

УДК [621.794+621.78]–034.14-022.532  
DOI: 10.30987/article\_5ad8d28fd2fb79.30041344

**Л.П. Шестопалова**, к.т.н.  
(Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),  
г. Москва, Ленинградский пр-т, д. 64)  
E-mail: ntibr@mail.ru

## **Применение наукоёмких технологий для повышения эксплуатационных свойств легированных прецизионных деталей за счёт нитридов легирующих элементов**

*Рассмотрен наукоёмкий химико-термический процесс обработки в воздушно-аммиачной атмосфере, позволяющий получить на поверхности прецизионных деталей из легированных сталей износостойкий слой за счёт нитридов легирующих элементов. Приведены результаты распределения микротвёрдости по толщине слоя. Показано преимущество рассмотренного процесса по сравнению с традиционным азотированием.*

**Ключевые слова:** прецизионные детали; легированная сталь; износостойкость; микротвёрдость; воздушно-аммиачная среда.

**L.P. Shestopalova**, Can. Eng.  
(Moscow Auto-road State Technical University (MADI), 64, Leningradsky Avenue, Moscow)

## **Science intensive technology application for performance attributes increase of alloy high-precision parts at expense of alloy element nitrides**

*A science intensive chemical-thermal processing in air-ammonia environment allowing the formation a wear-resistant layer on high-precision alloy steel parts surfaces at the expense of nitrides of alloy elements is considered. The results of micro-hardness distribution throughout a layer thickness are shown. The advantage of the process considered in comparison with common nitride hardening is shown.*

**Keywords:** high-precision parts; alloy steel; wear-resistance; micro-hardness; air-ammonia environment.

Одной из серьёзных проблем современного машиностроения является обеспечение долговечности деталей гидроаппаратуры различных установок, работающих в условиях износа и больших удельных нагрузок. Для этого необходимо получение на поверхности изделий упрочнённого слоя, обладающего высокой твердостью и износостойкостью. К числу распространённых способов решения данной задачи справедливо относят азотирование [1], способное сформировать на поверхности металлических изделий твердый и износостойкий слой.

Однако в процессе азотирования образу-

ющиеся как на поверхности, так и внутри зерен упрочняемого слоя нитриды железа вызывают изменение геометрических размеров изделия, что требует его последующего шлифования, а это приводит к ухудшению свойств поверхности. Формирование же поверхностного диффузионного слоя на стальных изделиях из легированных сталей только из нитридов легирующих элементов позволяет получить заданные свойства без изменения геометрических размеров изделий. В работе Ю.М. Лахтина [2] отмечено, что если количество поглощаемого азота увеличивается с повышением степени легирования при азотировании с предвари-

тельным окислением, а глубина азотирования уменьшается, то это приводит к увеличению объемной доли азота в растворе и, соответственно, к увеличению твердости.

Наибольшая эффективность азотирования в атмосфере, содержащей аммиак и воздух, достигается при разделении (сегрегации) этих двух атмосфер, т.е. сначала осуществляется подача воздуха с целью окисления, а затем азотирование в атмосфере аммиака [3]. При этом нагрев деталей до температуры насыщения проводят в инертной атмосфере с последующей подачей в печь воздуха для образования оксидной пленки и дальнейшей подачей аммиака, как носителя активного азота.

По существу в этом методе обработка деталей в воздушно-аммиачной среде проходит три стадии. На 1-м этапе изделие нагревают до температуры насыщения в инертной атмосфере, которая не допускает процесса насыщения поверхности изделия азотом из-за отсутствия активного азота. На 2-м этапе изделие выдерживают при той же температуре насыщения в воздушной атмосфере, в результате чего на его поверхности формируется зона оксидов железа, которая является энергетическим барьером, уменьшающим энергию активации азота, участвующего в процессе азотирования (рис. 1).

