

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Юго-Западный государственный университет

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора технических наук

Курск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Анализ условий работы штамповых инструментов различного назначения. Современные материалы для изготовления штамповых инструментов и способы их упрочнения.....	18
1.1 Разновидности штамповочных операций и нагрузки на элементы штампов.	18
1.2 Штамповые материалы для инструментов холодного и горячего деформирования.....	27
1.3 Причины потери работоспособности штампов.....	34
1.4 Способы повышения стойкости штамповых инструментов.....	40
1.5 Факторы, определяющие стойкость штамповых инструментов.....	52
1.6 Выводы по главе 1.....	55
Глава 2 Методы экспериментальных исследований и испытаний нитроцементованных штамповых сталей.....	58
2.1 Материалы для исследования.....	58
2.2 Азотонауглероживание штамповых сталей в комбинированной среде.....	61
2.3 Нитроцементация образцов штамповых сталей в контейнере.....	62
2.4 Методы исследования структуры и фазового состава нитроцементованных штамповых сталей.....	64
2.5 Определение механических свойств нитроцементованных образцов штамповых сталей.....	66
2.6 Испытания нитроцементованных сталей на изнашивание.....	67
Глава 3 Разработка и исследование насыщающих сред для получения модифицированных слоёв на штамповых сталях.....	70
3.1 Сущность химико-термической обработки сталей и сплавов.....	70
3.2 Углеродный потенциал и науглероживающая способность карбюризаторов	72

3.3 Применимость газовых нитроцементующих атмосфер для получения износостойких модифицированных слоёв на штамповых сталях	76
3.4. Активизация газовых нитроцементующих атмосфер углеродно-азотистыми покрытиями.....	82
3.5 Оптимизация состава пасты для нитроцементации штамповых сталей при высоких и низких температурах	90
3.6 Влияние карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов на ускорение нитроцементации в азотисто-углеродной пасте.....	99
3.7 Каталитическая роль железа в нитроцементации поверхности стали.....	102
3.8 Катастрофическое окисление легированных штамповых сталей при повышенных температурах нитроцементации.....	104
3.9 Выводы по главе 3	107
Глава 4 Закономерности формирования структуры и фазового состава диффузионных слоёв на штамповых сталях, нитроцементованных в высокоактивных средах	112
4.1 Особенности совместного насыщения сталей азотом и углеродом из высокоактивных сред.....	112
4.2 Структура и фазовый состав диффузионных слоёв штамповых сталей, нитроцементованных при высоких температурах	119
4.3 Механизм образования карбонитридов в диффузионных слоях легированных штамповых сталей при высокотемпературной нитроцементации.....	133
4.4 Особенности строения поверхностных зон на нитроцементованных штамповых сталях.....	141
4.7 Особенности структуры и фазового состава диффузионных слоёв на штамповых сталях, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации.....	166
4.8 Выводы по главе 4.....	172

Глава 5 Свойства нитроцементованных штамповых сталей	177
5.1 Влияние режимов высокотемпературной нитроцементации на карбидную структуру и твёрдость диффузионных слоёв на штамповых сталях	178
5.2 Термокинетические характеристики и твёрдость диффузионных слоёв на штамповых сталях, полученных нитроцементацией при низких температурах	194
5.3 Влияние режимов упрочняющей обработки на износостойкость и ударную вязкость нитроцементованных штамповых сталей	211
5.4 Выводы по главе 5	231
Глава 6 Технологические аспекты упрочнения штамповых инструментов различного назначения	238
6.1 Карбонитрирование рабочих частей штампа из стали X12Ф1 для разделения большеразмерного проката в высокоактивной азотисто-углеродной пасте	238
6.2 Повышение стойкости инструментов для брикетирования металлической стружки высокотемпературной нитроцементацией	244
6.3 Нитроцементация деталей штампов, восстановленных наплавкой, для улучшения работоспособности и повышения стойкости	253
6.4 Выводы по главе 6	261
Список использованных источников	266

Введение

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 слоев 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.

Большой эффект повышения стойкости штампов даёт их поверхностное упрочнение. Для упрочняющей обработки инструментальных сталей разработаны десятки методов, с помощью которых удаётся в разной степени повышать свойства поверхностей инструментов. Эти методы можно разделить на две большие группы. К первой группе могут быть отнесены методы создания в приповерхностных областях инструментов модифицированных слоёв с помощью различных воздействий. Эти модифицированные слои отличаются от основного материала изменённым элементным составом, кристаллической и дефектной структурой. Среди таких методов следует отметить в первую очередь химико-термическую обработку (ХТО), а также лазерное легирование и закалку, ионную имплантацию. Ко второй группе относятся методы нанесения на поверхность инструмента защитных покрытий с повышенными физико-механическими свойствами по отношению к свойствам основы: метод катодного распыления высокотвёрдых материалов и осаждения их на поверхности инструмента, реактивный электронно-лучевой плазменный метод и др.

Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки, однако из всех них выделяется химико-термическая обработка благодаря высокой производительности, эффективности и технологической простоте.

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 влияние на свойствах 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. Гюлиханданов, 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.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются физико-химические процессы, происходящие во внешних слоях легированных сталей при их нитроцементации и приводящие к насыщению сталей азотом и углеродом до высоких концентраций на поверхности и к образованию большого количества карбонитридных твёрдых фаз, обеспечивающих высокий упрочняющий эффект.

Предметом исследования являются стали для штампов горячей обработки заготовок (5ХНМ, 5ХГС, 5Х2ГФ, 6Х4М2ФС, и др.) и стали для штампов холодной обработки (Х12Ф1 и др.), нитроцементованные в активных средах.

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 адгезию атомов углерода и азота из внешней среды и тем самым значительно ускоряет процесс нитроцементации, а у высокохромистых сталей (типа Х12) 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 нитроцементации 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 науглероживании 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 уже 3...5% хрома в стали 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 нитроцементуемых сталях количество карбонитридных частиц в диффузионных слоях увеличивается, а глубина этих слоёв уменьшается.

3. Установлены закономерности влияния режимов нитроцементации на структуру и фазовый состав модифицированных слоёв, а также на их износостойкость и ударную вязкость. Отмечено, что нитроцементация при низких температурах (550...560°C) наиболее эффективна 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 нитроцементация 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%. Высокотемпературная нитроцементация (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 5ХНМ, 5ХГС и др. в 2...5 раз при удовлетворительной ударной вязкости.

4. Разработан состав азотонауглерожевающей пасты для упрочнения рабочих деталей штамповой оснастки. Для эксперимента применили стали типа 5ХГМ, Х12Ф1. Термическую обработку проводили при температурах 520...650°C с использованием пасты, содержащей 20% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 20% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (остальное сажа).

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 нитроцементующей 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 кислородсодержащие компоненты (карбонаты щелочных и щелочно-земельных 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 при низких и высоких температурах способствуют развитию представлений о химико-термической обработке сталей и вносят вклад в развитие металлостроения.

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, №149254, №2600612, № 2592339, № 2586178, № 2704044, № 2686425, №2714271, № 2728333).

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа по тематике, содержанию и результатам соответствует паспорту специальности 05.16.01–«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» по следующим пунктам: п. 2. «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях; п.3. «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества и характера распределения дефектов кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов»; п. 6. «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов объёмной и поверхностной термической, химикотермической, термомеханической и других видов обработок, связанных с термическим воздействием, а также специализированного оборудования»; п.7. «Изучение взаимодействия металлов и сплавов с внешними средами в условиях работы различных технических устройств, оценка и прогнозирование на этой основе работоспособности металлов и сплавов»; п. 8. «Исследование работоспособности металлов и сплавов в различных условиях, выбор и рекомендация наиболее надёжных металлических материалов для конкретных технических назначений с целью сокращения металлоёмкости, увеличения ресурса работы, повышения

уровня заданных физических и химических характеристик деталей машин, механизмов, приборов и конструкций».

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

Теоретические и экспериментальные исследования выполнялись на основе анализа научных работ отечественных и зарубежных авторов по вопросам, рассматриваемым в диссертации. Экспериментальные исследования проводились в лабораторных и производственных условиях с применением современных методик и аккредитованного исследовательского оборудования.

Положения, выносимые на защиту

1. Теоретические и технологические решения по разработке насыщающих сред для получения модифицированных слоёв на штамповых сталях, позволяющие 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 интенсивно 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 ремонта штампов.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов исследований, основных положений и выводов подтверждается тем, что работа базируется на фундаментальных положениях современного металловедения, а также на использовании при проведении экспериментов комплекса взаимодополняющих методов металловедческих исследований и современного исследовательского оборудования. Полученные результаты являются воспроизводимыми, согласованными между собой и с данными, приведёнными в исследованиях других авторов. Положения и результаты, приведённые в диссертации, получили подтверждение в производственных испытаниях.

При выполнении исследований применялись такие методы исследований, как оптическая и электронная микроскопия, рентгеновский фазовый анализ и атомно-силовая микроскопия. Для исследований использовалось отечественное и зарубежное оборудование, измерение твёрдости и микротвёрдости и испытания на изнашивание проводились в соответствии с национальными стандартами.

Реализация результатов работы

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

На Курском ОАО «Электроагрегат» внедрена новая технология низкотемпературной нитроцементации вырубных штампов из стали X12Ф1, используемых для вырубки листа ротора, листа статора и других деталей для генераторов серии ГС из электротехнических кремнистых сталей, позволившая повысить их стойкость в 2,2 раза. Экономический эффект от использования новой технологии составил 2 млн 150 тыс. рублей.

Исследовательские работы проводились при внедрении штампов для рубки закладных деталей из равнополочного уголка 100x100 с использованием предложенной химико-термической обработки с 01.03.2018 г. по 31.07.2023 г. на АО «Курский завод крупнопанельного домостроения» им. А.Ф. Дериглазова и внедрены на предприятии.

Предложенные нами разработки позволили увеличить производительность получения закладных деталей в 2,2 раза по сравнению с серийной технологией. Экономический эффект от внедрения предложенного технологического процесса составляет 2,5 млн рублей в год.

Исследовательские работы проводились при изготовлении штампов для получения тел качения и других деталей подшипников качения на ООО «АПЗ - 20» и внедрены на предприятии. Предложенные разработки позволили увеличить стойкость деталей штампов (матриц и пуансонов) в 1,5–1,7 раза по сравнению с применяемой химико-термической обработкой. Экономический эффект от внедрения предложенного технологического процесса составляет 2,8 млн рублей в год.

Исследовательские работы проводились при изготовлении штампов на ООО «Курский Светодиод» и внедрены на предприятии. Предложенные разработки позволили увеличить стойкость деталей штампов (матриц и пуансонов) в 1,5–1,7 раза по сравнению с применяемой химико-термической обработкой. Экономический эффект от внедрения высокоэффективной технологии поверхностного упрочнения штамповых инструментов составляет 1,8 млн рублей.

Общий экономический эффект от внедрения предложенного технологического процесса химико-термической обработки составляет более 9 млн рублей.

Таким образом, разработанный метод модификации поверхностных слоёв штамповых сталей с использованием высокоактивных азотисто-углеродных средств и ускоренных режимов обработки позволяет эффективно упрочнять

штампы различного назначения, что даёт значительный экономический эффект. Поэтому настоящая работа может иметь важное народнохозяйственное значение.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является обобщением исследований, выполненных автором в ЮЗГУ в период с 2010 г. по н.в. 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 WebofScience, и более чем 20 статей в сборниках научных конференций.

Структура и объём работы Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка литературы. Общий объём работы составляет 290 страниц. В работе представлено 124 рисунка, 26 таблиц. Список литературы включает 239 источников.

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 анализ 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.

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.

Третья глава диссертации посвящена разработке и исследованию азотисто-углеродной среды. 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.

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

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

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

Основные выводы завершают диссертационную работу.

Глава 1 Анализ условий работы штамповых инструментов различного назначения. Современные материалы для изготовления штамповых инструментов и способы их упрочнения

1.1 Разновидности штамповочных операций и нагрузки на элементы штампов

Процессы обработки металлов давлением, т.е. придание металлическим заготовкам требуемых форм и размеров за счёт деформирования металла (без снятия стружки), подразделяются на две группы: холодное деформирование и горячее деформирование, которое производится при температурах выше температуры рекристаллизации обрабатываемого металла. Деформирование в холодном состоянии требует больших усилий и вызывает наклёп (упрочнение) деформируемого материала. При горячем деформировании усилия, необходимые для изменения формы заготовок, существенно ниже, поскольку при нагреве металла его прочность снижается, а способность к пластическому деформированию увеличивается. При горячем деформировании не происходит наклёп металла [4; 11; 51; 52].

На современных машиностроительных предприятиях для обработки металлических заготовок давлением используются в основном три группы технологических методов: ковка, штамповка и прессование. При ковке металл деформируется путём периодических воздействий на него инструмента (ударов молота), при этом он расширяется (течёт) во все стороны без ограничения. Свободная ковка – наиболее универсальный и самый старый процесс обработки металлов. Ковкой можно изготавливать самые разнообразные изделия – размерами от нескольких сантиметров до десятков метров и массой до 250 тонн. При этом металл получается очень высокого качества. Свободная машинная ковка осуществляется на молотах различных конструкций. Недостатками метода свободнойковки являются большой отход металла (20...20%), большие припуски на изделиях под последующую обработку и низкая производительность процесса,

так как воздействие на заготовку молотом производится многократно; также может быть многократным нагрев заготовки в процессе её деформирования. Ввиду этого применение метода свободнойковки постоянно сокращается.

Гораздо более производительным процессом обработки металлов давлением является штамповка, при которой изделие получается за один ход молота. При этом способе используются специальные инструменты – штампы, имеющие полости заданной конфигурации (по форме и размерам получаемых изделий), которые заполняются металлом под воздействием молотов или прессов. Изделия, получаемые штамповкой, по размерам, точности, допускам и припускам значительно превосходят аналогичные изделия, получаемые свободнойковкой. При этом качество штампованного металла такое же высокое, как и кованого [26; 28; 67; 181].

Штамповка может быть объёмной и листовой, причём обе эти разновидности могут быть как холодными, так и горячими. Методами объёмной штамповки, заготовками для которой обычно являются отливки, можно получать изделия сложной формы: шестерни, коленчатые валы, рычаги и многие другие изделия для машиностроения. Для листовой штамповки, заготовками для которой служат металлические листы различной толщины, характерно получение деталей, имеющих оболочковую конструкцию (с тонкими стенками), таких как детали кузовов автомобилей, детали корпусов судов, коробчатые профили сложной формы, различные ёмкости и многое другое. В настоящее время применение листовой штамповки в машиностроении быстро расширяется [15; 16; 31; 32; 33; 36; 60; 61; 65].

При проведении как объёмной, так и листовой горячей штамповки важной операцией является предварительный нагрев заготовок. При нагреве необходимо строгое соблюдение температуры и длительности операции, так как от этого зависит качество и точность штампованных изделий, а также долговечность технологического оборудования (в частности, штампов) и технико-экономические показатели производства. Во избежание роста зерна металла и снижения потерь на угар заготовок нагрев желательно проводить с возможно более высокой

скоростью. На современных предприятиях нагрев заготовок под штамповку производится в пламенных высокотемпературных печах, а также в электропечах и установках индукционного нагрева.

Холодная объёмная штамповка используется гораздо реже, чем горячая. В холодном состоянии штампуют обычно детали из цветных металлов, а также детали из высоколегированных сталей (типа X18H10), имеющих высокую пластичность.

Разновидностью холодной штамповки является холодное выдавливание – изготовление изделий простой формы на относительно тихоходных прессах. Этим методом получают в массовых количествах изделия из цветных сплавов, такие как гильзы для патронов, тьюбики для пастообразных продуктов и т.п.

Широкое распространение в машиностроении, и особенно в заготовительных производствах, получила листовая штамповка – вырубка [67].

Вырубкой получают плоские детали самой различной конфигурации из разных материалов. В листоштамповочном производстве применяются как чёрные, так и цветные металлы и сплавы, а также биметаллические и многослойные листы.

Большое количество операций холодной и горячей обработки металлических материалов давлением предопределяет широкую гамму штамповых инструментов самых различных конструкций, изготовленных из различных материалов.

Условия работы штамповых инструментов для холодного и для горячего деформирования металлов различаются радикальным образом. Силовые и температурные нагрузки на рабочие элементы штампов в общем случае определяются скоростью деформирования и механическими свойствами металла заготовок. При горячей штамповке имеет значение температура нагрева обрабатываемого материала – чем выше температура, тем меньше силовые нагрузки испытывает инструмент, однако тепловые нагрузки на него увеличиваются. При холодной обработке имеет значение предварительная смягчающая термообработка.

Холодное деформирование. Операции холодной штамповки являются наиболее энергоёмкими, особенно операции разделения металла (вырубка, пробивка и др.), когда материал заготовки одновременно разрушается по всему контуру изделия, для чего требуется приложение весьма большого усилия. В рабочих элементах разделительных штампов (пуансоне и матрице) в процессе рабочего хода возникает сложное напряжённое состояние – продольное сжатие в совокупности с поперечным растяжением (рис.1.1).

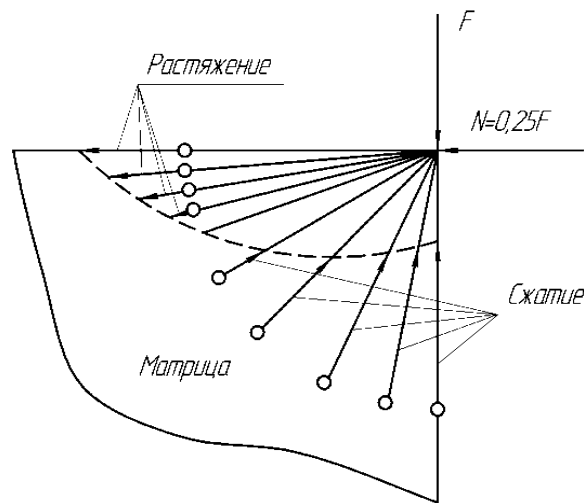


Рисунок 1.1 – Схема напряжённого состояния рабочей части матрицы вырубного штампа: F – усилие срезания; N – результирующее усилие прижатия заготовки к режущей кромке

Поэтому для материалов вырубных штампов износостойкость является одним из наиболее важных свойств наряду с твёрдостью, обеспечивающей режущие свойства разделительного инструмента [2; 3; 8; 12; 13; 25;].

Износостойкость необходима также и для вытяжных штампов. В процессе вытяжки материал заготовки скользит в зазоре между пуансоном и матрицей, деформируясь и втягиваясь в отверстие последней. Вытяжное усилие зависит от толщины деформируемого листа, его прочности и пластичности, а также от радиуса рабочей кромки вытяжной матрицы. При рабочем ходе пуансона вытяжного штампа, а также при извлечении готового изделия из инструмента между контактирующими поверхностями возникает значительное трение, приводящее к износу деталей штампа [37; 40; 63, 66; 162;164].

В матрице вытяжного штампа во время рабочего процесса возникают радиальные напряжения и циклические тангенциальные напряжения, которые распирают и скручивают рабочую часть матрицы (рис.1.2).

Температура в зоне взаимодействия абразива с изнашиваемым материалом существенно влияет на износостойкость последнего. Это связано с изменением структуры материала, в частности стали, при нагревании. Если температуры в месте контакта поверхности стального инструмента с абразивными частицами относительно невелики (ниже температуры мартенситного превращения), то под воздействием прижимающей силы возможны структурно-фазовые превращения – наклёп и образование мартенсита деформации, что может привести к упрочнению поверхностного слоя и к повышению его износостойкости. Если температура рабочей поверхности высокая (выше температуры аустенитного превращения), то исходная мартенситная структура превращается в аустенит и в продукты его распада, твёрдость и износостойкость при этом снижаются [194].

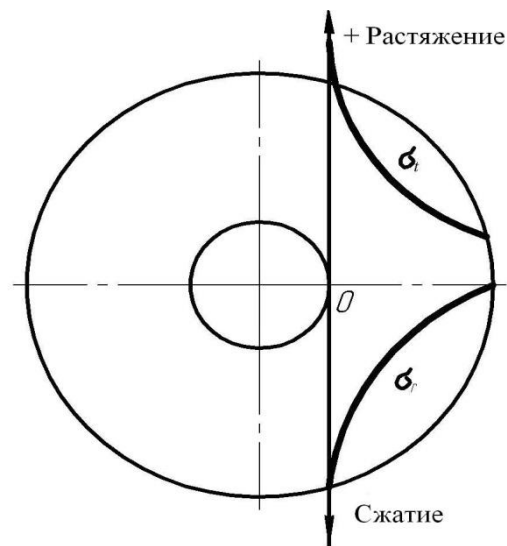


Рисунок 1.2 – Распределение напряжений в матрице вытяжного штампа: σ_r – радиальное (распирающее) напряжение; σ_t – тангенциальное (скручивающее) напряжение

Нагрев штампов в процессе работы происходит циклически (рис. 1.3) и уже в течение короткого времени после начала работы устанавливается тепловой режим, при котором инструмент может разогреваться до 120...200°C.

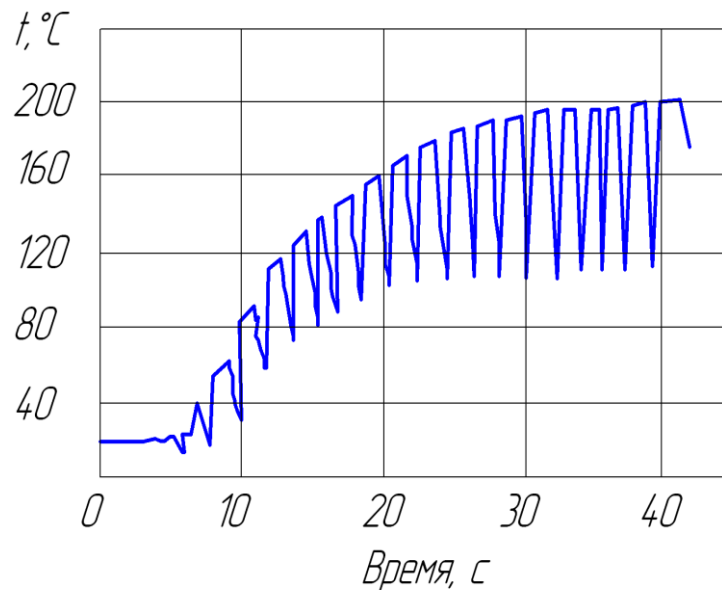


Рисунок 1.3 – Характер измерения температуры пуансона высадочного автомата после начала работы

Надо отметить, что высоколегированные штамповые стали, которые обычно применяются для изготовления холодноштамповочного инструмента, обладают низкой теплопроводностью и температурные колебания (нагрев – охлаждение) происходят в тонком поверхностном слое. В этом слое возникают циклические термические напряжения, которые могут привести к чешуйчатому скалыванию поверхностных слоёв металла с рабочих поверхностей штампа.

Горячее деформирование. Условия работы инструментов для штамповки заготовок в нагретом состоянии характеризуются тем, что инструмент на некоторое время входит в соприкосновение с нагретой до высокой температуры заготовкой. При этом инструмент также нагревается до нескольких сот градусов, причём тонкие и острые элементы штамповой гравюры нагреваются наиболее интенсивно и до более высокой температуры.

Нагрев названных участков горячештамповочных инструментов происходит очень быстро при рабочем ходе инструмента, а после удаления отштампованной

детали происходит их быстрое охлаждение, в том числе за счёт подключения специальной системы охлаждения.

В процессе горячей штамповки инструменты, кроме высокой тепловой нагрузки, испытывают и значительные силовые воздействия. В процессе забивания разогретого до высокой температуры металла в полость штампа, что имеет место при получении штамповок на молотах, деформирующее давление может достигать 1000 МПа. Постоянно повторяющиеся при работе штампа термические циклы в сочетании с циклическим воздействием силовых нагрузок и связанные с этим процессы расширения и сжатия поверхностных слоёв вызывают явления термической и механической усталости, проявляющейся в растрескивании рабочих поверхностей горячештамповочных инструментов.

В процессе работы штамповые инструменты нагреваются до температуры 500...550° С, а в некоторых случаях (при сложной конструкции штамповой гравюры) возможно возникновение местных перегревов (до 700...820° С). Это может привести к отжигу материала инструмента в наиболее нагретых местах и к выходу штампа из строя.

Между рабочими поверхностями гравюры штампа и металлом заготовки, текущим с большой скоростью (~50 м/сек.) по полостям этого штампа, возникает значительное трение, что ведёт к интенсивному изнашиванию стенок и кромок штамповой гравюры.

Характерные места эрозии штамповой гравюры, происходящей в процессе эксплуатации штампа для горячей обработки металла, представлены на рис.1.2.

Перечисленные явления в значительной мере зависят не только от свойств материала инструмента, но и от конфигурации его гравюры, размеров, точности установки и от условий эксплуатации (температуры инструмента, условий охлаждения, смазки, динамичности нагрузки и др.).

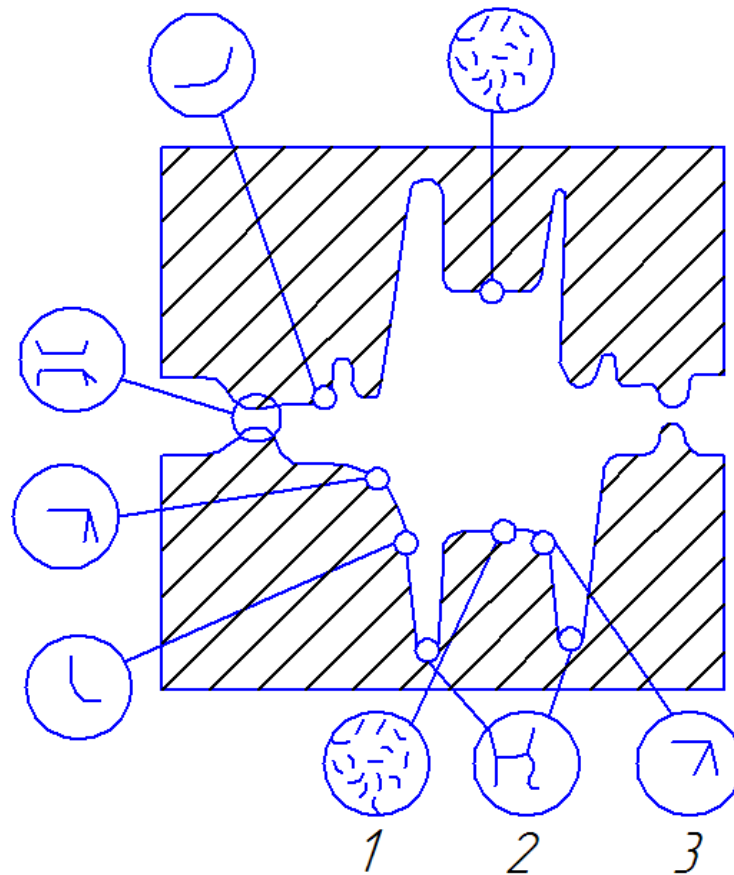


Рисунок 1.4 – Места характерных дефектов штампа для горячей штамповки стальных изделий: 1 – термическая усталость; 2 – усталость; 3 – износ

Инструменты для горячего деформирования заготовок, используемые на различных типах кузнечно-прессового оборудования, подвергаются существенно различным внешним воздействиям в процессе работы. Прессовые инструменты имеют самый длительный контакт с нагретыми заготовками, поскольку нагрузки к ним прикладываются сравнительно медленно, поэтому нагреваются до весьма высоких температур. Молотовые штампы имеют краткий контакт с горячими заготовками, ввиду быстрого нагружения прогреваются только поверхностные слои (толщиной 0,6...1мм), причём температура в этих слоях распределяется неравномерно. Наиболее прогретыми оказываются самые верхние слои, далее температура резко снижается и основная масса штампа нагревается незначительно.

