

На правах рукописи

Костин Николай Анатольевич

**Научно-технологические основы интенсивного
азотонауглероживания из активных сред
сталей штампового инструмента**

Специальность 2.6.1. Металловедение и термическая
обработка металлов и сплавов

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Курск – 2023

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»

**Официальные
оппоненты:**

Белашова Ирина Станиславовна
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный
государственный технический университет», профес-
сор кафедры технологии конструкционных материа-
лов, г. Москва

Дьяков Илья Геннадьевич
доктор технических наук, доцент, ФГАОУ ВО
«Костромской государственный университет»,
профессор кафедры общей и теоретической физики,
г. Кострома

Степанов Макар Степанович
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО
«Донской государственный технический универси-
тет», профессор кафедры управления качеством,
г. Ростов-на-Дону

**Ведущая
организация:**

ФГБОУ ВО «Брянский государственный
технический университет», г. Брянск

Защита состоится «28» декабря 2023 г. в 15-00 на заседании
диссертационного совета 24.2.435.02 при ФГБОУ ВО
«Юго-Западный государственный университет» по адресу:
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Юго-Западный государственный университет» и на сайте <https://swsu.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Алтухов Александр Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Обработка конструкционных материалов давлением (ковка, штамповка, прессование и др.) является одним из самых производительных и экономичных процессов металлообработки, который используется при массовом изготовлении изделий в самых различных отраслях машиностроения. Обработка металлов давлением постоянно расширяется и используется при изготовлении деталей из новых материалов повышенной прочности и жёсткости. Кроме того, в штамповочное производство внедряется новое высокопроизводительное кузнечно-прессовое оборудование. Всё это предъявляет повышенные требования к стойкости штамповых инструментов, которая во многом зависит от состава структуры и свойств поверхностных слоёв материала штампов. В настоящее время существует значительное количество способов упрочнения материала деталей, используемых для изготовления штампового инструмента. Однако к значительному повышению стойкости они не приводят.

Одним из эффективных, но недостаточно изученных способов создания на поверхности сталей штампового инструмента слоёв с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами является интенсивное азотонауглероживание из активных сред.

К настоящему времени в промышленном производстве данный способ практически не применяется ввиду отсутствия полноценных комплексных сведений о составе активных сред, рациональных технологических режимах их нанесения и их влиянии на свойства модифицированных слоёв. Для этого требуется проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований. Решение данных задач позволит решить проблему создания на поверхности легированных штамповых сталей модифицированных слоёв с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами путем интенсивного азотонауглероживания из активных сред.

Связь работы с научными программами. Актуальность работы подтверждается ее выполнением в рамках гранта Президента РФ (НШ-596.2022.4), а также соответствием:

– Указу Президента РФ от 01.12.2016 г. № 642 «О Стратегии научно-технологического развития РФ» в части обеспечения перехода к передовым производственным технологиям и новым материалам;

– Распоряжению Правительства РФ от 31.12.2020 г. № 3684-р «Программа фундаментальных научных исследований в РФ на долгосрочный период (2021-2030 годы)» в части разработки научных основ создания новых материалов с заданными свойствами и функциями.

Степень разработанности темы. Значительный вклад в разработку и исследование процессов диффузии в металлах занималось большое число учёных: Б.Н. Арзамасцев, Б.С. Бокштейн, Л.Г. Ворошнин, А.М. Гурьев, Е.Л. Гюлиханов, Г.Н. Дубинин, Г.В. Земсков, И.С. Козловский, В.И. Колмыков,

В.М. Переверзев, Л.С. Ляхович, А.Н. Минкевич, Л.Г. Петрова, И.С. Белашова, А.Г. Дьяков, М.С. Степанов, Д.А. Прокошкин, М.Ю. Семёнов, Б. Прженосил и др.

Вместе с тем в трудах перечисленных ученых отсутствуют сведения, касающиеся повышения стойкости штамповых инструментов из высокоуглеродистых высоколегированных штамповых сталей путём интенсивного азотонауглероживания из активных сред для созданий на поверхности модифицированных слоёв с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Целесообразность решения данной проблемы обусловил выбор тематики, цель диссертационного исследования и круг научных задач.

Целью работы являлась разработка научно-технологических основ интенсивного азотонауглероживания из активных сред сталей штампового инструмента для создания на поверхности модифицированных слоёв с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие **задачи**:

1. Проанализировать условия работы штамповых инструментов различного назначения, нагрузки на элементы штампов в процессе работы и причины потери их работоспособности, а также факторы, определяющие стойкость штамповых инструментов. Обосновать использование интенсивного азотонауглероживания из активных сред для поверхностного модифицирования штамповых инструментов.

2. Разработать и исследовать среды повышенной активности для интенсивного насыщения штамповых сталей азотом и углеродом при низких и высоких температурах, способствующих образованию поверхностных диффузионных слоёв с большим количеством избыточных высокотвёрдых карбонитридов.

3. Выявить закономерности формирования структуры модифицированных слоёв на штамповых сталях с различными системами легирования при низких и высоких температурах химико-термической обработки в высокоактивных азотисто-углеродных средах.

4. Изучить влияние структурно-фазовых характеристик модифицированных слоёв на штамповых сталях на их механические и эксплуатационные свойства и влияние режимов упрочняющей обработки на их износостойкость и ударную вязкость.

5. Разработать технологические рекомендации для упрочнения азотонауглероживанием из активных сред сталей штамповых инструментов различного назначения, существенно повышающих их стойкость, и провести производственную проверку разработанной технологии упрочнения штампов поверхностным модифицированием.

Научная новизна

1. Раскрыт механизм действия кислорода (продукта распада карбонатов BaCO_3 , Na_2CO_3 и др.) на поверхностные реакции при нитроцементации легированных штамповых сталей. Установлено, что кислород способствует образованию на поверхности стали тонкой плёнки чистого железа, которая активизирует

ет адгезию атомов углерода и азота из внешней среды и тем самым значительно ускоряет процесс азотонауглероживания из активных сред, а у высокохромистых сталей (типа X12) кислород может вызвать катастрофическое окисление поверхности при температурах выше 950°C за счёт образования термодинамически устойчивых окислов хрома.

2. Установлены закономерности образования и роста частиц карбонитридной фазы в поверхностных слоях легированных штамповых сталей при азотонауглероживании в высокоактивных средах. Отмечено, что карбонитриды выделяются из пересыщенного углеродом и азотом твёрдого раствора из-за снижения уровня свободной энергии в системе «аустенит-карбонитриды», а хром снижает термодинамическую активность углерода в аустените и способствует выделению карбонитридных частиц в диффузионных слоях при интенсивном азотонауглероживании хромистых сталей. Показано, что форма этих частиц определяется величиной поверхностного натяжения межфазных границ, на которую также влияет хром. Растворяясь в карбонитридах в больших количествах, хром усиливает связи между атомами в их кристаллической решётке и таким образом увеличивает поверхностное натяжение границы. При содержании хрома в стали уже 3...5% карбонитридные частицы в нитроцементованных слоях приобретают сферическую форму. Отмечено, что хром снижает равновесную концентрацию углерода и азота на границах аустенита и карбонитрида и уменьшает коэффициенты диффузии этих элементов в аустените, поэтому с повышением содержания хрома в сталях количество карбонитридных частиц в диффузионных слоях увеличивается, а глубина этих слоёв уменьшается.

3. Установлены закономерности влияния режимов азотонауглероживания в высокоактивных средах на структуру и фазовый состав модифицированных слоёв, а также на их износостойкость и ударную вязкость. Отмечено, что азотонауглероживание при низких температурах (550...560°C) наиболее эффективно для штампов из высокохромистых сталей X12Ф1 и др., износостойкость которых повышается в 2...2,5 раза за счёт образования на поверхности тонкой твёрдой корки ϵ -карбонитрида, а азотонауглероживание при температурах 620...660°C обеспечивает образование более глубоких карбонитридных слоёв и значительное повышение износостойкости практически всех штамповых сталей, особенно 5X2МФ, 5X3ГС, 6X4М2ФС и других сложнолегированных сталей с содержанием хрома 2...3%. Высокотемпературное азотонауглероживание (при 820...880°C) приводит к образованию на поверхности двухфазных модифицированных слоёв, насыщенных твёрдыми включениями, изоморфными цементиту (по типу металлических композитов), что повышает износостойкость инструментов из сталей 5XНМ, 5XГС и др. в 2...5 раз при удовлетворительной ударной вязкости.

4. Проведена оптимизация состава азотонауглероживающей среды для упрочнения штамповых сталей при низких и высоких температурах обработки. Высокая скорость насыщения сталей типа 5XГМ, X12Ф1 и др. азотом (и в меньшей степени углеродом) при температурах 520...650°C достигается при

использовании среды, содержащей 20% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 20% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (остальное сажа). Эта скорость в 10...20 раз превышает скорость традиционного

азотирования в аммиаке. При высоких температурах (820...880°C) максимальная скорость насыщения штамповых сталей углеродом (и до 0,3%N) достигается в среде, содержащей 10% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и 20% BaCO_3 . Она в 2...4 раза превышает скорость газовой цементации при сравнимых температурах.

5. Установлены закономерности влияния состава азотонауглероживающей среды на активность по азоту и углероду при различных температурах. Отмечено, что наибольшую активность имеет среда на основе аморфного углерода (сажи) с азотсодержащими компонентами (карбамидом $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и железосинеродистым калием $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) и кислородсодержащими компонентами (карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов).

Теоретическая и практическая значимость

1. Проведен теоретический анализ, касающийся закономерностей процессов, происходящих в высокоактивных нитроцементующих средах на поверхности высокохромистых легированных сталей и в диффузионных слоях. Показано, что формируемые на таких сталях диффузионные слои при низких и высоких температурах способствуют развитию представлений о химико-термической обработке сталей и вносят вклад в развитие металловедения.

2. Теоретические и экспериментальные результаты исследований модифицирования поверхностных слоёв штамповых сталей путём насыщения их из активных сред до высоких концентраций азота и углерода были использованы при разработке технологических рекомендаций по упрочнению штампового инструмента. Предлагаемые технологии позволяют значительно повысить срок службы штампов различного назначения, сократить продолжительность процесса упрочнения и удешевить его по сравнению с традиционными методами модифицирования и химико-термической обработки, а также избежать экологических проблем при внедрении предлагаемых технологий в производство.

3. Проведены патентование и внедрение в производство новых способов нитроцементации и цементации поверхностных слоёв легированных штамповых сталей при различных температурах (патенты на изобретения РФ № 2501884, №2533577, № 2592339, № 2574943, № 2586178, №2600612, № 2704044, № 2714271, № 2728333).

Соответствие работы паспорту научной специальности. Диссертационная работа по тематике, содержанию и результатам соответствует паспорту научной специальности 2.6.1. «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» в части п. 2, 3, 6, 7, 8.

Методология и методы исследования. Поставленные в работе задачи решались с использованием современного оборудования и взаимодополняющих методов физического материаловедения.

Положения, выносимые на защиту

1. Теоретические и технологические решения по разработке насыщающих сред для получения модифицированных слоёв на штамповых сталях, поз-

воляющие получать высокоактивные азотисто-углеродные среды, пригодные для промышленного использования. Эти среды содержат относительно дешёвые, доступные и нетоксичные компоненты и обеспечивают ускорение нитроцементации легированных штамповых сталей как при низких, так и при высоких температурах обработки.

2. Совокупность результатов теоретических и экспериментальных исследований, позволивших установить закономерности формирования структуры и фазового состава диффузионных слоёв на штамповых сталях с различными системами легирования при их интенсивном азотонауглероживании в высокоактивных средах. Показаны механизмы образования и роста карбонитридных включений в легированных сталях и их морфология, а также особенности модифицированных слоёв, полученных при низких и высоких температурах нитроцементации.

3. Совокупность результатов экспериментальных исследований по изучению свойств модифицированных слоёв на штамповых сталях. Глубина и твёрдость модифицированных слоёв на различных штамповых сталях, полученных при низких и высоких температурах нитроцементации, износостойкость и ударная вязкость штамповых сталей с модифицированными слоями на поверхности.

4. Технологические рекомендации по упрочнению штамповых инструментов нитроцементацией и производственная проверка эффективности предлагаемой технологии при изготовлении и ремонте штампов.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечиваются принятой методологией исследования, включающей в себя современное исследовательское оборудование и взаимодополняющие методы физического материаловедения, получением патентов на изобретения РФ, апробацией основных положений диссертационной работы на научных конференциях, а также при их внедрении в образовательный процесс и в производство.

Реализация результатов работы

Разработанные высокоэффективные технологии поверхностного упрочнения штамповых инструментов внедрены и приняты к внедрению на машиностроительных предприятиях: ОАО «Электроагрегат» (г. Курск), АО «Курский завод крупнопанельного домостроения им. А.Ф. Дериглазова» (г. Курск), ООО «Курский Светодиод» (г. Курск), ООО «АПЗ - 20» (г. Курск) с общим годовым экономическим эффектом более 9 млн рублей. Основные результаты работы используются в образовательном процессе студентов и аспирантов ЮЗГУ.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является обобщением исследований, выполненных автором в ЮЗГУ в период с 2010 г. по настоящее время. Лично автором выполнен весь объем экспериментальных исследований по разработке нитроцементующих сред повышенной активности для интенсивного насыщения штамповых сталей азотом и углеродом при низких и высоких

температурах, способствующих образованию поверхностных диффузионных слоёв с большим количеством избыточных высокотвёрдых карбонитридов. Выполнена обработка результатов, их анализ, интерпретация в виде заявок на изобретения РФ, статей, монографии. Все экспериментальные результаты, включенные в диссертацию, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Апробация результатов

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях: «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня» (г. Санкт-Петербург, 2011 г.); «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.); «Технические науки: прошлое и будущее» (г. Уфа, 2014 г.); «Проблемы профессионально-педагогического и технического образования» (г. Курск, 2014 г.); «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» (г. Санкт-Петербург, 2015 г.); «Актуальные проблемы профессионального и технического образования» (г. Курск, 2015 г.); «Новая наука: Современное состояние и пути развития» (г. Оренбург, 2016 г.); «Образование и безопасность: актуальные проблемы теории и практики» (г. Курск, 2020 г.); X Международный симпозиум, посвящённый 70-летию Победы «Фундаментальные и прикладные науки» РАН (г. Москва, 2015); «Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов» (г. Курск, 2022 г.) и др.

Публикации. Основные научные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 30 работах, в том числе: 1 монографии, 9 патентах на изобретения РФ, 16 публикациях в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, и в более чем 20 статьях в сборниках научных конференций.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 290 страниц. В работе представлено 79 рисунков, 26 таблиц. Список литературы включает 239 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ условий работы штамповых инструментов как для холодной, так и для горячей штамповки, рассмотрены современные материалы для изготовления штампового инструмента, проведён ана-

лиз разновидностей штамповочных операций и нагрузок на штамповые инструменты, материалов для штамповых инструментов холодного и горячего деформирования, причин потери работоспособности штампов в процессе эксплуатации, а также способов повышения их стойкости.

Наибольший эффект от поверхностной упрочняющей обработки штамповых инструментов достигается, когда на поверхности образуются модифицированные слои с гетерофазными структурами, насыщенными большим количеством твёрдых включений (в случае нитроцементации – карбонитридами). Настоящая работа посвящена исследованию условий, при которых в нитроцементованных слоях штамповых сталей различного состава и назначения формируются подобные структуры, а также исследованию свойств таких слоёв.

Сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе представлены используемые материалы, оборудование и приборы для проведения экспериментальных исследований.

Для исследования были выбраны стали с различными системами легирования и с различным содержанием собственного углерода (доэвтектоидные, эвтектоидные и заэвтектоидные), применяемые для изготовления штамповых инструментов различного назначения. Широкий диапазон марок исследуемых сталей позволит составить представление о влиянии составов штамповых сталей на механизм формирования структуры, фазового состава и свойств диффузионных слоёв в процессе модифицирования сталей нитроцементацией. Химический состав сталей, принятых для исследования, определяли на оптико-эмиссионном спектрометре OBLF VeOS с точностью до 0,01%.

Нитроцементацию образцов из штамповых сталей проводили в шахтной электропечи СШЦМ – 4,6/10, имеющей герметизированную реторту, что позволяло использовать пастообразные, твёрдые и газообразные среды, а также проводить нитроцементацию в комбинированных средах. Кроме того, для нитроцементации использовали камерную электропечь СНО – 3,5. 8. 3,5/11, где насыщение образцов проводилось в герметизированных контейнерах (по типу твёрдой цементации).

Микроструктуру нитроцементованных штамповых сталей изучали с помощью электронного растрового микроскопа Quanta FEG – 650 с системами микроанализа EBSD фокусированным ионным пучком. Фазовый состав нитроцементованных образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD – 7000S. Рентгеновская съёмка проводилась в хромовом K_{α} -излучении с поверхности нитроцементованных образцов, а также послойно, сошлифовывая с поверхности поочерёдно слои по 0,01 мм. Регистрация рентгеновских спектров производилась компьютерным комплексом с выводом на экран монитора и на печать.