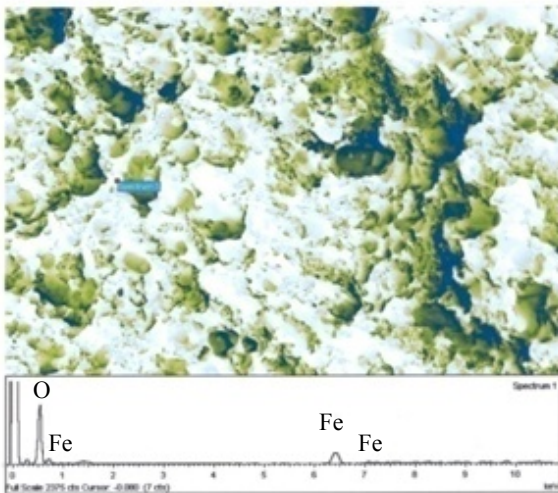


Рис. 1. Оксидная пленка на поверхности стали (сканирующий электронный микроскоп HITACHI S-800, рентгеноспектральный анализатор INCA x-act)

На 3-м этапе изделие, не меняя температуры, выдерживают в атмосфере аммиака, формируя, таким образом, поверхностную упрочненную зону только на базе твердого раствора легирующего элемента и азота в матрице.

Предложенная технология была реализована

на в системе «металл – оксид – газовый полупроводник» (рис. 2). В качестве образца исследовались детали из легированной стали 30ХМВС.

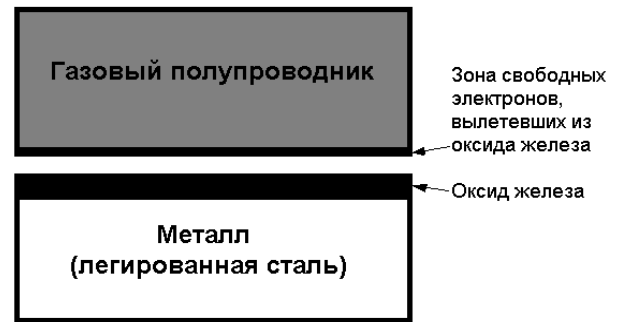


Рис. 2. Система «металл – оксид – газовый полупроводник», в которой происходит формирование оксидного барьера

Рассмотрим возможность протекания процессов в данной системе при температуре изотермической выдержки предложенной технологии.

Известно [4], что свободные электроны с большой энергией значительно легче эмитируют из оксидов, чем с поверхности любых металлов. Следовательно, ионизация газа насыщающей атмосферы над оксидной пленкой будет протекать более интенсивно, и сопровождаться образованием ионов (в нашем случае отрицательных ионов азота и нейтральных молекул водорода и аммиака, в котором происходит насыщение поверхности).

Из-за эмиссии ионов из оксидной пленки изделия, вокруг него создаётся электрическое поле, ускоряющее движение образовавшихся ионов азота к поверхности изделия. Если толщина оксидной пленки достаточно мала (наноразмерна), то некоторые из ионов азота проникают через неё к поверхности стали, теряя при этом кинетическую энергию. Таким образом, оксидная плёнка с одной стороны служит источником потока электронов, ионизирующего газ насыщающей атмосферы, с другой – буферной зоной, поглощающей часть кинетической энергии ионов этой атмосферы.

Толщина оксидной пленки варьируется в зависимости от количества легирующих элементов в металле. Условием создания буферной зоны является именно выдержка изделий в атмосфере воздуха при изотермической температуре в течение времени, необходимого для получения пленки заданной толщины. В свою очередь определенная толщина полу-

чаемой буферной зоны позволяет регулировать потерю энергии активации ионов азота.

Исходя из такого понимания процесса упрочнения можно считать, что после прохождения оксидного слоя энергия активации ионов азота снизилась настолько, что ее хватило только на образование диффузионного слоя на базе твердого раствора дисперсных нитридов легирующего элемента и азота в твердом растворе  $\alpha$ -железа, заполняющего все пустоты (известно, что энергия активации образования нитридов легирующих элементов значительно ниже, чем энергия активации всех нитридов железа [5]).