При высокоскоростной штамповке на молотах и гидравлических прессах длительность контакта инструмента с нагретой заготовкой весьма незначительна (0,01...0,06 с). При этом инструменты претерпевают высокие ударные нагрузки. Ввиду кратковременности контакта в материал штампа поступает меньше тепла, чем в другие инструменты, поэтому при высокоскоростной штамповке инструменты нагреваются относительно невысоко.

Основные характеристики условий работы штампов для горячей обработки деталей могут быть сформулированы следующим образом.

Во-первых, это высокий разогрев штамповых инструментов в процессе работы. Температура поверхностных слоёв (толщиной до 1 мм) может достигать 650–750° С, при этом основная масса штампа остаётся прогретой до 200–500° С. На тепловой баланс штамповых инструментов значительное влияние оказывает метод и интенсивность охлаждения после рабочего хода, а также качество смазочно-охлаждающей жидкости.

Во-вторых, это одновременное воздействие на штампы для горячего деформирования высоких температур и силовых нагрузок. Циклические изменяющиеся механические и термические напряжения от этих нагрузок в сочетании с концентраторами напряжений, неизбежно присутствующими в конструкции штампов, способствуют формированию в теле штампа (в штамповом материале) весьма сложного напряжённого состояния.

В-третьих, это большие удельные нагрузки на элементы штампов (от 100 до 1000 МПа и более), зависящие от вида штампуемых материалов, а также от температуры нагрева заготовки под штамповку. Кроме того, на удельные нагрузки при штамповке влияют конфигурация гравюры штампа, величина его износа, наличие и качество смазки, а также степень очистки поверхностной заготовки [199].

Удельные нагрузки на рабочие поверхности штампов при горячей штамповке зависят от скорости деформирования металла заготовки. Удельные нагрузки при штамповке на молотах ввиду большой скорости значительно выше, чем удельные нагрузки при деформировании на прессах. Аналитически

повышение давления с повышением скорости деформирования может быть представлено в виде формулы

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{\dot{\vartheta}}{\dot{\vartheta}_0} \right)^n, \quad (1.1)$$

где σ и σ_0 – напряжения, соответствующие повышенной и начальной скоростям деформирования; $\dot{\vartheta}$ и $\dot{\vartheta}_0$ – повышенная и начальная скорости деформирования; n – показатель, зависящий от температуры.

Анализ условий работы штамповых инструментов как для холодного, так и для горячего деформирования металлических заготовок позволяет сделать вывод, что детали штампов работают при воздействии высоких давлений и при циклическом воздействии высоких температур. Всё это приводит к необходимости использования для изготовления штампового инструмента высокопрочных и теплостойких материалов – штамповых сталей.

1.2 Штамповые материалы для инструментов холодного и горячего деформирования

Материал для изготовления рабочих деталей штампов должен обладать высокой твёрдостью, превышающей твёрдость штампуемого материала не менее чем в 1,5 раза. Кроме того, штамповый материал должен обладать высокой теплостойкостью, т.е. не должен уменьшать твёрдость при нагреве до рабочих температур. Наконец, штамповые материалы, наряду с твёрдостью и теплостойкостью, должны иметь высокие прочность и вязкость.

Названные, зачастую противоположные свойства, которыми должны обладать штамповые материалы, в частности штамповые стали, достигаются путём увеличения в их составе углерода и путём введения в состав легирующих элементов. Углерод, как известно, способствует повышению твёрдости стали, и легирующие элементы формируют благоприятную для обеспечения длительной

работы способности штампов структуру, а также повышают их прочность и вязкость [1; 4; 5; 114].

Для длительной работы штамповых инструментов необходимо, чтобы кроме названных свойств штамповые материалы имели низкую физико-химическую активность по отношению к штампуемому материалу. Для этого кристаллохимические характеристики инструментальных материалов должны существенно отличаться от тех же характеристик материалов заготовок.

Штамповые материалы должны обладать хорошими технологическими свойствами (обрабатываемостью резанием, закаливаемостью) для возможности изготовления штампов сложной конструкции с развитыми гравюрами. В первую очередь штамповые стали в отожженном состоянии должны хорошо обрабатываться резанием, а в закалённом состоянии должны хорошо шлифоваться, обеспечивая получение поверхности высокой чистоты [17; 116; 117].

Кроме того, штамповые стали должны иметь хорошие прокаливаемость и закаливаемость, малую чувствительность к перегреву, минимальное коробление при термообработке и отсутствие трещин при закалке.

Роль каждого из названных свойств в выборе марки стали для конкретного инструмента зависит от вида штамповочной операции, от свойств материала заготовки и от характеристик применяемого кузнечно-прессового оборудования. Например, для просечных штампов, предназначенных для холодного деформирования стальных заготовок на высокоскоростных молотах, необходимо выбирать сталь, характеризующуюся высокой твёрдостью, износостойкостью и конструктивной прочностью. Кроме того, сталь для такого инструмента должна сопротивляться малым пластическим деформациям и сохранять исходные механические свойства при нагреве. Для высокоточных отделочных штампов первостепенными требованиями к материалу являются малая деформируемость при закалке и хорошая шлифуемость [120; 121].

Надо отметить, что повышение уровня какого-либо одного свойства штамповой стали (например, твёрдости) может сопровождаться заметным

снижением других показателей. Поэтому при выборе легированных сталей для конкретных инструментов необходимо учитывать влияние их на структуру и свойства стали. В настоящее время для изготовления штампов используют комплексно-легированные стали, принципы легирования которых сформулированы А.П. Гуляевым [39]. Они состоят в том, что для получения требуемых свойств стали, без ухудшения других свойств, в её состав необходимо вводить различные элементы (комплекс элементов) в малых количествах, вместо введения большого количества одного элемента.

При этом каждый элемент должен обеспечивать то или иное свойство. С другой стороны, в некоторых случаях более эффективным может оказаться как раз легирование стали большим количеством одного элемента, такого например, как хром (стали типа X12Ф1 и X13).

Необходима специализация сталей по назначению в соответствии с условиями эксплуатации инструментов, для которых они предназначены. Специализация сталей достигается изменением их состава – содержанием углерода и системой и степенью легирования.

Стали для штампов холодного деформирования. Эти стали должны обладать повышенной твёрдостью и износостойкостью, удовлетворительной пластичностью, а также прочностью, теплостойкостью и хорошими технологическими свойствами (прокаливаемостью, малой деформируемостью при термообработке, устойчивостью к перегреву и к отпускной хрупкости и хорошей обрабатываемостью).

Наиболее широко для инструментов холодной штамповки используются высокоуглеродистые (~1% С) высокохромистые стали ледебуритного класса, такие как X12Ф1, X12М, X12. В последнее время для изготовления штампов высокоскоростной обработки начали применять новые сложнелегированные стали с пониженным содержанием углерода: 8X3ВМФС (ЭП570), X4В2С2МФ (ЭП761), 7X3ВМФС, 6X4М2ФС и др. Эти стали отличаются повышенной прочностью, вязкостью и теплостойкостью.

Стали для штампов холодного деформирования, используемые за рубежом (США, Германия), по химическому составу примерно соответствуют отечественным, однако по качеству (по содержанию примесей, по карбидной однородности) превосходят отечественные материалы. В последнее время наблюдается тенденция к использованию экономнолегированных сталей с повышенным содержанием марганца.

Для штампов холодного деформирования используются различные материалы в зависимости от свойств деформируемых заготовок. Если материал заготовки имеет невысокую прочность, то для штампов используют относительно дешёвые стали (невысокой прокаливаемости), такие как У10, 11ХВ, 7ХГНМ и др. Если материал заготовки имеет высокую прочность, то для штампов холодного деформирования применяют полутеплостойкие и теплостойкие стали, а также износостойкие стали с большим содержанием карбидов в структуре (типаХ12).

Стали высокой прокаливаемости, к которым относятся широко распространённые высокохромистые стали типа Х12, закаляются либо на первичную твёрдость (HRC61...64), либо на вторичную твёрдость (HRC42...50). Эти стали содержат в структуре повышенное количество высокотвёрдых карбидов $(Cr, Fe)_7 C_3$ и $(Fe, Cr)_3 C$, которые обеспечивают им повышенную износостойкость. Обработка на первичную твёрдость, закалка с относительно низких температур и низкий отпуск, применяется для штампов, от которых требуются максимальные режущие свойства. Закалка с высоких температур и последующий многократный высокотемпературный отпуск (обработка на вторичную твёрдость) применяется для инструментов, от которых требуется повышенная теплостойкость при достаточной износостойкости. Высокохромистые стали, закалённые на вторичную твёрдость, часто используются для замены более дорогих быстрорежущих сталей.

Стали для штампов холодного деформирования, в связи с особенностями их легирования и преимущественными областями их применения, можно разделить на четыре группы: стали невысокой прокаливаемости (У8, У10, и др.); стали повышенной прокаливаемости (Х, 9ХГС, ХВГ, ХВР и др.); стали высокой

прокаливаемости и износостойкости (X12, X12Ф, X12Ф1 и др.); стали повышенной вязкости (7ХЗВМФС, 7ХГ2ВМ и др.).

Стали для штампов горячего деформирования. Стали для таких инструментов должны обладать высокой прочностью и износостойкостью, как и стали для штампов холодного деформирования, и, кроме того, они должны иметь дополнительный комплекс свойств, обеспечивающих работу штампового инструмента при повышенных температурах. К числу таких свойств относятся теплостойкость, сопротивление хрупкому разрушению (вязкость, трещиностойкость), термической и термомеханической усталости.

Технологические операции горячего деформирования металла отличаются большим разнообразием. Это такие операции, как объёмная штамповка в открытых и закрытых штампах на молотах, в том числе на высокоскоростных и винтовых пресс-молотах; штамповка и прессование на горизонтально-ковочных машинах; обработка на вальцовочных, накатных и раскатных машинах; горячая правка и калибровка и многие другие. Очевидно, что требования к эксплуатационным свойствам сталей штамповых инструментов для различных операций горячего деформирования не могут быть одинаковыми. Более того, эти требования различны для разных частей и деталей даже одного и того же штампа, которые работают в различных температурно-силовых условиях. При изготовлении штампов горячего деформирования используется широкая номенклатура сталей – от дешёвых углеродистых, до весьма дорогостоящих сложнолегированных и высококачественных сталей [34; 35; 128].

Для изготовления рабочих элементов молотовых штампов, испытывающих значительные ударные нагрузки, наиболее часто применяются хромоникелевые стали с содержанием углерода до 6%: для относительно небольших инструментов (до 300мм) – стали 5ХН, 5ХНВ; для штамповых средних размеров (300...500мм) – стали 5ХГН, 5ХНСВ; для крупных штампов – 5ХНМ, 30Х2НМФ, 27Х2НМФ. Эти стали обладают высокой прокаливаемостью и прочностью, хорошо сопротивляются хрупкому разрушению. При относительно невысокой твёрдости (из-за малого содержания углерода) хромоникелевые стали имеют достаточно

высокую износостойкость в сочетании с высокой теплостойкостью, что позволяет изготавливать из них не только молотовые штампы, но и различные другие инструменты для горячей обработки металлов [24; 129; 130; 131; 133; 140; 142].

Характер термообработки хромоникелевых сталей определяется назначением и размерами инструментов, которые из них изготавливают. Для небольших штампов рекомендуется закалка на твёрдость HRC 40...44 (при большей твёрдости увеличивается разгар поверхности); для штампов средних размеров – HRC 36...41, а для крупных штампов – HRC 35...38.

Заменителями относительно дорогих хромоникелевых сталей являются хромомарганцевые стали ХВГ, 9ХС, 6ХВГ и др. Они применяются в основном для изготовления цельных мелких и элементов крупных штампов.

Для штампов высокоскоростных молотов, работающих в условиях интенсивных динамических нагрузок, применяются стали с небольшим содержанием углерода и с усиленным легированием хромом, вольфрамом, молибденом и другими элементами – 4Х3ВМФ, 6Х4М2ФС и др. Штампы из этих сталей хорошо выдерживают частые удары и высокие температуры.

Для некоторых штамповых инструментов, работающих в особо тяжёлых условиях (например, для крупных закрытых штампов с тонкой гравюрой) рекомендуется использовать быстрорежущие стали Р6М3, Р6М5 и др. Эти стали, после соответствующей термообработки, сохраняют высокую твёрдость и прочность при высоких температурах и обеспечивают гораздо более высокую стойкость штампов по сравнению с хромоникелевыми сталями типа 5ХНВ [1; 202].

Известно, что требуемые свойства сталей для штампов горячего деформирования, в частности теплостойкость, обеспечиваются системой и степенью легирования – чем больше содержания в стали легирующих элементов, тем выше её эксплуатационные свойства. Однако при рекомендации той или иной стали для изготовления конкретного инструмента следует учитывать экономическую целесообразность её использования. Штамповые стали должны иметь по возможности низкую стоимость, а легирующие элементы, входящие в их

состав, не должны быть дефицитными. С другой стороны, если использование высоколегированной дорогой стали обеспечит существенное повышение стойкости штампов и таким образом повысит эффективность штампового производства, то её следует предпочесть более дешёвым, но менее стойким инструментальным сталям.

На рис. 1.5 в качестве примера представлены марки сталей и нормы твёрдости основных деталей штампа для мерного раскроя фасонного профиля.

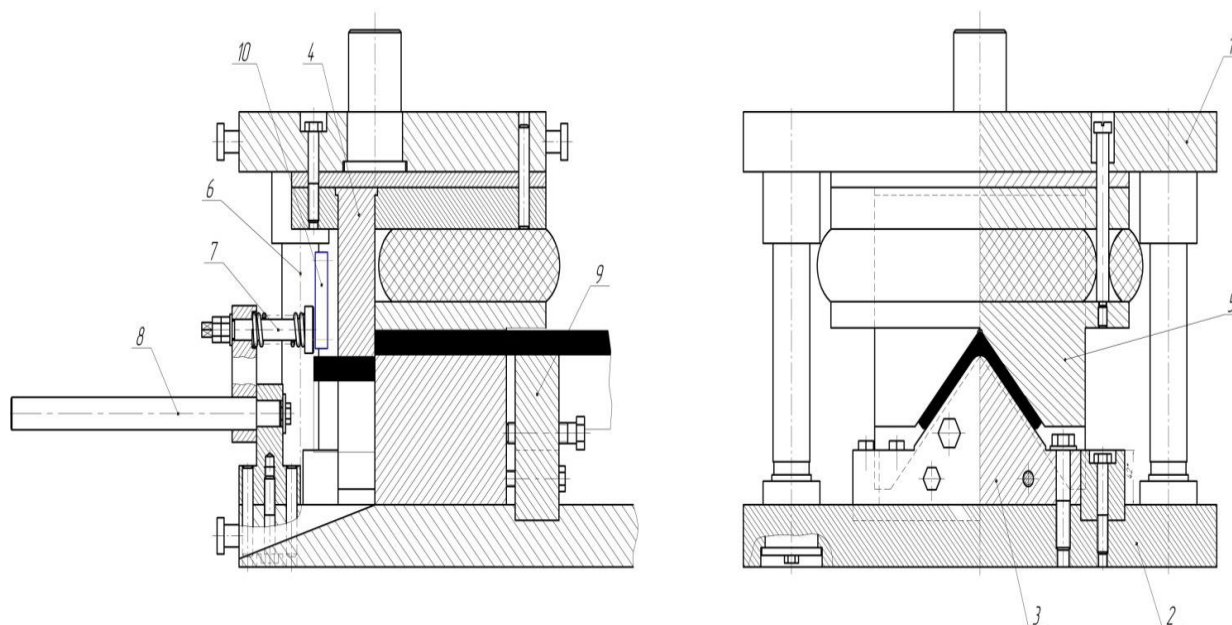


Рисунок 1.5 – Марки сталей и нормы твёрдости, рекомендуемые для деталей штампов для холодной штамповки: 1 – плита верхняя (ст. 3 ГОСТ 380-94); 2 – плита нижняя (ст. 3 ГОСТ 380-94); 3 – матрица (сталь 5ХНМ ГОСТ 5950-73, HRC54...58); 4 – пуансон (сталь X12Ф1 ГОСТ 5950-73, HRC58...61); 5 – пуансонодержатель (ст. 3 ГОСТ 380-94); 6 – прижим (сталь 5ХНМ ГОСТ 5950-73, HRC54...58); 7 – планка (сталь У10А ГОСТ 1435-90); 8 – упор (сталь 45 ГОСТ 1050-88, HRC42...45); 9 – опора (сталь 5ХНМ ГОСТ 5950-73, HRC54...58); 10 – обойма (сталь 45 ГОСТ 1050-88, HRC42...45)

Наконец следует отметить, что долговечность штампового инструмента зависит не только от стойкости инструментальной стали, но и от конструкции штампа и технологической культуры производства.

Штамповые инструменты как для холодной, так и для горячей штамповки имеют весьма сложную конструкцию и при их изготовлении используется широкая номенклатура сталей, как инструментальных— для рабочих элементов штампов, так и конструкционных— для вспомогательных деталей. При выборе сталей надо учитывать это обстоятельство, а также критерии стойкости и стоимости этих материалов.

1.3 Причины потери работоспособности штампов

Выход из строя штамповых инструментов вызывается рядом причин, связанных с условиями их эксплуатации. Высокие и силовые температурные нагрузки, которым подвергаются элементы штампов, вызывают в структуре штамповых материалов деструктивные изменения, приводящие к их разупрочнению и в конечном счёте к потере работоспособности инструмента из-за износа или даже разрушения [].

На практике выход из строя штамповых инструментов, как правило имеющих сложную конфигурацию рабочих частей (рис.1.6), вызывается не одной какой-либо причиной, а целым комплексом причин; поэтому необходимо самым тщательным образом подходить к выбору штамповых материалов и их упрочняющей обработки и создавать благоприятные условия эксплуатации.

Основными причинами потери работоспособности штампов, предназначенных для разделения и деформирования металлических заготовок как в холодном, так и в горячем состоянии, являются изменения формы и геометрических размеров гравюры из-за изнашивания и смятия, хрупкое разрушение режущих кромок и элементов штампов, разгар и термическая усталость их рабочих поверхностей.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 1.6 – Штампы для изготовления деталей: а, б – «лист статора генератора»; в, г – «лист ротора генератора»

В нормальных условиях эксплуатации штампов имеют место три стадии изнашивания этих инструментов: приработка – первоначальный быстрый износ штампового ручья, когда технологический рельеф поверхности гравюры (после механической обработки) сменяется рабочим рельефом; установившийся (медленный) износ; и прогрессирующий (предаварийный) износ (рис.1.7).

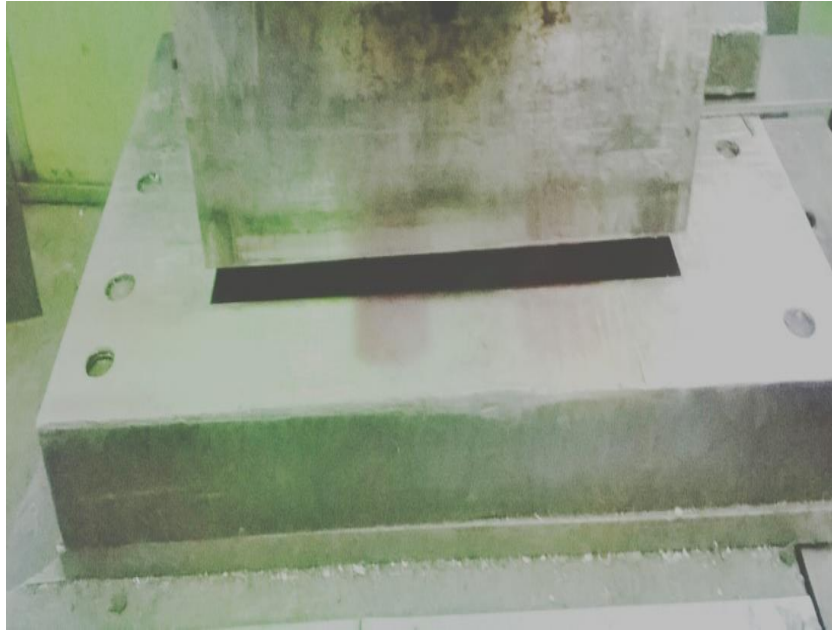


Рисунок 1.7 – Износ вырубного штампа

Изделия, получаемые на изношенных штампах, по точности и качеству поверхности перестают отвечать требованиям технической документации на них, и штамп снимается с эксплуатации для ремонта или утилизации. Продолжение эксплуатации изношенных штампов приводит не только к выпуску бракованных поковок, но и при больших износах – к разрушению (рис. 1.8).

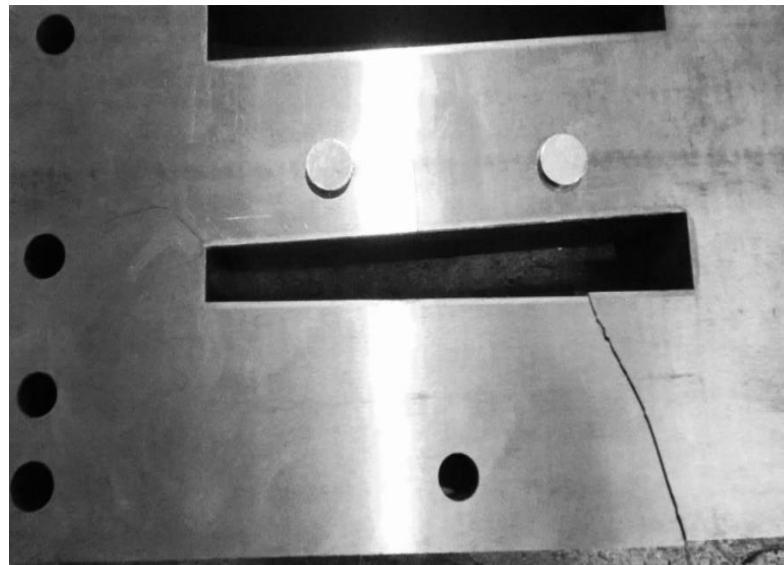


Рисунок. 1.8 – Матрица пробивного штампа, вышедшая из строя в результате излома

Нами исследовалась долговечность штампов для холодной листовой штамповки в производственных условиях [180]. Показано, что прежде чем наступает размерный брак из-за износа элементов штампов, возникает качественный брак, заключающийся в том, что на поверхностях штампуемых деталей появляются заусенцы, риски, царапины и другие дефекты. Для устранения качественного брака (зачистки штампа) приходится несколько раз в смену останавливать пресс, что снижает производительность штамповки.

На длительность эксплуатации штампов влияет их конструкция. С целью увеличения ресурсов штампов, а также с целью уменьшения трудоёмкости их изготовления и ремонта применяют составные (секционные) штампы, собираемые из частей относительно простой формы. Ориентировочная стойкость составных штампов для чистовой вырубки, по данным швейцарской фирмы «Файнтул», до перешлифовки (доремонтный ресурс) составляет для деталей простого контура 34...40 тыс. штамповударов, а для деталей сложного контура 15...25 тыс. штамповударов, что примерно на 30 % выше, чем стойкость цельных штампов. Надо, однако, отметить, что в производственных условиях на отечественных предприятиях стойкость как составных, так и цельных штампов значительно (в 1,5...2 раза) ниже.

Достаточно распространённой причиной выхода из строя тяжело нагруженных штампов для холодного деформирования является их хрупкое разрушение. Например, есть данные [62, 64], что в результате затупления (износа) режущей кромки пуансона при пробивке отверстий в ленте из бронзы БрОФ6,6-0,15 усилие на инструменте возрастает примерно на 15%. Соответственно на столько же возрастают напряжения в опасных участках штампа и возрастает вероятность его разрушения.

Для вырубных и просечных штампов сложной конфигурации повышение напряжённого состояния при износе может быть достаточным для образования трещин в наиболее опасных сечениях и для разрушения рабочих деталей штампов (рис. 1.9).

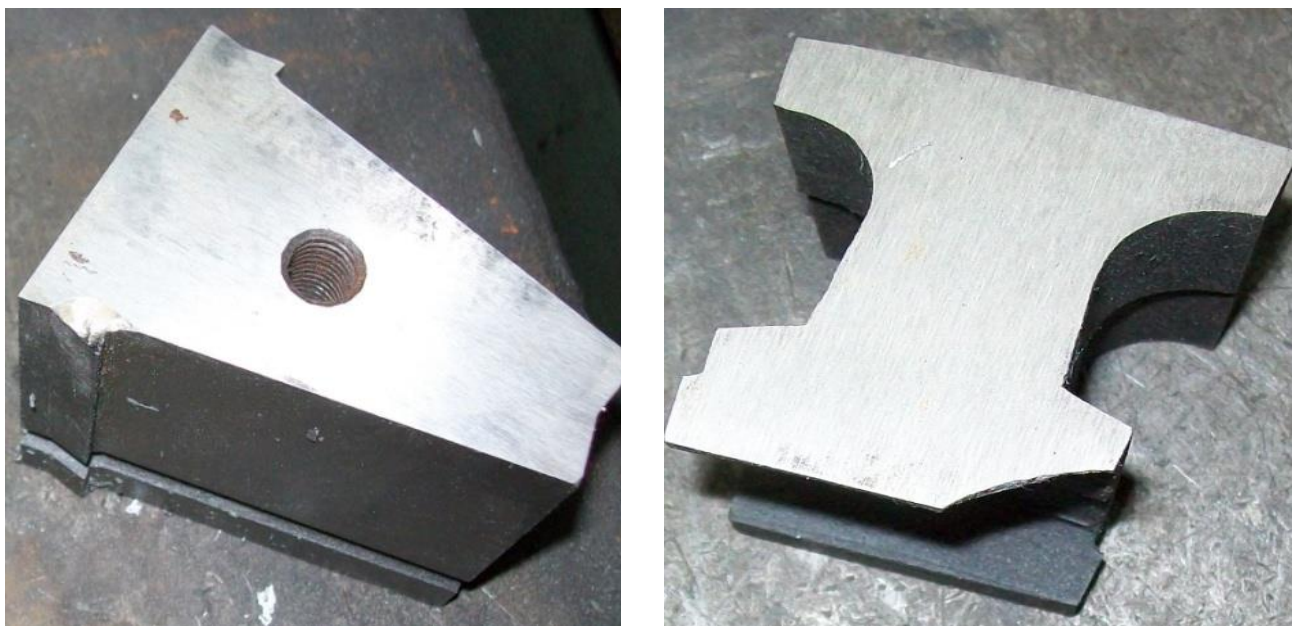


Рисунок 1.9 – Элементы вырубных штампов, имеющих хрупкие разрушения

Подобный механизм характерен, по-видимому, и для инструментов горячего деформирования, так как имеются многочисленные случаи хрупкого разрушения молотовых штампов после достаточно длительного срока эксплуатации. Весьма характерной причиной потери работоспособности и выхода из строя штамповых инструментов, в большинстве случаев инструментов горячего деформирования, является смятие – деформирование отдельных участков их рабочих поверхностей. Смятию подвергаются те элементы штампов, где имеют место повышенные давления и сильный местный разогрев. Этот вид разрушения характерен для молотовых штампов, контактирующих с нагретыми заготовками и имеющих выступы гравюры.