Твёрдость нитроцементованных образцов измеряли на универсальном твердомере ИТБРВ – 187,5 – М, у которого имеется возможность изменять индекторы (ТШ, ТК и ТП) и измерять твёрдость по Бринеллю, по Роквеллу и по Винкерсу. Микротвёрдость по сечению нитроцементованных слоёв измеряли микротвердомером DiraMit – 5 с компьютером и программным обеспечением

для автоматического измерения отпечатков индентора.

Износостойкость нитроцементованных штамповых сталей исследовали на машине трения СМЦ – 2, которая позволяла воспроизводить условия трения рабочих поверхностей штампов при их эксплуатации. Износ образца определяли путём взвешивания до и после изнашивания на аналитических весах ВЛА – 200М с точностью 0,0001г. Стойкость образцов против заедания и схватывания определяли при трении образцов нитроцементованных сталей без смазки, постепенно увеличивая давление до начала схватывания. При этом на поверхности образца были визуально определяемые полосы, а машина начинала издавать характерный вибрирующий звук.

Третья глава диссертации посвящена разработке и исследованию нитроцементующей среды для поверхностного модифицирования штамповых инструментов в условиях машиностроительного и инструментального производства. Основным требованием к такой среде была её повышенная активность, способствующая образованию в диффузионных слоях на штамповых сталях, которые, как известно, отличаются высоким содержанием исходного углерода и легирующих элементов, большого количества избыточных высокотвёрдых карбонитридов, обеспечивающих упрочняющий эффект.

На основе анализа насыщающей способности газовых, твёрдых и жидких азотисто-углеродных сред, а также проведённых экспериментов была предложена комбинированная среда, состоящая из активного твёрдого покрытия на нитроцементуемой поверхности и газовой атмосферы в рабочем пространстве печи или нейтрального наполнителя в нитроцементационном контейнере.

Предлагаемое покрытие состоит из мелкодисперсной сажи (по сути – аморфного углерода), обладающей чрезвычайно развитой реакционной поверхностью, а также из азотсодержащих компонентов: карбамида (мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и железосинеродистого калия (жёлтой кровяной соли) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Все компоненты дешёвы, нетоксичны и выпускаются отечественной промышленностью в массовых количествах.

При нагревании азотсодержащие компоненты диссоциируют (карбамид при 200°C , железосинеродистый калий при 550°C) с образованием активных атомов азота и частично углерода. Эти реакции (в нитроцементующем покрытии) максимально приближены к поверхности стали, которая тут же поглощает выделяющиеся азот и углерод. При этом скорость насыщения стали при низких температурах ($550\dots650^\circ\text{C}$) приближается к весьма высокой скорости карбонитрации стали в расплавах цианистых солей.

Для насыщения стали при высоких температурах ($820\dots920^\circ\text{C}$) в состав покрытия вводятся кислородсодержащие компоненты – карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов (BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3), которые разлагаются с выделением двуокиси и окиси углерода $\text{CO}_2 - \text{CO}$, обеспечивающих перенос активного углерода с поверхностей раскалённых сажевых на поверхность стали. Благодаря тому, что названные реакции происходят непосредственно у по-

верхности стали, её науглероживание происходит с высокой скоростью (с большей, чем в традиционном древесно-угольном карбюризаторе).

Для нанесения покрытия на поверхность стали и для удержания его на этой поверхности были использованы жидкие пастообразователи, не поддающиеся пиролизу при нагревании. Нами были испробованы такие пастообразователи, как поливинилацетатная эмульсия, водный раствор карбометилцеллюлозы (КМЦ), раствор коллоксилина в ацетоне (НЦ222) и водный раствор жёлтого декстрина (Е-1400). Сухие порошкообразные компоненты азотонауглероживающего покрытия тщательно перемешивались и разводились соответствующей жидкостью до пастообразного состояния. Изменяя количество жидкой составляющей, можно изменить густоту пасты и, соответственно, толщину нитроцементующего покрытия на поверхности стали.

Нитроцементующая паста наносится на поверхность упрочняемого изделия и высушивается, образуя твёрдое покрытие.

Исследование влияния концентрации азотсодержащих компонентов в нитроцементующем покрытии на интенсивность насыщения штамповых сталей при низких температурах (рис.1) показало, что оптимальное содержание карбамида в покрытии составляет 20...25%, а железосинеродистого калия – 15...20% (остальное сажа). При высокотемпературной нитроцементации в состав насыщающей среды целесообразно дополнительно ввести карбонаты (BaCO_3 , Na_2CO_3 или K_2CO_3) в количестве 4...6% от общего объёма компонентов.

Оптимальный состав нитроцементующей пасты, обеспечивающий наивысшую скорость роста модифицированных слоёв на штамповых сталях с различными системами легирования, зависит от температуры нитроцементации (табл. 1).

Эксперименты показали, что при использовании предлагаемой азотисто-углеродной среды (покрытия) заметное насыщение стали азотом начинается уже при температуре 450°C . Повышение температуры до $600...700^\circ\text{C}$ приводит к стремительному увеличению насыщения стали азотом и к началу насыщения углеродом. При дальнейшем повышении температуры насыщение стали углеродом увеличивается, а насыщение азотом уменьшается (рис. 2).

При низких температурах обработки ($450...600^\circ\text{C}$) в нитроцементующей среде активно выделяется азот за счёт распада карбамида и процесс идёт в режиме азотирования, причём с весьма высокой скоростью (на порядок выше, чем при традиционном газовом азотировании).

Таблица 1 – Составы азотисто-углеродных паст для нитроцементации штамповых сталей при различных температурах

Температура обработки, °С	Содержание компонентов пасты, %					Скорость нитроцементации. Сталь 5ХГМ, мм/ч
	Карбамид (NH ₂) ₂ CO	Железосинеродистый калий K ₄ Fe(CN) ₆	Карбонат BaCO ₃ или Na ₂ CO ₃	Сажа газовая ДГ100	Нитролак НЦ222	
550	30...40	5...10	4...6	20...25	30...40	0,05...0,08
650	20...25	15...20	4...6	20...25	30...40	0,11...0,15
750	4...6	10...15	8...10	25...45	30...40	0,15...0,20
850	4...6	8...10	10...15	40...50	30...40	0,20...0,25

Структура диффузионного слоя также соответствует структуре азотированных слоёв – на поверхности стали образуется тонкая зона карбонитридов с подложкой из азотистого феррита. Содержание углерода в диффузионных слоях при низкотемпературной нитроцементации весьма невелико, так как в насыщающей среде образуется лишь незначительное количество активных атомов углерода и диффузия их в сталь затруднена

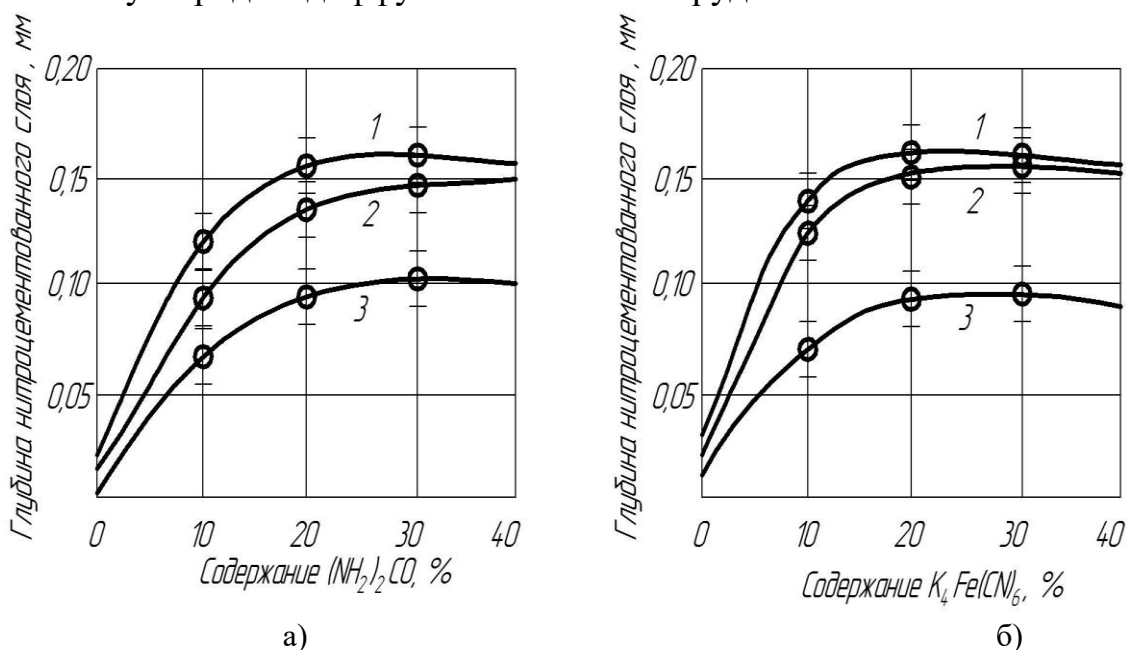


Рисунок 1– Зависимости глубины карбонитридных слоёв от содержания в нитроцементующей пасте карбамида (NH₂)₂CO (а) и железосинеродистого калия K₄Fe(CN)₆ (б) на штамповых сталях: 1 – 5ХГС; 2 – Х12Ф1; 3 – 9ХС

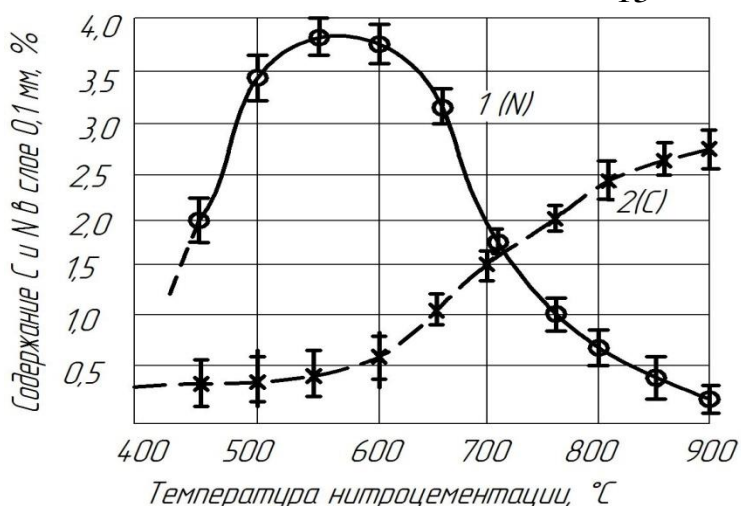


Рисунок 2 – Зависимости содержания азота (1) и углерода (2) в поверхностном слое стали 5ХНМ от температуры нитроцементации в азотисто-углеродной пасте

Диффузионные слои, образующиеся на поверхности штамповой стали при высокотемпературной нитроцементации, имеют большую глубину и большое количество углеродистых фаз в структуре, аналогичных карбидам, что может обеспечить им высокую твёрдость и износостойкость. Содержание азота в таких слоях невелико (0,3...0,5%), однако он тоже может влиять на свойства диффузионных слоёв. Это влияние требует специального исследования.

Скорость насыщения стали азотом и углеродом, как известно, зависит не только от парциального давления этих элементов над упрочняемой поверхностью (т.е. от концентрации их в насыщающей среде), но и от скорости адгезии активных атомов на этой поверхности. При этом присоединение таких атомов происходит не на всей поверхности, а только на отдельных её участках – активированных центрах (по большей части на участках аустенита, выходящих на поверхность).

При нитроцементации штамповых сталей, легированных карбидообразующими элементами, на поверхности диффузионных слоёв наряду с твёрдым раствором образуются карбонитридные включения. При этом скорость поверхностных реакций должна значительно снижаться, поскольку термодинамические активности углерода и азота в карбонитридах гораздо ниже, чем в твёрдом растворе, а значит должна радикально снижаться скорость нитроцементации.

Однако эксперименты показывают, что при увеличении длительности нитроцементации и, соответственно, при увеличении количества карбонитридов на поверхности скорость насыщения стали заметно не снижается. Это свидетельствует о том, что поверхности легированных штамповых сталей остаются реакционно способными в высокоактивных средах, независимо от наличия карбонитридов.

При нитроцементации сталей, легированных карбидообразующими элементами, главным образом хромом, в средах, содержащих наряду с азотом и углеродом кислород (CO , CO_2), происходит не только образование карбонитридов, но и окисление легирующих элементов и железа на поверхности, где активность кислорода наиболее высока. В результате на поверхности возникают окислы сложного состава (шпинели), имеющие широкие области гомоген-

ности в том числе по железу, через которые происходит диффузия железа из глубины стали к поверхности. В результате на поверхности стали образуются плёнки свежавосстановленного железа в доли микромера (рис. 3).

Поскольку термодинамическая активность (подвижность) атомов азота и углерода в чистом железе чрезвычайно велика, они захватываются в больших количествах из внешней среды, легко диффундируют через рыхлую плёнку шпинелей и интенсивно насыщают нижележащие зоны легированных штамповых сталей. Скорость нитроцементации при этом лимитируется только скоростью диффузии углерода и азота в карбонитридно-аустенитной структуре диффузионных слоёв.

При повышении температуры нитроцементации штамповых сталей (выше 900°C), предпринимаемом для повышения скорости роста диффузионных слоёв, часто встречается поверхностный дефект в виде глубоких окисленных зон и окисленных участков по границам зёрен.

Глубина окисленных зон может достигать 100 мкм и более, и наличие их на поверхности нитроцементованных штамповых инструментов недопустимо.

В наших экспериментах такое катастрофическое окисление штамповых сталей наблюдается при высокотемпературной нитроцементации в пастах с углекислым натрием, особенно на высоколегированных сталях (рис. 4). В пасте с углекислым барием BaCO_3 катастрофическое окисление при температурах нитроцементации до 1000°C отсутствует.

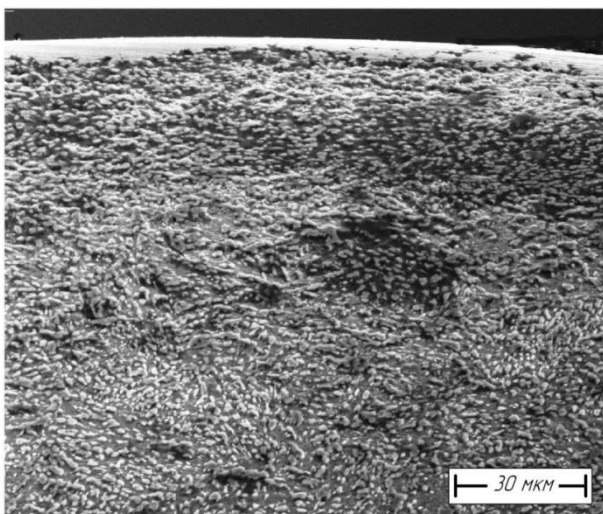


Рисунок 3 – Микроструктура образца из стали 5X2MnF после нитроцементации в пастообразном карбюризаторе при 880°C (на поверхности чётко видна плёнка восстановленного железа)

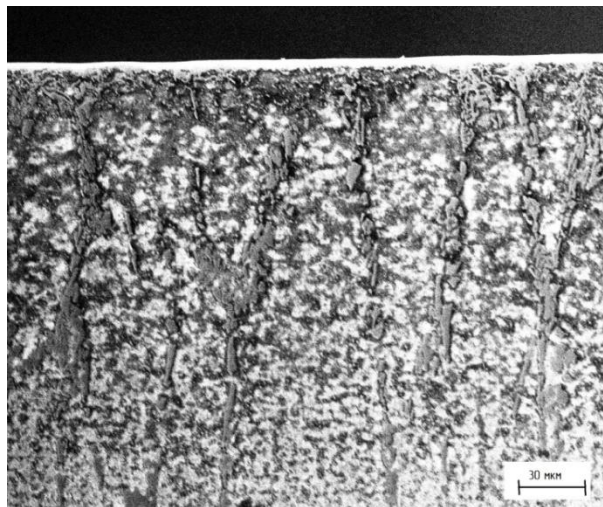


Рисунок 4 – Микроструктура стали X12Ф1, нитро-цементованной при 950°C в азотисто-углеродной среде с Na_2CO_3 (на поверхности видна обширная окисленная зона)

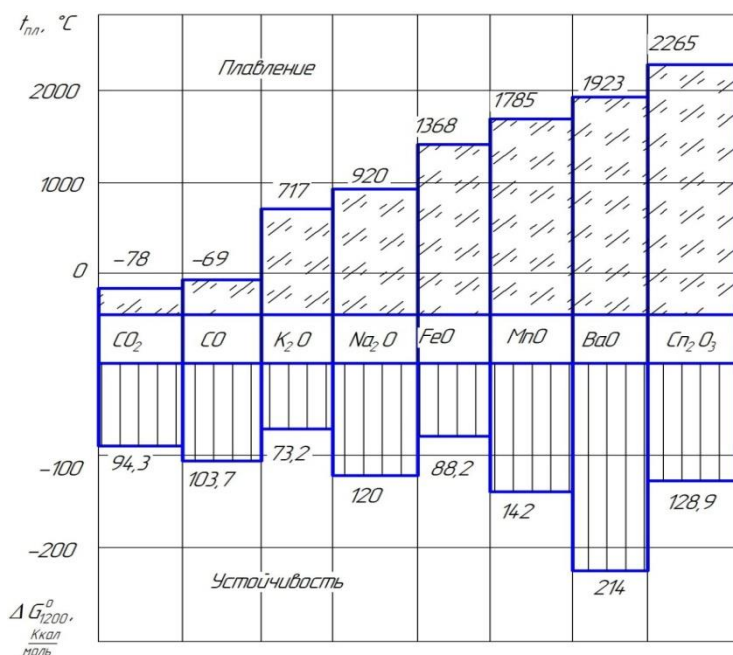


Рисунок 5 – Температуры плавления и изобарно-изотермические потенциалы образования окислов, возможных участников реакций при нитроцементации хромистой стали

Расчёты показывают, что окисел BaO обладает наибольшей устойчивостью (наибольшим значением ΔG_{1200}°), гораздо большей, чем устойчивость окислов хрома и железа, поэтому участие его в окислении стали при нитроцементации маловероятно. Окислы Na_2O и K_2O термодинамически менее устойчивы, чем окислы хрома и марганца, поэтому они могут поставлять кислород для окисления хрома и марганца (рис. 5).