В процессе охлаждения нитриды легирующих элементов, находящиеся в растворе, коагулируют до наноразмерной величины, что приводит к искажению кристаллической решетки и, соответственно, изменению свойств по схеме дисперсионного твердения, т.е. твердость повышается (рис. 3).

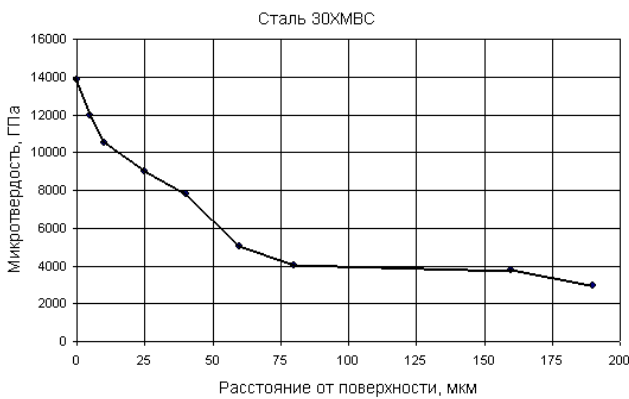


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине образца из стали 30ХМВС

Большой уровень упрочнения объясняется высокой объемной долей нитридов, так как исходная концентрация хрома в стали составляет 2,8...3,3 %, а ванадия – 0,6...0,85 %. Непосредственно вблизи поверхности микротвердость выше, чем на основной части зоны внутреннего азотирования. Это можно объяснить тем, что суммарный вклад упрочнения за счет повышения концентрации азота в легированном феррите и за счет дисперсных нитридов легирующих элементов подчиняется правилу аддитивности. При упрочнении стали предполагается аддитивность вклада упрочняющих механизмов в суммарный прирост твердости сплава.

Плавный переход распределения микротвердости (см. рис. 3) по глубине азотированного слоя говорит о равномерном снижении

объемной доли нитридных фаз легирующих элементов в слое и постепенном уменьшении концентрации растворенного азота в  $\alpha$ -железе от поверхности вглубь слоя.

В результате получается дисперсно-упрочненный слой, состоящий из нитридов легированных элементов и растворенных ионов азота, занявших пустоты в матрице. Толщина упрочненного слоя зависит от времени выдержки изделий в атмосфере аммиака.

Полученный результат по изменению коэффициента трения в процессе износа образцов в качестве показателя их износостойкости и характеристики качества поверхности слоя изделий показан на рис. 4.

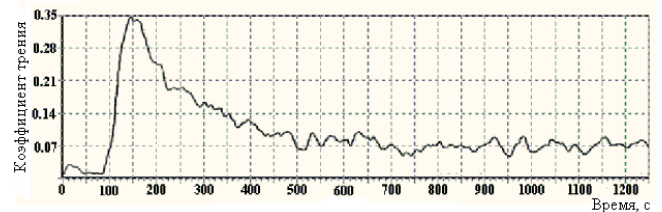


Рис. 4. Изменение коэффициента трения на поверхности упрочненной стали 30ХМВС

Как видно на рис. 4, упрочненный диффузионный слой, состоящий из нитридов легирующих элементов, обеспечивает незначительные изменения коэффициента трения в процессе износа и ровную поверхность упрочненного слоя. Незначительные изменения коэффициента трения (0,06...0,08) и скорости износа (0,004 мм<sup>3</sup>/мин) при изнашивании диффузионного слоя обусловлены наличием на поверхности оксидной пленки, способствующей лучшей прирабатываемости, снижающей склонность к схватыванию (холодной сварке) при контакте трущихся поверхностей деталей, а также зоны внутреннего азотирования из твердого раствора с нанодисперсными нитридами легирующих элементов и растворенного азота в Fe<sub>α</sub>. Малая амплитуда колебаний коэффициента трения указывает на ровную поверхность, что предполагает сохранение геометрии поверхности.