В результате смятия искажается форма гравюры и штамп выходит из строя. Смятию подвергаются также плоскости соударения частей молотовых штампов в процессе длительной работы без достаточно эффективного охлаждения (при перегреве штампа).

Исследования, представленные в работе ученых [144; 170; 187; 188; 189], свидетельствуют о крайне неравномерном распределении деформаций по штампу, вследствие чего в наиболее нагруженных участках металл работает при

напряжениях выше предела текучести, что снижает стойкость штампа. Рассмотрение кинетики изменения элементов гравюры показывает, что наиболее интенсивно элементы штампа искажаются в начальный период работы (600...1200 штампоударов). Затем имеет место тенденция к стабилизации размеров.

Смятие гравюры штампа при прочих равных условиях зависит от теплостойкости применяемой для его изготовления стали, т.е. от её способности сохранять первоначальную или близкую к первоначальной прочность (твёрдость) в процессе эксплуатации [14, 15, 17].

Зарождение и развитие трещин разгара обусловлено явлениями термической усталости, возникающей при циклическом действии на материал штампа температурных и силовых нагрузок (рис. 1.10).



а)



б)

Рисунок 1.10 – Смятие (а) и разгар(б) рабочей поверхности разрушенного штампа

В настоящее время не существует какой-либо общепринятой методики определения сопротивления смятию. Об этом свойстве судят обычно по теплостойкости стали, определяемой температурой нагрева, при которой сталь при выдержке в течение 4-х часов сохраняет твёрдость HRC 49...50.

Существенное влияние на долговечность штампов оказывает разгарное разрушение их материалов. Оно проявляется в виде сетки термических трещин на поверхности штамповой гравюры.

С целью увеличения срока службы штампов необходимо создавать условия, способствующие устранению или минимизации растягивающих напряжений в поверхностных слоях инструмента (например, с использованием методов химико-термической обработки стали) [30; 44; 45; 59; 64; 79; 94; 102; 106; 115].

Рассмотренные основные виды разрушения штамповых инструментов, как правило, не встречаются в «чистом виде», а развиваются либо параллельно, либо появление одних дефектов является следствием наличия других.

Таким образом, анализ условий работы и причин выхода из строя штамповых инструментов показывает, что, несмотря на специфические особенности, присущие операциям горячего и холодного деформирования, условия эксплуатации инструментов в обоих случаях характеризуются рядом общих признаков. Для многих из рассмотренных процессов характерно также истирание рабочих частей штампов, обусловленное высокими удельными давлениями, значительным взаимным перемещением инструмента и материала заготовки, образованием окалины и т.п.

1.4 Способы повышения стойкости штамповых инструментов

Работоспособность и долговечность штамповой оснастки лимитируется стойкостью формообразующего инструмента, которая, в свою очередь, определяется материалом, используемым для его изготовления, структурой основы и поверхностного слоя, а также конструктивными параметрами инструмента. В этом плане наибольшее внимание уделяется состоянию поверхностных слоёв штамповых инструментов, поскольку в процессе их работы поверхностные объёмы материала воспринимают контактное воздействие от сопряжённых заготовок. Поэтому химический состав, структура и физико-

механические свойства поверхностных слоёв являются определяющими для стойкости инструмента [37; 38; 39].

Надо отметить, что используемые в настоящее время штамповые стали, применяемые как для инструментов холодного деформирования, так и для инструментов горячего деформирования, имеют весьма высокую прочность, эффективно сопротивляются пластической деформации и изнашиванию. Однако особенности структуры, присущие высокопрочным инструментальным сталям, не позволяют полностью использовать их прочностной потенциал.

Имеются работы, посвящённые совершенствованию методов термической обработки штамповых сталей, в которых приведены данные о разработке новых процессов, позволяющих использовать резервы возможностей термической обработки для повышения механической прочности, твёрдости ударной вязкости и других эксплуатационных свойств штамповых сталей.

Для обоснования направления исследований, которые необходимо провести в настоящей работе для достижения поставленной цели, целесообразно рассмотреть методы упрочнения штамповых инструментов подробнее.

Одним из методов повышения стойкости штампов из низколегированных высокоуглеродистых сталей (типа X, ШХ15) может быть циклическая термообработка (ЦТО). Она состоит в многократном повторении циклов обработки, которые включают закалку с последующим нагревом до температуры ниже t_{Ac3} и резким охлаждением. В результате получается мелкозернистая однородная структура с большим количеством мелкодисперсных карбидов. Циклическая термообработка существенно повышает механические свойства штамповых сталей и стойкость инструмента [10; 41].

Достаточно эффективным способом повышения стойкости инструментов горячего деформирования (из сталей типа 5ХНМ, 5ХНМ) является т.н. дифференцированная закалка. Она включает нагрев аустенизации стали и охлаждение с регулируемой скоростью (на воздухе, в потоке газа или в масле), обеспечивающей требуемую твёрдость основы. Затем производится ускоренный высокотемпературный нагрев рабочей гравюры с резким охлаждением (в масле).

В результате на рабочих поверхностях штампов образуются внутренние напряжения сжатия, что в совокупности с повышенной твёрдостью значительно повышает стойкость инструментов.

Для получения инструментов повышенной размерной точности разработана технология термообработки в вакуумных установках с охлаждением в потоке защитного газа. После такой обработки инструмент не требует дополнительной финишной обработки.

Перспективным методом повышения стойкости инструментов считается отпуск в напряжённом состоянии. Применяется также запрессовывание матриц разделительных штампов в массивный корпус штампа с натягом, в результате чего в них создаются напряжения сжатия. Однако создание предварительных напряжений сжатия сопровождается повышением эквивалентных напряжений на рабочих поверхностях матриц, что может привести к их повышенному износу [80].

Одной из причин, снижающих стойкость инструментов из высокоуглеродистых сталей типа (X12), является карбидная неоднородность, способствующая возникновению трещин при высоких нагрузках из-за хрупкого разрушения карбидов. Основными способами снижения карбидной неоднородности является отжиг или, в случае сильной неоднородности, переков, проводимые на заготовительной стадии производства инструмента.

Наиболее равномерное распределение карбидных частиц достигается в порошковых инструментальных сталях. Главным недостатком, ограничивающим использование порошковых сталей, является их чрезвычайно высокая стоимость [39].

На карбидную неоднородность сталей ледебуритного класса могут влиять условия проведения мартенситного старения. Если первый отпуск после закалки таких сталей, как X12, проводить в вакууме, то имеет место измельчение карбидов. Это связано, по-видимому, с изменением кинетики образования карбидов во время второго отпуска и последующих отпусков, которые проводятся в обычных условиях. Однако измельчение карбидов при такой обработке касается

только вторичных карбидов, первичные же карбиды не претерпевают существенных изменений в процессе отпуска [18].

Вообще говоря, влияние режимов термообработки инструментальных сталей на их механические и эксплуатационные свойства очень высоко, поэтому для повышения их стойкости необходимо тщательно выбирать и соблюдать температуру и длительность термических операций. Снижению количества остаточного аустенита в материале термически обработанных изделий, а следовательно, повышению их прочности и износостойкости способствует обработка холодом, а также ступенчатая закалка [103]. Большое влияние на прочность инструментальных сталей оказывает размер действительного зерна аустенита – с его уменьшением повышается прочность и вязкость стали [89].

Существенное повышение стойкости инструмента возможно при использовании термоциклирования [105, 135].

Наиболее распространённым и весьма эффективным способом измельчения зерна, причём как карбидов, так и твёрдого раствора, является термомеханическая обработка, когда металл в аустенизированном состоянии подвергается деформированию [193].

Для упрочнения штамповых сталей достаточно широко применяется и низкотемпературная термомеханическая обработка, которая состоит в пластической деформации поверхностных слоёв инструментов при температуре ниже t_{Ac_1} [21]. Здесь надо отметить, что степень деформации при холодном деформировании таких сталей, как X12Ф1, 6Х4М2ФС и им подобных, в процессе закалки весьма невелика из-за их высокой твёрдости. Тем не менее названные стали при степени деформации до 0,4% значительно улучшают свои механические свойства, что вызвано частичным распадом аустенита, увеличением плотности дислокаций, изменением характера расположения и дисперсности карбидов. С другой стороны, при увеличении степени холодного деформирования инструментальных сталей (выше 0,5%) происходит их разупрочнение.

Перспективная низкотемпературная термообработка (НТМО) инструментальных сталей, проводимая после аустенизации, основана на явлении

«сверхпластичности», которое связано с повышением пластичности стали в момент мартенситного превращения [21]. Зёрна металла после деформации стали, находящейся в состоянии сверхпластичности, оказываются вытянутыми в направлении деформации, причём размер зёрен (волокон) не зависит от степени деформации. Наиболее чётко это явление прослеживается в мартенситностареющих сталях.

После проведения деформации стали при температуре сверхпластичности со степенью 50...60% начинается измельчение зерна стали, значительно повышается твёрдость, красностойкость, механическая прочность и ударная вязкость (проявляется эффект «булата»). Однако данные об особенностях проведения НТМО противоречивы, по-видимому, из-за того, что температурный интервал проявления сверхпластичности зависит от многих факторов (состава стали, исходной структуры, скорости охлаждения, скорости деформирования и др.), поэтому на практике упрочнение инструментальных сталей НТМО не нашло широкого применения.

Стойкость инструмента определяется в основном структурой и свойствами поверхностных слоёв, в которых происходят наиболее существенные изменения в процессе работы штампов. При этом большое влияние на износостойкость штампов оказывает твёрдость рабочих поверхностей, на повышение которой направлены практически все методы термической обработки инструментальных сталей. Но повышение твёрдости инструмента по всему сечению, что имеет место при объёмной термообработке, снижает его вязкость, что приводит к снижению стойкости штампов, работающих в условиях ударных нагрузок.

Термообработкой, обеспечивающей дифференциальную твёрдость инструмента – высокую твёрдость на поверхности и низкую твёрдость в сочетании с хорошей вязкостью в сердцевине изделия, является струйная закалка штамповых матриц [26]. Она заключается в охлаждении внутренней полости матриц струёй воды, а наружной поверхности – потоком воздуха. В результате у матрицы из стали У8А твёрдость рабочей поверхности составляет HRC 56...58, а твёрдость более мягкой наружной части – HRC 40...50, причём она отличается весьма

высокой вязкостью. Такая струйная термообработка позволяет увеличить стойкость матриц в 1,5...1,8 раза.

Струйная закалка применима для углеродистых инструментальных сталей, а также для низколегированных сталей с невысокой прокаливаемостью, используемых при изготовлении инструментов, работающих с невысокими контактными нагрузками на поверхности [57; 58].

Развитие штамповочного производства, связанное с увеличением скорости деформирования заготовок, а также с повышением прочности штампуемых материалов, предъявляет всё более высокие требования к штамповым инструментам. Поскольку возможности традиционных и новых методов объёмной термообработки штамповых сталей близки к своему пределу, в последнее время главное внимание исследователей и практических работников направлено на поверхностное упрочнение штамповых инструментов, что достигается путём модифицирования – изменения химического состава и свойств поверхностных слоёв. Сердцевина инструмента упрочняется для получения требуемых стабильных свойств, что делает процесс повышения стойкости инструмента с модифицированной поверхностью наиболее эффективным, так как позволяет сочетать высокую износостойкость с хорошей ударной вязкостью, прочностью и контактной выносливостью.

В настоящее время используется на практике достаточно много методов поверхностной обработки (модифицирования) штамповых инструментов, позволяющих управлять структурой и фазовым составом поверхностных слоёв и получать требуемые свойства.

Анализ имеющихся в литературе данных позволяет классифицировать эти методы следующим образом (рис. 1.9).

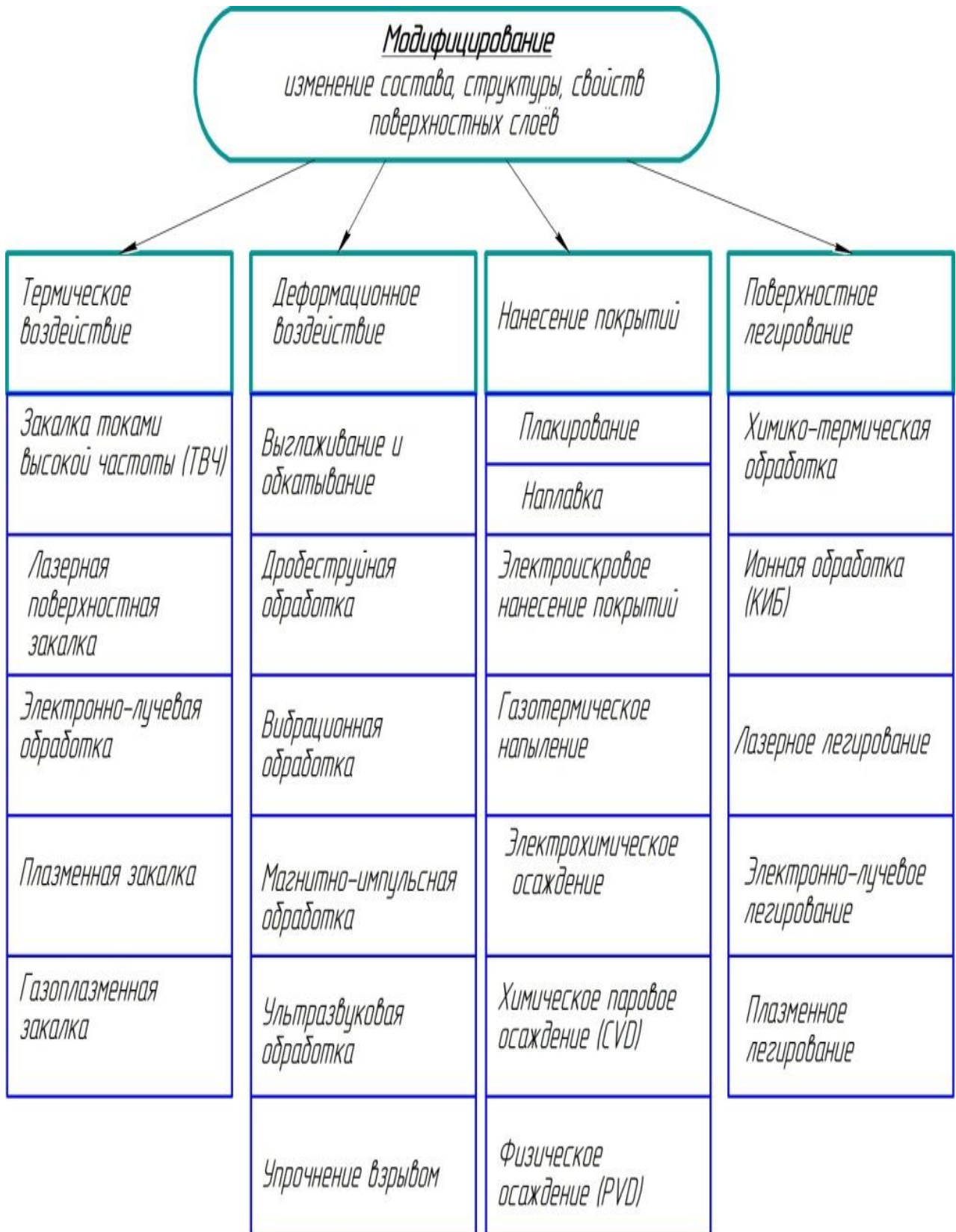


Рисунок 1.9 – Классификация методов поверхностной модификации стальных изделий

Многие из представленных на рисунке методов поверхностного модифицирования нерентабельно применять к штамповым инструментам, используемым в больших количествах на машиностроительных предприятиях.

Поверхностное термическое воздействие (поверхностная закалка различными методами) не обеспечивает достаточно большого повышения твёрдости и износостойкости по сравнению с объёмной закалкой. То же самое можно сказать и про деформационное упрочнение поверхности штамповых инструментов, тем более что на закалённых сталях наклёпанные слои имеют очень небольшую глубину.

Более подходящими методами модификации штамповых инструментов являются методы, связанные с нанесением функциональных покрытий на их поверхности. При этом модифицирование с использованием химических (CVD), физических (PVD), лазерных и других новых современных технологий не может быть рекомендовано для использования из-за ряда их особенностей.

Во-первых, эти технологии требуют использования специализированного, весьма сложного и дорогостоящего оборудования, а также требуют срочного соблюдения технологических режимов, для чего необходима высокая квалификация обслуживающего персонала. Во-вторых, названные процессы поверхностного модифицирования отличаются очень низкой производительностью и обеспечивают получение только весьма тонких покрытий.

Тонкоплёночные покрытия, наносимые методами CVD, PVD, ионными и лазерными технологиями, несмотря на их высокую твёрдость и износостойкость, малоэффективны для поверхностного упрочнения штампов, которые имеют довольно большие допустимые износы. Эти износы в десятки раз больше толщины упрочняющей плёнки, поэтому разрушение этой плёнки в начальный период эксплуатации штампа приведёт к резкому увеличению скорости изнашивания, так как трение будет происходить по незащищённому основному металлу.

В этом плане наиболее рациональными будут модифицированные слои (покрытия), толщина которых будет превышать с величины допустимых износов упрочняемых штампов или совпадать с ними. В таких случаях штампы будут иметь высокую износостойкость в течение всего времени их эксплуатации до предельного состояния и их стойкость значительно возрастёт.

В настоящее время для повышения стойкости штампов весьма широко используются такие методы поверхностного модифицирования, как наплавка и химико-термическая обработка, реже используется пластическое деформирование (наклёп) поверхностных слоёв штампов.

Наплавка специальными электродами позволяет получить достаточно толстые и износостойкие покрытия и в этом плане является весьма эффективной. Наплавка также широко применяется для восстановления изношенных инструментов. Широкое распространение наплавки объясняется простотой и технологической гибкостью этого метода и возможностью наносить на поверхность штампа покрытия практически любого химического состава, а следовательно и требуемых физико-химических свойств [71; 72; 73; 74; 78].

Деформационное упрочнение металлических материалов, в частности штамповых сталей, основано на создании в поверхностных слоях большого количества структурных несовершенств, главным образом дислокаций в кристаллической решётке металла. Это приводит к заметному повышению твёрдости и поверхностной прочности. Глубина наклёпанного слоя может достигать нескольких миллиметров и зависит от метода деформирования и обрабатываемого материала [48].

Однако надо отметить, что деформационная обработка штампового инструмента применяется достаточно редко. Поскольку штампы имеют высокую исходную твёрдость, их деформирование затруднено. Кроме того, штампы имеют сложную форму и многие места на них недоступны для упрочнения деформированием.

Традиционно наибольшее количество штамповых инструментов и их рабочих элементов подвергаются химико-термической обработке, азотированию в газовой среде или цианированию в расплаве цианистых солей [76, 122, 138, 151].

Азотирование штамповых сталей, проводимое в смеси природного газа и аммиака при температуре 580°C в течение 8 часов, обеспечивает получение на легированных штамповых сталях модифицированных слоёв глубиной 0,25...0,30 мм с микротвёрдостью $H_{\mu} = 680...1200$. Цианирование тех же сталей в расплаве KCN + NaCN при температуре 560°C в течение 2 часов обеспечивает получение модифицированного слоя глубиной ~0,15 мм с такой же микротвёрдостью. Последняя технология применяется наиболее часто при изготовлении штампов.

Такая обработка значительно повышает твёрдость поверхности штамповой гравюры и, соответственно, износостойкость штампов. Цианированию подвергают инструменты для горячего деформирования из легированных сталей с пониженным содержанием углерода (3X3M3Ф, 4X3BMФ, 4X4BMФС и т.п.), а также из теплостойких сталей для штампов холодного деформирования (Х6ВФ, 9ХС, Х12Ф1 и т.п.).

Однако цианирование в настоящее время повсеместно запрещено из-за высокой экологической опасности процесса. Дело в том, что для цианирования сталей используются расплавленные цианистые соли (цианистый калий и цианистый натрий), которые обладают чрезвычайно высокой токсичностью. Для создания эффективной вентиляции цианистых ванн и обеззараживания токсичных отходов цианирования требуются чрезвычайно высокие затраты, что нерационально для машиностроительных предприятий.

Для проведения химико-термической обработки в условиях машиностроительных предприятий большой интерес представляет нитроцементация (совместное насыщение стали азотом и углеродом) в газовых, твёрдых или других нетоксичных средах. Среди достоинств нитроцементации можно отметить высокую технологичность, простоту и удобство регулирования параметров процесса. Подбирая температурный режим и состав насыщающей нитроцементующей среды, а также время обработки, можно регулировать

толщину нитроцементованного (модифицированного) слоя, его состав и свойства. Это позволяет при помощи нитроцементации получить любые требуемые свойства упрочняемых деталей. Надо отметить, что нитроцементации можно подвергать стали с любым содержанием углерода и с любой системой легирования, т. е. её можно использовать для модифицирования штамповых сталей.

Насыщающие среды для нитроцементации могут быть различными: газообразными, жидкими и твёрдыми. Все они должны иметь в своём составе углерод- и азотсодержащие компоненты. Углерод и азот интенсифицируют диффузию друг друга в стали при совместном насыщении. Поэтому нитроцементация может проводиться как при высоких температурах (как цементация), когда в сталь диффундирует преимущественно углерод, так и при низких температурах (как азотирование), когда в сталь диффундирует преимущественно азот.

Высокотемпературная нитроцементация проводится обычно при температурах 820...850°C, ниже чем температура цементации (920...1000°C), за счёт ускорения диффузии углерода азотом. Обычно высокотемпературную нитроцементацию проводят в газовой среде (эндогаз + метан + аммиак) в течение 3...8 часов. Глубина нитроцементованного слоя может составлять, в зависимости от длительности обработки, 0,2...2,0 мм, твёрдость после закалки – HRC58...62.

По сравнению с цементацией высокотемпературная нитроцементация имеет ряд преимуществ, главные из которых – пониженная температура (меньший рост зерна и возможность непосредственной закалки), малое коробление нитроцементованных деталей (отпадает необходимость дополнительной обработки), более высокая скорость обработки и меньшая себестоимость.

В связи с такими преимуществами в последнее время на отечественных предприятиях цементация повсеместно заменяется нитроцементацией. На крупнейшем предприятии АвтоВАЗ, например, 95% деталей упрочняется нитроцементацией.

Низкотемпературная нитроцементация проводится в настоящее время вместо экологически вредного цианирования. Нитроцементацию проводят при температурах, соответствующих азотированию, при 560...580°C, когда в сталь диффундирует преимущественно азот. Атмосфера для нитроцементации – это смесь углерод- и азотсодержащих газов, например, 50% пропана (или метана) и 50% аммиака. Длительность низкотемпературной нитроцементации составляет обычно 1,5...3 часа.

После такой обработки на поверхности образца образуется карбонитридный слой $Fe_{2-3}(CN)$, имеющий кристаллическую решётку, изоморфную с гексагональным ϵ -нитридом. Твёрдость такого слоя на легированных сталях составляет HV8000...11000. Этот слой, благодаря большой твёрдости имеет исключительно высокую износостойкость. Низкотемпературная нитроцементация значительно повышает предел выносливости изделий.

При температуре нитроцементации 560...580°C, которая немного ниже минимальной температуры существования γ -фазы (590°C) в системе Fe–N. Поэтому в процессе обработки при такой температуре в сталь (в γ -фазу) диффундирует в основном азот и на стали по существу образуется азотированный слой. Углерод способствует ускорению диффузии азота, он проникает на глубину лишь в несколько микрон и практически не влияет на свойства нитроцементированного слоя.

Другие виды химико-термической обработки, такие как цементация, борирование, диффузионное хромирование, алитирование, силицирование и др., хотя и дают хорошие результаты по повышению износостойкости и других свойств, по разным параметрам уступают нитроцементации и не могут быть рекомендованы для модификации штамповых инструментов.

В заключение необходимо отметить следующее. В связи с большим разнообразием штамповых инструментов и условий их работы, а также разнообразием штамповых материалов задача рационального выбора технологии модифицирования рабочих поверхностей штампов является многовариантной. Для её решения необходимо выяснить ряд вопросов.

Во-первых, следует проанализировать условия работы упрочняемого изделия и особенности его изнашивания и повреждаемости в процессе эксплуатации. На этой основе необходимо определить конкретные показатели, которые должны быть улучшены в результате модификации.

Во-вторых, необходимо определить, какими физико-механическими и кристалло-химическими свойствами должен обладать модифицированный слой (твёрдостью, теплостойкостью, коррозионной стойкостью и др.), чтобы обеспечить наивысшую стойкость штампа в условиях его эксплуатации.

В-третьих, на основе требований к структуре и свойствам модифицированных слоёв выбрать способ поверхностного упрочнения, обеспечивающий возможность получения требуемых свойств.

После этого подобрать технологические режимы выбранного способа поверхностного упрочнения конкретного инструмента с учётом свойств металла основы. В таком случае выбор оптимального метода упрочнения штампа будет достаточно полно обоснован.

1.5 Факторы, определяющие стойкость штамповых инструментов

Общее время работы (ресурс) штампов складывается из времени работы нового штампа (доремонтного ресурса) и времени работы штампов после их восстановления (послеремонтных ресурсов). Восстановление изношенных штампов позволяет значительно увеличить длительность использования этих весьма дорогих и сложных инструментов

В условиях массового производства изношенные штампы обычно восстанавливаются под первоначальные размеры, а в условиях мелкосерийного производства перетачиваются под другой тип поковок такого же или меньшего размера. Это позволяет рационально использовать штамповые инструменты и значительно экономить дорогие и дефицитные штамповые материалы.

Вопрос о стойкости штампов, т.е. количестве изготовленных на них изделий за всё время эксплуатации, тесно связан с понятием предельного

состояния (предельного износа) инструментов. Величина предельного износа штампа в условиях машиностроительного предприятия устанавливается в зависимости от того, как этот износ влияет на качество штампуемых деталей. При этом предельный износ может быть трёх типов.