Кроме того, при высоких температурах нитроцементации (выше 920°C) в нитроцементующих покрытиях с углекислым натрием, особенно с углекислым калием, появляется жидкая фаза в результате расплавления окислов натрия Na_2O ($t_{пл.} = 920^\circ\text{C}$) и калия ($t_{пл.} = 717^\circ\text{C}$). Эти расплавы, являясь поверхностно-активными веществами, смачивают поверхность стали и многократно ускоряют поверхностные реакции, в том числе окисление.

Учитывая возможность катастрофического окисления стали, можно заключить, что углекислый калий непригоден для использования в качестве активизирующей добавки в нитроцементующей среде для высокотемпературной нитроцементации штамповых сталей.

Углекислый натрий (кальцинированная сода) весьма дешёвое и распространённое вещество, выпускаемое в массовых количествах. Скорость нитроцементации при всех температурах в азотисто-углеродных средах с углекислым натрием выше, чем в средах с более дорогим углекислым барием, но в то же время углекислый натрий может вызывать катастрофическое окисление сталей. Это надо учитывать при назначении режимов нитроцементации высоколегированных штамповых сталей и не использовать температуры выше 850°C .

В четвёртой главе диссертации приведены результаты исследования особенностей формирования диффузионных (модифицированных) слоёв на штамповых сталях при нитроцементации в высокоактивных средах.

При интенсивном поступлении в сталь азота и углерода из активных внешних сред они конкурируют друг с другом за свободные места в кристаллической решётке железа, что во многом определяет специфику структуры нитроцементованных слоёв. В диффузионных слоях нитроцементуемых сталей наряду с азотисто-углеродистым твёрдым раствором образуются специфические фазы – карбонитриды, которые главным образом обеспечивают упрочняющий эффект нитроцементации. Тип и состав карбонитридных фаз определяются температурой процесса.

Высокотемпературное азотонауглероживание (при 840...880°C) штамповых сталей способствует насыщению штамповых сталей в основном углеродом с образованием того или иного количества избыточных твёрдофазных включений (табл. 2).

Таблица 2 – Характеристики диффузионных слоёв на нитроцементованных штамповых сталях (температура 880°C, длительность 4 часа)

№ п/п	Марка стали	Общая глубина нитроцементации, мм	Содержание углерода в слое, %	Содержание азота в слое, %	Глубина карбонитридной зоны в слое, мм	Содержание карбонитридной фазы на глубине 0,02мм, %
1	5ХНМ	1,53	2,43	0,31	0,14	51 0,78
2	5ХНСВ	1,52	2,46	0,31	0,15	48 0,88
3	5Х2ГФ	1,18	3,88	0,34	0,17	52 1,12
4	5Х2МНФ	1,11	4,73	0,31	0,18	64 2,33
5	6Х4М2ФС	1,08	4,97	0,33	0,11	47 2,88
6	5ХГС	1,47	2,44	0,30	0,13	46 0,84
7	5Х3ГС	0,93	5,71	0,29	0,12	73 3,42
8	9ХС	1,44	4,22	0,33	0,11	64 1,42
9	Х12Ф1	0,67	5,69	0,34	0,07	87 12,18
10	Р6М5	0,59	5,67	0,35	0,05	81 4,31
11	ШХ15	1,06	3,22	0,33	0,10	64 1,42
12	30ХГТ	1,27	2,04	0,30	0,11	47 2,84

Структуры диффузионных слоёв на штамповых сталях, полученные высокотемпературной нитроцементацией в активной среде, зависят от химического состава нитроцементуемых сталей (рис. 6).

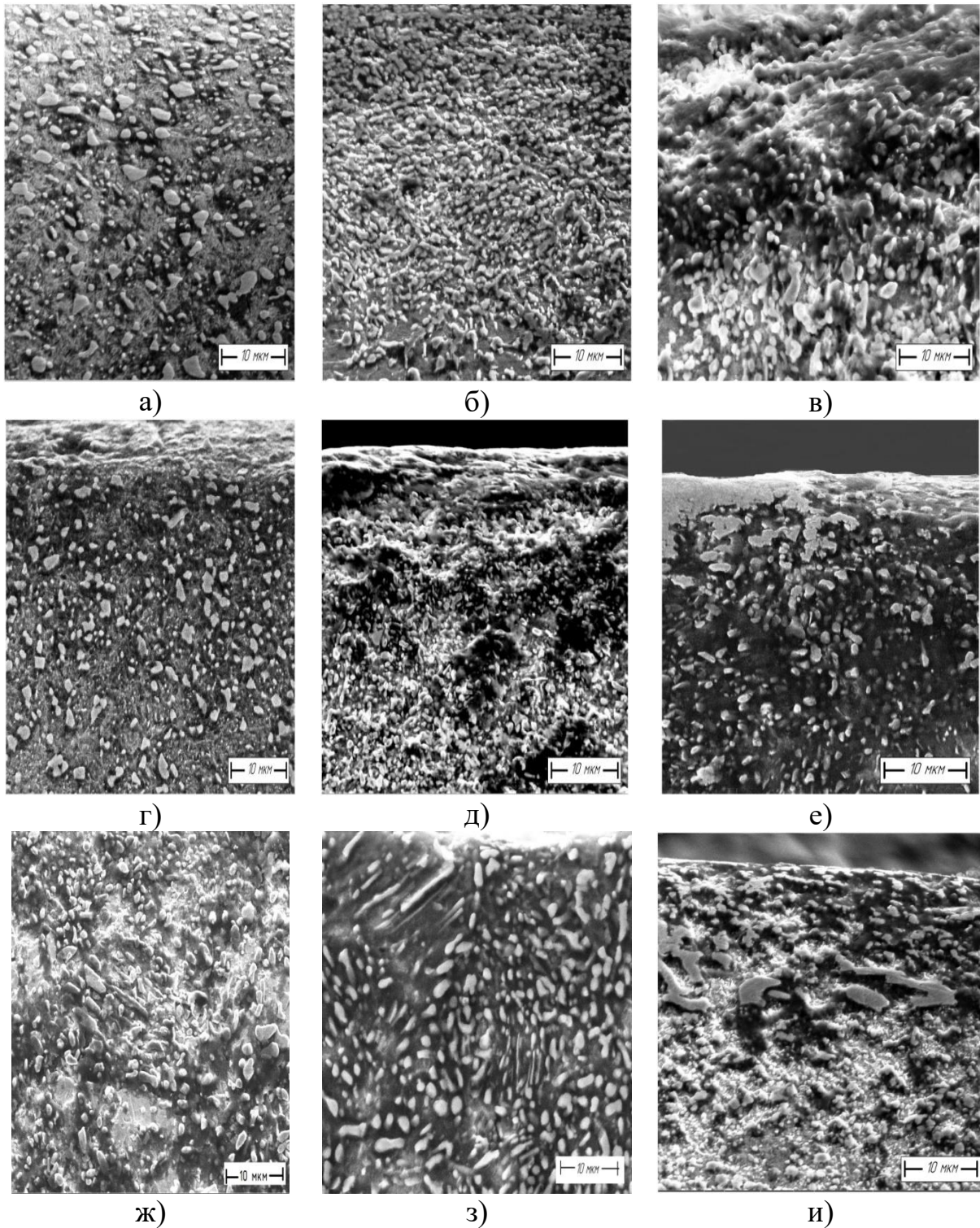


Рисунок 6 – Микроструктуры диффузионных слоёв, полученных нитроцементацией (880°C, 4 ч) в высокоактивной среде различных штамповых сталей: а) 5ХГС; б) 5Х2ГФ; в) 5ХНМ; г) 5Х3ГС; д) 9ХС; е) Х12Ф1; ж) 5ХНСВ; з) ШХ 15; и) 6Х4М2ФС

Характер структуры диффузионных слоёв, как показывают эксперименты, определяется содержанием в нитроцементуемых сталях легирующих элементов, главным образом хрома. В сталях, не содержащих хрома или содержащих его в небольших количествах ($\sim 0,5\%$ Cr), избыточные карбонитриды образуются на поверхности стали в виде корки и в виде развитой сетки по границам зёрен. В сталях, содержащих более 1% Cr, карбонитриды образуются в виде отдельных включений, рассредоточенных в твёрдорастворной матрице (стали 5ХГС, 5ХЗГС, Х12М).

Рентгеноструктурный анализ диффузионных слоёв штамповых сталей с относительно небольшим содержанием хрома (до 3...5% Cr), нитроцементованных при высоких температурах, показывает, что в модифицированных слоях присутствуют в основном карбонитридные фазы, изоморфные цементиту (рис. 7). В этих карбонитридах часть атомов углерода замещена атомами азота, что придаёт им специфические свойства, отличные от свойств чистого цементита (например, повышенные твёрдость и пластичность).

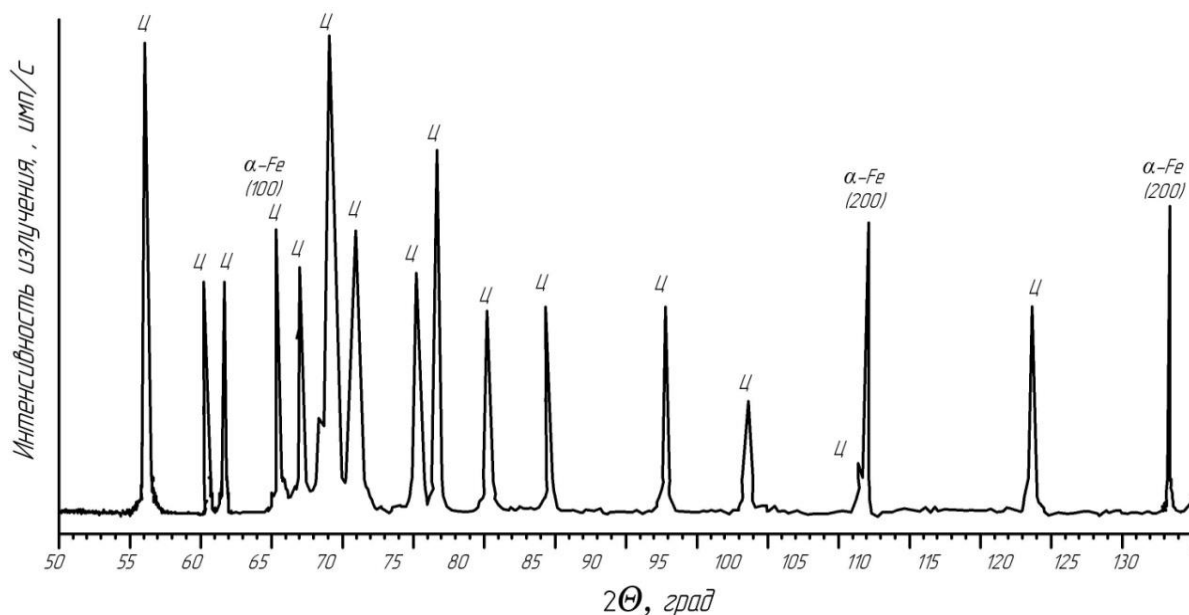


Рисунок 7 – Дифрактограмма ($K_{\alpha Cr}$) поверхности нитроцементованной стали 5ХГС, нитроцементованной при температуре 880°C, 4 часа

В нитроцементованных слоях высокохромистой стали Х12Ф1 карбонитридная зона на поверхности представлена азотистым цементитом, а также карбонитридами, изоморфными с карбидами хрома $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 (рис.8).

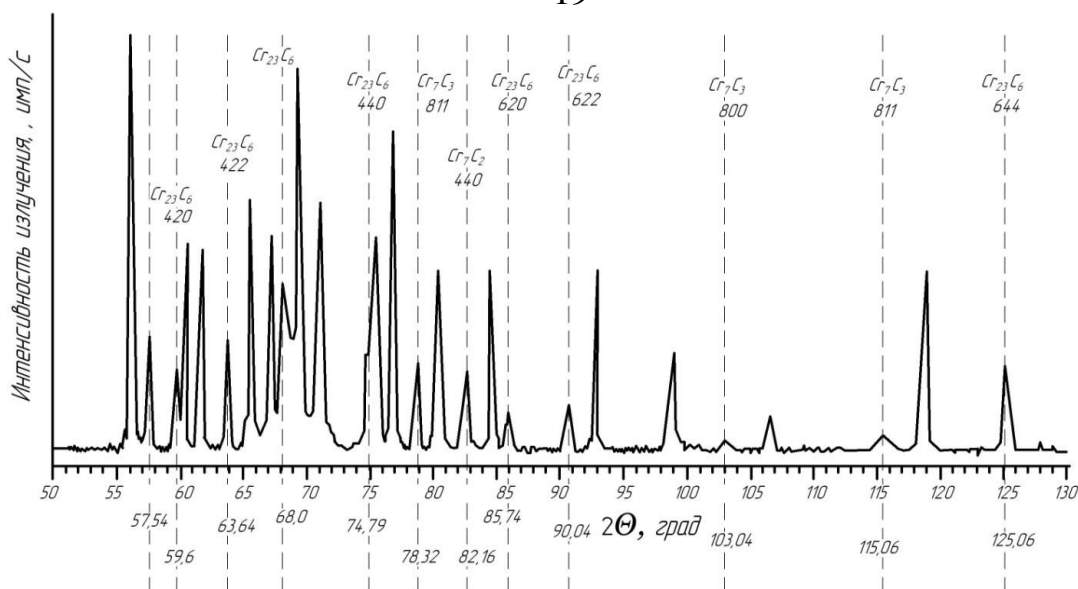


Рисунок 8 – Дифрактограмма поверхности нитроцементованной стали X12Ф1

Таким образом, экспериментально установлено, что хром является главным легирующим элементом, влияющим на формирование структуры нитроцементованных слоёв. При увеличении содержания хрома в нитроцементуемой стали повышается количество твёрдых карбонитридных включений на поверхности диффузионных слоёв, но уменьшается как общая глубина нитроцементации, так и глубина карбонитридной зоны на поверхности.

По нашему мнению, оптимальное сочетание глубины нитроцементации и содержания глубины нитроцементации и содержания карбонитридов в нитроцементованных слоях имеет место у сталей, содержащих в своём составе 1...3%Cr (5ХНМ, 5ХГС, 5ХГМ, 9ХС, 5Х2МФ, 5Х3ГС). Глубина диффузионных слоёв на этих сталях, получаемых высокотемпературной нитроцементацией, превышает 1 мм (за 4 часа обработки) при толщине зон карбонитридов 0,1...0,17 мм, а содержание карбонитридов в этих зонах составляет 45...75%.

Что касается высокохромистых сталей, применяемых для изготовления штампов X12Ф1 и др.), то их высокотемпературное азотонауглероживание недостаточно эффективно из-за небольшой глубины нитроцементованных слоёв.

При большом содержании хрома в стали, например 5 ат. % и более, из аустенита в процессе его азотонауглероживания при высоких температурах будет выделяться в первую очередь более стойкий, чем цементит, карбонитрид хрома типа M_7C_3 , в котором может растворяться до 50% железа. Хромистые фазы присутствуют в структуре диффузионных слоёв таких сталей наряду с цементитом (см. рис. 8).

Рентгеноспектральный анализ поверхности нитроцементованных штамповых сталей показал, что на этих поверхностях присутствуют элементы, составляющие цементит (углерод и железо), а также то или иное количество хрома, входящего в состав цементита и других карбонитридов (рис. 9).