Как видно из табл.1 эллипсность изделия практически не изменилась.

Таким образом, можно утверждать, что получен слой с достаточно высокой износостойкостью с сохранением первоначальных размеров образцов. Наличие нитридов легирующих элементов, как на поверхности пленки, так и под ней определено по величине импульсов на графиках, полученных с помощью электронного микроскопа Cameca MS-46.

1. Эллипсность деталей при различных технологиях азотирования

Технология азотирования	Температура азотирования, °С	Время азотирования, мин	Толщина упрочнённого слоя, мкм	Твёрдость, HV, ГПа	Эллипсность, мкм
Классическая	540	60	40...42	8,5...9,0	4,5...5,0
Азотирование через оксидный барьер	540	45	45...50	13,5...14,0	1,0...1,5

Распределение импульсов, полученных на поверхности оксидной пленки (рис. 5), свидетельствует о практическом отсутствии нитридов, т.к. кривая лежит почти на уровне фона.

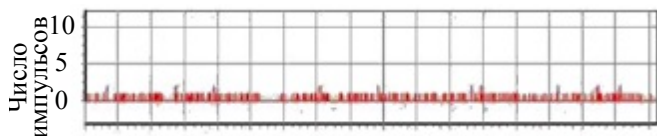


Рис. 5. Распределение нитридов на поверхности оксидной пленки

Наличие нитридов на поверхности в зоне упрочнения определяли, предварительно сняв оксидную пленку, которая имеет характерный черный цвет (рис. 6). По интенсивности кривой распределения нитридов на поверхности в упрочненном слое (рис. 7) можно утверждать о достаточно высокой степени их наличия.

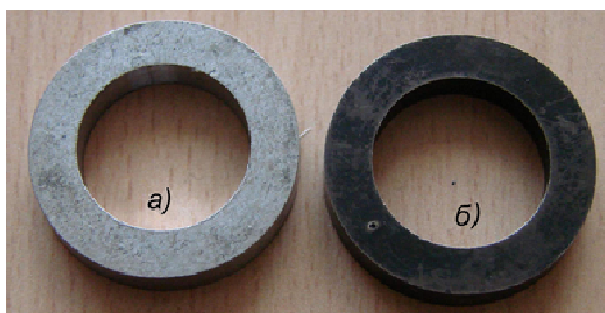


Рис. 6. Вид рабочей поверхности: а – в исходном состоянии; б – после поверхностного упрочнения

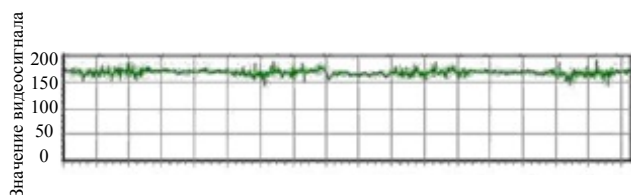


Рис. 7. Распределение нитридов под оксидной пленкой

Рентгеноструктурный анализ (РСА), проведенный под оксидной пленкой, не показал наличия оксидов, на дифрактограмме наблюдается пик альфа Fe<sub>α</sub> (рис. 8.), однако наблюдается уширение дифрактограммы, что свидетельствует об изменении периода кристалли-

ческой решетки исследуемого образца за счет повышения легированности твердого раствора и образования нитридов легирующих элементов по схеме дисперсионного твердения, а также азотистого феррита [5].

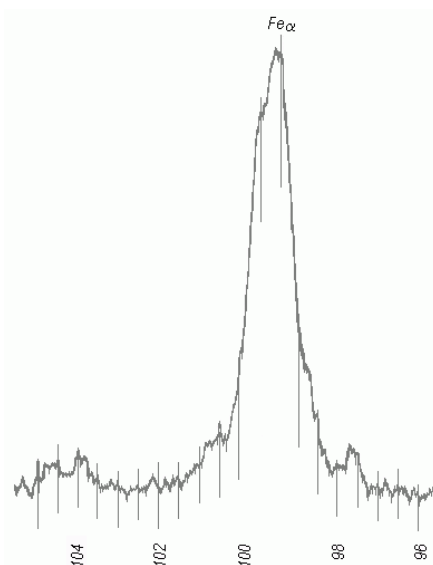


Рис. 8. Дифрактограмма с поверхности азотированного слоя стали 30ХМВС под оксидной пленкой (t<sub>аз</sub> = 540 °С; τ<sub>аз</sub> = 45 мин)