Во-первых, предельный износ наступает когда инструмент не может больше функционировать, например поломка основных элементов штампа. Во-вторых, состояние инструмента попадает в зону аварийного износа (возникают вибрации при работе, повышается температура, происходит форсированный износ поверхностей штампа, возрастает усилие штамповки). В-третьих, износ инструмента снижает характеристики поковок (точность, шероховатость и др.) до недопустимых или рекомендуемых пределов.

Возможен случай, когда возобновление штампа будет достигаться одновременной заменой обеих сопрягаемых деталей (пуансона и матрицы) путем восстановления номинального зазора между ними. В этом случае число возобновлений штампа многократно возрастает, а потеря работоспособности возникает из-за предельного состояния других деталей, например, штамповых плит.

Возобновление работоспособности изношенных штампов производится посредством текущих и капитальных ремонтов. Текущие, относительно небольшие ремонты штампов выполняются без снятия их с прессов или молотов, непосредственно на рабочих местах. Более трудоёмкие капитальные ремонты требуют демонтажа штампов и проводятся в условиях специализированных участков и цехов. Мелкие дефекты штампов при текущих ремонтах (трещины, наплывы, риски и т.п.) зачеканивают ручным или пневматическим инструментом и зачищают ручными шлифовальными машинами. Быстросменные детали (вставки, направляющие и др.) заменяются новыми. Качество текущего ремонта проверяют по размерам и по шероховатости поверхностей очередной поковки.

Проверка изделий, полученных на отремонтированном штампе, производится на плите с применением поверочных призм, струбцин, стоек и универсальных измерительных инструментов с точностью 0,1...0,05мм (т.н.

универсальная проверка). В массовом и крупносерийном производстве основным способом контроля являются измерения, проводимые с использованием специальных контрольных приспособлений или автоматизированных систем. Такие измерения обеспечивают в 10 раз более высокую точность и в 100 раз более высокую скорость по сравнению с универсальной проверкой. Использование автоматизированных контрольных систем позволяет проводить сплошную проверку отштампованных деталей и, тем самым, значительно повысить их качество.

Рассмотренные основные виды разрушения штамповых инструментов, как правило, не встречаются в «чистом виде», а развиваются либо параллельно, либо появление одних дефектов является следствием наличия других. Так, развитие трещин термомеханической усталости приводит к повышенному износу штампов, разрушению их и т.д.

Таким образом, анализ условий работы и причин выхода из строя штамповых инструментов показывает, что, несмотря на особенности работы штампов холодного и горячего деформирования, условия эксплуатации, приводящие к выходу из строя инструментов обоих типов, характеризуются рядом признаков. Во-первых, это истирание рабочих частей штампов (износ), обусловленное высокими удельными нагрузками и значительными перемещениями инструмента на поверхности заготовки. Во-вторых, это циклически изменяющиеся температуры и напряжения в поверхностных слоях инструментов, достигающие порой больших значений, превышающих прочность и теплостойкость штамповых материалов.

Работоспособность и долговечность штамповой оснастки лимитируется стойкостью формообразующего инструмента, которая, в свою очередь, определяется материалом, используемым для его изготовления, структурой основы и поверхностного слоя, а также конструктивными параметрами инструмента. В этом плане наибольшее внимание уделяется состоянию поверхностных слоёв штамповых инструментов, поскольку в процессе их работы поверхностные объёмы материала воспринимают контактное воздействие от

сопряжённых заготовок. Поэтому химический состав, структура и физико-механические свойства поверхностных слоёв являются определяющими для стойкости инструмента.

1.6 Выводы по главе 1

1. Анализ условий работы штамповых инструментов как для холодной, так и для горячей штамповки показывает, что рабочие элементы штампов работают в условиях интенсивного трения при воздействии высоких давлений, прилагаемых циклически, а также при циклическом воздействии высоких температур. Внешние нагрузки вызывают в материалах штампов сложное напряжённое состояние, которому должны в течение длительного времени сопротивляться материалы штампов.

2. Штамповые стали должны обладать высокой твёрдостью (превышающей твёрдость штампового материала минимум в 1,5 раза), а также высокой износостойкостью и теплостойкостью. Кроме того, эти стали должны иметь хорошие технологические свойства (хорошую обрабатываемость в отожжённом состоянии, хорошие закаливаемость и прокаливаемость). Эти свойства штамповых сталей обуславливаются повышенным содержанием углерода и легирующих элементов в их составе.

3. Для инструментов холодного деформирования наиболее широко используются высокоуглеродистые стали ледебуритного класса, такие как X12Ф1, X12ВМ, X12, закаливаемые на высокую твёрдость (HRC60...64). В последнее время для инструментов высокоскоростной штамповки применяются стали повышенной вязкости и теплостойкости: 8X3ВМФС (ЭП570), 8X4В2С2МФ (ЭП761), 7X3ВМФС, 6X4М2ФС и др.

Для штампов холодного деформирования традиционно используются хромоникелевые стали с содержанием ~0,5% углерода: 5ХН, 5ХНВ, 5ХГН, 5ХНМ и др., а для крупных штампов – сложнелегированные стали с пониженным содержанием углерода, типа и др. Все стали закаляются на относительно

небольшую твёрдость HRC 35...45 и отличаются повышенной вязкостью и теплостойкостью.

4. В процессе эксплуатации штампов их материалы испытывают деструктивные изменения структуры, приводящие к их разупрочнению и в конечном счёте к выходу из строя штамповых инструментов. Штампы холодного деформирования выходят из строя из-за изнашивания или из-за хрупкого разрушения режущих кромок и рабочих элементов.

В производственном процессе выход из строя штамповых инструментов вызывается не одной какой-либо причиной, а комплексом причин. При этом наибольший вклад в потерю работоспособности штампов, как для холодного, так и для горячего деформирования заготовок, вносит изнашивание рабочих поверхностей.

5. Повышение стойкости штамповых инструментов проводится либо путём совершенствования объёмной термообработки, либо путём поверхностного модифицирования, причём второй путь более рационален. Поверхностные слои штамповых инструментов контактируют с заготовками, и в этих слоях в процессе эксплуатации штампов происходят наиболее существенные изменения, приводящие к выходу штампов из строя.

К настоящему времени разработано и более или менее широко используется на практике достаточно много методов поверхностного модифицирования стальных изделий, позволяющих управлять структурой и свойствами поверхностных слоёв. Это методы, связанные с термическим воздействием на поверхность инструмента (поверхностная закалка); с деформационным воздействием на поверхность (наклёп); с нанесением на поверхности изделий функциональных покрытий с улучшенными свойствами и с поверхностным легированием штамповых инструментов для изменения состава и улучшения свойств поверхностных слоёв.

6. Из всех методов поверхностной модификации стальных изделий наибольший интерес для упрочнения штампов представляет химико-термическая обработка, в частности нитроцементация. Другие методы химико-термической

обработки стали, такие как цементация, азотирование, борирование, диффузионное хромирование и др., по многим параметрам уступают нитроцементации и не могут быть рекомендованы для модификации штамповых инструментов.

7. Среди достоинств нитроцементации можно отметить высокую технологичность, простоту и удобство регулирования параметров процесса. Нитроцементация может проводиться на стандартном термическом оборудовании в различных средах и при различных температурах. Подбирая температурный режим и состав нитроцементующей среды, а также время обработки, можно регулировать толщину нитроцементированного (модифицированного) слоя на штамповых инструментах. В связи с большим разнообразием штамповых сталей и требований к их свойствам такой универсальный метод их химико-термической обработки, как нитроцементация, можно рекомендовать для поверхностного модифицирования самых разнообразных штамповых инструментов.

Проведённый анализ 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, позволяет сформулировать цель и задачи настоящей работы.

Глава 2 Методы экспериментальных исследований и испытаний нитроцементованных штамповых сталей

2.1 Материалы для исследования

Для исследования были выбраны стали с различными системами легирования и с различным содержанием собственного углерода (доэвтэктоидные, эвтэктоидные и заэвтэктоидные), поскольку эти характеристики влияют на механизм формирования диффузионных слоёв, на их структуру и фазовый состав.

Содержание углерода и легирующих элементов в исследуемых сталях, определенное на оприко-эмиссионном спектрометре OBLFVeOS, представлено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты исследования химического состава сталей, принятых для исследования

№ п/п	Марка стали	Содержание элементов, %масс								
		C	Mn	Si	Cr	W	V	Mo	Ni	Прочие
1	5XHM	0,58	0,78	0,21	0,78	-	-	0,25	1,77	-
2	5XHCВ	0,56	0,54	0,52	1,46	0,52	0,15	-	1,1	-
3	5X2ГФ	0,48	1,42	0,31	1,98	-	0,15	-	-	-
4	5X2MНФ	0,48	0,57	0,31	2,33	-	0,18	0,47	-	-
5	6X4M2ФC	0,58	0,37	0,82	4,1	-	0,56	2,1	-	-
6	5XГC	0,55	1,41	0,73	0,84	-	-	-	-	-
7	5X3ГC	0,52	1,12	1,39	3,42	-	-	-	-	-
8	9XC	0,91	0,45	1,47	1,22	-	-	-	-	-
9	X12Ф1	1,45	0,31	0,28	12,1	-	0,85	-	0,35	-
10	P6M5	0,87	0,24	0,26	4,31	6,12	1,98	5,3	0,4	-
11	ШX 15	0,98	0,36	0,32	1,6	-	-	-	0,3	-
12	30XГT	0,31	0,98	0,36	1,2	-	-	-	-	Ti=0,09

Химический состав сталей, принятых для исследования, определяли на отожжённых образцах с использованием оптико-эмиссионного спектрометра OBLFVeOS (рис.2.1).



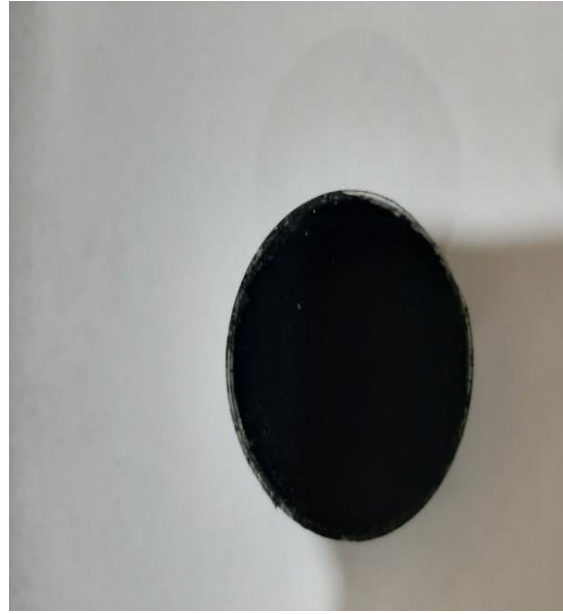
Рисунок 2.1 – Оптико-эмиссионный спектрометр с цифровой регистрацией

Образцы для исследований изготавливали в виде дисков (для машины трения СМЦ-2). Нитроцементацию образцов проводили различными способами: в комбинированной среде (азотисто-углеродная обмазка + газовая среда); в герметизированных контейнерах по типу твёрдой цементации (азотистоуглеродная обмазка + нейтральный наполнитель); в соляных карбамидо-натриевых ваннах. После нитроцементации образцы подвергались термообработке и исследовались различными методами.

На рисунке 2.2 представлен общий вид образцов, приготовленных для нитроцементации и для металлографических исследований.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.2 – Общий вид образцов штамповых сталей, использованных для исследования нитроцементации: а – образец, подготовленный для нитроцементации; б – образец с нитроцементующим покрытием; в – разрезанный образец с микрошлифами; г – образец для рентгеноструктурного анализа

2.2 Азотонауглероживание штамповых сталей в комбинированной среде

Нитроцементацию образцов штамповых сталей проводили в шахтной электропечи СШЦМ – 4,6/10, имеющей герметизированную реторту и вентилятор, обеспечивающий циркуляцию печной атмосферы (рис.2.3).



Рисунок 2.3 – Шахтная печь СШЦМ (процесс выгрузки нитроцементованных изделий)

На поверхность образцов наносили разработанную нами азотисто-углеродную пасту на основе сажи с добавками карбамида и железосинеродистого калия [169,171]. Покрытые образцы высушивали в печи при температуре 70 °С. Температуру нитроцементации выбирали в интервале от 550 до 950°С для исследования как низкотемпературной, так и высокотемпературной нитроцементации. После выравнивания температуры в печи (после загрузки образцов) начинался отсчёт выдержки. Длительность нитроцементации изменяли от 2 до 6 часов. В процессе выдержки в рабочее пространство печи (в реторту) подавался синтин в количестве 25 кап/мин (~1,5 л/час). Отходящие из печи газы сжигались в горелке на крышке печи.

2.3 Нитроцементация образцов штамповых сталей в контейнере

Для нитроцементации образцов штамповых сталей использовали также цилиндрические контейнеры различных размеров. Крышки контейнеров засыпали кварцевым песком с 10% хлористого натрия (герметизировали песочным затвором). Общий вид контейнера представлен на рис. 2.4.



Рисунок 2.4 – Контейнер для нитроцементации образцов штамповых сталей

Нитроцементацию в контейнерах исследовали для расширения технологических возможностей модифицирования штамповых инструментов в условиях единичного, мелкосерийного и ремонтного производства при отсутствии специализированных печей для газовой химико-термической обработки.

Наличие твёрдого нитроцементующего покрытия (высушенной пасты) на поверхности образцов (изделий) позволяет укладывать их в контейнер вплотную друг к другу. Наполнитель используется только для заполнения пустот в контейнере. Плотная упаковка нитроцементуемых изделий позволяет экономить место в контейнере по сравнению с упаковкой деталей с промежутками, заполняемыми твёрдым карбюризатором (как при твёрдой цементации или нитроцементации). Она благоприятна для быстрого прогрева контейнера, уменьшения времени нитроцементации и экономии нитроцементующих материалов и энергоресурсов.

Нами были выбраны наполнители – чугунная стружка, смесь кварцевого песка и сажи, измельчённый древесно-угольный (бондюжский) карбюризатор и др. Во всех случаях глубина нитроцементации штамповых сталей 9ХС, 5ХНМ и др., нитроцементованных в контейнерах с различными наполнителями, но с одинаковыми покрытиями, оказалась аналогичной [96].

После загрузки образцов в контейнер и заполнения пустых мест порошком его накрывали крышкой, на которую насыпали песочный затвор, препятствующий выходу из контейнера нитроцементуемой атмосферы, формируемой при нагревании азотисто-углеродных покрытий на образцах. В таком виде контейнер устанавливали в печь, разогретую до заданной температуры. Время прогрева контейнера (выравнивания температуры в печи) составляло 1...2 часа в зависимости от размеров контейнера. На это время прогрева увеличивалась длительность нитроцементации.

В наших экспериментах мы использовали камерную универсальную печь с автоматической регулировкой температуры СНО 3,5. 8.3.5/11 (рис.2.5).

После завершения нитроцементации детали извлекали из печи и охлаждали их на воздухе до комнатной (20°C) температуры.



Рисунок 2.5 – Камерная электропечь СНО 3,5.8.3,5/11 для нитроцементации образцов в контейнерах (общий вид)

2.4 Методы исследования структуры и фазового состава нитроцементованных штамповых сталей

После нитроцементации образцы очищали от следов обмазки и готовили для последующей термообработки и испытания на изнашивание. Часть образцов разрезали абразивным кругом с обильным охлаждением на темплеты, на которых готовили металлографические шлифы (механическим способом) для металлографических и рентгеноструктурных исследований.

Микроструктуру диффузионных слоёв изучали на оптическом микроскопе с камерой XIMEA и программным обеспечением Axalит (рис. 2.6).



Рисунок 2.6 – Металлографический микроскоп, использованный для исследования микроструктуры нитроцементованных сталей

С помощью микроскопа получали изображения микроструктуры диффузионных слоёв при разных увеличениях (от 150 до 500 крат), а также определяли величину карбонитридов и относительное содержание карбонитридов в структуре нитроцементованных слоёв различных сталей.

Для исследования нитроцементованных слоёв штамповых сталей использовали растровый электронный микроскоп QuantaFEG 650 с системами микроанализа (EDS), EBSD, фокусированного ионного пучка (ФИП) (рис. 2.7).

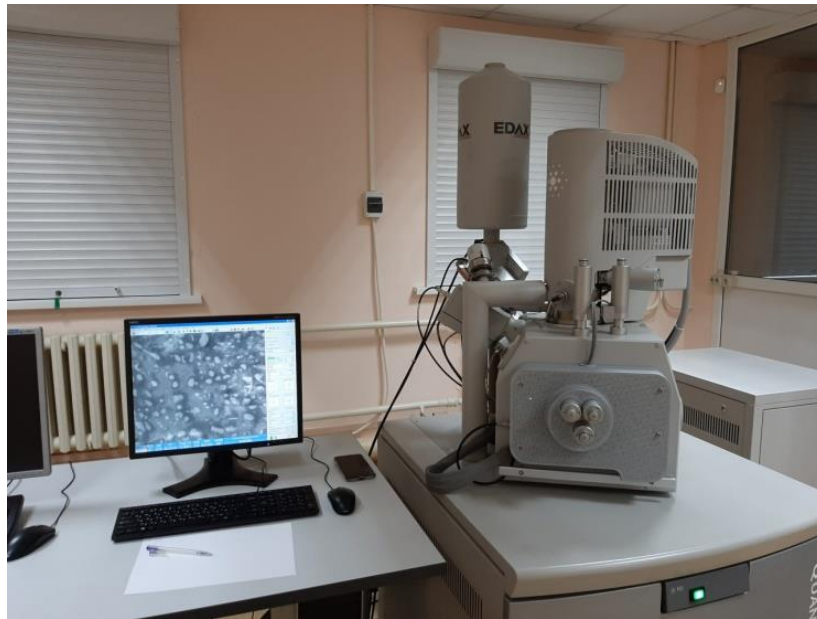


Рисунок 2.7 – Растровый двухлучевой электронный микроскоп QuantaFEG 650

С помощью этого микроскопа получали изображения микроструктуры с большим увеличением, что позволяло изучить особенности тонкой структуры нитроцементованных слоёв с наноразмерными включениями карбонитридных фаз. Кроме того, на этом микроскопе исследовали локальный элементный состав на поверхностях нитроцементованных образцов.

Фазовый состав нитроцементованных образцов штамповых сталей исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD – 7000S (рис. 2.8).



Рисунок 2.8 – Общий вид рентгеновского дифрактометра XRD – 7000S, использованного для рентгеноструктурного анализа нитроцементованных штамповых сталей

Рентгеновская съёмка проводилась в хромовом K_{α} -излучении с нитроцементованных поверхностей образцов, которые были прошлифованы на глубину $\sim 0,01$ мм. Регистрация рентгеновских спектров в виде дифрактограмм проводилась компьютерным комплексом с выводом дифрактограмм на экран монитора и с фиксированием результатов в памяти.

2.5 Определение механических свойств нитроцементованных образцов штамповых сталей

Твёрдость нитроцементованных образцов измеряли на универсальном твердомере ИТБРВ-187,5-М (рис. 2.9), у которого имеется возможность устанавливать сменные инденторы – шариковый (ТШ), конический (ТК) и пирамидальный (ТП) и, таким образом, измерять твёрдость по Роквеллу, по Бринеллю и по Викксу. Для измерения отпечатков шарика и пирамиды у этого твердомера имеется оптическая система с окуляр-микроскопом.



Рисунок 2.9 – Универсальный твердомер ИТБРВ-187,5-М для измерения твёрдости по Роквеллу, по Бринеллю и по Виккерсу

Микротвёрдость нитроцементованных слоёв на штамповых сталях измеряли на микрошлифах с помощью микротвердомера Duramin-5 с компьютером и с программным обеспечением, позволяющим измерять отпечатки индентора автоматически (рис. 2.10).

Измерения твёрдости производили в соответствии с ГОСТ 9012 (Бриннель), ГОСТ 9013 (Роквелл) и ГОСТ 2999 (Виккерс), измерения микротвёрдости проводили по ГОСТ 9450.



Рисунок 2.10 – Микротвердомер Duramin-5 с цифровой регистрацией результатов (общий вид)

2.6 Испытания нитроцементованных сталей на изнашивание

Штамповые инструменты работают в условиях интенсивного трения скольжения при недостаточной смазке. В процессе трения на рабочих поверхностях штампов происходят абразивные процессы в сочетании с окислительными процессами. При этом образуются окисные плёнки и субструктуры, которые препятствуют схватыванию трущихся поверхностей.

Поверхностные видоизменённые слои служат объектами изнашивания штампов абразивными частицами.

Испытания на износостойкость нитроцементованных штамповых сталей проводили на стандартной машине трения СМЦ-2 (рис. 2.11), при настройке по схеме «ролик-колодка», что позволяет реализовать механизм трения скольжения (рис. 2.12). Ролики из исследуемых сталей подвергались упрочняющей химико-термической обработке, после их периферические поверхности шлифовались тонкой (3 мкм) наждачной бумагой и притирались к контртелу (колодке).



Рисунок 2.11 – Машина трения СМЦ-2 для исследования износостойкости нитроцементованных штамповых сталей

Колодки изготавливались из стали 40 и подвергались нормализации. Твёрдость колодок составляла HRC 35...37.

Перед началом испытаний рабочие поверхности образца (ролика) и контртела (колодки) обезжировали этанолом. В процессе испытаний постепенно увеличивали нагрузку на образец до начала схватывания появления на

поверхности образца чётко видимых полос задира и вибрирующего звука машины.

Для определения износа образец взвешивали до испытания и после испытания на аналитических весах ВЛА-200М с точностью до 0,0001г.

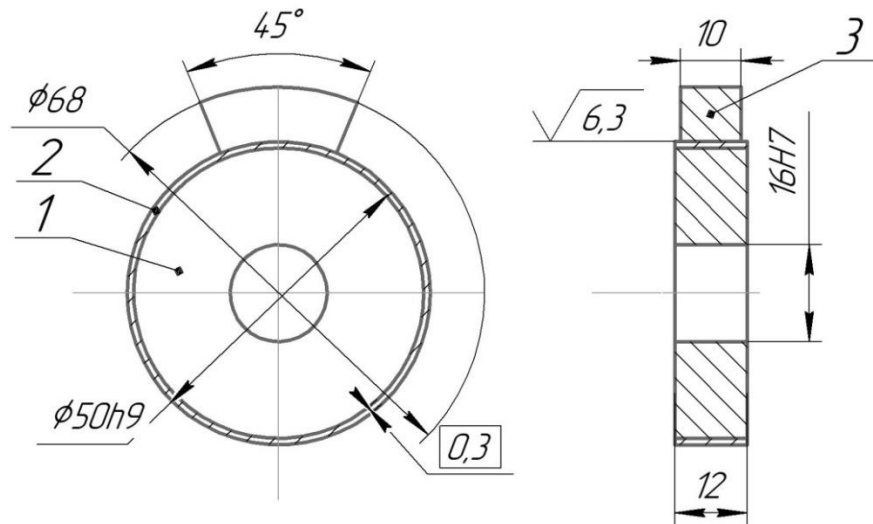


Рисунок 2.12 – Схема настройки машины для исследования изнашивания в условиях трения скольжения по схеме «ролик-колодка»: 1 – ролик (образец); 2 – нитроцементированный слой на образце; 3 – колодка (контртело)

В качестве критерия стойкости нитроцементированной стали против схватывания принимали удельную нагрузку (давление), при которой появлялись первые признаки схватывания.

Износ штамповых инструментов в процессе производственных испытаний определяли визуальным осмотром и измерениями с помощью микрометрических и индикаторных инструментов.

Глава 3 Разработка и исследование насыщающих сред для получения модифицированных слоёв на штамповых сталях

3.1 Сущность химико-термической обработки сталей и сплавов

Химико-термическая обработка стали представляет собой совокупность нескольких происходящих одновременно процессов, которые приводят к переносу вещества (насыщающих элементов) из внешней активной среды в поверхностные слои металла и изменяют их состав и свойства. К таким процессам относятся, во-первых, реакции во внешней среде, которые обуславливают образование активных атомов насыщающих элементов и их доставку к насыщаемой поверхности металла. Во-вторых, это реакции на поверхности металла, приводящие к адсорбции активных атомов и к созданию градиента концентрации насыщающих элементов от поверхности к внутренним объёмам металла, необходимых для их диффузии. В-третьих, это диффузионные процессы в металле и химические реакции в диффузионных слоях, обуславливающие глубину этих слоёв, а также их фазовый состав, структуру и свойства. Названные процессы достаточно сложны, и их механизмы ещё не совсем ясны, поэтому требуют специальных исследований с учётом специфики модифицирования штамповых сталей [114].

Внешняя среда и обрабатываемый металл образуют реакцию систему, в которой происходит обмен вещества между элементами системы. На границе составляющих этой системы протекают реакции, обуславливающие образование активных элементов, адсорбции, диффузии и др. Существенным различием между насыщающей средой и металлом, определяющим кинетику реакций, является то, что в реакционной среде атомы насыщающего элемента связаны с окружающими атомами химической связью, а в металле – металлической связью. При этом особое значение для интенсивности массопереноса имеет переход диффундирующего элемента из насыщающей среды в металл, т.е. переход через границу фаз.

На рисунке 3.1 представлена общая схема химико-термической обработки стали.

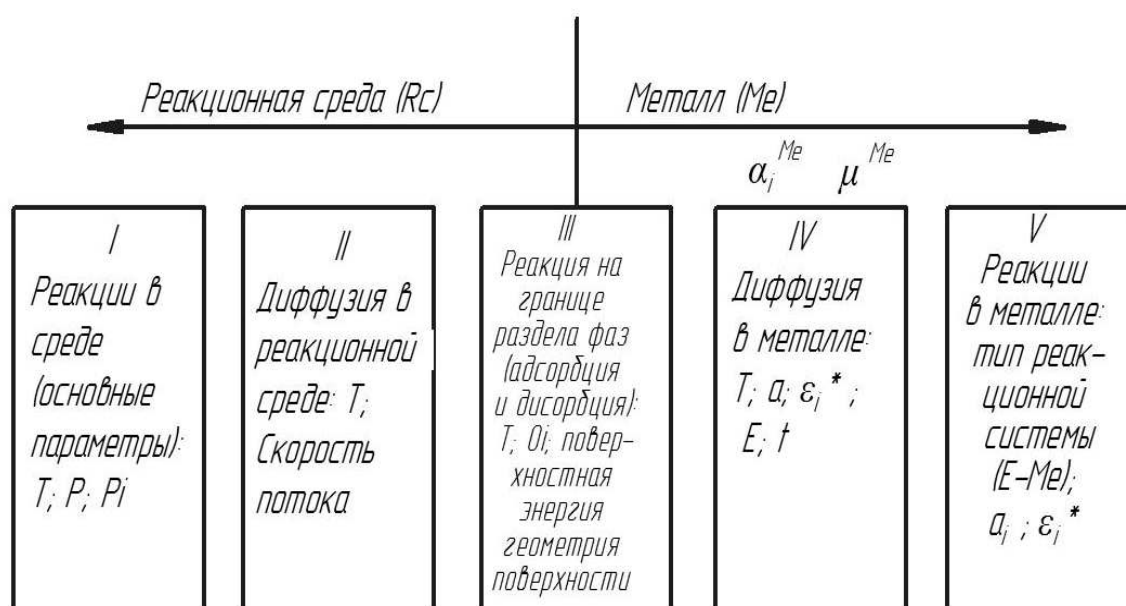


Рисунок 3.1 – Реакционная система «насыщающая среда – металл» и этапы химико-термической обработки стали. Обозначения: T – температура; P – общее давление; P_i – парциальное давление реакционной системы; a_i – активность элементов; E – диффундирующий элемент; Me – металл; Rc – реакционная среда; t – время; ε^* – коэффициент (эффект) взаимодействия; μ_i – химический потенциал

Весь процесс химико-термической обработки происходит в пять этапов. Первый этап (I) состоит из реакций, проходящих во внешней насыщающей среде, которые приводят к образованию активных атомов диффундирующих элементов. Эти атомы осуществляют перенос вещества из внешней среды в металл.