Наличие специальных карбидов (карбонитридов) в структуре нитроцементуемых сталей облегчает образование новой фазы, изоморфной с цементитом, при их интенсивном насыщении углеродом. Образование зародышей

новой фазы происходит главным образом на поверхности специальных карбидов и частично на дислокациях и других дефектах структуры, где энергия активации значительно снижается.

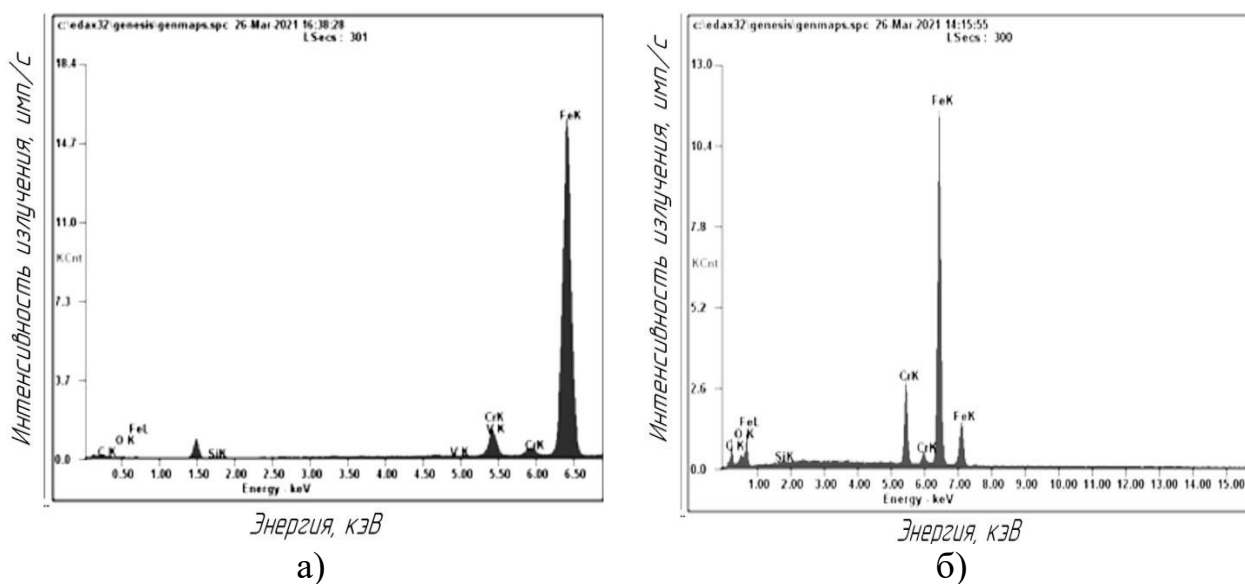


Рисунок 9 – Рентгеновские спектрограммы, снятые с поверхностей нитроцементованных штамповых сталей: а) сталь 5ХГС; б) сталь Х12Ф1

Форма карбонитридных частиц, образующихся в диффузионных слоях штамповых сталей при их высокотемпературной нитроцементации, зависит от системы их легирования, главным образом от содержания в них хрома (рис. 10).

Хром способствует сфероидизации растущих карбонитридных частиц, поскольку он увеличивает поверхностное натяжение границы между карбонитридом и исходным аустенитом и искривляет эту границу. Степень кривизны границы определяется коэффициентом поверхностного натяжения, который, в свою очередь, зависит от энергии связи между атомами в карбонитриде, оцениваемой по модулю упругости.

Модуль упругости хрома превышает модуль упругости железа (примерно на 24%), поэтому наличие его в цементите будет способствовать увеличению сил межатомных связей в кристаллической решётке. В сталях, легированных хромом, он распределяется между карбонитридом цементитного типа и аустенитом в пропорции 4:1, поэтому хром концентрируется преимущественно в цементите, заметно изменяя его свойства, в том числе и натяжение межфазной границы.

Кривизну межфазной границы R из геометрических соображений можно выразить через т.н. краевой угол θ (угол между осью частицы и касательной к поверхности), который зависит от соотношения сил поверхностного натяжения границы между зёрнами исходного аустенита и границы между аустенитом и карбонитридом ($\alpha_{\gamma\gamma}/\alpha_{\gamma\kappa}$). С учётом того, что поверхностное натяжение карбонитрида зависит от концентрации в нём хрома, были проведены расчёты влия

ния содержания хрома в нитроцементуемой стали на форму (радиус кривизны поверхности) растущей карбонитридной частицы (рис. 11).

При содержании в стали 5...6% Cr выделяющиеся из пересыщенного твёрдого раствора карбонитридные частицы становятся практически равноосными и дальнейшее повышение содержания хрома в нитроцементуемой стали уже не оказывает влияния на форму избыточных карбонитридных частиц.

Образовавшиеся на начальном этапе нитроцементации зародыши карбонитридов при дальнейшем азотонауглероживании растут в аустенитной матрице за счёт притока атомов углерода и азота из объёма аустенита к границам растущих частиц карбонитридов.

При этом концентрация диффундирующих элементов в аустенитной матрице поддерживается на уровне предельной растворимости при взаимодействии с внешней высокоактивной средой. В этих условиях скорость роста карбонитридных частиц очевидно, зависит от скорости диффузии углерода и азота в окрестностях растущего карбонитрида.

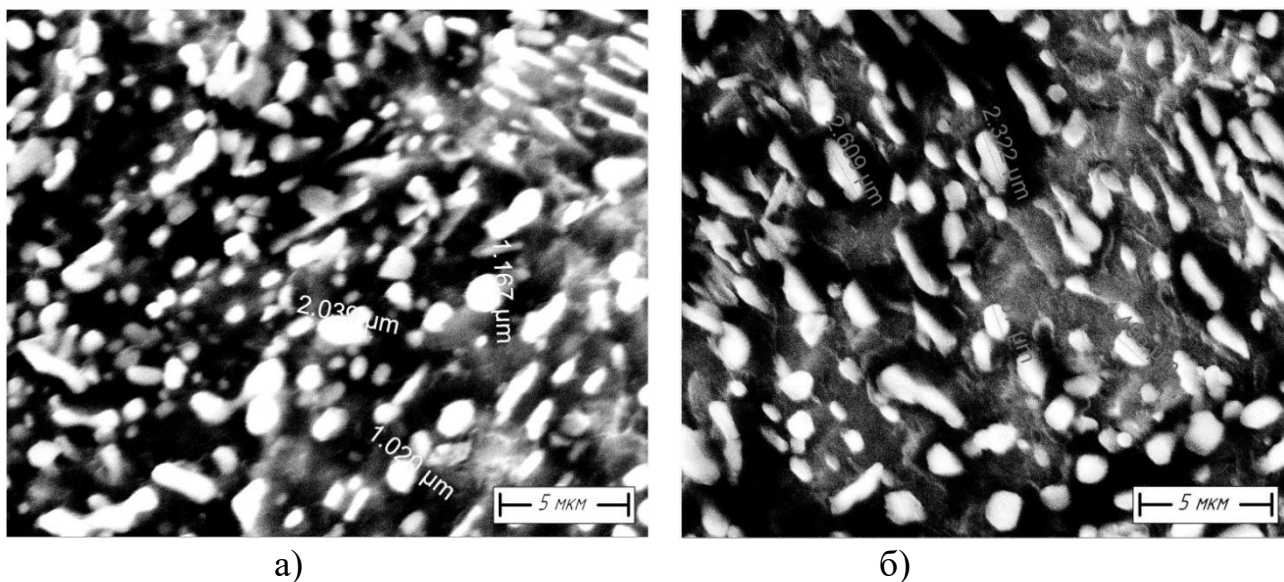


Рисунок 10 – Микроструктуры нитроцементованных слоёв штамповых сталей:
а) 5XГС (0,84% Cr); б) 5XЗГС (3,42% Cr)

Концентрация углерода (и азота) на границе с цементитом значительно ниже начальной концентрации в исходном аустените, так как углерод на этой границе вступает в реакцию с железом и хромом и теряет свою активность. При этом возникает градиент концентраций углерода в окрестностях карбонитридной частицы, который является движущей силой диффузии его атомов к границе карбонитрида. Величина этого градиента, а также скорость диффузии углерода в пограничной области во многом зависят от степени легирования.

Увеличение размера карбонитридного зерна в процессе нитроцементации стали можно оценить по формуле

$$R(\tau) = 2\beta \cdot \sqrt{D \cdot \tau}, \quad (12)$$

где β – коэффициент, учитывающий изменение концентрации углерода в пограничном слое у поверхности карбидной частицы; D – коэффициент диффузии углерода в пограничном слое у поверхности растущей частицы; τ – время.

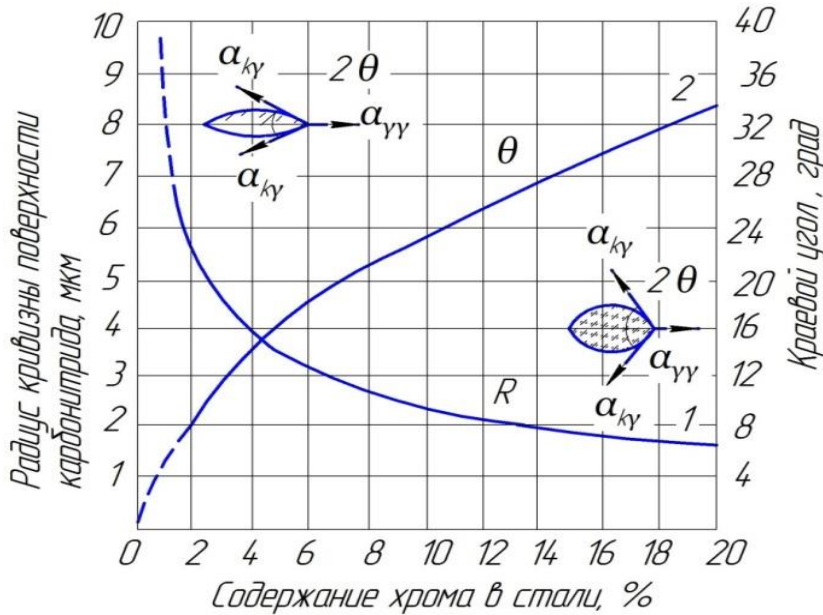


Рисунок 11 – Влияние содержания хрома в нитроцементуемой стали на кривизну поверхности карбонитридных частиц: 1 – радиус кривизны поверхности; 2 – крайовой угол

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{C_{\gamma}^{\text{нач.}} - C_{\gamma}^{\text{рав.}}}{C_{\kappa} - C_{\gamma}^{\text{рав.}}}} \quad (13)$$

где $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$, $C_{\gamma}^{\text{рав.}}$, C_{κ} – соответственно концентрация углерода в аустените на бесконечном расстоянии от частицы, концентрация углерода в аустените у поверхности частицы и концентрация углерода в карбонитридной частице.

Надо отметить, что при нитроцементации сталей карбонитриды в их диффузионных слоях растут очень быстро, поскольку разность (градиент) концентраций $C_{\gamma}^{\text{нач.}} - C_{\gamma}^{\text{рав.}}$ поддерживается достаточно высокой и постоянной в течение всего времени нитроцементации. Кроме того, коэффициент диффузии углерода в азотном аустените значительно увеличивается под влиянием азота, поступающего из внешней среды совместно с углеродом. При температуре нитроцементации 850°C коэффициент диффузии углерода под влиянием азота увеличивается в 2,24 раза по сравнению с коэффициентом диффузии углерода при «чистой» цементации.

В условиях постоянного притока углерода и азота на образование карбонитридов цементитного типа расходуется наряду с легирующими элементами основа стали – железо, что делает возможным постоянный рост карбонитридных частиц вплоть до их «жёсткого столкновения», т.е. до полного перевода железа в цементит.

С использованием экспериментальных данных были рассчитаны такие характеристики, как R , β и $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$, от которых зависит рост карбонитридов при нитроцементации (860°C, 6ч) сталей 5ХГС, 9ХС, 5ХЗГС с различным содержанием хрома (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние хрома на размеры карбонитридных частиц в нитроцементованных штамповых сталях

Марка стали	Содержание хрома, ат.%	C_k , ат.%	$C_{нач.}$, ат.%	$C_{рав.}$, ат.%	β	R, мкм
5ХГС	0,84	25,29	4,515	4,500	0,019	9,6
9ХС	1,42	25,40	4,048	4,040	0,018	8,0
5Х3ГС	3,42	25,73	3,025	3,020	0,010	3,3

На основе приведенных выше рассуждений была подсчитана скорость роста карбонитридных частиц в зависимости от содержания хрома в нитроцементуемых сталях (рис. 12).

При увеличении содержания хрома до 4...5% скорость роста карбонитридных включений цементитного типа в нитроцементуемых сталях возрастает. При дальнейшем увеличении содержания хрома скорость роста карбонитридных частиц в их диффузионных слоях уменьшается.

По-видимому, такой характер зависимости скорости роста карбонитридных частиц от содержания хрома в нитроцементуемой стали можно объяснить тем, что в зоне восходящей части кривой $dR/dt = f(C_{Cr})$ хром активизирует процесс перестройки решётки аустенита в решётку карбонитрида, снижая уровень свободной энергии системы. Нисходящая часть рассматриваемой кривой соответствует процессам, контролируемым диффузией, интенсивность которой снижается под влиянием хрома.

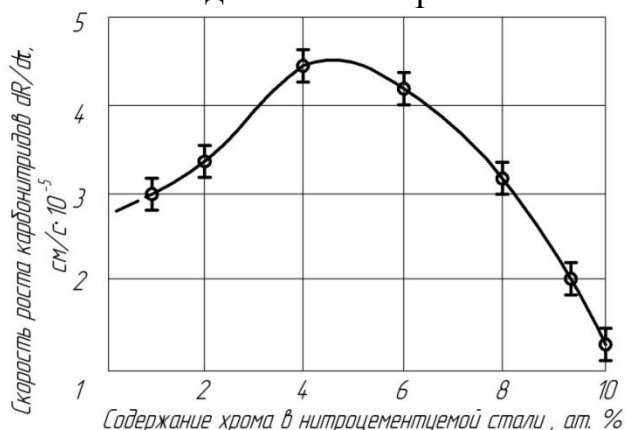


Рисунок 12 – Зависимость скорости роста карбонитридных частиц цементитного типа от содержания хрома в нитроцементуемой стали

Разработанная нами нитроцементующая среда позволяет проводить обработку сталей при относительно низких температурах (550...650°C), что имеет важное практическое значение, так как при этом значительно сокращаются затраты на упрочняющую обработку инструментов и появляется возможность получения модифицированных карбонитридных слоёв с незначительным влиянием на исходную структуру материала (рис. 13).