Образовавшиеся мелкодисперсные нитриды сложно обнаруживаются электронно-микроскопическими методами и рентгеном [6], поэтому, чтобы засвидетельствовать наличие нескольких нитридных фаз были сделаны по методу Кирлиана электрография азотированного слоя по глубине (рис. 9) и послойные электрографии поверхности азотированного слоя под оксидной пленкой на глубине 5 и 15 мкм (рис. 10).

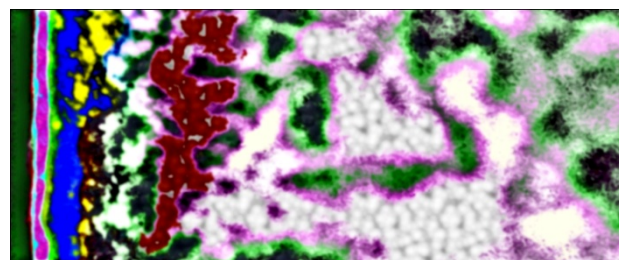
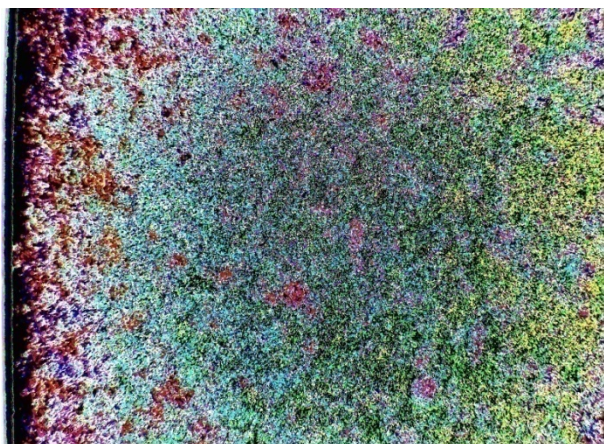


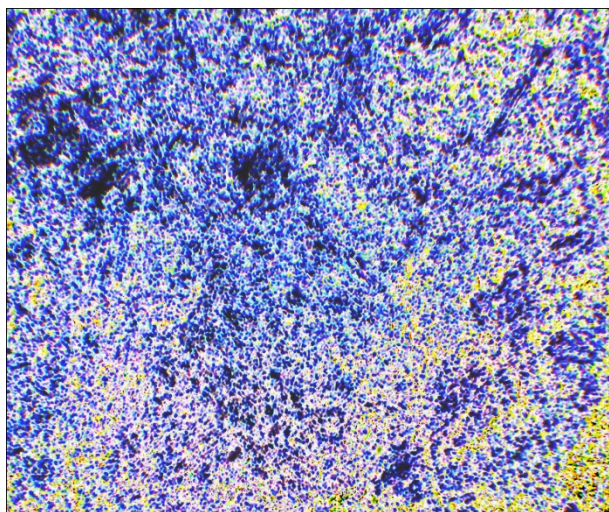
Рис. 9. Электрография стали 30ХМВС по глубине азотированного слоя, ×1000



Электрографический метод исследования основан на анализе плазменного свечения электрических разрядов на поверхности предметов, помещённых в переменное электрическое поле высокой частоты, в результате между электродом и исследуемым объектом возникает поверхностное напряжение 5...30 кВ.