Второй этап, также происходящий в реакционной среде (II), – это подвод диффундирующего элемента к поверхности металла, а также удаление продуктов реакции, образующихся на границе раздела фаз. На этой границе происходят реакции, способствующие адсорбции диффундирующего элемента поверхностью металла (этап III).

Далее происходят диффузия насыщающего элемента с поверхности в глубину металла (этап IV) и реакции в диффузионном слое (этап V), приводящие к образованию твёрдых растворов и к выделению новых фаз.

Надо отметить, что первый этап химико-термической обработки может происходить независимо от остальных этапов, что позволяет, например, получать газы – носители для газовой цементации в отдельно расположенных генераторах (эндо- или экзотермические атмосферы). Таким образом, реакции в реакционной сфере не зависят от условий проведения остальных этапов химико-термической обработки и могут независимо контролироваться и управляться.

3.2 Углеродный потенциал и науглероживающая способность карбюризаторов

Понятие углеродного потенциала насыщающей среды и возможности его применения для оценки науглероживающей способности карбюризатора может быть использовано только в том случае, когда нитроцементуемая сталь находится в однофазном (аустенитном) состоянии. Поэтому анализ науглероживающей способности различных карбюризаторов производился лишь при науглероживании сталей до эвтектоидного состава (т.е. лишь при обычной цементации). Карбюризаторы с точки зрения их использования для более высокого науглероживания стали, вплоть до получения 70...90% карбидной фазы в структуре диффузионных слоёв (т.е. когда цементуемая сталь находится в двухфазном состоянии), до настоящего времени не анализировались.

В настоящем разделе представлен анализ и экспериментальное исследование науглероживающей способности карбюризаторов, позволяющих получать в цементованных слоях большое количество карбидов, что обеспечит их высокую износостойкость.

Возможность науглероживания сталей до высокого содержания углерода в диффузионных слоях (что необходимо для образования в них карбидов) в газовых карбюризаторах определяется возможность выделения сажи на цементуемых

поверхностях. Эта возможность, оценивается разностью между порогам сажевыделения и активность углерода в цементите – новой фазе, выделяющейся из твёрдого раствора при интенсивном науглероживании. За порог сажевыделения принимается единица (стандартная активность углерода в графите).

Образование цементита в нелегированных сталях при науглероживании их в атмосферах, склонных к сажевыделению (например, в атмосферах, содержащих метан), теоретически невозможно. Прежде чем на поверхности стали начнёт образовываться цементит, на этой поверхности образуется сажа, которая сделает невозможным дальнейшее науглероживание.

При этом, однако, наибольший практический интерес представляет нитроцементация сталей с небольшим содержанием хрома (1...2%), имеющих массовое применение в машиностроении как в качестве конструкционных, так и в качестве инструментальных материалов.

Материалы со стабильной структурой (мартенситной или карбидно-мартенситной) при нагреве не снижают твёрдость и износостойкость.

Элементы холодновысадочных и гибочных штампов испытывают сильное трение по поверхностям заготовки и интенсивно изнашиваются в процессе работы.

Пластическое деформирование материала при холодной штамповке, а также трение по поверхностям пуансона и матрицы вызывают достаточно сильный нагрев этих деталей, что увеличивает интенсивность их изнашивания. Температура инструментов для холодного деформирования может изменяться в большом интервале в зависимости от твёрдости и прочности материала заготовки и от интенсивности трения. Нагрев штампов в процессе работы происходит циклически. В начале работы, в течение нескольких минут устанавливается тепловой режим инструмента (150...170°C), который сохраняется в течение всей последующей работы инструмента.

У молотовых штампов нагревается в основном только поверхность (на глубину 0,6...1,0 мм), поскольку они имеют кратковременный контакт с горячими

заготовками. При этом внутренний объём молотовых штампов нагревается незначительно.

При высокоскоростной штамповке на молотах и гидравлических прессах длительность контакта инструмента с нагретой заготовкой весьма незначительна (0,01...0,06 с.). При этом инструменты претерпевают высокие ударные нагрузки. Ввиду кратковременности контакта в материал штампа поступает меньше тепла, чем в другие инструменты, поэтому при высокоскоростной штамповке инструменты нагреваются относительно невысоко.

Условия работы штампов для горячего деформирования характеризуются следующим показателем. Во-первых, штамп разогревается до высокой температуры. Температура поверхностных слоёв (толщиной до 1 мм) может достигать 650...750°C, а основная масса штампа 400...500°C. На тепловой баланс штампов оказывают влияние интенсивность его охлаждения и качество смазки, используемой в процессе работы инструмента.

Во-вторых, на штампы горячего деформирования происходит совместное воздействие температур и давлений, причём циклически изменяющихся. Совместное действие силовых и тепловых нагрузок, а также сложная форма штамповой гравюры (с концентраторами напряжений) обуславливает возникновение в инструменте сложного напряжённого состояния при работе.

Материалы для штампов горячего деформирования должны длительное время выдерживать названные внешние воздействия, что достигается рациональным выбором состава стали, ее термической обработки и поверхностным упрочнением.

Из всех известных методов химико-термической обработки для модифицирования штамповых инструментов наиболее рациональным методом следует признать нитроцементацию. Нитроцементация позволяет получать диффузионные слои достаточно большой глубины, сравнимой с величиной допустимых износов штамповых инструментов. Это очень ценно с точки зрения длительного обеспечения высокой износостойкости модифицированных инструментов при их эксплуатации. При нитроцементации азот и углерод,

поступающие в сталь одновременно, ускоряют диффузию друг друга, что позволяет получать модифицированные слои на сталях с большим исходным содержанием углерода и легирующих элементов за приемлемое время в широком диапазоне температур (от температур «чистой» цементации до температур «чистого» азотирования) [118; 119]. При нитроцементации возможно получение в диффузионных слоях большого количества карбонитридов, которые в силу своей большой твёрдости могут обеспечить им высокую износостойкость. Наконец, нитроцементация хорошо освоена промышленностью и малозатратна [55; 56].

Для получения модифицированных слоёв, насыщенных твёрдыми карбонитридами, необходимо выполнение двух обязательных условий. Во-первых, нужно, чтобы азотонауглероживающая среда имела значительную активность по углероду и азоту для предельного насыщения твёрдого раствора и образования избыточных карбонитридов. Во-вторых, нитроцементуемая сталь должна быть легирована достаточно большим количеством карбидообразующих элементов, связывающих углерод и азот, поступающие из внешней среды, в карбонитриды [17; 21; 54].

При азотонауглероживании, также как и при науглероживании бинарной системы Fe–C (нелегированной стали), получение глубоких диффузионных слоёв невозможно, поскольку на нитроцементованной поверхности образуется сплошная корка карбонитрида (изоморфного с цементитом), препятствующая адсорбции и диффузии насыщающих элементов во внутренние объёмы стали.

В трёхкомпонентной металлической системе Fe–C–Me (т.е. в легированной стали) при её интенсивном насыщении углеродом и азотом возможно образование зародышей новой фазы в гомогенном твёрдом растворе. При этом часть диффундирующего вещества устремится к растущим частицам новой фазы (карбонитридам), поскольку равновесная концентрация у их границ меньше, чем в насыщенном твёрдом растворе. Диффузионный поток из внешней среды в глубину изделия при этом уменьшится, т.е. уменьшится скорость нитроцементации стали.

Очевидно, что для повышения скорости нитроцементации необходимо значительное повышение активности насыщающей среды, чтобы она обеспечивала быстрый рост карбонитридных частиц в диффузионном слое и рост глубины этого слоя. В этом случае нитроцементация может обеспечить эффективное модифицирование штамповых инструментов за приемлемое время.

3.3 Применимость газовых нитроцементующих атмосфер для получения износостойких модифицированных слоёв на штамповых сталях

Нитроцементация стальных изделий на промышленных предприятиях традиционно проводится при температурах 860–880 °С, главным образом в эндотермических газовых атмосферах, получаемых в газогенераторах сжиганием природного газа при недостатке кислорода, с добавками метана и аммиака. Эти атмосферы, представляющие собой смесь газов $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}_2 - \text{CH}_4 - \text{NH}_3$ в различных пропорциях, подаются в разогретое печное пространство с нитроцементуемыми деталями, где происходят реакции, приводящие к насыщению поверхностей этих деталей углеродом и азотом.

Процессы, происходящие во внешней газовой среде, характеризуются обменными реакциями между компонентами этой среды, в результате чего образуются активные атомы углерода и азота, способные к поверхностным реакциям с поверхностью насыщаемого металла. В газовых нитроцементующих атмосферах источниками углерода являются окись углерода и метан, а источником активного азота – аммиак [20; 21; 23; 54; 123]:



Надо отметить, что эти реакции гетерогенные и протекают с заметной скоростью только на поверхности стали, которая является своеобразным катализатором (поглощает выделяющиеся атомарные углерод и азот).

Из-за гетерогенности названных реакций система CO–CO₂ обладает значительно меньшей науглероживающей способностью, чем система CH₄ – H₂. Это связано с тем, что атмосфера вблизи насыщаемой поверхности обогащается тяжёлыми неактивными молекулами двуокиси углерода, затрудняющими доступ к поверхности более лёгкой окиси углерода. Поэтому для ускорения науглероживания требуется принудительная циркуляция газов в печном пространстве.

Кроме того, при высокой температуре между компонентами атмосферы идёт обратимая реакция:



По количеству водяных паров в атмосфере (точке росы) производится контроль состава газовой атмосферы: чем выше точка росы, тем больше в атмосфере активного углеродсодержащего компонента и тем больше активность по углероду.

Интенсивность процессов в нитроцементующей газовой атмосфере представляется системой нелинейных уравнений, описывающих её равновесное состояние [125; 128; 205; 206]:

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}}^{\text{N}}}{P_{\text{CO}}^2}; \quad (3.9)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{C}}^{\text{N}}}{P_{\text{CH}_4}}; \quad (3.10)$$

$$K_3 = \frac{P_{\text{H}_2}^{2/3} \cdot a_{\text{N}}^{\text{c}}}{P_{\text{NH}_3}}; \quad (3.11)$$

$$K_4 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (3.12)$$

Здесь K_1, K_2, K_3, K_4 – константы равновесия основных результирующих реакций; $P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2}$ – парциальные давления компонентов насыщающей атмосферы; a_{C}^{N} и a_{N}^{c} – термодинамические активности углерода в присутствии азота и азота в присутствии углерода в твёрдом растворе соответственно.

Таким образом, активность газовой атмосферы равна сумме парциальных давлений всех компонентов газовой среды, участвующих в насыщении стали углеродом и азотом (без учёта давления инертного азота):

$$P = P_{CO} + P_{CH_4} P_{NH_3} + P_{CO_2} + P_{H_2} . \quad (3.13)$$

Повысить активность атмосферы по углероду возможно, если увеличивать содержание (парциальное давление) в ней таких компонентов, как CO и CH₄.

На содержание окиси углерода в атмосфере сильно влияет температура нитроцементации, с понижением температуры оно резко падает (при снижении температуры на 200°С содержание активной CO уменьшается в 1,5 раза). Поэтому для получения достаточно интенсивного науглероживания температуру процесса необходимо поддерживать выше 900°С, что неприемлемо для нитроцементации.

Метан обладает значительно большей способностью выделять углерод даже при относительно низких температурах (в 50 раз больше, чем окись углерода), и повышение его содержания в нитроцементующей атмосфере может повысить её углеродный потенциал. Однако большое количество метана из-за чрезмерного выделения углерода может вызвать замедление науглероживания. Большое количество углерода, выделяемое на поверхности стали, не может полностью ею усвоиться и частично осаждается в виде графита. При этом уменьшается каталитическое действие поверхности и значительно снижается (а иногда и совсем приостанавливается) скорость науглероживания. Ввиду этой особенности добавка метана в газовые атмосферы не может превышать (4...5)CH₄.

Аммиак, вводимый в состав нитроцементующей атмосферы, представляет собой неустойчивое азотсодержащее соединение, которое распадается при температуре химико-термической обработки с образованием атомарного азота. Этот распад (диссоциация) происходит не только на поверхности стали, но и в печном пространстве (по реакции $NH_3 \rightarrow N + 3H$). Выделяющийся при этом атомарный азот, обладающий чрезвычайно высокой химической активностью, через очень короткое время объединяется в неактивные молекулы азота, которые

не участвуют в реакциях азотирования стали. При температуре газовой нитроцементации 840°– 860°С степень диссоциации аммиака достаточно высока и в атмосфере остаётся лишь 10 ...12% от его количества, поданного в печь, тем не менее этого достаточно для заметного насыщения стали азотом (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Влияние NH_3 на науглероживающую атмосферу нитроцементации стали 5ХНМ (860°С, 3 часа)

Подача аммиака в атмосферу NH_3 , м ³ /час	0,6	2,0	4,0	6,0
Содержание азота на поверхности образца, %	0,11	0,16	0,21	0,28
Содержание углерода на поверхности, %	0,71	0,69	0,68	0,66
Глубина диффузионного слоя, мм.	0,88	0,93	1,02	1,22

При азотонауглероживании наблюдается практически прямо пропорциональное снижение углерода при увеличении содержания азота (рис. 3.2).

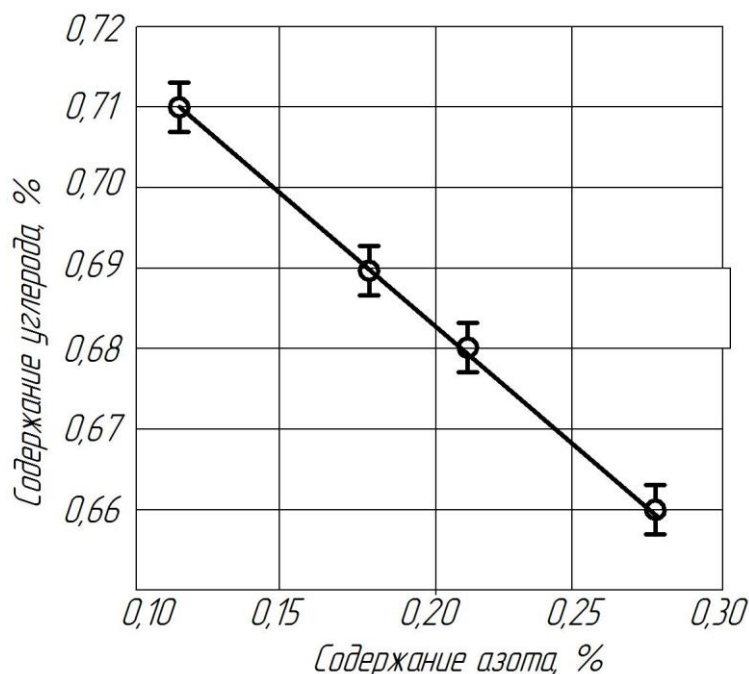


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания углерода в нитроцементированном слое стали 5ХНМ (исходное содержание 0,48% С) от содержания азота

Опыт показывает, что азот и углерод действуют на термодинамическую активность друг друга в твёрдом растворе.

Для оценки интенсивности насыщения стали диффундирующими элементами необходимо учитывать параметры растворимости элементов внедрения (углерода и азота) на границе стали и газовой атмосферы [118; 122; 124; 125; 126; 237, 238].

В атмосферах, содержащих аммиак, скорость адсорбции азота аустенитом намного выше, чем скорость адсорбции углерода (примерно в 3 раза), поэтому азот раньше углерода вступает в поверхностные реакции со сталью, образуя азотистый аустенит и нитриды. Однако, несмотря на то что на поверхности стали адсорбируется меньше атомов углерода, чем азота, устойчивость углеродистых фаз (аустенита и цементита) при температуре нитроцементации гораздо выше, чем устойчивость азотистых фаз. По мере поступления углерода из внешней среды азотистые фазы заменяются углеродистыми, а азот, входящий в их состав, либо вытесняется в газовую атмосферу (деазотирование), либо диффундирует в глубину металла, а также частично входит в состав углеродистых фаз.

Эти процессы объясняются физико-химическими свойствами переходных металлов, к которым относятся железо и практически все металлы, используемые для легирования сталей. Ионы азота и углерода имеют очень высокую подвижность в решётке железа и быстро занимают поры между атомами металла. Силы связи между внедрёнными атомами и кристаллической решёткой металла можно оценить энтальпией растворения азота и углерода в γ -железе. Энтальпия растворения азота при температуре 925°C составляет 12,75 кДж/моль, а энтальпия растворения углерода 40,3 кДж/моль. Очевидно, что при высоких температурах, благодаря высокому углеродному потенциалу, независимо от величины азотного потенциала, насыщение стали при высокотемпературной нитроцементации будет происходить в основном углеродом [99; 103; 109; 111; 113; 107;].

Возможность повышения углеродного потенциала газовых атмосфер, что необходимо для получения карбидосодержащих модифицированных слоёв, определяется возможностью выделения сажи на насыщаемых поверхностях. В

качестве порога сажевыделения принимается т.н. стандартная активность (равная 1), эквивалентная активности углерода в графите (или в саже).

Активность углерода в нелегированном цементите (карбидной фазе на поверхности стали), как известно, превышает единицу при всех температурах, поэтому образование цементита в нелегированных сталях невозможно. Прежде чем на поверхности нелегированной стали начнёт образовываться цементит, при науглероживании в высокоактивных атмосферах, содержащих метан, на этой поверхности начнёт выделяться сажа (графит), плёнка которой сделает невозможным дальнейшее науглероживание.

Активность углерода в карбидах (менее 1) понижается в легированных сталях, что делает возможным образование в них карбидной фазы до начала сажевыделения. Расчёты, проведённые для стали, легированной хромом, показали, что формирование в них аустенитно-карбидных структур теоретически возможно в интервале температур нитроцементации (рис. 3.3).

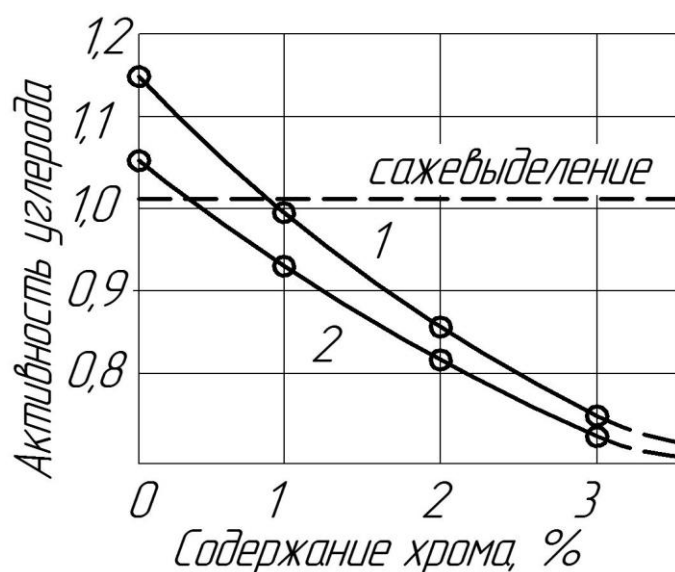


Рисунок 3.3 – Расчётные зависимости активности углерода в цементите легированной стали от содержания в её составе хрома: 1 – 850°C; 2 – 950°C

Активность углерода в цементите уже при легировании стали 1% Cr под влиянием хрома понижается до значений меньше единицы (ниже порога сажевыделения). При содержании в стали 2...3% хрома активность углерода в цементите снижается весьма существенно и возможность образования

карбидосодержащих диффузионных слоёв при их нитроцементации в газовых атмосферах повышается.

Тем не менее наши эксперименты показывают, что нитроцементация легированных штамповых сталей (5ХНМ, 9ХС, 5ХНС, 6Х4М2ФС и др.) в атмосферах, содержащих метан (3...10% CH_4) и аммиак (5...12% NH_3), происходит очень медленно (0,05...0,08 мм/ч), а количество карбидов в диффузионных слоях весьма невелико. Причём чем выше степень легирования стали, в том числе хромом, тем менее глубокие слои получаются на её поверхности. Очевидно, что получаемые при нитроцементации в газовых атмосферах диффузионные слои не отвечают требованиям высокой износостойкости в условиях работы штамповых инструментов.

3.4. Активизация газовых нитроцементующих атмосфер углеродно-азотистыми покрытиями

Для повышения углеродного и азотного потенциалов нитроцементующих сред, что необходимо для интенсификации роста диффузионных слоёв с большим количеством карбонитридов в структуре на штамповых сталях, рекомендуется среда, состоящая из газовой атмосферы в рабочем пространстве печи и твёрдого углеродно-азотистого покрытия на образце [76; 82- 86; 90–100].

При наличии такого покрытия на поверхности углерод и азот будут генерироваться непосредственно на поверхности стали, а углеродный и азотный потенциалы будут обуславливаться концентрацией этих элементов в компонентах покрытия. Это позволяет устранить все недостатки газовой нитроцементации (сажевыделение, необходимость циркуляции газового потока, использование токсичных и взрывоопасных газов) и значительно увеличить скорость нитроцементации.

При наличии углеродно-азотных покрытий на поверхности нитроцементуемых изделий возможно использование любых атмосфер, обеспечивающих вытеснение воздуха из рабочего пространства печи (например,

атмосфер, получаемых в результате термической диссоциации синтина, триэтанолamina и других подобных жидкостей).

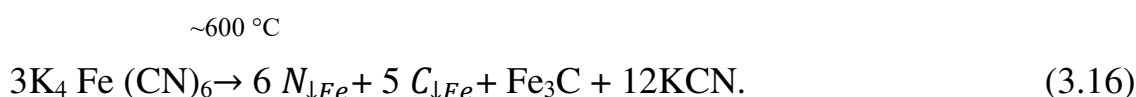
Кроме того, нитроцементацию изделий возможно проводить в герметизированных контейнерах (по типу твёрдой цементации) с углеродсодержащим или нейтральным наполнителями, что удобно и экономично в условиях мелкосерийного (инструментального) производства.

В качестве углеродсодержащего компонента в нитроцементующей пасте была использована мелкодисперсная сажа (по сути аморфный углерод), обладающая чрезвычайно развитой реакционной поверхностью (на несколько порядков большей, чем у древесного угля, традиционно используемого в твёрдых карбюризаторах). Для активации атомов углерода с поверхности сажевых частиц к поверхности образцов необходимо наличие кислородсодержащего компонента, в качестве которого можно использовать карбонаты металлов, такие как BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 и др. [172; 179].

При рабочих температурах для газовой нитроцементации ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) карбонаты будут разлагаться с выделением двуокиси углерода CO_2 , которая на поверхности раскалённых сажевых частиц превращается в активную окись CO , отбирая у сажи атом углерода. На поверхности стали она отдаёт этот атом, в результате чего происходит науглероживание:



В нитроцементующей пасте должен присутствовать азотсодержащий компонент, в качестве которого можно использовать железосинеродистый калий, который при температуре около 600°C разлагается с образованием активных атомов азота и углерода:



Выделяющийся при температуре распада азот частично поглощается поверхностью стали и растворяется в кристаллической решетке α -железа. Это способствует ускорению фазовой $\alpha \rightarrow \gamma$ перекристаллизации, после чего становится возможной диффузия углерода в сталь, так как углерод хорошо растворяется в γ -железе.

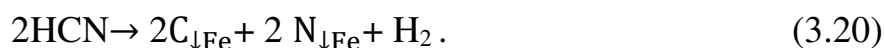
Одновременно протекает реакция окисления KCN и выделяется активная группа CN, которая на поверхности стали разлагается на атомы углерода и азота, тут же поглощаемые сталью.

Таким образом, при наличии в насыщающей среде железосинеродистого калия нитроцементация стали достаточно активно проходит уже при температуре 600°C , при которой в поверхностные слои стали поступают большие количества азота и углерода. Понизить температуру нитроцементации до температуры азотирования возможно путем введения в состав пасты карбамида (мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). При температуре 200°C карбамид разлагается с выделениями изоциановой кислоты и газообразного аммиака, который, разлагаясь на поверхности стали, отдаёт ей активный азот:

~ 200°C



В нитроцементующем покрытии, которое по сути представляет собой твёрдый углеродный конгломерат, составленный из частиц сажи, промежутки между этими частицами, по которым циркулируют азотирующие и науглероживающие газы, весьма невелики (от долей микрометра до нескольких микрометров), диссоциации аммиака в этих условиях не происходит. Аммиак распадается только на поверхностях стали или углеродных частиц. В последнем случае образуется активный цианистый водород, который участвует в азотонауглероживании стали:



Таким образом, карбамид, входящий в состав предлагаемой пасты, может обеспечить насыщение стали азотом и частично углеродом при низких температурах (450–580°C), соответствующих температурам азотирования или цианирования.

В качестве пастообразователей, обеспечивающих удержание углерод- и азотсодержащих компонентов (мелкодисперсных порошков) на нитроцементуемых поверхностях, можно использовать различные жидкости, которые не поддаются пиролизу при нагревании. Это поливинилацетатная эмульсия (ПВА), водный раствор карбометилцеллюлозы (КМЦ), раствор коллоксилина в ацетоне (НЦ-222), декстрин и др. За счет изменения количества пастообразующей жидкости в составе пасты можно изменять ее густоту и, соответственно, толщину обмазки на поверхности нитроцементуемого изделия [169; 170; 173].

Надо отметить, что нитроцементующая паста очень удобна для работы, её можно наносить на изделия любых размеров как путём погружения в ёмкость с пастой (что можно механизировать), так и вручную, с использованием кистей, шпателей и т.п. При этом пасту можно наносить не на всю деталь, а локально на наиболее нагруженные места (например, на элементы гравюры штампов). После высыхания паста превращается в твёрдое покрытие, которое достаточно прочно держится на поверхности стали и не загрязняет оборудование и персонал.

При нагревании связанная вода и другие компоненты пастообразователей вскипают и интенсивно испаряются, образуя в покрытии многочисленные микропоры и микроканалы, по которым циркулируют газы, носители активного азота и углерода. После нитроцементации отработанное покрытие легко удаляется с поверхности изделия (осыпается при встряхивании) и не мешает проведению закалки или других видов термообработки. Поверхность изделия после нитроцементации в пасте сохраняет исходную шероховатость.