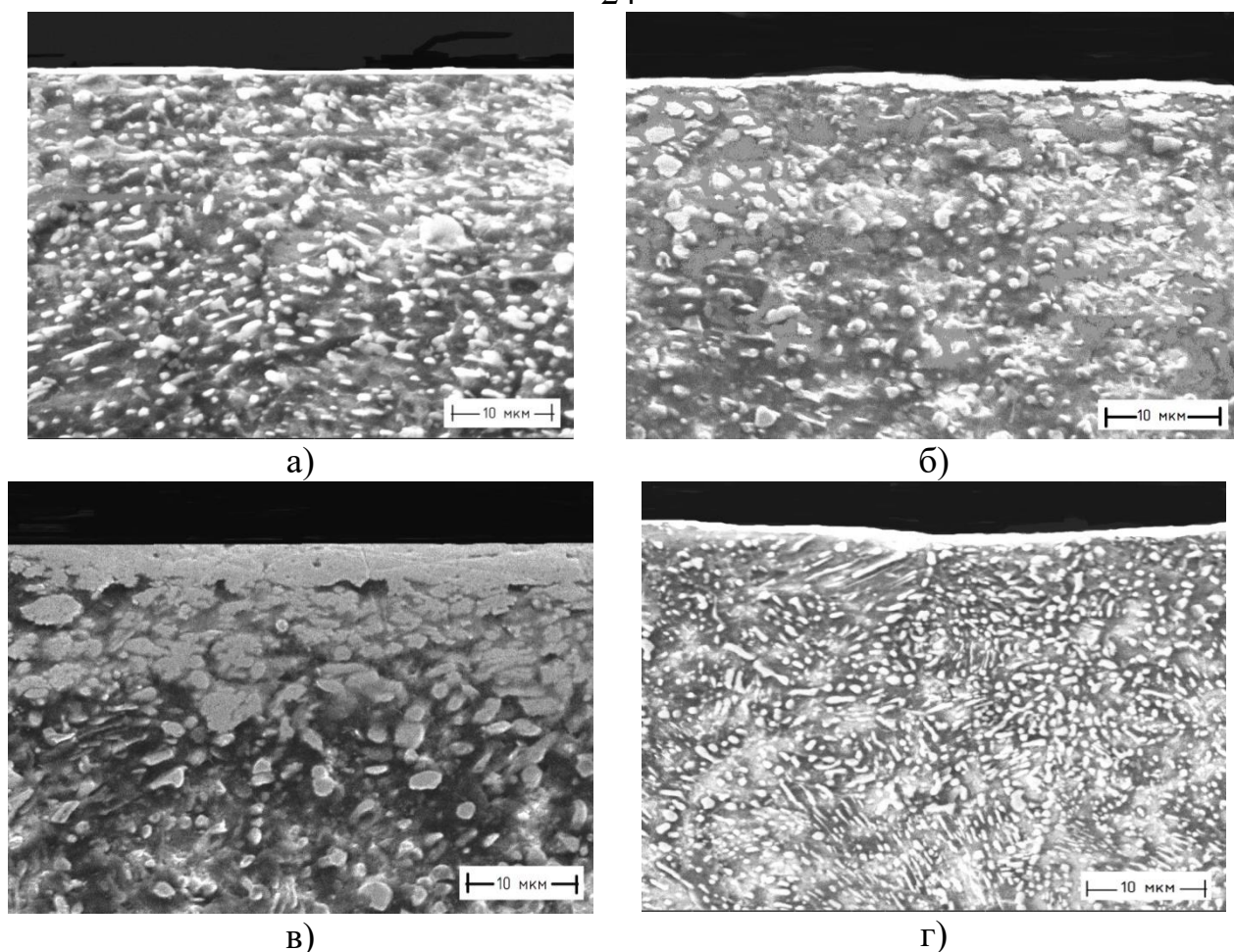


Рисунок 13 – Микроструктуры диффузионных слоёв штамповых сталей, нитроцементованных при температуре «мягкого азотирования» (580°C) в течение 3 часов: а) сталь 5XHM; б) сталь 9XC; в) сталь X12Ф1, г) 5XB2ГФ

При температурах $500\dots 540^{\circ}\text{C}$ (как и при традиционном азотировании) на поверхностях нитроцементованных сталей образуются тонкие поверхностные слои (корки) карбонитридов, изоморфных соответствующим нитридам. Например, на стали 5XHM, нитроцементованной при температуре 500°C в течение 1 часа, обнаруживается нетравящийся карбонитридный слой толщиной $0,005\dots 0,010$ мм. По мере повышения температуры нитроцементации, вплоть до $660\dots 670^{\circ}\text{C}$, происходит интенсивное увеличение толщины сплошного карбонитридного слоя.

Карбонитридные слои, образующиеся в результате нитроцементации при температурах выше 590°C (выше температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода в железо – азотистой системе), состоят из двух чётко различимых зон тонкого бордюра на поверхности и обширной нижележащей зоны (рис. 14).

Рентгеноструктурный анализ (рис. 15) показывает, что поверхностный бордюр на диффузионных слоях нитроцементованных сталей представлен фазой, изоморфной орторомбической решётке цементита (рис. 15 а). Дифрактограммы, снятые с нитроцементованных образцов, с которых удалены поверхностные слои толщиной $0,1$ мм (сошлифованы), идентифицируются как гексагональный карбонитрид ϵ (рис. 15 б).

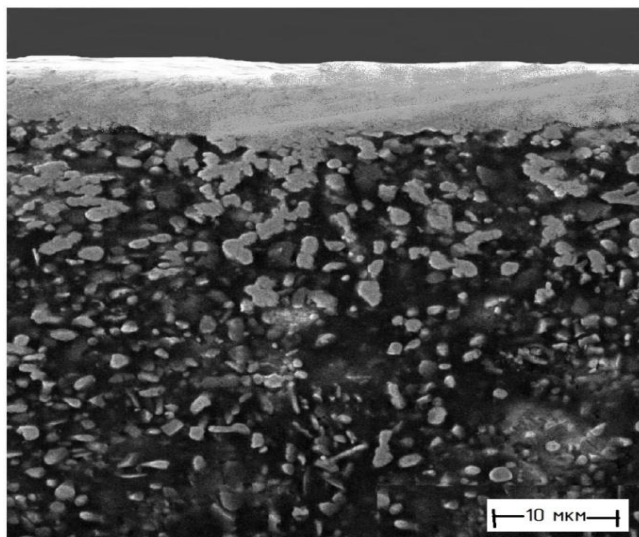


Рисунок 14 – Микро-структура диффузионного слоя на штамповой стали 5ХНМ, нитроцементованной при 650°C в течение 3 часов

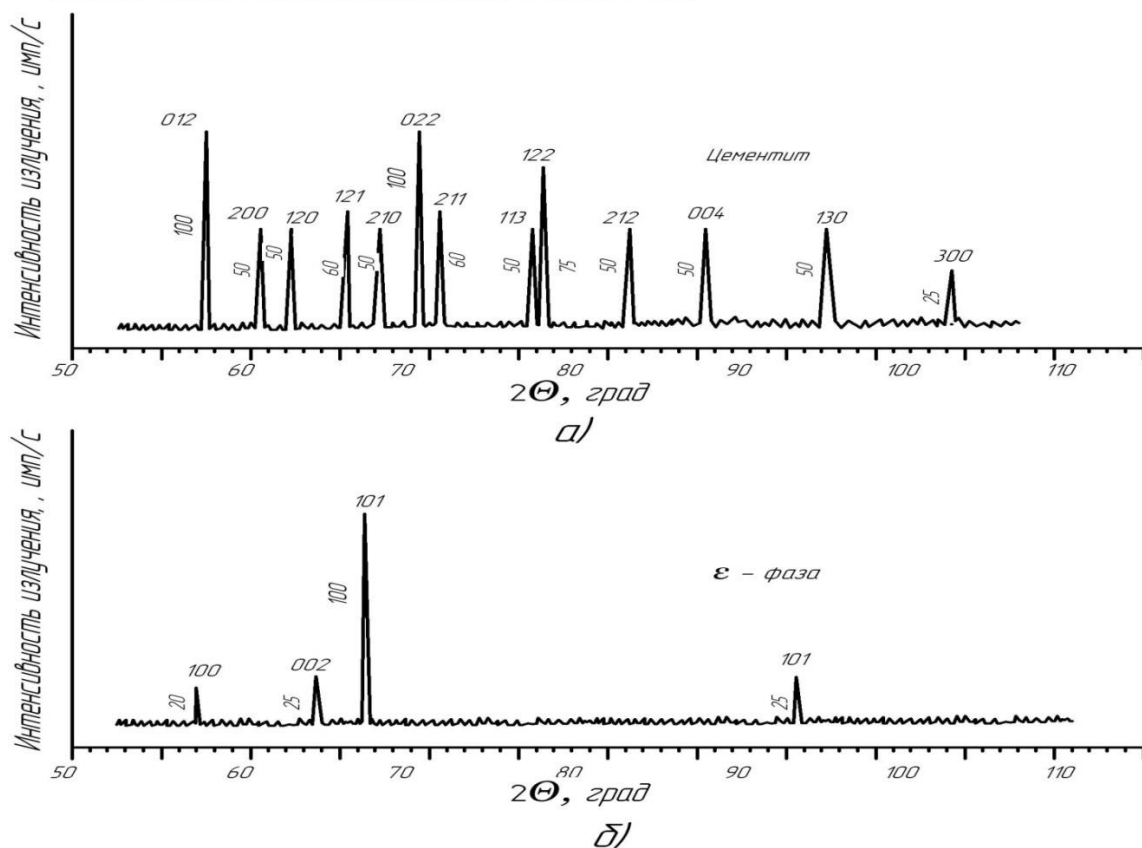


Рисунок 15 – Дифрактограммы, снятые с нитроцементованной стали 5ХНМ: а) поверхность, соответствует цементиту; б) слой на глубине 0,1 мм от поверхности, соответствует ϵ -карбонитриду

В диффузионных слоях штамповых сталей, нитроцементованных при температурах около 650°C, под слоем карбонитридов имеется слой азотистого аустенита, плавно переходящего в мартенсит или троостит по мере приближения к сердцевине изделия. Состав аустенита под зоной карбонитридов, образующегося при температуре 660°C, следующий: 0,3...0,6%N; 0,8%С, а также железо и легирующие элементы. Состав аустенита под зоной карбонитридов, образующегося при 660°C, следующий: 0,3...0,6%N, 0,8%С, а также железо и легирующие элементы.

Карбонитридный слой на поверхности нитроцементованной стали, состоящий из двух зон (карбонитрида цементитного типа на поверхности и карбонитрида ϵ под ним), как показывают эксперименты, не препятствует проникновению азота и углерода в глубину металла. Это свидетельствует о наличии интенсивной диффузии элементов внедрения через решетку карбонитридов.

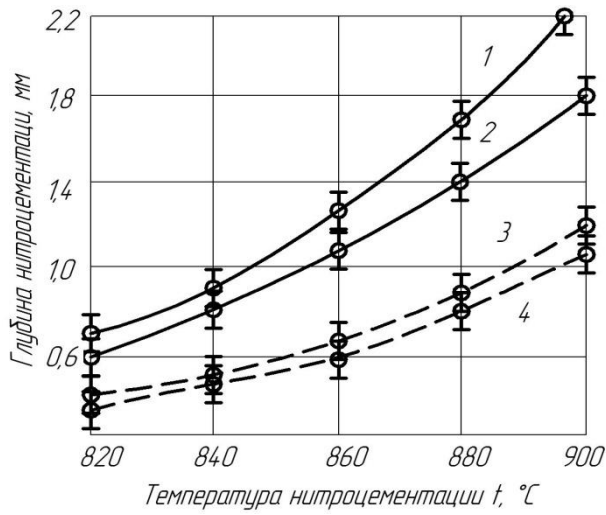
Что касается диффузии азота и углерода через карбонитрид ϵ , то она объясняется широкой областью его гомогенности: карбонитрид ϵ существует в стехиометрических соотношениях от $\text{Fe}_2(\text{CN})$ до $\text{Fe}_3(\text{CN})$. Поэтому при поступлении атомов азота и углерода из внешней среды в нем возникает градиент концентраций этих элементов, являющийся движущей силой диффузии. Аналогичный градиент возникает на внешней и внутренней границах цементитной корки, поскольку атомы азота и углерода в ней заменяют друг друга, что создаёт условия для установления существенной разницы концентраций этих элементов и диффузионного потока металлоидов через карбонитридную корку, изоморфную с цементитом.

При высокотемпературной нитроцементации ($840\text{...}880^\circ\text{C}$) углерод и азот, поступающие из внешней среды, интенсивно диффундируют в глубину стали по участкам твердого раствора между карбонитридными частицами. По мере увеличения количества и размеров таких частиц (карбонитридов цементитного типа) перекрываются диффузионные пути по твердому раствору и всё большее значение приобретает диффузия углерода и азота через карбонитриды, а также диффузия по границам карбонитридных зерен.

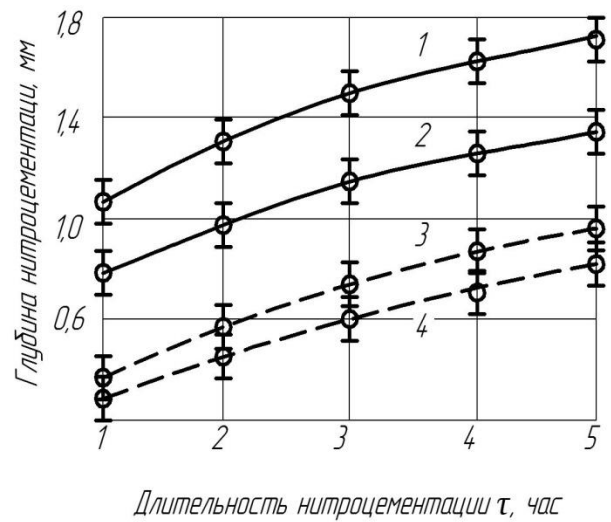
В пятой главе была исследована взаимосвязь между структурой и твёрдостью модифицированных слоёв на штамповых сталях, обеспечивающихся нитроцементацией, от которых зависит работоспособность и стойкость штампов.

Эксперименты, проведённые с использованием математического планирования, позволили установить закономерности формирования структуры диффузионных слоёв при высокотемпературной ($820\text{...}900^\circ\text{C}$) нитроцементации (рис. 16).

Глубина диффузионных слоёв на исследованных сталях 5ХГС и 5ХЗГС с повышением температуры нитроцементации от 820 до 900°C интенсивно увеличивается (рис. 16, а), причём скорость роста слоёв увеличивается с увеличением температуры. Повышение длительности нитроцементации также способствует увеличению глубины диффузионных слоёв на сталях 5ХГС и 5ХЗГС, однако с повышением длительности скорости роста диффузионных слоёв она уменьшается (рис. 16, б).



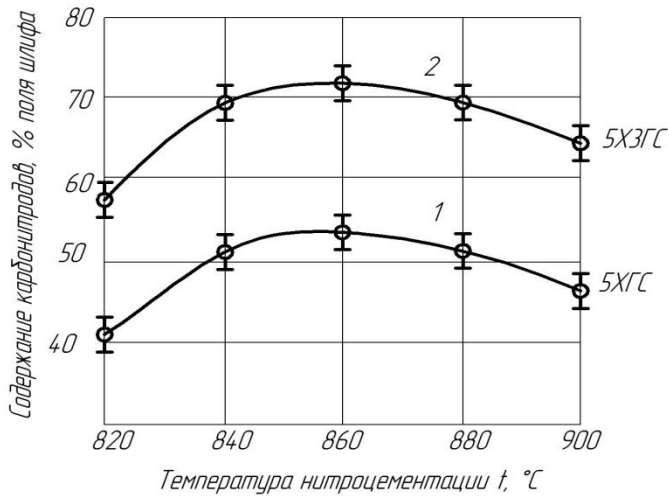
а)



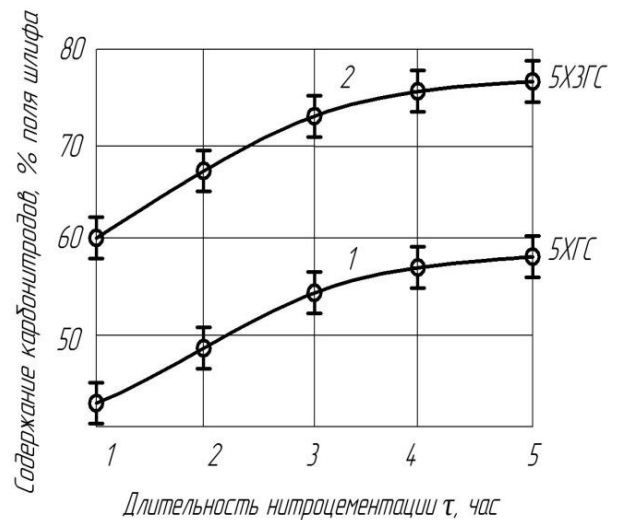
б)

Рисунок 16 – Зависимости глубины нитроцементации от температуры (а) и длительности (б): 1 – общая глубина слоя на стали 5XГС; 2 – общая глубина слоя на стали 5ХЗГС; 3 – глубина карбонитридной зоны на стали 5XГС; 4 – глубина карбонитридной зоны на стали 5ХЗГС

Количество карбонитридной фазы в поверхностных слоях сталей увеличивается при повышении температуры нитроцементации до $\sim 860^\circ\text{C}$, а при дальнейшем повышении температуры постепенно снижается (рис. 17, а).



а)



б)

Рисунок 17 – Зависимости содержания карбонитридов при нитроцементации в течение 3 часов штамповых сталей на глубине 0,05 мм: а) от температуры; б) длительности (1 – сталь 5XГС; 2 – сталь 5ХЗГС)

Длительность нитроцементации влияет на количество карбонитридов в поверхностных зонах нитроцементованных слоёв однозначно: с увеличением длительности нитроцементации количество карбонитридной фазы в этих слоях увеличивается, хотя и наблюдается некоторое снижение скорости образования карбонитридов при увеличении времени нитроцементации (рис.17,б).

Количество карбонитридной фазы, образовавшейся в диффузионном слое стали 5X3ГС, значительно больше, чем в стали 5ХГС, имеющей в своём составе меньше хрома, что свидетельствует о сильном влиянии на эту характеристику, как и на глубину диффузионных слоёв, степени легирования нитроцементуемой стали.

Следует отметить, что полученные результаты возможны только при нитроцементации штамповых сталей в высокоактивной пасте, которая обеспечивает максимально возможное насыщение стали азотом и углеродом и способствует образованию большого количества избыточных карбонитридов.

Исследование термообработки штамповых сталей после высокотемпературной нитроцементации проводили на образцах сталей 5ХГС и 5X3ГС, нитроцементованных при температуре 860°C в течение 6 часов. На поверхности этих сталей образовались диффузионные слои с большим содержанием карбонитридов: на стали 5ХГС ~ 60%, на стали 5X3ГС ~ 80%. Температуры нагрева под закалку нитроцементованных образцов принимались в диапазоне от 780 до 1200°C, температуры отпуска после закалки варьировались от 150 до 600°C.

