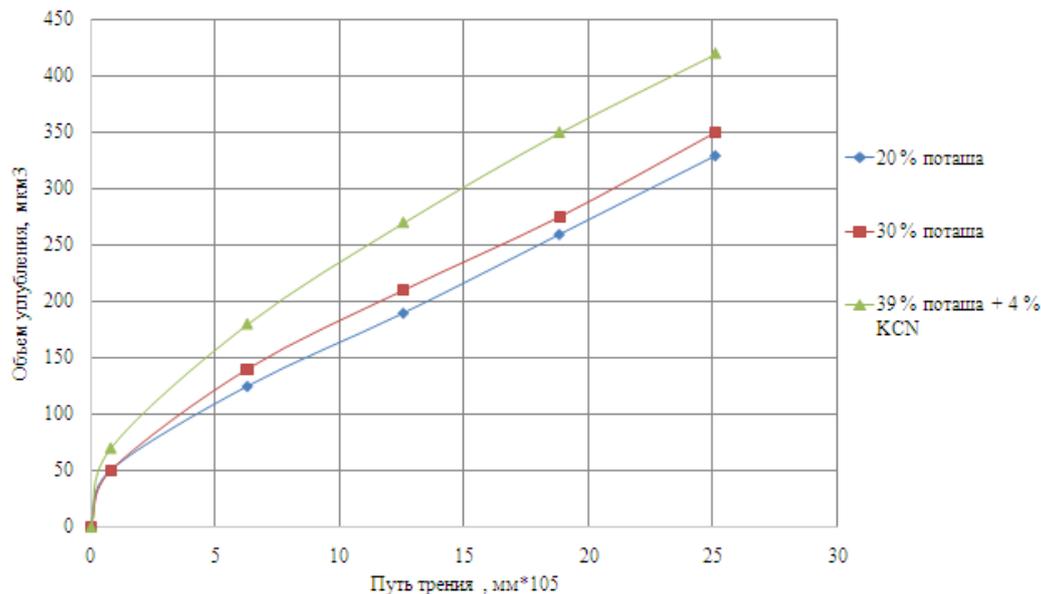


Рис. 6. Зависимость износостойкости упрочненного слоя от пути трения после:
- Карбонитрации (K_2CO_3 20%) 570 °С, 1.5 часа,
- Tenifer процесс (K_2CO_3 40%) 570 °С, 1.5 часа

Твёрдость нашей стали 25X2M1Ф после карбонитрации по НВ 457, HRC 65.

После измерения твёрдости стали 25X2M1Ф мы получили: по НВ 457, HRC 65. Распределение микротвёрдости по толщине упрочнённого слоя представлено на рис. 7.

Процесс карбонитрации прост в осуществлении. Чаще всего, в зависимости от требуемых свойств, он состоит из трёх основных составляющих: подогрев детали, обработка в расплавах солей и оксидирование (рис. 8).

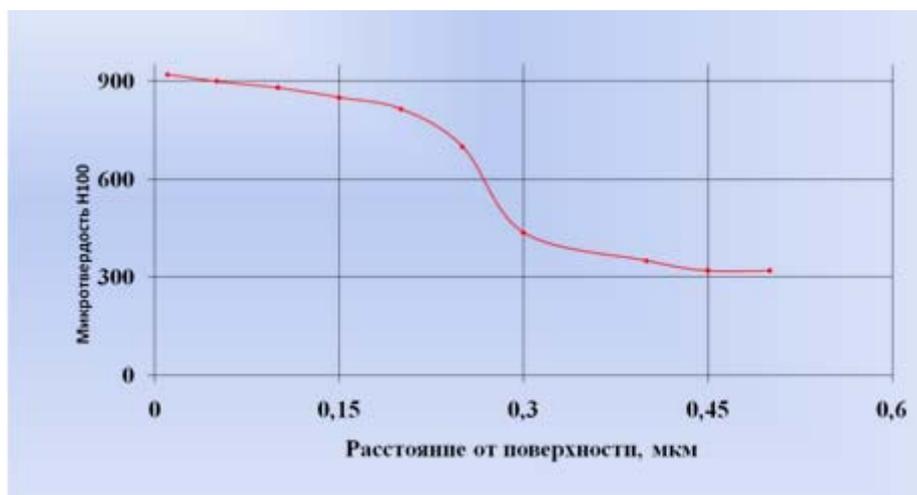


Рис. 7. Распределение микротвёрдости по толщине слоя стали 25X2M1Ф после карбонитрации при 570°С в течении 3 ч.