Таким образом, нитроцементующая паста должна содержать следующие компоненты:

- мелкодисперсная сажа (ДГ-100);
- углекислый барий BaCO_3 ;
- железосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})$;
- карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Названные вещества разводятся пастообразующей жидкостью до консистенции густой пасты. В таком виде она пригодна для нанесения на нитроцементуемую поверхность.

По сути, азотисто-углеродная паста представляет собой универсальную нитроцементующую среду, пригодную для поверхностного упрочнения рабочих деталей штампов в широком диапазоне температур – от температуры азотирования до температуры цементации.

Была проведена нитроцементация стали 5ХНМ в продуктах распада синтинас предварительным нанесением на поверхности образцов азотисто-углеродного покрытия следующего состава (% масс):

- сажа ДГ-100 – 60;
- углекислый барий – 10;
- железосинеродистый калий – 15;
- карбамид – 15;
- пастообразователь – поливинилацетатная эмульсия (ПВА).

Нитроцементацию проводили в печи Ц–105 в широком диапазоне температур, от 400 до 900°C. На нитроцементованных образцах определяли содержание углерода. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.5.

Изменение температуры нитроцементации в предлагаемой пасте значительно влияет на насыщение стали азотом и углеродом. На стали 5ХНМ насыщение азотом заметно уже при 450°C. При температурах до 600°C (режим мягкого азотирования) в сталь (α -железо) интенсивно диффундирует азот с образованием нитридных зон на поверхности (рис. 3.5).

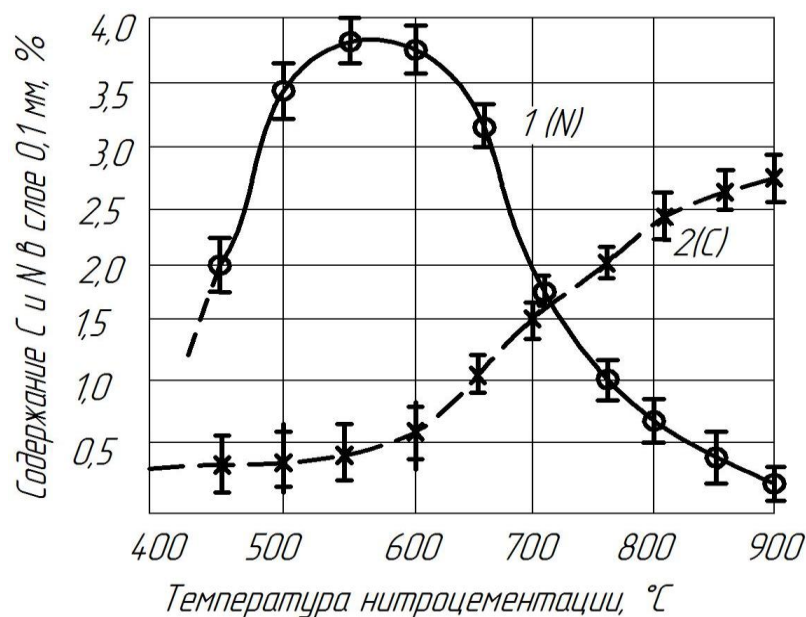


Рисунок 3.5 – Зависимости содержания азота (1) и углерода (2) в поверхностном слое глубиной 0,1 мм стали 5ХНМ от температуры нитроцементации в азотисто-углеродной пасте

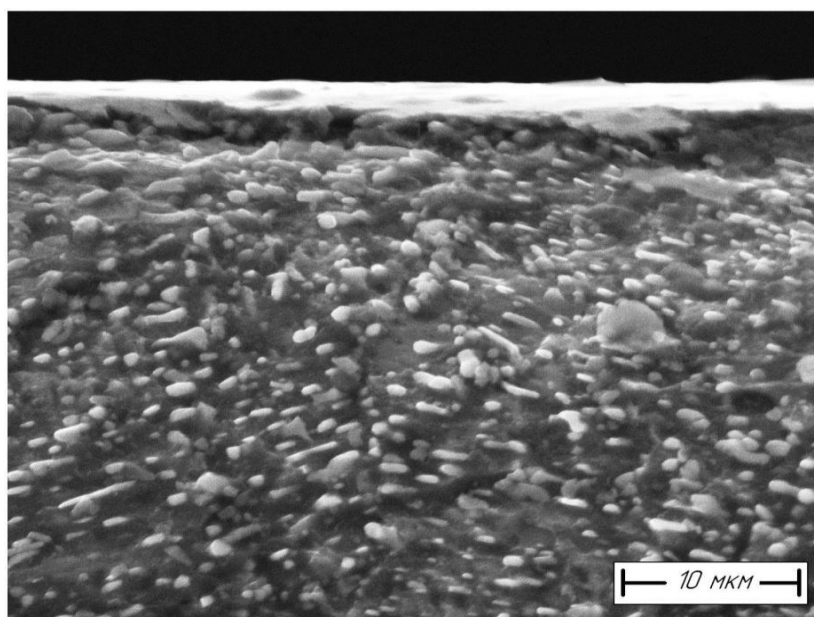


Рисунок 3.6 – Микроструктура (X8000) стали 5ХНМ, нитроцементованной при температуре 450°C, 3 часа (на поверхности корка нитридов, толщиной 0,005...0,01 мм, под ней зона азотистого α -твёрдого раствора глубиной 0,07...0,1 мм)

При низких температурах обработки (450...600°C) в азотисто-углеродной среде активно выделяется азот за счёт распада карбамида и происходит главным образом азотирование стали. При этом азотирование происходит с весьма высокой

скоростью, примерно в 10 раз быстрее, чем при традиционном азотировании в аммиаке. Структура нитроцементованных слоёв соответствует структуре азотированных слоёв – на поверхности стали образуется тонкая зона нитридов с подложкой из азотистого феррита. При низкотемпературной нитроцементации насыщение стали углеродом весьма невелико, так как насыщающая среда генерирует его в небольших количествах и он плохо растворяется в феррите.

При температурах свыше 600°C в нитроцементуемой стали снижается содержание азота и повышается содержание углерода. При этом образуется азотистый аустенит, в котором происходит интенсивная диффузия углерода. В результате этого увеличится глубина диффузионных слоёв (рис. 3.7).

При температурном интервале от $600\dots 700^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивное азото - науглероживание за счёт распада железосинеродистого калия. При этих условиях происходит одновременное интенсивное насыщение стали азотом и углеродом (т.е. реализуется процесс нитроцементации). На поверхности стали образуются глубокие зоны азотисто-углеродных фаз (карбонитридов), которые могут обеспечить высокий упрочняющий эффект.

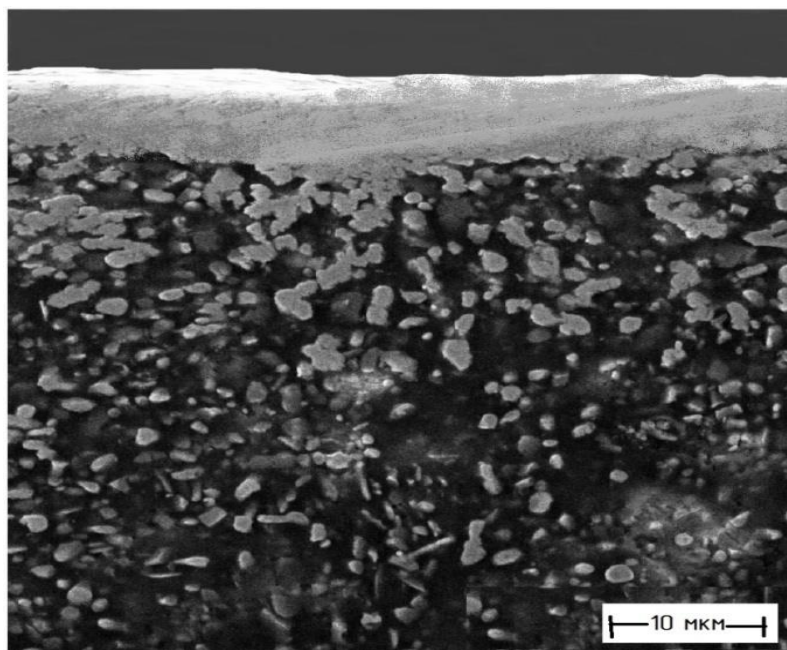


Рисунок 3.7 – Микроструктура стали 5ХНМ, нитроцементованной при температуре 650°C , 6 часов (на поверхности глубокая зона карбонитридных фаз,

толщиной 0,10...0,12 мм, под ней зона азотисто-углеродного твёрдого раствора с включениями карбонитридов, глубиной до 0,5мм.

Дальнейшее повышение температуры (выше 700°C) насыщения штамповой стали 5ХНМ в азотисто-углеродной пасте вызывает снижение содержания азота в диффузионных слоях и значительное повышение содержание углерода, поскольку активность насыщающей среды по углероду значительно повышается. Углерод, поступающий в сталь в больших количествах, вытесняет азот из диффузионного слоя и вызывает распад нестабильных при высокой температуре азотистых фаз. Последние заменяются более стабильными углеродистыми фазами (рис. 3.8).

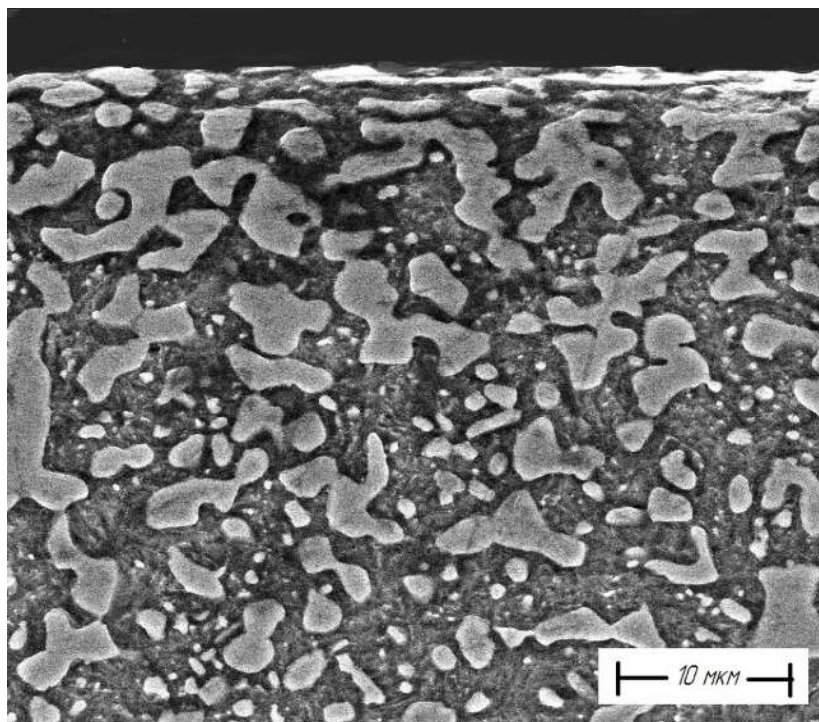


Рисунок 3.8 – Микроструктуры (X8000) стали 5ХНМ, нитроцементованной в активной азотисто-углеродной пасте при температуре 850°C

При температуре нитроцементации в предлагаемой среде свыше 850°C происходит интенсивное генерирование активных атомов углерода поверхностью частиц сажи под действием распадающихся карбонатных добавок. При этом активность углерода значительно превышает активность азота и процесс

протекает в режиме цементации. Роль азота, поступающего в сталь из внешней среды, сводится к увеличению скорости диффузии углерода (в 1,5...2 раза выше, чем в безазотистой среде).

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 и значительно повысить стойкость рабочих деталей штампов. При содержании азота в диффузионных слоях, полученных высокотемпературной нитроцементацией, весьма невелико (0,3...0,5%), однако даже в таких количествах азот влияет на свойства нитроцементированных сталей.

Таким образом, азотисто - углеродные покрытия на поверхности стальных изделий позволяют значительно активизировать процессы нитроцементации в газовых атмосферах как при низких, так и при высоких температурах. Большие количества активного азота и активного углерода, выделяемые этими покрытиями, способствуют образованию в диффузионных слоях нитроцементуемых сталей избыточных твёрдых фаз (карбонитридов), повышающих износостойкость рабочих деталей штампов.

Надо отметить, что азотисто-углеродная паста (шликер) названного выше состава может быть использована самостоятельно без дополнительной газовой атмосферы. В этом случае нитроцементация может производиться в контейнерах (по типу твёрдой цементации), в которые загружаются изделия с нитроцементующими покрытиями и нейтральный наполнитель для вытеснения воздуха.

3.5 Оптимизация состава пасты для нитроцементации штамповых сталей при высоких и низких температурах

В интервале высоких температур (850–870°C) в сталь диффундирует главным образом углерод, и скорость роста диффузионных (модифицированных)

слоёв на штамповых сталях зависит от способности нитроцементующей среды генерировать активный углерод.

В пастообразной среде источником углерода является мелкодисперсная сажа, обладающая чрезвычайно развитой реакционной поверхностью. Был проведен эксперимент по определению влияния таких добавок на скорость роста диффузионных слоёв на высоколегированной стали X12Ф1 при температуре 880°C. При этом исследовались пастообразные сажевые среды с карбонатами BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 в сравнении с жидкими и твёрдыми карбюризаторами, традиционно применяемыми для науглероживания сталей (табл. 3.2).

По результатам эксперимента можно заключить, что пастообразные покрытия на основе сажи и железосинеродистого калия во всех случаях обеспечивают достаточно большую глубину диффузионных слоёв и высокое насыщение их углеродом (3,58...3,94% C). Количество азота в диффузионных слоях при этом невелико (0,34...0,37% N). Науглероживающая способность пастообразной среды в 1,5 раза выше, чем у твёрдого древесноугольного карбюризатора, и в 1,8 раз выше, чем у газообразного карбюризатора (продуктов распада синтина: CH_4 – 2...6%; CO – 20...28%; 55...70% H_2).

Характеристики нитроцементованных слоёв, как показал эксперимент, заметно различаются в зависимости от типа активизирующей добавки. Применение для нитроцементующих покрытий термической сажи (с меньшей на порядок реакционной поверхностью по сравнению с газовой сажей) приводит к снижению науглероживающей способности пасты.

Способность нитроцементующей пасты насыщать сталь азотом весьма невысока, однако прослеживается некоторая взаимосвязь между азотирующей и науглероживающей способностью паст. Эксперименты показывают, что чем больше в диффузионных слоях нитроцементуемых сталей углерода, тем меньше в этих слоях азота. Тем не менее азот всегда присутствует в нитроцементуемых сталях, хотя и в небольших количествах.

Например, при нитроцементации стали в пасте с нитроцеллюлозным лаком НЦ-222 (без других азотосодержащих компонентов) обнаруживается азот

(~0,001%N). Кроме того, нитроцементация и цементация стали X12Ф1 во всех исследованных средах приводит к насыщению её кислородом (0,003...0,009% O).

Таблица 3.2 – Насыщающая способность нитроцементующих и цементующих сред разных составов при 880°C

№ п/п	Компоненты насыщающей среды	Содержание компонентов	Характеристика диффузионного слоя				Примечание
			Глубина слоя, мм	Содержание углерода, %	Содержание азота, %	Содержание кислорода, %	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Сажа газовая (уд.поверхн. 99...110 м ² /г) BaCO ₃ K ₄ Fe(CN) ₆ НЦ-222	40 10 10 40	0,32	3,59	0,34	0,003	Крупные карбонитриды в слое
2	Сажа газовая Na ₂ CO ₃ K ₄ Fe(CN) ₆ НЦ-222	40 10 10 40	0,36	3,94	0,37	0,008	Крупные карбонитриды в слое
3	Сажа газовая K ₂ CO ₃ K ₄ Fe(CN) ₆ НЦ-222	40 10 10 40	0,35	3,81	0,35	0,007	Крупные карбонитриды в слое
4	Сажа термическая графитизированная. BaCO ₃ K ₄ Fe(CN) ₆ НЦ-222	40 10 10 40	0,24	2,85	0,41	0,007	Мелкие карбонитриды на поверхности
5	Сажа газовая BaCO ₃ НЦ-222	45 15 40	0,30	3,61	0,001	0,005	Крупные карбиды в слое
6	Синтин (без покрытия)	60 кап/мин	0,12–0,20	2,11	–	0,003	Мелкие карбиды на поверхности
7	Древесный уголь BaCO ₃	80 20	0,28	2,48	–	0,009	Неравномерное науглероживание

Для оптимального подбора компонентов нитроцементующей пасты, влияющих на интенсивность роста диффузионных слоёв при высокотемпературной обработке (850°C, 3 ч) был проведен эксперимент. В результате которого установлено, что активизирующее действие карбонатов обнаруживается уже при их содержании в пасте около 2%.

При дальнейшем увеличении содержания карбонатов в пасте наблюдается резкое увеличение глубины нитроцементации, которое стабилизируется при содержании карбонатов около 10% (рис. 3.9).

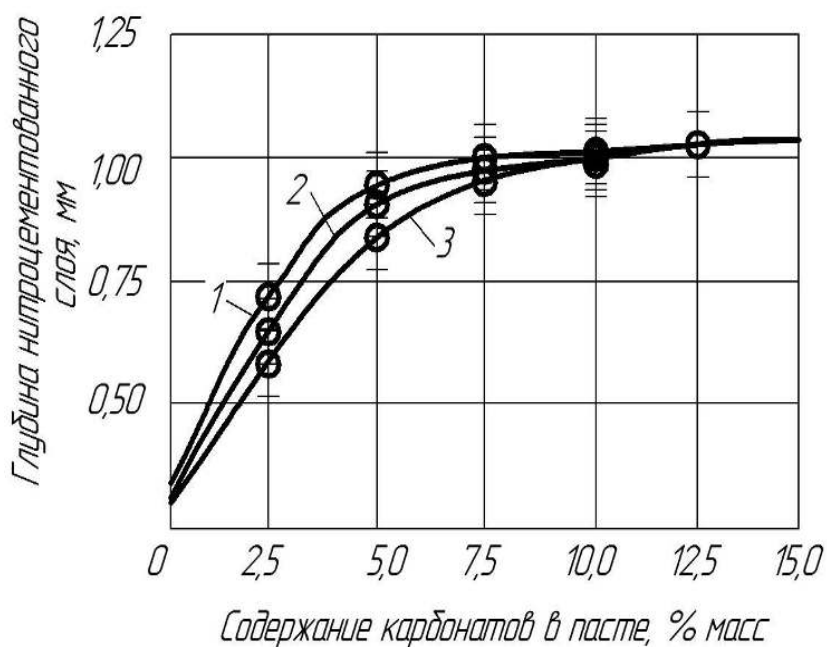


Рисунок 3.9 – Влияние содержания углекислых солей в пасте на глубину нитроцементации стали 5ХНМ (850°C, 3ч): 1–Na₂CO₃; 2–K₂CO₃; 3–BaCO₃

Карбонаты Na₂CO₃, K₂CO₃ и BaCO₃ действуют на процесс нитроцементации практически одинаково при содержании их в пасте более 7,5%. При меньшем содержании наибольшую активность проявляет углекислый натрий, несколько меньшую – углекислый калий и наименьшую – углекислый барий. Разница в активизирующем действии этих углекислых солей связана, по-видимому, с разницей в скоростях их диссоциации при температуре нитроцементации.

Результаты исследования влияния содержания азотистого компонента $K_4Fe(CN)_6$ и пастообразователя НЦ-222 на глубину нитроцементации штамповой стали 5ХГС представлены на рисунке 3.10.

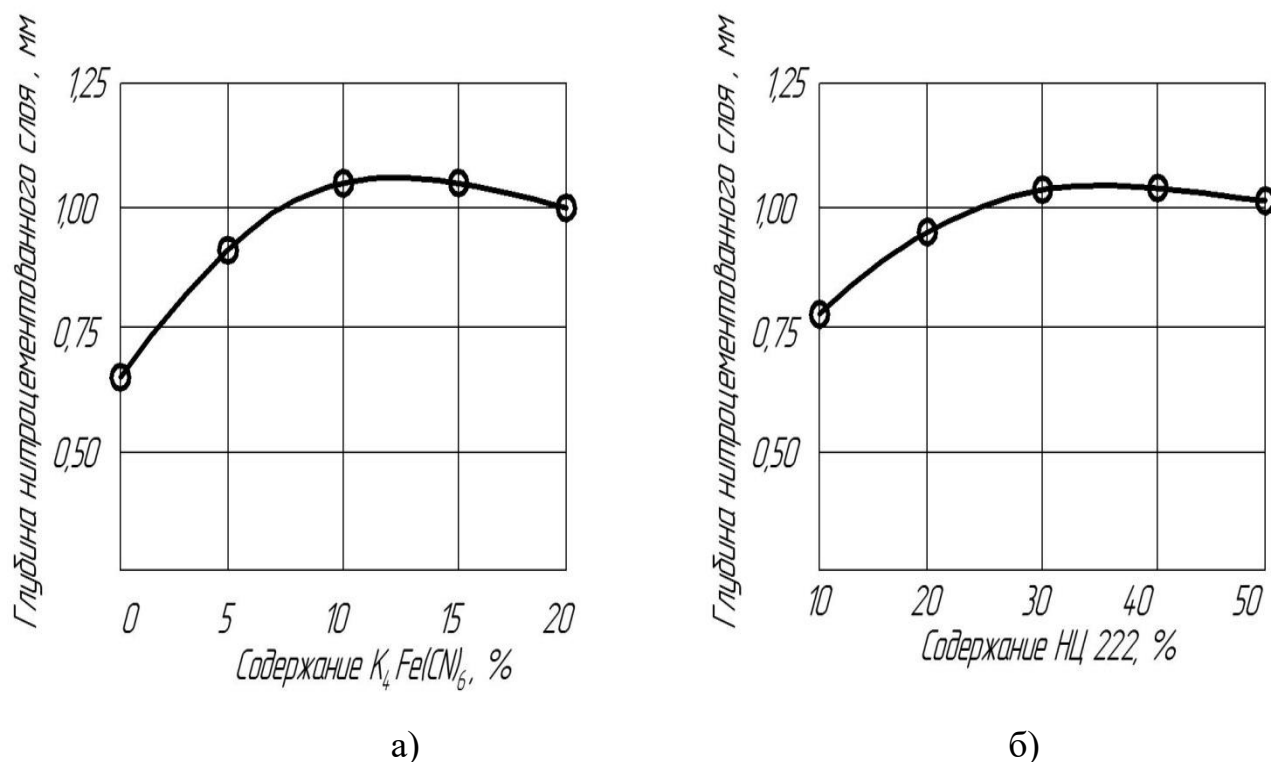


Рисунок 3.10 – Зависимости глубины нитроцементации (850°C, 3 ч)

стали 5ХГС 8% от содержания в пасте азотистых компонентов: а – железосинеродистого калия; б – нитроцеллюлозного лака

Содержание железосинеродистого калия в нитроцементирующей пасте составляет 10...15%, а содержание пастообразователя НЦ-222, от которого зависит толщина нитроцементующего покрытия, составляет 30...40%. Такое содержание пастообразователя обеспечивает получение на поверхности стали покрытия толщиной 1,5...2 мм. Для лучшего удержания покрытия в состав пастообразователя целесообразно добавить небольшое количество (~5%) этанола.

При высокотемпературной нитроцементации введение в состав пасты карбамида $(NH_2)_2CO$ не оказывает влияния на интенсивность образования диффузионных слоев.

В процессе низкотемпературной обработки (при 550 – 650°С) основное насыщение стали происходит азотом либо совместное насыщение азотом и углеродом. Основную роль здесь играют азотсодержащие компоненты – карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и железосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Эксперименты по азотонауглероживанию штамповых сталей 9ХС, 5ХНС, Х12Ф1 при низких температурах показали, что количество азотсодержащих компонентов в пасте значительно влияет на глубину диффузионных слоёв, которые по большей части представлены карбонитридами (рис. 3.11).

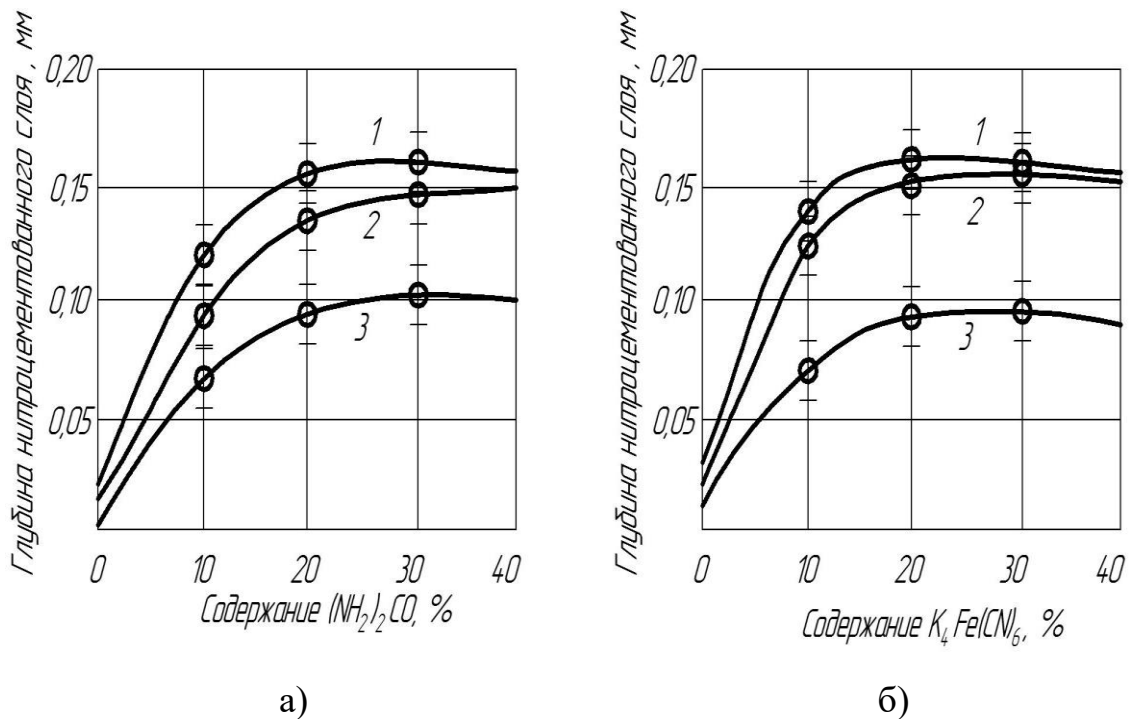


Рисунок 3.11 – Зависимости глубины карбонитридных слоёв от содержания в нитроцементующей пасте карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (а) и железосинеродистого калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (б) на штамповых сталях: 1 – 5ХГС; 2 – Х12Ф1; 3 – 9ХС

По результатам опыта оптимальное содержание азотсодержащих компонентов следующее (% масс): карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – 20...25%; железосинеродистого калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 15...20%.