Высокое содержание углерода и азота в нитроцементованных образцах исследованных сталей, связанных в мелкодисперсные карбонитриды и до предела насыщающих твёрдый раствор в промежутках между карбонитридами, обуславливает получение специфических результатов их термообработки, в частности специфическое изменение твёрдости при изменении температуры закалки и отпуска.

Влияние температуры нагрева под закалку нитроцементованных штамповых сталей 5X3ГС и 5ХГС при различных температурах низкого отпуска представлено на рисунке 18.

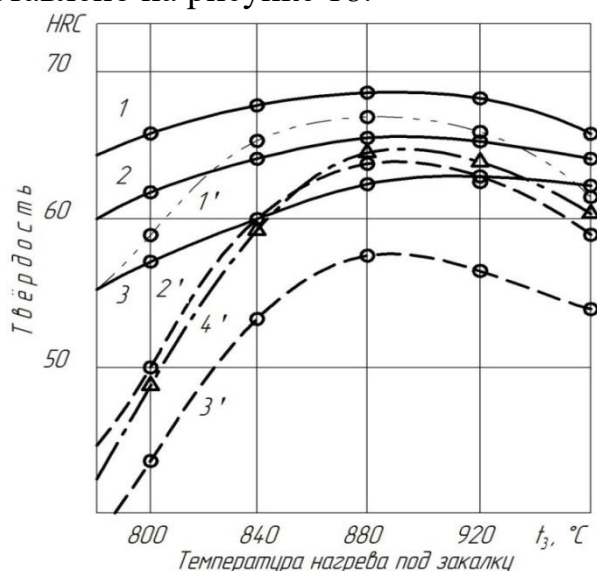


Рисунок 18 — Зависимости твёрдости нитроцементованных слоёв сталей 5ХГС и 5X3ГС от температуры нагрева под закалку при различных температурах отпуска: 1 — 5X3ГС без отпуска; 1' — 5ХГС без отпуска; 2 — 5X3ГС, отпуск при 150°C; 2' — 5ХГС, отпуск при 150°C; 3 — 5X3ГС, отпуск при 250°C; 3' — 5ХГС, отпуск при 250°C; 4 — 5ХГС, нитроцементованная при 880°C в течение 10 часов, отпуск при 150°C

Показано, что сталь 5X3ГС имеет максимальную твёрдость HRC 66...68, а сталь 5ХГС — HRC 64...66. Такая твёрдость получается при нагреве под закалку стали 5X3ГС в интервале от 790 до 920°C, а стали 5ХГС в интервале 840–880°C и отпуске при 150°C. Более широкий диапазон температур нагрева под закалку стали 5X3ГС по сравнению с менее легированной сталью 5ХГС, обес-

печивающий получение максимально возможной твёрдости, обуславливается большим содержанием высокотвёрдых карбонитридов в диффузионном слое первой стали. Повышение температуры отпуска нитроцементованных и закалённых штамповых сталей приводит к заметному снижению твёрдости.

Эксперименты показали, что повышение температуры нагрева под закалку выше 920°C с последующим низким отпуском приводит к уменьшению твёрдости нитроцементованных слоёв обеих исследованных сталей. Это является следствием того, что при высоких температурах аустенизации происходит частичное растворение высокотвёрдых карбонитридов, что, по правилу аддитивности, приводит к снижению интегральной твёрдости нитроцементованных слоёв. Однако при повышении температуры нагрева под закалку (выше 1000°C) и повышении температуры отпуска (до $450\dots 550^{\circ}\text{C}$) нитроцементованных высокохромистых штамповых сталей проявляется склонность к проявлению вторичной твёрдости. Наибольшее значение вторичной твёрдости (HRC 60...62) наблюдается при закалке нитроцементованной стали 5X3ГС с температуры 1140°C и трёхчасового отпуска при температуре 550°C (рис. 19). Надо отметить, что такого увеличения вторичной твёрдости при высокотемпературной закалке стали 5ХГС не обнаруживается, по-видимому, потому, что нитроцементованные слои этой стали имеют недостаточное количество карбонитридов, не обеспечивающих при растворении предельного насыщения аустенита углеродом и азотом.

Кривые распределения микротвёрдости по сечению нитроцементованной стали 5X3ГС с последующей закалкой с 850°C и низким (150°C) отпуском имеют два положительных экстремума (рис.20).

У поверхности нитроцементованного слоя имеется большой экстремум (максимум микротвёрдости), а на некотором расстоянии от поверхности – меньший экстремум. Максимум микротвёрдости совпадает с максимальным содержанием карбонитридов в диффузионном слое (рис. 21). Чем больше в диффузионном слое нитроцементованной стали карбонитридов, тем больше величина максимума микротвёрдости.

Положение второго экстремума на кривых распределения микротвёрдости по сечению нитроцементованных слоёв штамповых сталей совпадает с внутренней границей карбонитридной зоны. Повышенная микротвёрдость нитроцементованного слоя в этом месте связана, по-видимому, с наличием здесь мартенсита. После высокотемпературной закалки (1100°C и выше) нитроцементованной стали в диффузионных слоях присутствует только один экстремум – непосредственно у поверхности стали. Второй экстремум, на расстоянии от поверхности, отсутствует (рис. 20, кривая 4).

Рентгеноструктурное исследование свидетельствует о том, что в поверхностных зонах карбонитридных слоёв нитроцементованной штамповой стали, где содержание карбонитридов в структуре превышает $\sim 50\%$, закалка матрицы отсутствует, т.е. она представлена ферритом ($\alpha\text{-Fe}$). Отсутствие закалки в этих зонах объясняется тем, что при медленном охлаждении стальных образцов по-

сле нитроцементации здесь образуется аномальная или вырожденная структура.

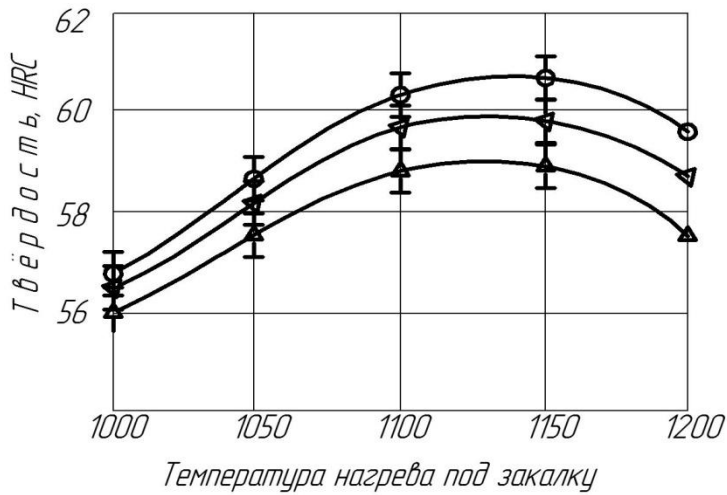


Рисунок 19 – Зависимости твёрдости нитроцементованной стали 5Х3ГС (860°C, 6 ч) от температуры нагрева под закалку при различных температурах отпуска: 1 – 550°C; 2 – 500°C; 3 – 450°C

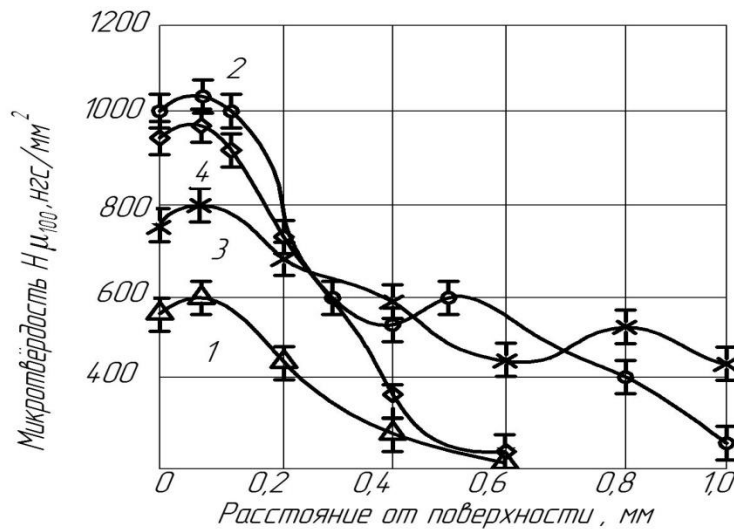


Рисунок 20 – Распределение микротвёрдости по сечению образцов стали 5Х3ГС, нитроцементованной при различных температурах (закалка с 850°C, отпуск 150°C): 1–800°C; 2 – 840°C; 3 – 880°C; 4 – нитроцементация при 840°C, закалка с 1100°C, отпуск при 550°C

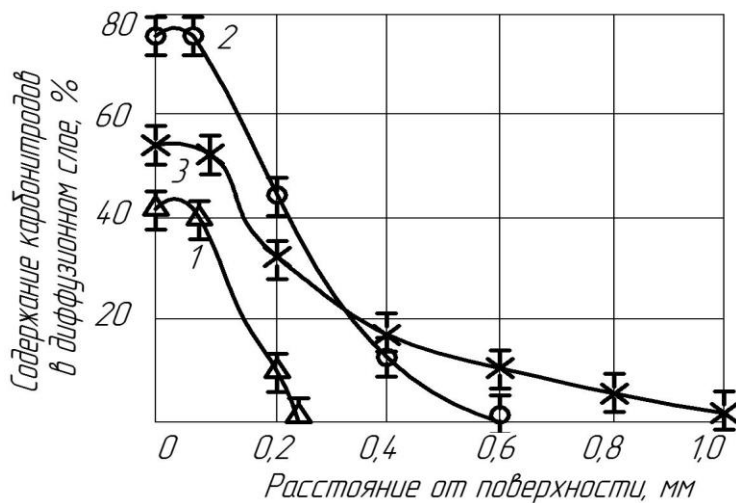


Рисунок 21 – Распределение содержания карбонитридов по сечению образцов из стали 5Х3ГС, нитроцементованных при различных температурах: 1–800°C; 2 – 840°C; 3 – 880°C

Увеличение скорости охлаждения при закалке нитроцементованных сталей (закалка в воде), предпринимаемое для получения мартенситной матрицы в

карбонитридном слое, приводит к чрезвычайно сильному растрескиванию нитроцементованных слоёв.

Далее в диссертации рассмотрены термокинетические характеристики и твёрдость диффузионных слоёв, полученных нитроцементацией штамповых сталей при низких температурах (550...650°C).

Было проведено азотонауглероживание при низких температурах сталей 5ХГМ для штампов горячего деформирования и Х12Ф1 для штампов холодного деформирования. Предварительно образцы из обеих сталей были закалены с температуры 850°C в масле. Вместо отпуска закалённые образцы подвергали нитроцементации при температурах, соответствующих температурам высокого отпуска.

Эксперимент проводился с использованием математического рототабельного планирования второго порядка для двух факторов (температуры нитроцементации от 540 до 700°C и длительности нитроцементации от 1 до 5 часов). Критерием оптимизации служила глубина карбонитридной зоны на поверхности стали. Результаты эксперимента представлены на рис. 22.

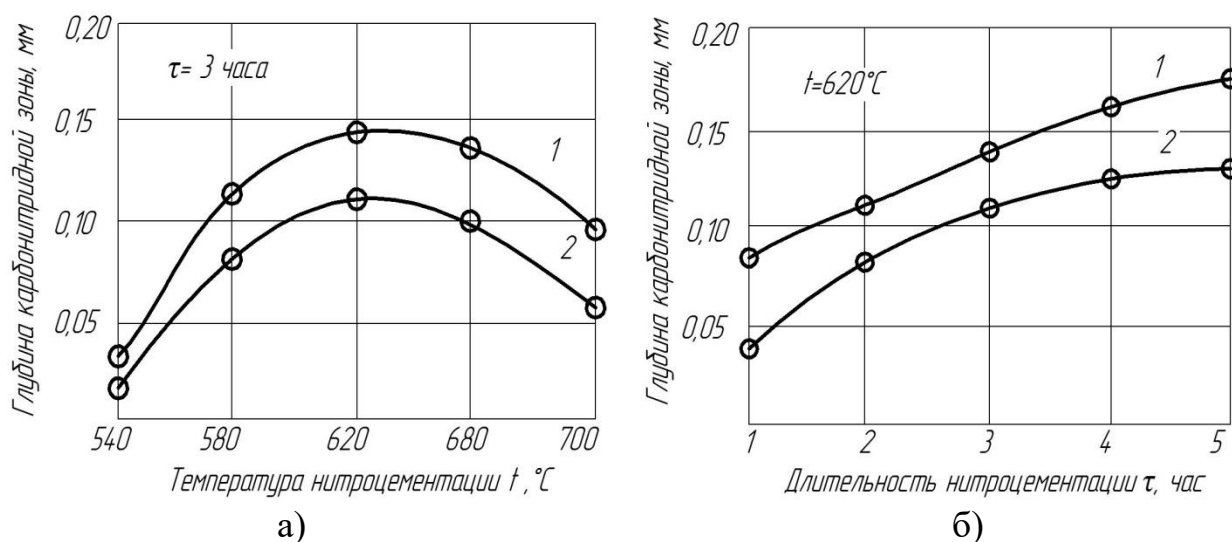


Рисунок 22 – Зависимости глубины карбонитридных зон на поверхности диффузионных слоёв нитроцементованных штамповых сталей от температуры (а) и длительности (б) нитроцементации: 1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь Х12Ф1

Зависимости глубины карбонитридных слоёв на штамповых сталях от режимов низкотемпературной нитроцементации имеют качественное сходство, однако их количественные значения различаются. У менее легированной стали 5ХГМ глубина карбонитридных слоёв получается большей, чем на высоколегированной стали Х12Ф1, в среднем на 20%.

Повышение температуры нитроцементации от 540 до 600...620°C приводит к увеличению толщины карбонитридного слоя (карбонитридной корки) на обеих сталях. Дальнейшее повышение температуры нитроцементации приводит к довольно интенсивному уменьшению толщины карбонитридной корки на поверхности и к образованию карбонитридных включений под коркой карбонитридов. При температурах 680 – 700°C наблюдается распад поверхностной

корки карбонитридов на отдельные фрагменты и образование карбонитридных включений в глубине диффузионного слоя по типу высокотемпературной нитроцементации.

При температурах нитроцементации до 620°C основной фазой в карбонитридной корке является гексагональный ϵ -карбонитрид, при температурах выше 620°C количество ϵ -фазы в карбонитридной зоне уменьшается, а количество фазы, изоморфной с цементитом, увеличивается.

Длительность нитроцементации, как показывают проведённые опыты, влияет на увеличение толщины карбонитридной корки на поверхности штамповых сталей практически прямо пропорционально. При этом рост карбонитридной корки на стали 5ХГМ происходит более интенсивно, чем на более легированной стали Х12Ф1.

Оптимальный температурный интервал, обеспечивающий получение наиболее глубоких карбонитридных слоёв на поверхности штамповых сталей 5ХГМ и Х12Ф1 (как, впрочем, и на других легированных сталях), составляет $620\text{--}650^{\circ}\text{C}$. Что касается длительности нитроцементации, то она должна назначаться в зависимости от требований к толщине карбонитридных слоёв на конкретных штамповых инструментах, главным образом в зависимости от размеров упрочняемых инструментов. Опыты показали, что скорость образования (роста) слоя карбонитридов на поверхности стали, нитроцементуемой при температуре 620°C , зависит от её легирования: на стали 5ХГМ скорость роста карбонитридного слоя составляет $\sim 0,02$ мм/ч, на стали Х12Ф1 – $\sim 0,015$ мм/ч.

В структуре диффузионных слоёв, полученных при температурах $620\text{--}650^{\circ}\text{C}$, под поверхностной зоной (коркой) карбонитридов имеется глубокая зона азотистого твёрдого раствора с мелкодисперсными включениями карбонитридов. При нитроцементации эта зона растёт одновременно с ростом толщины карбонитридной корки (рис. 23).

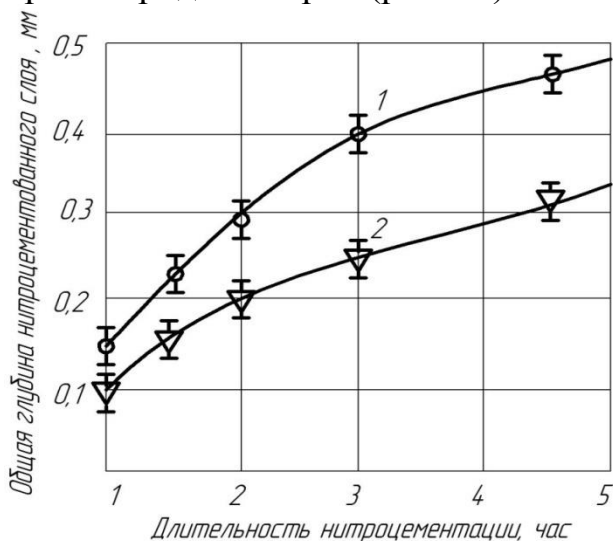


Рисунок 23 – Влияние длительности нитроцементации на общую глубину диффузионных слоёв (карбонитридный слой + зона твёрдого раствора) на штамповых сталях: 1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь Х12Ф1

После низкотемпературной нитроцементации твёрдость штамповых сталей повышается непосредственно после обработки. Тем не менее, как показывают эксперименты, на твёрдость нитроцементованных слоёв значительное

влияние оказывает характер охлаждения образцов после нитроцементации (рис. 24).