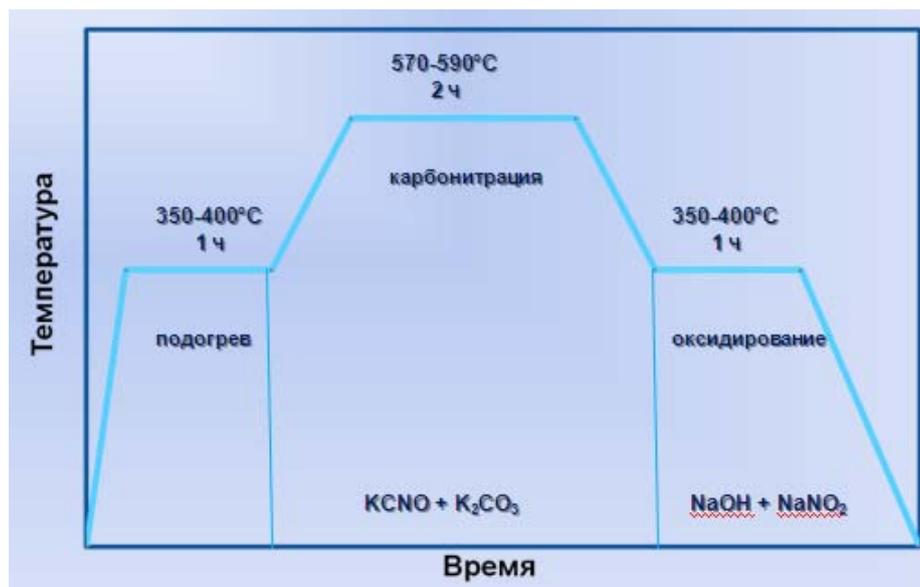


Рис. 8. Технологическая схема процесса карбонитрации.

Проведение подогрева имеет большое значение для сокращения времени выдержки в ванне, достижения стабильности результатов карбонитрации и соблюдения безопасности при погружении деталей в расплав соли. Также важно выбрать правильный режим карбонитрации, так как от этого зависят окончательные свойства изделия. Очень часто после карбонитрации делают оксидирование, так как это значительно повышает коррозионную стойкость.

Благодаря развитию технологий, в настоящее время процесс карбонитрации проводится в экологически чистой линии оборудования, представленной на рис. 9. Отличительной чертой такого оборудования является то, что оно снабжено фильтром влажной очистки отходящих газов и испарителем промстоков. Таким образом, современные расплавные технологии не имеют жидких отходов, не требуют промышленной канализации, и такое оборудование может быть размещено даже в цехах механической обработки.

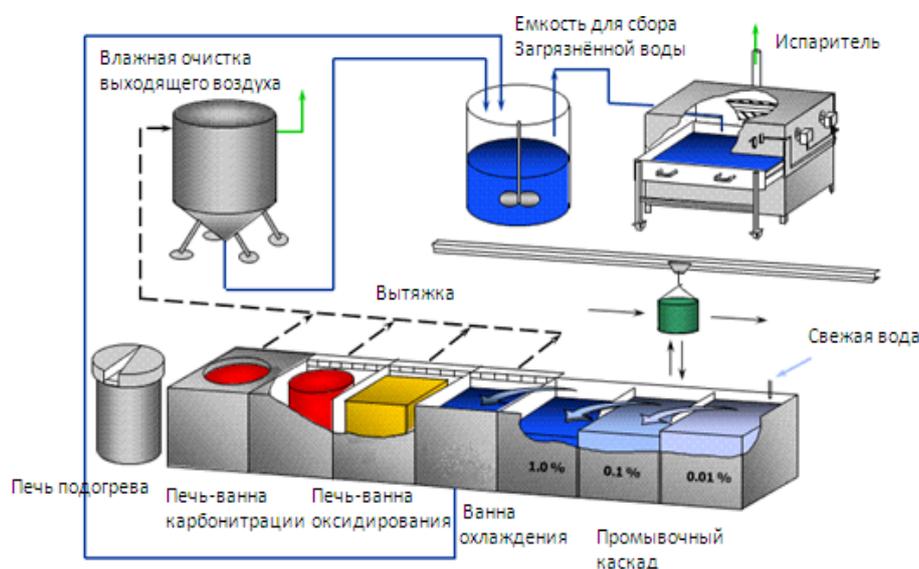


Рис. 9. Экологически чистая технологическая линия термической и химико-термической обработки.

По результатам всех проведённых исследований были сделаны **выводы**:

1. Упрочнённый слой стали 25Х2М1Ф после карбонитрации состоит из 3-х зон – зоны ϵ -фазы (Fe_3N) имеющей гексагональную решетку, толщиной 11 мкм, зоны γ' -фазы (Fe_4N), толщиной до 2 мкм и зоны α -твёрдого раствора внедрения азота и углерода в железе, с включениями дисперсных частиц, значительной протяженности. После карбонитрации в диффузионной зоне обнаружены и идентифицированы дисперсные частицы разной морфологии и разных размеров – нитрид ванадия VN (10...50 нм) и карбид молибдена Mo_2C (200...250 нм). а также выделения ϵ -нитрида $\text{Fe}_3(\text{N},\text{C})$ толщиной 1...5 мкм. В зоне α -твёрдого раствора специальных карбидов типа Me_7C_3 не обнаружено.

2. Износостойкость ниже при обработке в ванне с высоким содержанием поташа. При обработке в ванне с 40% содержанием поташа коррозионная стойкость выше, так как образовывается плотная оксидная плёнка Fe_3O_4 .

3. Получили наглядную картину распределения микротвёрдости по толщине упрочнённого слоя.

Литература

1. *Libasch R.* Harder Stainless Practikal. Steel, 1958, v. 142, № 28
2. *Прокошкин Д.А.* Химические и термические методы обработки стали. - М.-Л.: ОНТИ, 1938.
3. *Прокошкин Д.А.* Теория и практика цианирования быстрорежущих сталей. - М.: ВНИИТОМ, 1940.
4. *Prospekt.* Tenifer Degussa, Abteilung Durferrit, Frankfurt am Main, 1964
5. *Ulrich Baudis, Michael Kreutz.* Technologie der Salzschnmelzen. Landsberg: Verlag Modern Industrie, 2001, – 82с.