Что касается карбонатов (BaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3), вводимых в состав высокотемпературной нитроцементующей пасты, то при низких температурах содержание их не прослеживается. В нитроцементующую пасту, предназначенную для низкотемпературной обработки штамповой стали, можно

добавлять небольшое количество (4...6%) карбоната натрия (дешёвой кальцинированной соды). Это позволит поднять углеродный потенциал нитроцементующей среды при температурах 650–750°C, когда становится возможной интенсивная диффузия углерода в сталь.

Наши эксперименты показали, что при температурах нитроцементации, соответствующих температурам азотирования (540 – 560°C), насыщение штамповых сталей азотом обеспечивается за счёт карбамида, который диссоциирует при низкой температуре. Влияние железосинеродистого калия в этих условиях весьма незначительно, поэтому его можно не вводить в состав нитроцементующей пасты или использовать в небольших количествах. Количество карбамида при этом можно увеличить до 40%.

В пасте для низкотемпературной обработки штампов вместо углекислого натрия можно использовать углекислый кальций (тонко размолотый мел) для предотвращения спекания нитроцементующего покрытия на нитроцементуемой поверхности.

Как показали проведенные эксперименты, оптимальный состав азотисто-углеродной пасты, обеспечивающий наивысшую скорость роста диффузионного (модифицированного) слоя на штамповых сталях, зависит от температуры нитроцементации. С учётом этой зависимости можно предложить составы паст для упрочняющей обработки штамповых инструментов при различных температурах (табл. 3.3).

Паста, предназначенная для низких температур нитроцементации, должна содержать в своём составе повышенные количества карбамида и железосинеродистого калия, а предназначенная для высокотемпературной нитроцементации – повышенные количества карбонатов (BaCO_3 или NaCO_3) и сажистого углерода.

Подобные закономерности справедливы практически для всех штамповых сталей, как малолегированных, так и высоколегированных, при том что система и степень легирования сильно влияют на количественные характеристики процесса нитроцементации, и это влияние требует специального исследования.

Таблица 3.3 – Составы азотисто-углеродных паст для нитроцементации штамповых сталей при различных температурах

Температура обработки, °С	Содержание компонентов пасты, %					Скорость нитроцементации стали 5ХНМ, мм/ч
	Карбамид (NH ₂) ₂ СО	Железосинеродистый калий K ₄ Fe (CN) ₆	Карбонат ВаСО ₃ или Na ₂ СО ₃	Сажа газовая ДГ100	Нитролак НЦ-222	
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

На рисунке 3.12. представлено влияние температуры нитроцементации штамповой стали 5ХГС.

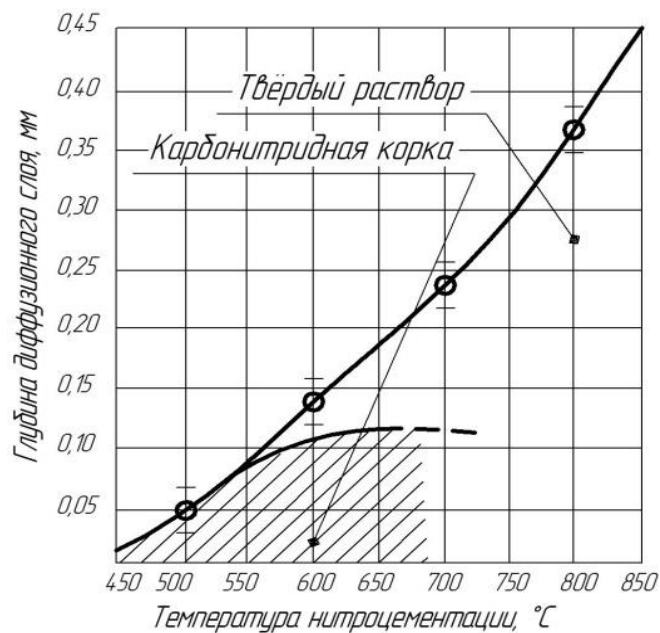


Рисунок 3.12 – Влияние температуры нитроцементации (длительность 2 ч) в пастообразных средах на основе сажи с азотистыми компонентами на глубину диффузионных слоёв на штамповой стали 5ХГС

Надо отметить, что предлагаемые пасты не содержат дорогих и дефицитных компонентов. Компоненты пасты в твёрдом состоянии нетоксичны, поэтому использование пастообразных нитроцементующих сред не представляет экологической опасности.

Исследования показали, что активность нитроцементующих сред, предназначенных для низкотемпературной обработки сталей, с увеличением времени нитроцементации постепенно уменьшается (рис. 3.13).

Уменьшение интенсивности насыщения штамповой стали в азотисто-углеродной пасте по мере увеличения длительности нитроцементации объясняется, по-видимому, истощением азотистых и углеродистых компонентов и уменьшением в связи с этим способности пасты (твёрдого покрытия на поверхности стали) генерировать активные атомы азота и углерода. Например, для покрытия толщиной $\sim 1,5$ мм истощение наступает примерно через 3 часа. При высокотемпературной обработке ($850\text{--}880$ °C) снижение активности покрытия наблюдается примерно через 10 часов.

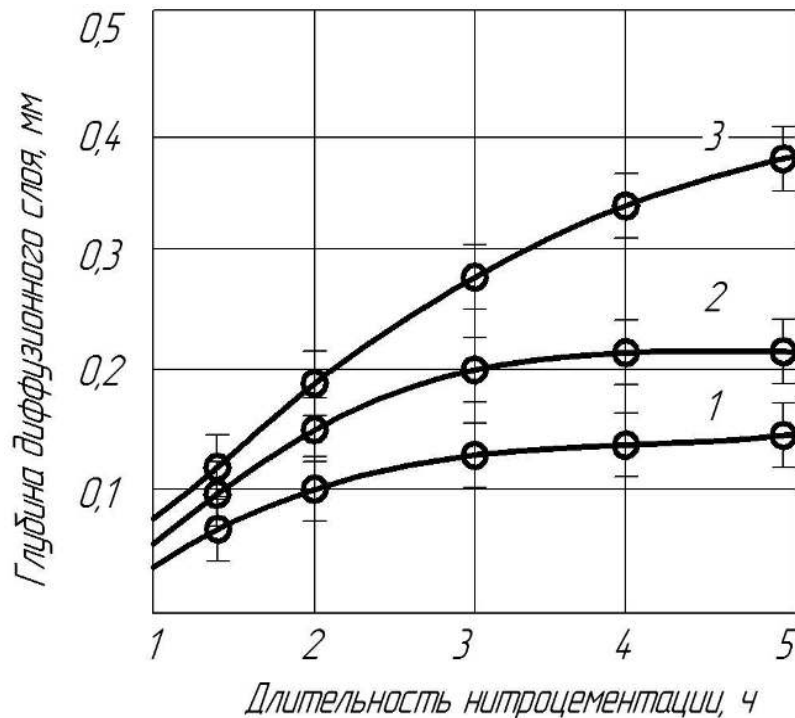


Рисунок 3.13 – Влияние длительности нитроцементации на глубину диффузионных слоёв на стали 5ХГС, при использовании азотисто-углеродных сред при низких температурах: 1 – 550°C ; 2 – 650°C ; 3 – 750°C

3.6 Влияние карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов на ускорение нитроцементации в азотисто-углеродной пасте

Действие азотсодержащих компонентов в нитроцементующей пасте $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ понятно – они, разлагаясь при высоких температурах, выделяют активные атомы азота и углерода. При этом действие карбонатов BaCO_3 , Na_2CO_3 на ускорение нитроцементации не совсем ясно. Есть сведения, что действие, аналогичное карбонатам, на нитроцементацию (главным образом на науглероживание) стали оказывают не только карбонаты, но и окислы щелочных и щелочно-земельных металлов (BaO , Na_2O , K_2O и др.).

Были проведены термодинамические расчёты, в частности сравнение равновесных парциальных давлений кислорода над окислами BaO , CO и CO_2 при температуре нитроцементации (820–920°C). Результаты расчётов показали, что равновесные парциальные давления P_{O} и P_{O_2} над графитом на 15...20 порядков ниже, чем их давление над окислом BaO . Поэтому кислород, образующийся при распаде BaO , может окислять графит (сажу) с образованием CO и CO_2 , участвующих в насыщении стали углеродом.

Кроме того, как показал термодинамический анализ, в карбонатно-сажевой среде может образоваться атомарный кислород. Кислород, присутствующий в насыщающей среде, реагирует не только с поверхностью углеродных частиц, но и непосредственно с поверхностью штамповой стали, о чём свидетельствует наличие кислорода в диффузионных слоях, обнаруженное в наших экспериментах (табл. 3.4).

Поверхностное окисление при высокотемпературной нитроцементации происходит только в сталях, легированных карбидообразующими элементами, которые склонны не только к образованию карбидов, но в ещё большей степени к образованию оксидов. Например, изменение свободной энергии ΔG_{1200}° при образовании карбида хрома составляет 17 ккал/г·ат, а при образовании оксида хрома это изменение составляет 65 ккал/г·ат. Таким образом, образование оксидов хрома термодинамически более выгодно, чем образование карбидов. Поэтому при

высокотемпературной нитроцементации легированных сталей в азотисто-углеродной пасте происходит не только науглероживание и азотирование, но и окисление свободным кислородом, имеющимся в пасте.

Надо отметить, что окисление углеродистой стали, не содержащей легирующих элементов, при нитроцементации не происходит. Дело в том, что парциальное давление кислорода в среде CO–CO₂ ниже упругости диссоциации окислов железа. В таблице 3.4 представлены значения упругости диссоциации (P_{O₂}) окислов некоторых металлов в сравнении с парциальным давлением кислорода в нитроцементующей среде.

Таблица 3.4—Упругость диссоциации окислов легирующих элементов, присутствующих в штамповых сталях, при 927°C

Окисел	TiO	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	CO – CO ₂	FeO
P _{O₂} , атм	$5,02 \cdot 10^{-36}$	$1,26 \cdot 10^{-29}$	$1,59 \cdot 10^{-26}$	$1,59 \cdot 10^{-24}$	$8,08 \cdot 10^{-20}$	$6,31 \cdot 10^{-17}$

Интенсивность окисления поверхности легированных сталей зависит от типа активизирующей добавки в нитроцементующем покрытии (BaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃).

При окислении штамповых сталей в процессе их нитроцементации на поверхности образуются плёнки сложных окислов со структурой шпинелей. Образование таких шпинелей имеет достаточно сложный механизм.

В среде, содержащей углерод и кислород, в начальный момент в хромистой стали образуются фазы Cr₂O₇ и FeO, которые взаимодействуют, образуя шпинель FeCr₂O₄. При этом твёрдый раствор на поверхности обедняется железом и хромом, что способствует возникновению градиентов этих элементов и их диффузии из глубины стали к поверхности, навстречу потоку кислорода из внешней среды в сталь.

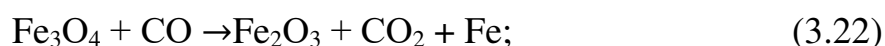
При этом хром прочно связывается кислородом в окисле Cr₂O₃, а железо в своём окисле FeO удерживается непрочно. Поэтому железо достаточно свободно диффундирует через слой шпинелей к поверхности. По истечении некоторого времени внешняя часть шпинельного слоя может состоять из чистого магнетита

Fe_3O_4 без хрома. Магнетит, находящийся в равновесии с газовой средой $\text{CO} - \text{CO}_2$, имеющейся в нитроцементующем покрытии, может восстанавливаться до чистого железа по углетермическому механизму.

Перенос атомов кислорода от поверхности окисла Me_xO_y к поверхности углерода С (сажи) становится термодинамически возможным для окиси железа Fe_3O_4 уже при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, а для окиси хрома Cr_2O_3 при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$.

При восстановлении металла двуокисью углерода температура реакций резко возрастает: для окисла железа до 800°C , а для окисла хрома до 1300°C .

Восстановление магнетита на поверхности шпинельного слоя происходит окисью углерода и имеет многостадийный характер, включающий ряд последовательных реакций:



Эти реакции происходят весьма интенсивно в условиях высокотемпературной нитроцементации ($850-900^\circ\text{C}$), в результате чего на поверхности стали образуется тонкая плёнка свежевосстановленного железа.

В результате на поверхности образуются шпинельные слои $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ с наружной плёнкой окиси железа. Эта плёнка быстро восстанавливается окисью углерода до чистого железа, участвующего в адгезионных реакциях с атомами азота и углерода из внешней среды.

3.7 Каталитическая роль железа в нитроцементации поверхности стали

Известно, что важным этапом химико-термической обработки металлов является адсорбция атомов насыщающих элементов на упрочняемой поверхности [20; 21; 125; 237; 238].

Скорость адсорбции атомов из внешней среды на поверхности стали зависит от давления адсорбции над этой поверхностью и от величины поверхности. Однако не вся поверхность насыщаемого металла способна присоединять атомы адсорбата, а только некоторые её участки, называемые активированными комплексами, или активными центрами.

Доля поверхности насыщаемого металла, занятая активными центрами и способная присоединять атомы вещества из внешней среды, зависит от давления адсорбата над поверхностью металла и от термодинамической активности атомов насыщающего вещества в поверхностных объёмах металла

$$\theta = \frac{K_i \cdot P_i}{1 + K_i \cdot a_i}, \quad (3.25)$$

где K_i – константа равновесия поверхностной реакции i -того элемента с металлом, P_i – парциальное давление i -того элемента над поверхностью металла; a_i – термодинамическая активность i -того элемента в насыщаемом металле.

Без учёта потока азота, который при высокотемпературной нитроцементации весьма невелик, для скорости адсорбции углерода можно записать:

$$\vartheta_{ag} = P_c [K_{ag}^Y \theta_Y (1 - n) + K_{ag}^K \theta_K \cdot n], \quad (3.26)$$

где P_c – парциальное давление углерода над поверхностью стали; K_{ag} и K_{ag} – константы равновесия поверхностных реакций на участках твёрдого раствора и карбонитридов соответственно; θ_Y и θ_K – доли поверхности, занятые активными центрами на твёрдорастворных и карбонитридных участках соответственно; n – относительная площадь, занимаемая карбонитридами на поверхности нитроцементуемой стали.

Если считать, что θ_K (активные центры на поверхности карбонитридов) очень мала, то адсорбцией углерода на поверхности карбидов можно пренебречь и считать, что адсорбция атомов углерода будет происходить только на поверхности твёрдорастворных участков. При этом

$$\vartheta_{ag} = P_c \cdot K_{ag}^\gamma \cdot \theta_\gamma \cdot (1 - n) . \quad (3.27)$$

По мере увеличения содержания карбонитридов скорость адгезии углерода на поверхности стали должна уменьшаться и, соответственно, должна снижаться скорость нитроцементации стали, несмотря на высокий углеродный потенциал (P_c) насыщающей среды.

В случае образования на поверхности нитроцементуемой стали плёнки свежевосстановленного железа, что является результатом окислительно-восстановительных реакций на поверхности легированных сталей, такая поверхность стали, независимо от наличия карбонитридов, будет реакционно-способной. Скорость адгезии при этом ($\vartheta_{ag} = P_c \cdot K_{ag}^\gamma \cdot \theta$) будет максимально возможной, тем более что в чистом железе термодинамическая активность углерода очень высока.

Углерод и в меньшей степени азот, захватываемые в больших количествах железной плёнкой на поверхности стали, будут легко диффундировать через рыхлую зону шпинелей и интенсивно насыщать нижележащие зоны штамповых сталей. Скорость нитроцементации при этом определяется только интенсивностью диффузии углерода и азота в карбонитридно-аустенитной структуре диффузионных слоёв.

Приведённые выше теоретические положения подтверждаются экспериментально, поэтому можно заключить, что окисление поверхности легированной стали, сопутствующее азотонауглероживанию, способствует ускорению нитроцементации за счёт повышения скорости адгезии свежевосстановленным железом.

Надо отметить, что глубина окислительных (по существу, дефектных) зон на поверхности нитроцементованных сталей, получаемых при температурах 820–

860°C, весьма невелика и составляет всего доли микрометра. При финишной обработке нитроцементованных изделий эти окислённые плёнки будут удаляться и не будут влиять на свойства этих изделий.

3.8 Катастрофическое окисление легированных штамповых сталей при повышенных температурах нитроцементации

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 окислённых участков по границам зёрен. Глубина таких зон может достигать 100 мкм и более, и наличие их на поверхности нитроцементованных штамповых инструментов недопустимо [6; 17; 23; 81].

В наших экспериментах такое катастрофическое окисление штамповых сталей наблюдается при высокотемпературной нитроцементации в пастах с углекислым калием и в меньшей степени в пастах с углекислым натрием (рис.3.14).

В пасте с углекислым барием BaCO_3 катастрофического окисления при температурах нитроцементации до 1000°C не обнаруживается.

Надо отметить, что заметное окисление поверхности наблюдается в пастах с углекислым калием даже при традиционных температурах нитроцементации 820–860°C.

Причина этого явления, по-видимому, связана с различием свойств окислов, продуктов распада соответствующих карбонатов.

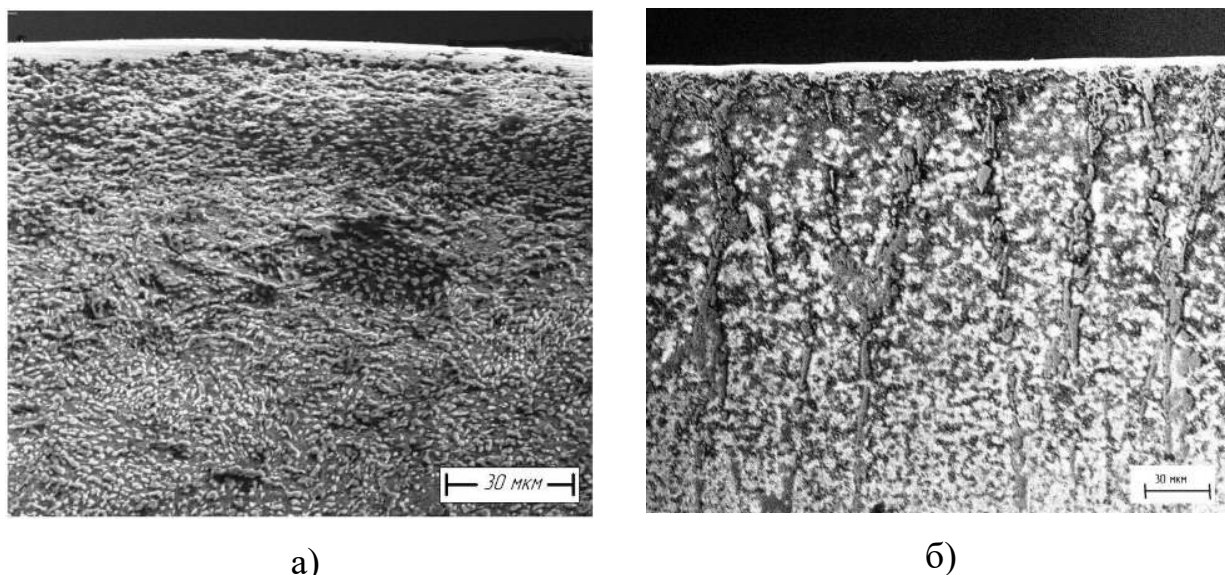


Рисунок 3.14 – Микроструктуры образца: а) из стали 5X2МНФ после нитроцементации в пастообразном карбюризаторе при 880°; б) из стали X12Ф1, нитроцементованной в пастообразном карбюризаторе при 950°С

На рисунке 3.15 приведены изобарно-изотермические потенциалы G_{1200}^0 образования окислов (характеризующие их устойчивость при нагревании) и температуры плавления этих окислов – возможных участников поверхностных реакций.

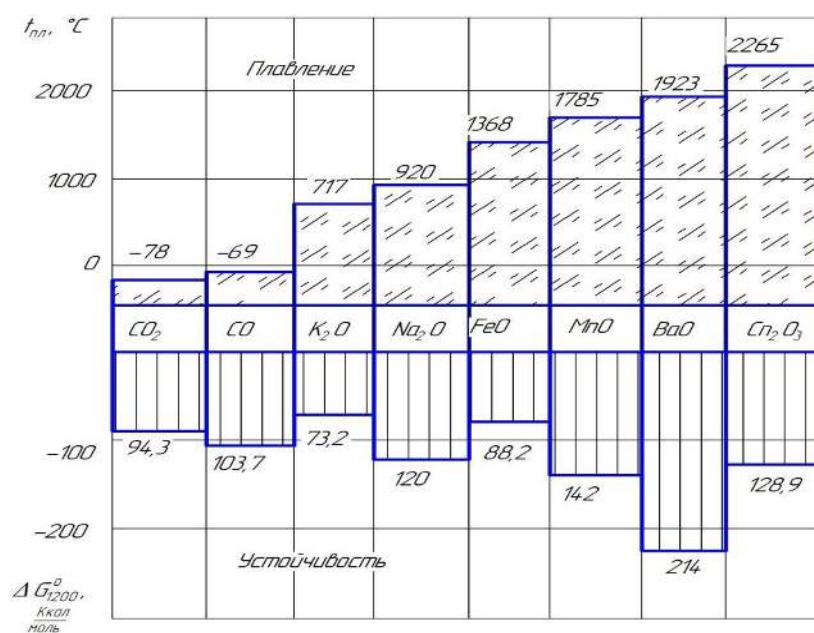


Рисунок 3.15 – Температуры плавления и изобарно-изотермические потенциалы образования окислов, возможных участников реакций при нитроцементации хромистой стали

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

Учитывая возможность катастрофического окисления стали, можно заключить, что углекислый калий непригоден для использования в качестве активизирующей добавки в нитроцементующей пасте при высоких температурах. 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, чего никогда не встречается при использовании углекислого бария.

Добиться уменьшения дефектной зоны на поверхности нитроцементованной стали, очевидно, можно, снижая количество углекислого натрия в составе нитроцементующей пасты (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Влияние содержания Na_2CO_3 в азотисто-углеродной пасте на глубину нитроцементации высоколегированной стали 6Х4М2ФС (температура 920°C, длительность 6 ч)

Содержание Na_2CO_3 , % масс	20		15	10	8	6	4	2
Глубина дефектной зоны, мм	0,07		0,06	0,02	0,004	0,001	–	–
Общая глубина диффузионного слоя, мм	2,17		2,15	2,14	2,10	2,10	1,69	0,61

Эксперимент показал, что при содержании в нитроцементующей пасте 6...8 % Na_2CO_3 дефектный слой имеет весьма небольшую глубину (1...4 мкм), а общая

глубина диффузионного слоя достаточно велика (более 2 мм). Надо отметить, что при нитроцементации стали 6Х4М2ФС в пасте с 10% ВаСО₃ был получен диффузионный слой глубиной 1,98 мм без дефектной зоны, т.е. на 6% меньше, чем при нитроцементации в пасте с Na₂СО₃.

Наконец, эксперименты показывают, что при повышении содержания в стали хрома глубина дефектной зоны на поверхности при высокотемпературной нитроцементации в пасте увеличивается.

3.9 Выводы по главе 3

1. Для поверхностного модифицирования штамповых инструментов наиболее приемлемой может быть нитроцементация, поскольку она позволяет получать глубокие диффузионные слои, сравнимые с величинами допустимых износов штамповых инструментов, на высокоуглеродистых и высоколегированных штамповых сталях за приемлемое время в широком диапазоне температур.

2. Для получения модифицированных слоёв, насыщенных твёрдыми фазами (карбонитридами), необходимо выполнение двух обязательных условий:

а) необходимо, чтобы нитроцементующая среда должна генерировать большое количество активного азота и углерода, которых хватало бы на предельное насыщение твёрдого раствора и образование избыточных карбонитридов;

б) нитроцементуемая сталь должна содержать в своём составе карбидообразующие легирующие элементы, связывающие азот и углерод, поступающие из внешней среды, в твёрдые фазы.

3. Процессы, происходящие во внешней среде при высокотемпературной газовой нитроцементации, характеризуются обменными реакциями между углерод- и азотсодержащими компонентами (СО, СН₄, и NH₃), в результате чего образуются активные атомы углерода и азота, способные к адгезии и диффузии в металле. Активность газовой нитроцементующей атмосферы равна сумме

парциальных давлений всех компонентов газовой среды, участвующих в насыщении стали углеродом и азотом (без учёта давления инертного азота).

4. Повысить активность газовой атмосферы по углероду возможно, увеличивая в ней парциальные давления (содержание) активной окиси углерода CO и метана CH₄. Однако для получения достаточно интенсивного науглероживания стали в газовой среде с повышенным содержанием CO необходимо поддерживать высокую температуру процесса (выше 950°C), что неприемлемо для нитроцементации.

5. При температуре газовой нитроцементации (840...860°C) аммиак NH₃, вводимый в состав атмосферы, сильно диссоциирует, и оставшегося количества активного аммиака, около 10% от поданного в печь, недостаточно для заметного повышения активности атмосферы по азоту. Кроме того, подаваемый в нитроцементационную печь аммиак снижает насыщение стали углеродом. Это происходит из-за того, что азот и углерод действует на термодинамическую активность друг друга в твёрдом растворе.

6. В атмосферах, содержащих аммиак, скорость адсорбции азота аустенитом намного выше, чем скорость адсорбции углерода (примерно в 3 раза), поэтому азот раньше углерода вступает в поверхностные реакции со сталью, образуя азотистый аустенит и нитриды. Однако, несмотря на то, что поверхности стали адсорбируется меньше атомов углерода, чем азота, устойчивость углеродных фаз (аустенита и цементита) при температуре нитроцементации гораздо выше, чем устойчивость азотистых фаз. По мере поступления углерода из внешней среды азотистые фазы заменяются углеродом, а азот, входящий в их состав, либо вытесняется в газовую атмосферу (происходит деазотирование), либо диффундирует в глубину металла перед фронтом диффузии, углерода, а также входит частично в состав углеродистых фаз.

7. Эксперименты показывают, что нитроцементация легированных штамповых сталей (5XHM, 5XГС, 9XC, 6X4M2ФС и др.) в наиболее активных атмосферах на основе эндогаза, содержащих метан (3...10%CH₄) и аммиак (5...10% NH₃), происходит очень медленно (0.05...0,08 мм/ч) и не обеспечивает

получение большого количества карбонитридов в диффузионных слоях. Очевидно, что получаемые при нитроцементации в газовых атмосферах диффузионные (модифицированные) слои не отвечают требованиям высокой износостойкости в условиях штамповых инструментов.

8. Для повышения углеродного и азотного потенциалов нитроцементующих сред нами предлагается использовать активизирующее азотисто-углеродное покрытие на поверхности сталей, нитроцементуемых в газовых средах. Это позволит значительно ускорить процесс нитроцементации и увеличить диффузионные потоки азота и углерода в сталь.

9. Было предложено для нитроцементации штамповых сталей использовать пасту, содержащую в своём составе следующие компоненты: аморфный углерод (сажу), углекислый барий, железосинеродистый калий и карбамид. В качестве пастообразователей использовались различные органические жидкости (растворы ПВА, КМЦ, декстрина, лак НЦ-22 и др.). 10. Экспериментальная проверка показала, что при использовании азотисто-углеродной пасты с карбамидом и железосинеродистым калием замедленное насыщение стали азотом начинается уже при 450°C. Повышение температуры нитроцементации до 600...700°C приводит к уменьшению содержания азота и к увеличению содержания углерода в диффузионных слоях на штамповых сталях.