а)



б)

Рис. 10. Электрографии поверхности стали 30ХМВС на глубине 5 мкм (а) и 15 мкм (б)

С помощью интерпретации изображения специфического свечения образца, помещённого в электрическое поле высокой частоты, можно проанализировать структурные и фазовые изменения в металлах на основе различий в излучающей способности элементов, входящих в состав конкретных сплавов. Так как каждый из элементов, содержащихся в исследуемых образцах, имеет индивидуальный спектр излучения, на фотографии получается сочетание цветов, которое указывает на наличие тех или иных элементов, фаз или структурных составляющих. Такой метод позволяет исследовать структурные и фазовые измене-

ния упрочнённых зон.

На рис. 9 наблюдается неравномерная по тональности структура (на цветной фотографии она представлена пестрой цветовой гаммой, каждый из цветов соответствует определенной структурной составляющей).

В соответствии с изменением неравномерной черно-белой тональности (рис. 9) происходит изменение фазового состава по глубине азотированного слоя. Учитывая химический состав стали и термодинамическую активность легирующих элементов по отношению к азоту, можно предположить, что в твердом растворе  $\alpha$ -железа находятся: нитрид хрома CrN в большей степени, а также VN, MoN. Как видно на рис. 9, в диффузионном слое по глубине наблюдается определенная слоистость, что дает возможность предположить о последовательном образовании нитридов легирующих элементов в зависимости от их термодинамической активности.

Послойные электрографии поверхности на глубине 5 и 15 мкм (см. рис. 10) отличаются по тональности черно-белой гаммы цвета, по характеру и величине структурных составляющих (в цветном варианте структурные составляющие резко отличаются по цвету), что подтверждает изменение структурного и фазового состава. Однако надо отметить, что в послойных электрографиях, как на глубине 5 мкм, так и на глубине 15 мкм наблюдается практически полная цветовая палитра в разном процентном соотношении, что дает возможность предположить о смешении различных фаз.

При азотировании такие технологические факторы как температура, время и атмосфера насыщения оказывают существенное влияние на поверхностную твердость и микротвердость. Выявленные за последние годы структурные закономерности образования диффузионных покрытий дают возможность объяснить природу упрочнения азотированного слоя.

Как уже отмечалось, проведение азотирования с предварительным оксидированием для получения тонкой оксидной пленки позволяет регулировать строение диффузионного слоя, что нашло свое отражение и в изменении микротвердости упрочнённого слоя.

Относительно механизма упрочнения существуют различные взгляды. Одни авторы [6 – 9] придерживаются мнения, что причиной возрастания твердости азотированного слоя является блокирование плоскостей скольжения высокодисперсными нитридами. Другие

авторы [7] находят объяснение высокой твердости слоя в сильном упругом и неупругом искажении кристаллической решетки.

Авторы работы [9] на основе анализа уширения интерференционных максимумов  $\alpha$ -фазы показали непропорциональность в изменении ширины линий от плоскости (200) и (211)  $\alpha$ -фазы. Увеличение уширения линии от плоскости (200) было значительно больше, чем от плоскости (211).

Такой характер изменений в уширении интерференционных максимумов, очевидно, можно объяснить тем, что при азотировании формируется сильно фрагментированная субструктура, которая оказывает значительно большее влияние на уширение дифракционных линий с малыми углами отражения (плоскости с малыми кристаллографическими индексами).

Во время изотермической выдержки развиваются диффузионные процессы и, по мере насыщения стали азотом, возрастают внутренние напряжения, связанные с изменением параметра решетки  $\alpha$ -фазы, что в наибольшей мере отражается на уширении дифракционных линий с большими углами отражения (плоскости с большими кристаллографическими индексами). Однако по достижении предела растворимости создаются условия для образования нитридных фаз. Выделение нитридных фаз должно приводить к некоторому уменьшению внутренних напряжений и, соответственно, уменьшению уширения интерференционных максимумов. Таким образом, упрочнение сталей может быть связано как с формированием блочной структуры, с искажениями кристаллической решетки, так и с образованием высокодисперсных нитридных фаз.