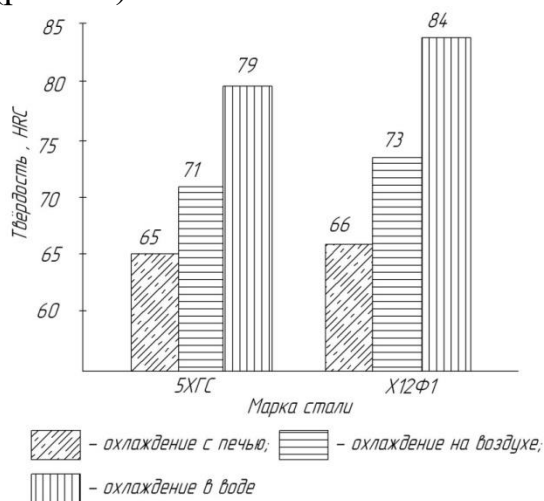


Рисунок 24 – Влияние характера охлаждения на интегральную твёрдость нитроцементованных при 650°C штамповых сталей 5XГС и X12Ф1

Если охлаждение образцов штамповых сталей, нитроцементованных при низких температурах, производится медленно, например в нераспакованном контейнере вместе с охлаждающейся печью, то их твёрдость получается относительно небольшой (HRA 65...66), причём эта твёрдость практически одинакова у обеих исследованных сталей (5XГМ и X12Ф1), несмотря на большую разницу в их легировании.

При охлаждении нитроцементованных образцов на спокойном воздухе, когда образцы высыпаются из контейнера на бетонный пол лаборатории и остывают на нём, твёрдость сталей 5XГМ и X12Ф1 несколько повышается и достигает значений HRA 71...73.

Наибольшая твёрдость получается после быстрого охлаждения нитроцементованных образцов, когда содержимое нитроцементационного контейнера после извлечения из печи (с температуры нитроцементации) высыпается в бак с холодной водой. В этом случае твёрдость нитроцементованных сталей достигает весьма больших величин – HRA 79...84.

Объяснить полученные результаты можно тем, что азотистый аустенит под коркой карбонитридов в зависимости от скорости охлаждения либо распадается на ферритно-карбонитную смесь, либо закаливается на мартенсит.

Продукты превращения аустенита подпирают тонкие карбонитридные слои и таким образом влияют на твёрдость нитроцементованных сталей.

Микротвёрдость нитроцементованных слоёв на штамповых сталях, нитроцементованных при низких температурах, неравномерна и распределяется по глубине весьма сложным образом (рис. 25). Такое распределение микротвёрдости, а следовательно, и свойств по сечению нитроцементованных слоёв, обуславливается сложным фазовым составом этих слоёв.

В стали, нитроцементованной при температуре 550°C, максимум микротвёрдости находится на самой поверхности и соответствует зоне (корке) карбонитридов. По окончании этой зоны микротвёрдость резко снижается (рис. 25, кривая 1). В той же стали, нитроцементованной при температуре 650°C,

максимальная микротвёрдость находится уже не на самой поверхности, а на некотором расстоянии от неё. Расположение максимума микротвёрдости совпадает с расположением в диффузионном слое ϵ -фазы, которая находится на некотором расстоянии от поверхности.

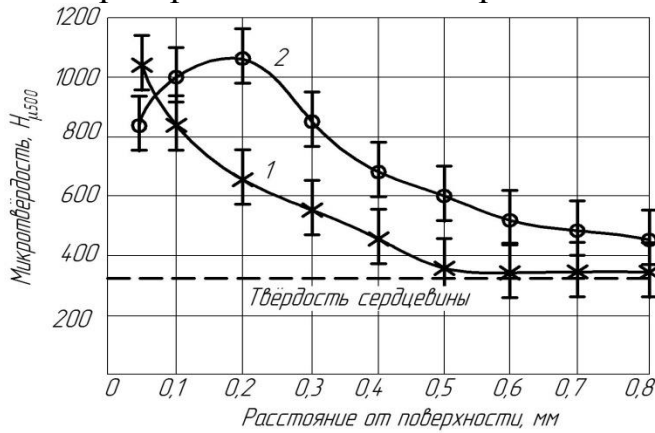


Рисунок 25 – Распределение микротвёрдости по сечению диффузионных слоёв стали 5ХГМ, нитроцементованной при температурах 550 и 650°C с охлаждением в воде: 1 – температура нитроцементации 550°C; 2 – температура нитроцементации 650°C, длительность нитроцементации 3 часа

Таким образом, очевидно, что наибольшая микротвёрдость нитроцементованных слоёв обуславливается наличием в их структуре ϵ -фазы. Следовательно, чем больше на поверхности нитроцементованной стали будет ϵ -фазы, тем выше будет её твёрдость и износостойкость. Эксперимент показывает, что микротвёрдость на самой поверхности диффузионного слоя на штамповой стали 5ХГМ, нитроцементованной при температуре 650°C, несколько ниже, чем микротвёрдость подповерхностного слоя (рис. 25, кривая 2). Это связано с тем, что на поверхности диффузионного слоя имеется тонкая зона (бордюр) карбонитрида, изоморфного с цементитом. Карбонитрид цементитного типа имеет микротвёрдость меньшую, чем микротвёрдость карбонитрида ϵ , что и проявляется при исследовании распределения микротвёрдости по сечению диффузионных слоёв сталей, нитроцементованных при температуре 650°C.

В таблице 5 представлены результаты измерения микротвёрдости и глубины карбонитридных зон на наиболее распространённых штамповых сталях, нитроцементованных в азотисто-углеродной пасте при двух температурах – 550 и 650°C.

Проведённый эксперимент показал, что микротвёрдость карбонитридных зон на поверхности диффузионных слоёв всех исследованных сталей, нитроцементованных при температуре 550°C, несколько выше, чем микротвёрдость карбонитридов в диффузионных слоях, полученных нитроцементацией при 650°C. С другой стороны, микротвёрдость зоны твёрдого раствора непосредственно под карбонитридами в сталях, нитроцементованных при 650°C, выше, чем в сталях, нитроцементованных при температуре 550°C. Глубина карбонитридных зон в диффузионных слоях, полученных при 650°C, гораздо больше (в 2...10 раз), чем такая глубина в диффузионных слоях, полученных нитроцементацией при 550°C.

Таблица 5 – Микротвёрдость диффузионных слоёв штамповых сталей, нитроцементованных при температурах 550 и 650°С

Марка стали	Температура нитроцементации 550°С, длительность 3 ч			Температура нитроцементации 650°С, длительность 3 ч		
	Глубина карбонитридного слоя, мм	Микротвёрдость зоны карбонитридов $H_{\mu 100}$, кгс/мм ²	Микротвёрдость зоны под карбонитридами $H_{\mu 100}$, кгс/мм ²	Глубина карбонитридного слоя, мм	Микротвёрдость зоны карбонитридов $H_{\mu 100}$, кгс/мм ²	Микротвёрдость зоны карбонитридов $H_{\mu 100}$, кгс/мм ²
5ХНМ	0,12	960	550	0,27	810	650
5ХНСВ	0,11	960	540	0,25	820	790
5Х2ГФ	0,10	980	560	0,22	840	710
5Х2МНФ	0,08	1090	560	0,20	990	590
6Х4М2ФС	0,06	1160	595	0,13	1050	795
5ХГС	0,05	1080	690	0,12	1010	810
5ХЗГС	0,04	1120	670	0,11	1020	780
9ХС	0,07	1100	490	0,17	1040	640
Х12Ф1	0,05	1150	610	0,11	1100	810
Р6М5	0,06	1050	740	0,12	1010	765
ШХ 15	0,09	890	620	0,20	860	620
30ХГТ	0,14	870	410	0,32	850	510

Сравнение твердости образцов из штамповых сталей, имеющих различное легирование, нитроцементованных при 550°С и 650 °С. (табл. 6), показывает, что легирование нитроцементуемых сталей оказывает влияние как на их твердость, так и на глубину карбонитридных слоев на поверхности. Однако следует отметить, что это влияние при обеих температурах нитроцементации весьма небольшое.

Таблица 6 – Твёрдость и толщина карбонитридных слоёв на различных штамповых сталях, нитроцементованных в нитратосинеродистой пасте при температуре 550 и 650°С

Марка стали	Температура 550°С		Температура 650°С	
	Твёрдость, HRA	Глубина слоя карбонитридов, мм	Твёрдость, HRA	Глубина слоя карбонитридов, мм
5ХНМ	84	0,09	82	0,22
5ХГС	85	0,08	83	0,22
Х12Ф1	88	0,07	85	0,18

Далее рассмотрено влияние режимов упрочняющей обработки на износостойкость и ударную вязкость нитроцементованных штамповых сталей. Исследования проводили на штамповых сталях, нитроцементованных при температурах от 550 до 850°С в высокоактивной пасте при различных выдержках. Износные испытания проводили на стандартной машине трения СМЦ-2 полу-

закреплённым абразивом, ударную вязкость КСУ определяли на образцах Менаже. Результаты проведённого эксперимента представлены в таблице 7.

Азотонауглероживание при 550°C (в режиме азотирования обеспечивает повышение износостойкости в 1,5...2 раза по сравнению с закалёнными сталями без нитроцементации. При этом наивысшую износостойкость имеют высокохромистая сталь X12Ф1, а также быстрорежущая сталь Р6М5. Ударная вязкость штамповых сталей, нитроцементованных при температуре 550°C, остаётся достаточно высокой (от 20 до 44 кДж/м²), на уровне закалённых сталей без нитроцементации. Разница в износостойкости и ударной вязкости нитроцементованных сталей, очевидно, обусловлена особенностями микроструктур поверхностных модифицированных слоёв, главным образом толщиной твёрдой карбонитридной корки. После удаления карбонитридной корки с изнашиваемой поверхности износостойкость нитроцементованной стали X12Ф1 снижается ~ в 1,5 раза.

Таблица 7 – Износостойкость и ударная вязкость штамповых сталей, нитроцементованных при температурах 550 °С, 650 °С и 850 °С (3 часа)

№ п/п	Марка стали	Температура 550 °С		Температура 650 °С		Температура 850 °С	
		Относительная износостойкость	Ударная вязкость, КСУ, кДж/м ²	Относительная износостойкость	Ударная вязкость, КСУ, кДж/м ²	Относительная износостойкость	Ударная вязкость, КСУ, кДж/м ²
1	5ХНМ	1,89	24	7,72	7	4,31	14
2	5ХНСВ	1,91	22	7,93	8	4,44	14
3	5Х2ГФ	1,97	22	8,14	11	7,75	15
4	5Х2МНФ	1,06	23	8,12	12	6,83	14
5	6Х4М2ФС	1,89	34	7,53	11	6,11	12
6	5ХГС	1,97	19	7,84	6	4,38	10
7	5Х3ГС	1,98	22	8,93	10	8,42	11
8	9ХС	1,85	28	7,53	9	6,72	12
9	X12Ф1	2,22	18	9,01	7	5,85	7
10	Р6М5	8,12	21	8,89	12	7,84	8
11	ШХ 15	1,73	16	7,43	8	4,24	8
12	30ХГТ	1,64	24	7,27	14	4,41	12

Что касается ударной вязкости штамповых сталей, нитроцементованных при температуре 550°C, то она в основном соответствует ударной вязкости таких сталей после закалки высокого отпуска (при температуре нитроцементации). Карбонитридные хрупкие слои на поверхности таких сталей ввиду их незначительной толщины (сотые доли миллиметра) практически не снижают ударной вязкости, определяемой на стандартных образцах.

Азотонауглероживание штамповых сталей при температуре 650°C обеспечивает им гораздо более высокую износостойкость, чем обработка при тем-

пературе 550°C. Ударная вязкость нитроцементованных образцов при названной температуре, напротив, получается гораздо ниже. В среднем износостойкость всех исследованных сталей в принятых условиях изнашивания (в присутствии абразива) в результате повышения температуры нитроцементации с 550 °С до 650 °С (на 100 °С) увеличивается более чем в 4 раза, а ударная вязкость снижается в 2...4 раза.

Высокотемпературное (850 °С) азотонауглероживание штамповых сталей в универсальной азотисто-углеродной пасте обеспечивает им достаточно высокую износостойкость, которая обуславливается наличием в диффузионных слоях большого количества твёрдых карбонитридных включений. Надо отметить, что износостойкость сталей, подвергнутых нитроцементации при 850 °С, несколько ниже износостойкости сталей, нитроцементованных при 650 °С. Это является следствием того, что в первом случае в диффузионных слоях образуются главным образом карбонитриды цементитного типа, имеющие меньшую твёрдость, чем гексагональные карбонитриды ϵ , образующиеся на поверхности штамповых сталей при низкотемпературной нитроцементации.

Кроме того, диффузионные слои сталей, нитроцементованных при 850°C, имеют гетерогенную структуру, содержащую не только карбонитриды, но и некоторое количество металлической матрицы, в отличие от сплошных зон (корок) карбонитридов, образующихся в результате низкотемпературной нитроцементации. Металлическая фаза снижает аддитивную твёрдость диффузионных слоёв, однако при большом количестве карбонитридов износостойкость таких слоёв не уменьшается.

В шестой главе рассмотрено упрочнение нитроцементацией тяжело нагруженных деталей штампа для разделения большеразмерного проката и восстановления изношенных штамповых инструментов наплавкой металла на изношенные поверхности штампов с последующей механической обработкой для восстановления формы и размеров штамповой гравюры.

Предложен метод повышения работоспособности и долговечности разделительных штампов из стали X12Ф1, который заключается в модифицировании рабочих поверхностей штампа низкотемпературной нитроцементацией в высокоактивной азотисто-углеродной пасте.

Азотонауглероживание рабочих деталей штампов из стали X12Ф1 при температурах 620...650°C обеспечивает получение на их поверхности модифицированных слоёв, имеющих чрезвычайно высокую твёрдость – H_{μ} 1000...1200. Эти слои определяют высокую работоспособность и износостойкость штампов.

При этом азотонауглероживание проводится после закалки инструментов вместо высокого отпуска, что не удорожает процесс изготовления штампа. Нитроцементация разделительных штампов для разрубания крупноразмерного проката обеспечивает повышение стойкости инструментов более чем в два раза по сравнению с инструментами из той же стали после стандартной термообработки. Экономический эффект при этом составил более 2,5 млн рублей в год.

Также в данной главе рассмотрено упрочнение инструментов, предназначенных для брикетирования металлической стружки на машиностроительных предприятиях. Обычно для изготовления пуансона и матрицы используются дорогие штамповые стали X12Ф1, к которым предъявляются повышенные требования по твёрдости и износостойкости. Предложено использовать для изготовления пуансонов и матриц пресс-форм для брикетирования стружки конструкционную сталь 30ХГТ, относительно дешёвую и широко распространённую в машиностроении, нитроцементованную в активной азотисто-углеродной пасте. Было проведено исследование влияния режимов нитроцементации на свойства диффузионных слоёв на стали 30ХГТ. Образцы из этой стали покрывали активизирующей пастой (газовая сажа + 20% железосинеродистого калия, разведённые нитролаком НЦ-222) и нитроцементовали в атмосфере продуктов распада синтина при различных температурах – от 800 до 950°С. После нитроцементации проводили закалку по оптимальным режимам для сердцевины (840...860°С в масле). Температуру отпуска изменяли в интервале 150...450°С. На основании проведённых исследований были найдены оптимальные режимы нитроцементации, обеспечивающие наибольшую износостойкость диффузионных (модифицированных) слоёв на стали 30ХГТ и делающие её пригодной для использования в качестве штампового материала. Для модифицирования пуансонов и матриц пресс-форм из стали 30ХГТ для брикетирования стружки были приняты температура нитроцементации 900°С, температура нагрева под закалку 850°С и температура отпуска 400°С. В результате такой обработки на поверхности стали образовались модифицированные слои глубиной ~1,5 мм с большим количеством карбонитридов в структуре. Твёрдость нитроцементованной стали 30ХГТ составила HRC 64...66, ударная вязкость – KCU 39...42 кДж/м².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основании выполненных исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, связанные с интенсивной нитроцементацией азотонауглероживанием легированных сталей штампового инструмента из активных сред для создания на поверхности модифицированных слоёв с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, внедрение которых вносит значительный вклад в химико-термическую обработку высоколегированных штамповых сталей и в металловедение в целом.