Упрочнение азотированного слоя, связанное с дополнительным легированием твердого раствора азотом и с выделением высокодисперсных частиц нитридов легирующих элементов, которые представляют собой полностью когерентные с  $\alpha$ -матрицей зоны выделения, сопровождается повышением микротвердости азотированного слоя по сравнению с неазотированными (как отожженными, так и деформированными) образцами (рис. 11).

### Выводы

1. В результате процесса в воздушно-аммиачной среде на упрочняемой поверхности формируется модифицированный дисперсно-упрочненный слой, состоящий из нитридов легированных элементов и растворенных ионов азота, занимающих все пустоты.

2. Возможно получение упрочненного слоя необходимой толщины за счет регулирования временем выдержки изделий в атмосфере аммиака, что очень важно для прецизионных деталей.

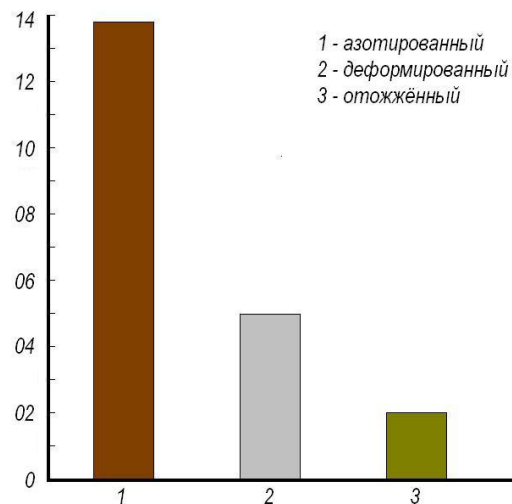


Рис. 11. Сравнение микротвердости упрочнённого слоя стали 30ХМВС после азотирования ( $t_{аз} = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{аз} = 45 \text{ мин}$ ) с микротвердостью неазотированных образцов

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лахтин, Ю.М., Коган, Я.Д. Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.
2. Лахтин, Ю.М. Оксизазотирование (нитрооксизазотирование) // МиТОМ. – 1994. – №9. – С. 2–5.
3. Шестопалова, Л.П. Закономерности взаимодействия контролируемых окислительных атмосфер с металлами и сплавами и их влияние на формирование модифицированного слоя при азотировании // МиТОМ. – 2010. – №5. – С. 46–52.
4. Мирдель Г. Электрофизика / перевод с нем. под ред. В.И. Раховского. – М.: Мир, 1972, – 608 с.
5. Самсонов, Г.В., Виницкий, И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 556 с.
6. Лахтин, Ю.М., Коган, Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 160 с.
7. Яхнина, В.Д., Никитин, В.В. Формирование твердости азотированного слоя // Металлургия и термическая обработка металлов. – 1975. – №2. – С. 28–32.
8. Edenhafer B. Einfluss der Nitrierdauern und der Stahlrussammensetzung auf die Hexte von Nitrierschicsten / B. Edenhafer, H. Trenkler. // Harter.- Nechnish. Mitt., 1980, v. 35, №5. pp. 220-229.
9. Косолапов, Г.Ф., Герасимов, С.А. О структуре  $\alpha$ -фазы азотированного слоя сталей 38ХМЮА и 1Х13 // Металлургия и термическая обработка металлов. – 1973. – №5. – С. 71–72.
10. Шестопалова, Л.П., Петрова, Л.Г. Повышение

служебных характеристик хромистых сталей после оксидирования в контролируемой атмосфере // *Научно-технические технологии в машиностроении*. – 2013. – №9(27). – С. 3–11.

## REFERENCES

1. Lakhtin, Yu.M., Kogan, Ya.D. *Steel Nitride Hardening*. – М.: Mechanical Engineering, 1976. – pp. 256.
2. Lakhtin, Yu.M. *Oxy-nitride Hardening (Nitrooxynitride Hardening)* // *MiTOM*. – 1994. – No.9. – pp. 2-5.
3. Shestopalova, L.P. Regularities in *Interaction of Controlled Oxidative Media with Metals and Alloys and Their Impact upon Formation of Modified Layer at Nitride Hardening* // *MiTOM*. – 2010. – No.5. – pp-52.
4. Mirdel, G. *Electro-physics* / transl. from German. Under the editorship of V.I. Rakhovsky. – М.: Mir, 1972. – pp. 608.
5. Samsonov, G.V., Vinitsky, I.M. *Refractory Compounds: reference book*. – М.: Metallurgy, 1976 – pp. 556.

6. Lakhtin, Yu.M., Kogan, Ya.D. *Structure and Strength of Nitrided Alloys*. – М.: Metallurgy, 1982. – pp. 160.

7. Yakhmina, V.D., Nikitin, V.V. Hardness formation in nitrided layer // *Metallurgy and Thermal Treatment of Metals*. – 1975. – No.2. – pp. 28-32.

8. Edenhafer B. Einfluss der Nitrierdauern und der Stahlrussammensetzung auf die Hexte von Nitrierschichten / B. Edenhafer, H. Trenkler. // *Harter.- Nechnish. Mitt.*, 1980, v. 35, №5. pp. 220-229.

9. Kosolapov, G.F., Gerasimov, S.A. On structure of  $\alpha$ -phase of nitride layer of steel 38HMYuA and 1H13 // *Metallurgy and Thermal Treatment of Metals*. – 1973. – No.5 – pp. 71-72.

10. Shestopalova, L.P., Petrova, L.G. Exceeding operational characteristic of chromium steels after oxynitride hardening in controlled medium // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2013. – No.9(27). – pp. 3-11.

Рецензент д.т.н. Н.И. Баурова

УДК 621.9.047

DOI: 10.30987/article\_5ad8d290122ee0.34615800

Н.П. Гаар, к.т.н.

(Новосибирский государственный технический университет,  
Россия, 630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20)

E-mail: gaar@corp.nstu.ru

## Лазерно-электрохимическая обработка безвольфрамового твердого сплава КНТ16 в 10 %-ном водном растворе хлорида натрия

Представлены результаты по лазерно-электрохимической обработке безвольфрамового твердого сплава КНТ16 в 10 %-ном водном растворе хлорида натрия при использовании лазерного излучения с длиной волны 1,06 мкм. Установлено, что наложение лазерного излучения в зону обработки при электрохимическом растворении материала позволяет активировать процесс анодного растворения до 6 раз. Наибольшее значение плотности тока при анодном растворении безвольфрамового твердого сплава КНТ16 достигается при лазерной активации электрохимического растворения с использованием длины волны лазерного излучения 1,06 мкм с частотой следования импульсов 2,5 кГц.

**Ключевые слова:** безвольфрамовый твердый сплав; электрохимическое растворение; лазерно-электрохимическая обработка; хлорид натрия.

N.P. Gaar, Can. Eng.

(Novosibirsk State Technical University 20, K. Marx Avenue, Novosibirsk, 630073 Russia)

## Laser electro-chemical treatment tungsten free hard alloy KNT16 in 10% aqueous solution of sodium chloride

The results on laser electro-chemical treatment of tungsten free hard alloy KNT16 in 16% aqueous solution of sodium chloride at the use of laser emission with the wave length 1.06 mkm at different values of the frequency of pulse sequence in the range of potentials from 0 to 5V are presented. The investigations were carried out with the use of polarization methods: a potentiostatic method and potentiodynamic one on the special developed plant in the electro-chemical cell with the platinum electrode of comparison. It is defined that the application of laser emission for process activation of the electro-chemical dissolution of tungsten free hard alloy in aqueous solution of sodium chloride results in current density increase up to 6 times. The impact of pulse sequence frequency upon electro-chemical alloy dissolution at the process activation with the length of 1.06 mkm is emphasized.

The highest value of current density is achieved at the frequency of pulse sequence 2.5kHz.

**Keywords:** tungsten free hard alloy; electro-chemical dissolution; laser-electrochemical treatment; sodium chloride.