1. На основе теоретических и экспериментальных исследований разработана высокоактивная насыщающая среда для нитроцементации штамповых сталей, позволяющая получать диффузионные слои большой толщины (сравнимой с допустимыми износами штамповых инструментов), насыщенные большим количеством твёрдофазных включений. Эта среда представляет собой твёрдое азотисто-углеродное покрытие на нитроцементуемой поверхности, где активные атомы азота и углерода при нагревании генерируются в непосредственной близости от поверхности стали и тут же поглощаются сталью в ре-

зультате чего значительно увеличивается скорость насыщения стали и повышается содержание азота и углерода в диффузионных слоях. Нитроцементующая среда для удобства нанесения на поверхности стальных деталей готовится в виде густой пасты, которая после высушивания образует твёрдое покрытие. Проведены исследования по подбору компонентов нитроцементующего покрытия и оптимизации его состава: карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – 20%, железосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 20%, углекислый натрий Na_2CO_3 – 10%, сажа ДГ100 – 50% (пастообразователи – растворы клеящих веществ, таких как ПВА, КМЦ, НЦ222 и др.). Разработанная среда обеспечивает нитроцементацию штамповых сталей в широком диапазоне температур, – от 550 до 950°C. При низких температурах процесс насыщения стали в предлагаемой среде приближается к азотированию, а при высоких температурах – к цементации, при этом скорость роста диффузионных слоёв увеличивается в несколько раз по сравнению с «чистыми» упомянутыми процессами. Обработку деталей с нитроцементующими покрытиями можно проводить в печах с любой бескислородной газовой атмосферой либо в герметизированных контейнерах с нейтральным наполнителем.

2. Исследованы особенности формирования структуры модифицированных слоёв на штамповых сталях с различными системами легирования при низких и высоких температурах нитроцементации в высокоактивных средах. Температура нитроцементации решающим образом влияет на образование карбонитридов в диффузионных слоях. При высоких температурах нитроцементации (выше 800°C) образующаяся карбонитридная фаза имеет решётку цементита, в которой часть атомов углерода замещена атомами азота. При низких температурах нитроцементации (550...580°C) в диффузионных слоях образуется ϵ -карбонитрид с гексагональной решёткой одноимённого нитрида, где часть атомов замещена атомами углерода. При температурах нитроцементации 600...700°C в диффузионных слоях штамповых сталей образуются карбонитриды двух названных выше типов. Карбонитриды как с решёткой цементита, так и особенно с решёткой ϵ имеют очень высокую твёрдость и обеспечивают высокий упрочняющий эффект от модифицирования штамповых сталей нитроцементацией. Морфология карбонитридных частиц, образующихся в нитроцементованных слоях, полученных при высокой температуре, зависит от легирования нитроцементуемой стали, главным образом от содержания в ней хрома. Чем больше его содержание в стали, тем больше в нитроцементованных слоях карбонитридных частиц, рассредоточенных в твёрдорастворной матрице, и тем больше их форма приближается к сферической. Установлено, что насыщение стали углеродом и азотом из нитроцементующей среды на основе сажи сопровождается окислительно-восстановительными процессами, в результате чего на поверхности хромистых сталей образуется плёнка свежевосстановленного железа. Эта плёнка способствует улучшению адгезии углерода и азота из внешней среды и тем самым значительно ускоряет нитроцементацию хромистых сталей. Азотонауглероживание при высоких температурах (820...880°C) штамповых сталей, содержащих в своём составе 1...4% Cr (5XHM, 5XГС, 5XЗГС,

6Х4М2ФС и др.), обеспечивает получение модифицированных слоёв глубиной более 1...1,5 мм за приемлемое время (3...5 часов) с содержанием карбонитридов на поверхности 45...75%. При низких температурах нитроцементации в высокоактивной среде карбонитридные фазы образуются в виде сплошных слоёв (твёрдых корок) на поверхности стали, под которыми формируются глубокие слои азотисто-углеродистого твёрдого раствора с редкими включениями карбонитридов. Толщина карбонитридной корки на сталях типа Х12Ф1, нитроцементованных при температурах 550...560°C, может составлять 0,12...0,15 мм, а толщина корки карбонитридов, полученная при температурах нитроцементации 620...650°C, может достигать 0,25...0,50 мм.

3. Исследовано влияние структурно-фазовых характеристик модифицированных слоёв на штамповых сталях на их физико-механические и эксплуатационные свойства. Твёрдость модифицированных слоёв на штамповых сталях, полученных высокотемпературной нитроцементацией, определяется, главным образом количеством карбонитридных включений в структуре (по правилу аддитивности). При содержании в структуре модифицированного слоя около 50% карбонитридов (на стали 5ХГС, нитроцементованной при 880°C 4 часа) твёрдость составляет HRC 60...64, а при содержании 75% карбонитридов (на более легированной стали 5ХЗГС) твёрдость составляет HRC 66...68. Изменение температуры закалки в интервале 780...900°C модифицированных слоёв с большим содержанием карбонитридов влияет на их твёрдость незначительно, так как матрица в структуре таких слоёв занимает относительно небольшой объём. Надо отметить, что повышение твёрдости модифицированных слоёв за счёт увеличения содержания в их структуре карбонитридов приводит к незначительному уменьшению ударной вязкости. Повышение температуры закалки до 1050...1150°C в сочетании с высоким отпуском 550...560°C приводит к закалке модифицированных слоёв с большим содержанием карбонитридов на вторичную твёрдость (за счёт растворения части карбонитридов в матрице). Твёрдость нитроцементованных сталей после высокотемпературной закалки может составлять HRC 58...60, а ударная вязкость может увеличиться до уровня закалённых штамповых сталей без нитроцементации. Распределение микротвёрдости по сечению модифицированных слоёв на штамповых сталях, нитроцементованных при высоких температурах, показывает, что она плавно уменьшается с H_{μ} 1000...1100 на поверхности до H_{μ} 450...650 во внутренних слоях. Это совпадает с изменением содержания твёрдофазных включений в структуре таких слоёв – от максимального количества на поверхности до минимума в зоне, примыкающей к сердцевине. При низкотемпературной нитроцементации штамповых сталей (при 550...560°C) упрочняющими элементами являются поверхностные зоны, представленные в основном карбонитридом ϵ . Глубина этих зон (модифицированных слоёв) определяется температурой нитроцементации в указанном выше интервале и зависит от степени легирования нитроцементуемой стали. Глубина карбонитридных зон на сталях, нитроцементованных при температуре 650°C, превышает в 3...4 раза глубину таких зон на тех

же сталях, нитроцементованных при температуре 550°C. При этом глубина карбонитридных зон, полученных при всех температурах на низколегированных сталях (например, на стали 5ХНМ), на 20...50% больше, чем на высоколегированных сталях (например, на стали Х12Ф1). Распределение микротвёрдости по сечению модифицированных слоёв на штамповых сталях, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации, показывает, что высокая микротвёрдость (H_u 1100...1200) карбонитридной зоны (корки) на поверхности остаётся практически постоянной по всей её глубине. Под зоной карбонитридов микротвёрдость резко снижается и переходит к микротвёрдости сердцевины. Сравнение поверхностной микротвёрдости сталей, нитроцементованных при температурах 550...650°C и имеющих различные системы легирования, показывает, что влияние легирования сталей на эту характеристику незначительно. Высокотемпературное и низкотемпературное азотонауглероживание повышает износостойкость и противозадирные свойства модифицированных слоев на штамповых сталях в 10...20 раз в условиях трения скольжения с недостаточной смазкой и при наличии в ней абразивных частиц. Это обусловлено наличием на поверхности трения карбонитридов цементитного типа или карбонитридов ϵ . Эти карбонитриды имеют очень высокую твёрдость и низкий коэффициент трения, что обуславливает высокую износостойкость. Износостойкость, ударную вязкость и другие эксплуатационные свойства штамповых инструментов можно изменить в широких пределах, изменяя режимы их химико-термической обработки в высокоактивной азотисто-углеродной среде и формируя таким образом рациональную карбонитридную структуру модифицированных слоёв на штамповых сталях.

4. Разработаны технологические рекомендации по упрочнению штамповых инструментов различного назначения и произведена производственная проверка эффективности их модифицирования разработанным методом химико-термической обработки. Было проведено упрочнение нитроцементацией тяжело нагруженных деталей штампа для разделения большеразмерного проката (толщиной более 10 мм). Рабочие элементы этого штампа из стали Х12Ф1 были подвергнуты нитроцементации в высокоактивной азотисто-углеродной среде при температуре 620°C. В результате на поверхности рабочих частей штампа были получены модифицированные слои, представленные карбонитридом ϵ и имеющие чрезвычайно высокую твёрдость (10...12ГПа) и износостойкость. Модифицирование разделительных штампов для разрубания крупноразмерного проката обеспечило повышение их стойкости более чем в два раза по сравнению с инструментами из той же стали (Х12Ф1) после стандартной термообработки. Экономический эффект при этом составил более 1,5 млн рублей в год. Было предложено для брикетирования металлической стружки на машиностроительных предприятиях использовать пресс-формы из модифицированной конструкционной стали 30ХГТ вместо дорогой инструментальной стали Х12Ф1. Модифицирование (нитроцементацию) стали 30ХГТ проводили при температуре 900°C с последующей закалкой с 850°C и отпуском при 400°C. В результате на поверхности стали образовались карбонитридные слои

глубиной $\sim 1,5$ мм, имеющие высокую твёрдость HRC-64...66 и достаточно высокую твёрдость KCU-39...42 кДж/м². Пуансоны и матрицы пресс-форм для брикетирования стружки, изготовленные из стали 30ХГТ и упрочнённые по оптимальным режимам, показали стойкость в 2,5 раза выше стойкости аналогичных деталей из закалённой стали Х12Ф1 (150 тыс. брикетов против 70 тыс.).

5. Разработанные высокоэффективные технологии поверхностного упрочнения штамповых инструментов внедрены или приняты к внедрению на машиностроительных предприятиях г. Курска.

6. Перспективами дальнейшего использования полученных результатов является широкое применение в промышленности высокотемпературной нитроцементации (820...860) в активной сажевокарбонатной среде для эффективного поверхностного упрочнения тяжело нагруженных деталей различных машин, работающих в условиях абразивного изнашивания.

Основные публикации по теме диссертационной работы

Монография

Костин, Н.А. Технологические аспекты повышения стойкости штампового инструмента: монография / Н.А. Костин. – Курск: Университетская книга, 2018. – 286 с.

Статьи, опубликованные в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и образования РФ

1. Костин, Н.А. Твёрдость и внутренние напряжения в нитроцементованных слоях наплавленного металла штамповых сталей / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // *Металлургия машиностроения*. – 2011. – № 3. – С. 46–48.

2. Костин, Н.А. Износостойкость нитроцементованных наплавов штамповых сталей / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // *Машиностроение и инженерное образование*. – 2011. – № 3. – С. 2–7.

3. Костин, Н.А. Карбонитрирование штамповой инструментальной стали Х12Ф в экологически чистой азотисто-углеродистой пасте / В.И. Колмыков, Н.А. Костин, Е.В. Трусова, А.А. Белан // *Известия Юго-Западного государственного университета*. – 2012. – № 2. – Ч 3. – С. 137–139.

4. Костин, Н.А. Закономерности изнашивания нитроцементованных покрытий ЦН-4 и ОЗШ-1, используемых для реставрации штампового инструмента / Н.А. Костин, В.И. Колмыков, Е.В. Трусова, В.В. Бедин // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и Технологии*. – 2013. – № 4. – С. 92–96.

5. Костин, Н.А. Повышение стойкости инструмента из быстрорежущей стали Р6М5 и Р6М3 низкотемпературным цианированием / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // *Машиностроение и инженерное образование*. – 2014. – № 4. – С. 2–5.

6. Костин, Н.А. Использование цементированной стали 30ХГТ в качестве материала штампов // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2015. – № 3. – С. 21–26.

7. Костин, Н.А. О восстановлении штампового инструмента наплавлен-

ными цианированными покрытиями / Н.А. Костин, В.И. Колмыков, Е.В. Трусова // *Металлургия машиностроения*. – 2015. – № 3. – С. 28–30.

8. Костин, Н.А. Азотонауглероживание штамповой стали 5ХНМ в универсальной высокоактивной среде / Н.А. Костин // *Машиностроение и инженерное образование*. – 2015. – № 4. – С. 21–26.

9. Костин, Н.А. Повышение эксплуатационных свойств штамповой стали 5Х2ГФ путём создания карбонитридных слоёв химико-термической обработкой / Н.А. Костин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2016. – №8. – С. 19–22.

10. Костин, Н.А. Цианирование конструкционной стали в азотисто-углеродной пасте / Костин, Н.А., Трусова, Е.В // *Auditorium*. – 2015. – № 4(08) – С. 65–69.

11. Костин, Н.А. Использование нитроцементованной стали ШХ15 в качестве материала для штамповых инструментов / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // *Вопросы материаловедения*. – 2017. – № 1. – С. 31–37.

12. Костин, Н.А. Разработка эффективного способа повышения износостойкости сталей для молотовых штампов путем цементации в пастообразном карбюризаторе / Н.А. Костин // *Вопросы материаловедения*. – 2018. – № 3. – С. 14–21.

13. Костин, Н.А. Цианирование стали 6Х4М2ФС в твердой среде для повышения стойкости тяжело нагруженных штампов / Н.А. Костин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2020. – №5. – С 35–40.

14. Костин, Н.А. Особенности закалки штамповых сталей 5ХГС и 5Х3ГС, науглероженных до заэвтектоидных концентраций / Н.А. Костин // *Черные металлы*. – 2020. – № 5. – С. 31–36.

15. Костин, Н.А. Наплавка штамповых инструментов с последующей нитроцементацией для их эффективной реставрации / Н.А. Костин // *Черные металлы*. – 2022. – № 2. – С. 56–61.

16. Костин, Н.А. Поверхностное модифицирование экономно легированной стали 9ХС в азотисто-углеродной среде для повышения износостойкости / Н.А. Костин, В.И. Колмыков, Н.Н. Костин // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и Технологии*. – 2022. – № 3. – С. 57–71.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science

1. Kostin, N.A. Raising the operating properties of die steel 5KH2GF by creating carbonitride layers by thermochemical treatment / N.A. Kostin // *Metal Science And Heat Treatment*. – 2016. – Vol. 58, No 7-8. – P. 466–469.

2. Kostin, N.A. Pack Cyaniding of Steel 6Kh4M2FS in Order to Increase Heavily-Loaded Die Durability / N.A.Kostin // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2020. – Vol. 62. – Nos. 5-6. – P. 331-335.

3. Kostin, N.A. Features of hardening of 5XGC and 5X3GC die steels carburized to hypereutectoid concentrations / N.A. Kostin // Chernye Metally. – 2020. – No 5. – P. 31-36.

4. Kostin, N.A., Trusova, E.V., Kolmykov, V.I., Kostin, N.N. Surfacing of stamping tools with subsequent nitrocarburizing for their effective restoration / N.A. Kostin, E.V. Trusova, V.I. Kolmykov, N.N. Kostin // Chernye Metally, –2022. – No. 5. – P. 56-61.

Патенты на изобретения РФ

1. Костин Н.А., Колмыков В.И. и др. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей // Патент на изобретение РФ № 2501884 С1, МПК С23С 8/76 от 20.12.2013.

2. Костин Н.А., Колмыков В.И., Костин Н.Н. и др. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей//Патент на изобретение РФ №2600612 С1, МПК С23С 8/76 от 27.10.2016.

3. Костин Н.А., Колмыков В.И., Костин Н.Н., и др. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей// Патент на изобретение РФ №2592339 С1, МПК С23С 8/76 от 20.07.2016.

4. Костин Н.А., Колмыков В.И., Костин Н.Н. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей//Патент на изобретение РФ №2586178 С1, МПК С23С 8/76 от 10.06.2016.

5. Костин Н.А., Дедов А.Е., Костин Н.Н. Способ цементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей в цементуемой пасте// Патент на изобретение РФ № 2704044 С1, МПК С23 С 8/66 от 23.10.2019.

6. Костин Н.А., Колмыков В.И., Костин Н.Н. и др. Способ упрочнения деталей из инструментальных и конструкционных сталей в цементуемой среде// Патент на изобретение РФ № 2757021 С1, МПК С23 С 8/66 от 08.10.2021. Бюл. № 28.

7. Костин Н.А., Колмыков В.И., Костин Н.Н. Способ цементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей// МПК С23С 8/66 RU 2728333 С1 опубл. 29.07.2020. Бюл. № 22.

8. Костин Н.А., Костин Н.Н. и др. Состав ванны для азотирования деталей из конструкционных и инструментальных сталей// Патент на изобретение РФ № 2714271 С1, МПК С23 С 8/50 от 13.02.2020.

9. Костин Н.А., Колмыков В.И. и др. Состав ванны для цианирования металлов и сплавов в жидких средах // Патент на изобретение РФ № 2533577 С1, МПК С23С 8/54 от 20.11.2014.