11. Оптимальный состав азотисто-углеродной пасты, обеспечивающей наивысшую скорость роста диффузионного (модифицированного) слоя на штамповых сталях, зависит от температуры нитроцементации. Паста для низких температур нитроцементации должна содержать в своём составе повышенные количества азотсодержащих компонентов (карбамида и железосинеродистого калия), а предназначенная для высокотемпературной нитроцементации – повышенные количества карбонатов (BaCO_3 или NaCO_3), участвующих в реакциях генерирования активного углерода на поверхности сажевых частиц. Экспериментально установлены оптимальные соотношения компонентов в составе паст для низкотемпературной и высокотемпературной нитроцементации.

12. Исследования показали, что активность нитроцементующих сред, предназначенных как для низкотемпературной, так и для высокотемпературной нитроцементации, с увеличением времени обработки постепенно уменьшается. Уменьшение интенсивности насыщения штамповых сталей объясняется, по-видимому, истощением азотистых и углеродистых компонентов и уменьшением в связи с этим способности пасты (покрытия на поверхности стали) генерировать активные атомы азота и углерода. Для покрытия толщиной $\sim 1,5$ мм истощение при низкотемпературной обработке наступает примерно через 3 часа. При высокотемпературной обработке снижение активности покрытия наблюдается после 10 часов.

13. Ускорение насыщения стали углеродом в условиях высокотемпературной нитроцементации обуславливается реакцией карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов (BaCO_3 , NaCO_3) с поверхностью сажевых частиц, с образованием активной окиси углерода (CO). Кроме того, в нитроцементующем покрытии, наряду с окисью углерода, может генерировать атомарный кислород, который играет заметную роль в формировании структуры нитроцементованных слоёв.

14. При нитроцементации легированных (хромистых) сталей происходит окисление поверхности свободным кислородом, образующимся при диссоциации карбонатов и окислов щелочноземельных металлов

15. Скорость адсорбции атомов из внешней среды на поверхности стали зависит от давления этих атомов над поверхностью и от количества активных центров (склонных к адсорбции) на поверхности стали. В случае образования на нитроцементуемой поверхности плёнки свежевосстановленного железа, что является результатом окислительно-восстановительных реакций на поверхности легированных сталей, то такая поверхность, независимо от наличия карбонитридов в структуре, будет активной и реакционноспособной. Атомы углерода и азота будут легко захватываться такой поверхностью и диффундировать в глубину металла. При этом скорость нитроцементации будет лимитироваться только скоростью диффузии азота и углерода в карбонитридно-

аустенитной структуре диффузионных слоёв. Толщина плёнки железа и зоны окислов под ней составляет доли микрометра (до 1 мкм), поэтому они не влияют на свойства нитроцементованных изделий.

16. При повышении температуры нитроцементации хромистых сталей (выше 900°C), предпринятом для повышения скорости диффузии углерода и азота в металле, возможно образование глубоких дефектных зон на поверхности, представляющих собой окисленные участки по границам зёрен. Экспериментально установлено, что катастрофическое окисление (глубиной до 100 мкм) имеет место при высокотемпературной нитроцементации сталей, легированных хромом, в пастах с углекислым калием или углекислым натрием вместо карбоната бария.

Причина поверхностного окисления нитроцементуемых легированных сталей при высоких температурах: окислы калия и натрия, образующиеся при разложении соответствующих карбонатов, плавятся (K_2O при 717°C, Na_2O при 920°C). Образующаяся жидкая фаза на поверхности стали интенсивно окисляет элементы структуры диффузионных слоёв, содержащие активные легирующие элементы (например, хром). Очевидно, что паста, предназначенная для высокотемпературной нитроцементации стали, должна иметь в своём составе углекислый барий (температура плавления BaO составляет 1923°C, а паста для низкотемпературной нитроцементации может иметь в своём составе более дешёвый углекислый натрий.

Глава 4 Закономерности формирования структуры и фазового состава диффузионных слоёв на штамповых сталях, нитроцементованных в высокоактивных средах

4.1 Особенности совместного насыщения сталей азотом и углеродом из высокоактивных сред

При нитроцементации стальных изделий в высокоактивных средах, в частности в азотисто-углеродных пастах, адсорбция атомов азота и углерода на поверхности происходит очень быстро, что создаёт благоприятные условия (большой градиент концентраций) для диффузии этих элементов в глубину стали, а также для прохождения фазовых реакций в диффузионных слоях.

Известно [27; 70; 77; 88; 93], что при диффузии азота и углерода в сталь в процессе нитроцементации наблюдается влияние этих элементов на коэффициенты друг друга.

Считается [114], что при проникновении атомов углерода и азота в кристаллическую решётку железа они переходят в состояние положительно заряженных ионов и в таком состоянии, они благодаря в том числе и своим небольшим размерам, приобретают весьма высокую подвижность. Ионы азота и углерода относительно свободно диффундируют в глубину металла, однако при этом они конкурируют за вакантные места в кристаллической решётке железа.

Атомы (ионы) азота и углерода занимают места в междоузлиях кристаллической решётки, передавая часть валентных электронов атомам металла в узлах этой решётки. В результате увеличивается отрицательность в металлических атомах, возникают силы, удерживающие ионы металлоидов (N^+ и C^+) в кристаллической решётке железа. Таким образом образуются твёрдые растворы азота в феррите или аустените.

В процессе нитроцементации потоки азота и углерода с поверхности стали неодинаковы и зависят от температуры нитроцементации: при низких

температурах в сталь в большей степени диффундирует азот, а при высоких температурах – углерод.

По мере увеличения потока атомов доминирующего элемента из внешней среды происходит заполнение в атомах металла недостроенных электронных d-оболочек за счёт валентных электронов доминирующего элемента, в результате чего уменьшается возможность растворения другого элемента.

Если стали содержат относительно большое количество карбидообразующих элементов (высоколегированные стали), то при их нитроцементации возможно образование специальных карбонитридов на основе легирующих элементов с растворением в них некоторого количества железа типа $(Me,Fe)_n(C,N)_m$. Кроме того, возможно также растворение карбонитридов легирующих элементов друг в друге с образованием специфических фаз сложного состава, например, карбонитридов типа $(Cr, Mo, W, Fe)_n(C,N)_m$.

Температура нитроцементации решающим образом влияет на образование карбонитридов в нитроцементованных слоях, поскольку определяет доминирующий поток диффундирующего элемента (углерода или азота) и тип образующихся избыточных фаз. Фазовый состав поверхностных слоёв нитроцементуемых штамповых сталей обуславливается как наличием в составе этих сталей легирующих элементов, так и особенностями системы Fe–N (рис. 4.1), которая во многом подобна системе Fe–C.

В системе железо–азот имеются α - и γ -фазы, аналогичные ферриту и аустениту в системе железо – углерод. Азотистый феррит (α -фаза) твёрдый раствор азота в объёмноцентрированной решётке α -железа, азотистый аустенит (γ -фазы) – твёрдый раствор азота в гранецентрированной решётке γ -железа.

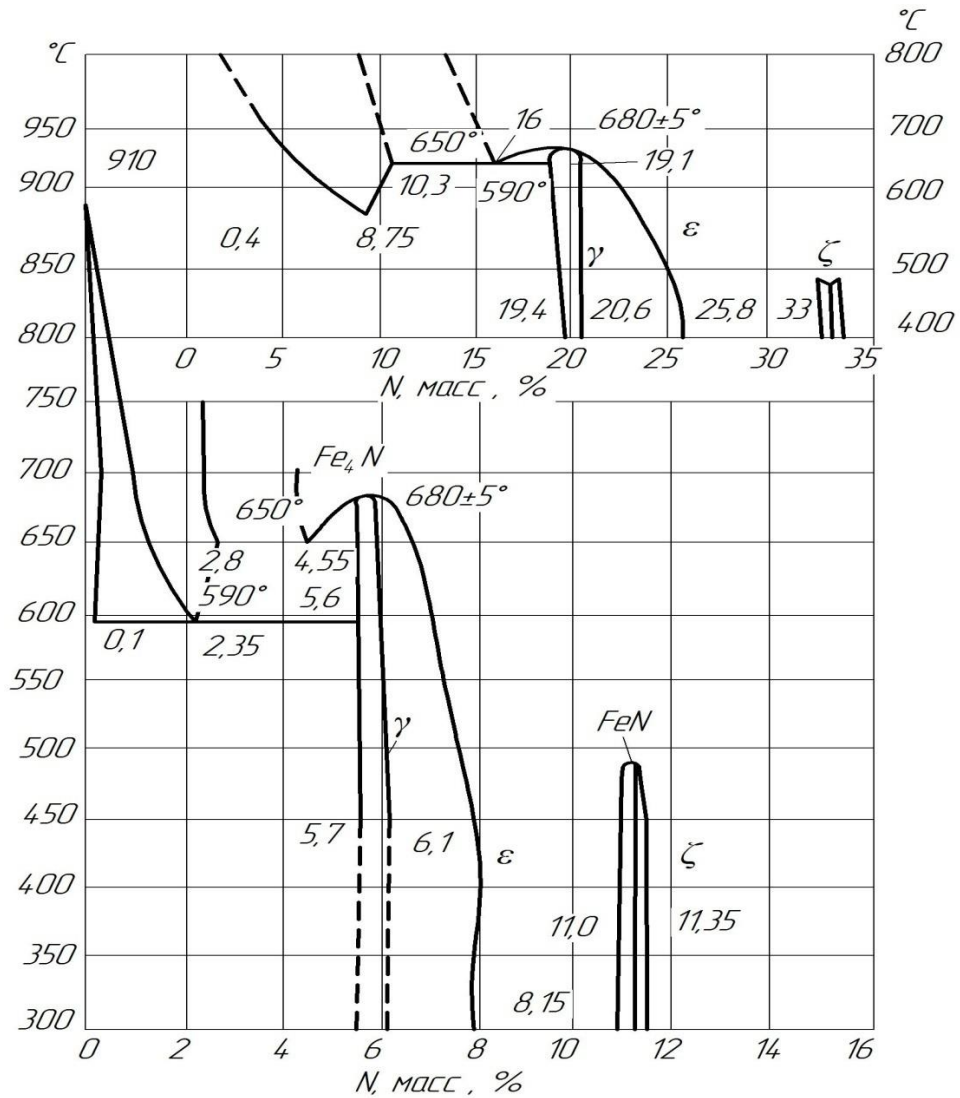


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния системы железо –азот

Азот в твёрдом растворе железа снижает температуру полиморфного превращения ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$ - перехода железа) и таким образом расширяет область существования γ -железа в системе Fe-N, подобно тому как расширяет эту область углерод в системе Fe-C. Эвтектоидные реакции в этих системах происходят аналогично – с образованием пластинчатого эвтектоида. В углеродистой системе такой эвтектоид называется перлитом, а в азотистой системе – браунитом. В обеих системах, по мере превышения концентрации металлоида против предела растворимости в твёрдых растворах, образуются химические соединения с железом (нитриды или карбиды).

В системе Fe–N могут существовать три вида нитридных соединений (фаз): γ' -фаза (Fe_4N), ε -фаза ($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$) и ξ -фаза (кси-фаза Fe_2N). Эти фазы отличаются повышенной метастабильностью, что обуславливает зависимость фазового состава железо-азотистых сплавов от температуры. Кроме названных нитридов, в системе Fe–N может существовать низкотемпературная (ниже 200°C) метастабильная α'' -фаза (Fe_8N), выделяющаяся из азотистого феррита при медленном охлаждении.

В системе Fe–C, в отличие от системы F–N, существует только одно химическое соединение – цементит (карбид железа Fe_3C). Цементит отличается от нитридов повышенной стабильностью и постоянством состава. Этот состав строго соответствует стехиометрическому соотношению – 25 ат.% углерода и 75 ат.% железа. Стабильность цементита обуславливается наличием в нём прочных однонаправленных ковалентных связей между атомами углерода и железа в его сложной орторомбической решётке.

Азотистые соединения, в отличие от цементита, могут иметь переменный состав, т.е. могут иметь некоторую область гомогенности по азоту. Наибольшая область гомогенности наблюдается у гексагонального нитрида ε , который существует в системе Fe–N в широких диапазонах концентраций и температур. Наибольшая область гомогенности имеется у гексагонального нитрида ε , который может существовать при концентрациях азота от 4,35% ($\sim\text{Fe}_3\text{C}$) до 11% ($\sim\text{Fe}_2\text{N}$). При увеличении содержания азота в этом нитриде увеличиваются параметры решётки (рис. 4.2) и, как следствие, твёрдость. Это имеет важное практическое значение, поскольку нитрид ε является главной фазой в азотированных слоях на стальных изделиях, обеспечивающей им высокую износостойкость.

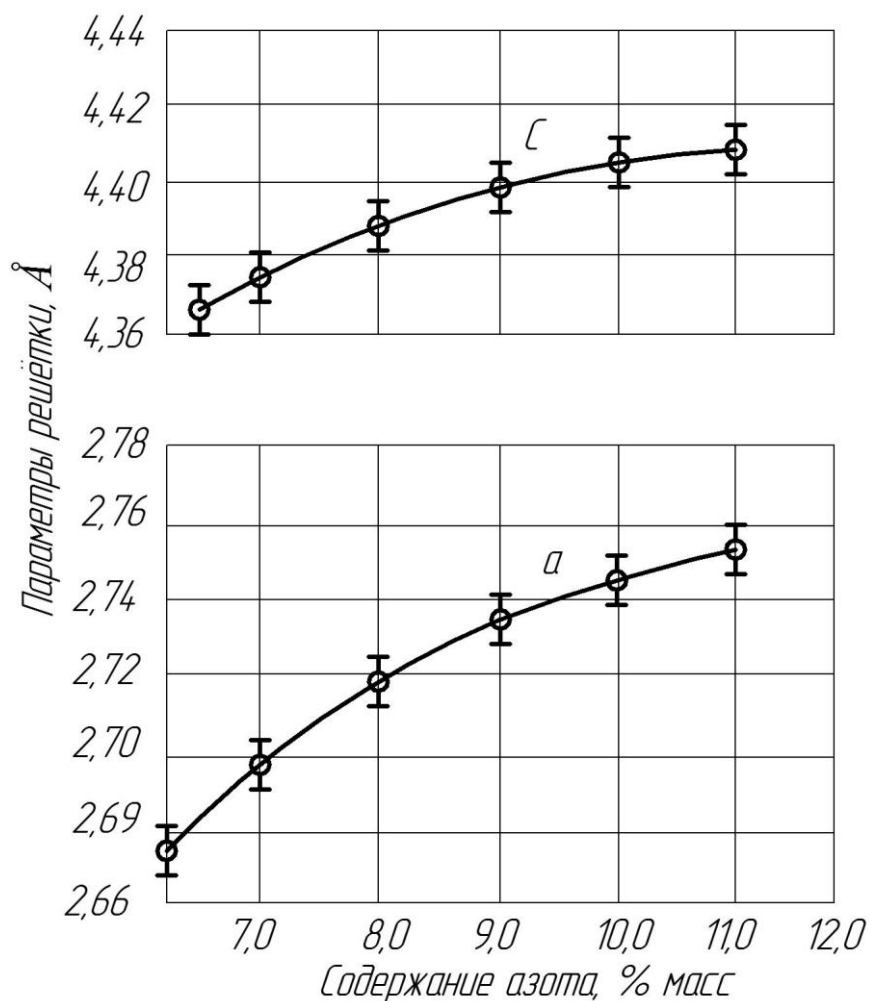


Рисунок 4.2 – Параметры решётки нитрида ϵ в зависимости от содержания азота

При нитроцементации, когда происходит совместное насыщение стали обоими металлоидами (азотом и углеродом), происходит образование в диффузионных слоях нитроцементуемых сталей специфических фаз: азотисто-углеродистых твёрдых растворов и карбонитридов, изоморфных или с соответствующими нитридами или карбидами. Причём в нитроцементированных слоях возможно совместное существование фаз как на основе нитридов, так и на основе карбидов.

В тройной системе Fe–C–N, которая имеет место в нитроцементированных слоях на поверхности стали, азот и углерод могут влиять на термодинамическую активность друг друга. Углерод, как показано в работе [27], повышает активность (подвижность) азота и вытесняет его из пустот кристаллической решетки железа,

которые занимают атомами углерода. Углеродистый твёрдый раствор на основе железа отличается большей стабильностью, чем твёрдый раствор азота.

При насыщении стали азотом и углеродом выше пределов их растворимости в железе в тройной системе Fe–C–N возникают специфические фазы – карбонитриды. Эти фазы могут образоваться как на основе нитридов, так и на основе карбидов. При этом углерод может входить в состав нитридов, замещая атомы азота, а азот может входить в состав карбидов, замещая атомы углерода в их решётке.

Фазовый состав диффузионных слоёв нитроцементованных сталей значительно зависит от температуры. При высокой температуре нитроцементации (800°C и выше) избыточная фаза может быть только одна – карбонитрид цементитного типа. В его решётке часть атомов углерода замещается атомами азота, при этом устойчивость карбонитрида снижается по сравнению с чистым карбидом, поскольку силы связи атомов железа с азотом меньше, чем силы связи железа с углеродом из-за того, что азот имеет три валентных электрона (NH₃), а углерод – четыре (CH₄).

При низкотемпературной нитроцементации (550–580°C) в диффузионных слоях возможно появление нескольких карбонитридных фаз на основе соответствующих нитридов. В этих нитридах часть атомов азота замещаются атомами углерода. Как следует из изотермического разреза тройной диаграммы состояния Fe–C–N при наиболее распространённой температуре 560°C (температуре «мягкого азотирования») в этой системе главной фазой является карбонитрид ϵ , изоморфный с одноимённым гексагональным нитридом (рис. 4.3).

Этот карбонитрид в сумме может содержать от 26,9 до 39 ат.% азота и углерода, причём содержание углерода несколько больше, чем содержание азота [187; 188; 189]. Отношение C/N в карбонитриде ϵ может достигать величины 1,25. Замена азота углеродом в гексагональной решётке карбонитрида приводит к некоторому уменьшению параметров «а» и «с», что снижает свободную энергию образования этой фазы.

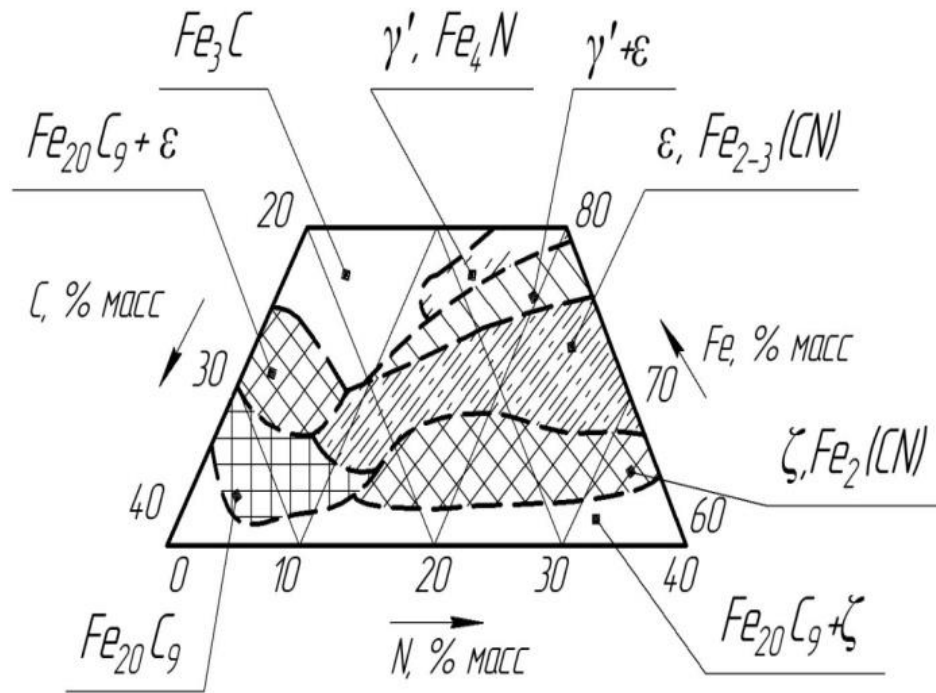


Рисунок 4.3 – Диаграмма состояния системы Fe–C–N. Изотермический разрез при температуре 560°C (содержание элементов в карбонитридных фазах в атомных %)

Достаточно большое место на диаграмме состояния Fe –C –N занимает орторомбический карбонитрид ξ (кси-фаза), в котором растворимость углерода ещё больше, чем в карбонитриде ε . Количество углерода в нём может достигать 25 ат.%, что вызывает увеличение параметра «в» решётки исходного ξ - нитрида и уменьшение параметров «а» и «с».

В гранецентрированной решётке γ' -карбонитрида, третьей по распространённости фазе в системе Fe–C–N, растворимость углерода значительно меньше, чем в упомянутых выше карбонитридных фазах. Она не превышает 5 ат.% C. Размер решётки исходного нитрида γ' при замене в нём азота атомами углерода практически не изменяется – параметр «а» кубической решётки уменьшается с 3,970 Å, т.е. всего на 0,003Å, что не влияет на свойства карбонитрида γ' .

Что касается растворимости азота в кристаллической решётке цементита, который образуется в нитроцементованных слоях сталей при высокотемпературной обработке, то считается, что она относительно невелика.

4.2 Структура и фазовый состав диффузионных слоёв штамповых сталей, нитроцементованных при высоких температурах

Нитроцементация сталей при повышенных температурах (более 800 °С) обуславливает насыщение поверхностных слоёв всех исследованных сталей главным образом углеродом, содержание же азота на поверхности нитроцементованных слоёв во всех случаях весьма незначительно (не превышает 0,37 %). Таким образом, высокотемпературный процесс, сдвинут в сторону цементации.

Однако избыточная фаза, образующаяся на поверхности диффузионных слоёв нитроцементуемых сталей, является не чистым цементитом, а карбонитридом с решёткой цементита, в которой часть атомов углерода замещается атомами азота. Характеристики диффузионных слоёв на исследованных сталях представлены в таблице 4.2.

Кроме того, в карбонитридах цементитного типа, образующихся при нитроцементации легированных сталей, могут растворяться некоторые легирующие элементы, замещая атомы железа. Марганец в цементите может растворяться неограниченно, хром – до 18%, молибден и вольфрам растворяются в количестве менее 1%. Остальные карбидообразующие элементы (Ti, Ta, V, Nb и др.) практически не растворяются в цементите и не легируют его. Некарбидообразующие элементы (Ni, Co) не растворяются в цементите и при росте карбонитридов цементитного типа оттесняются в глубину металла перед фронтом диффундирующего углерода.

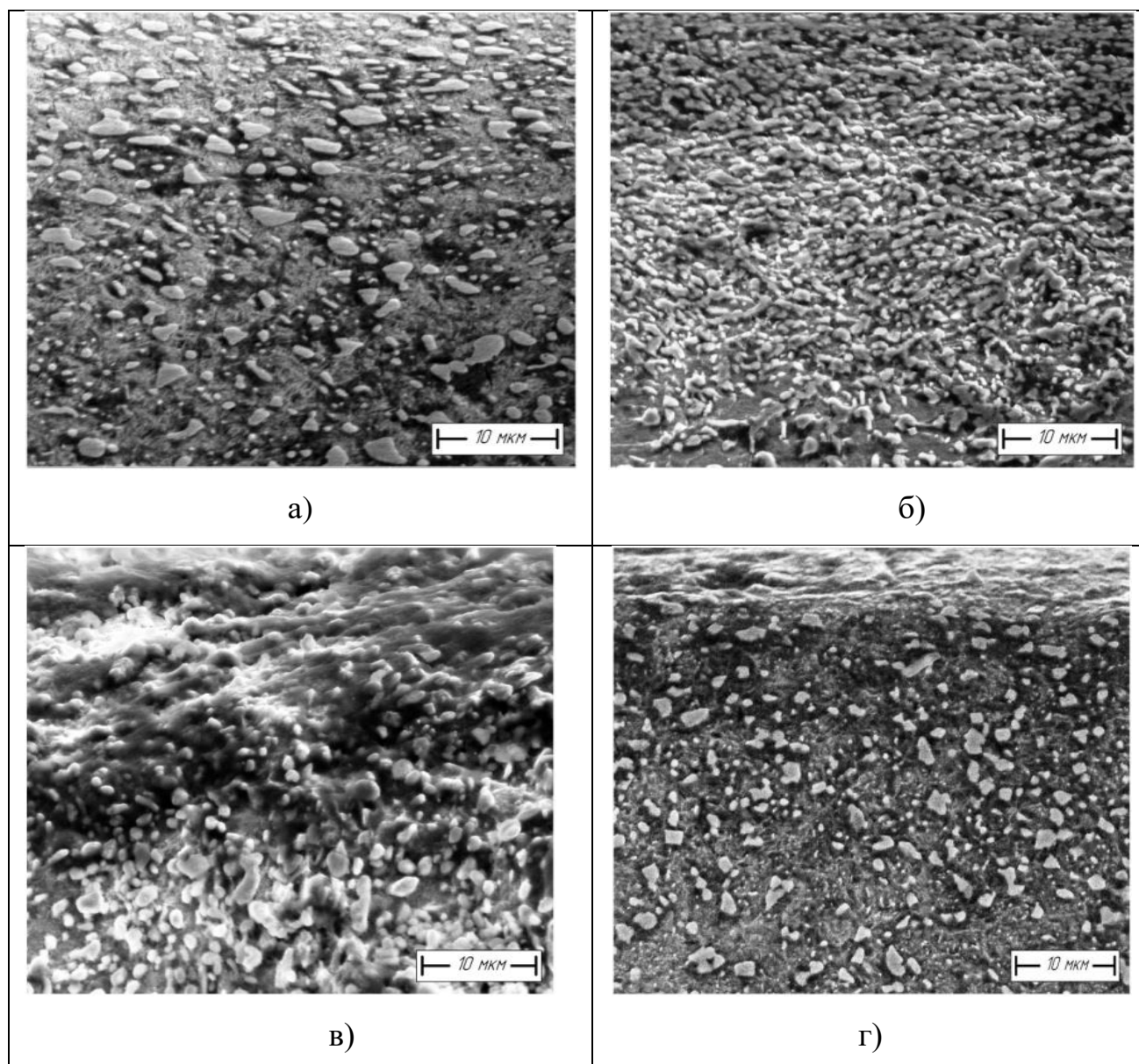
Таблица 4.2 – Глубина диффузионных слоёв и содержание углерода и азота на поверхности нитроцементованных штамповых сталей (температура 880°C, 4 часа)

№ п/п	Исследованная сталь	Глубина Диффузионного слоя, мм	Концентрация углерода на поверхности, %	Концентрация азота на поверхности, %	Толщина слоя карбонитридов на поверхности, 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

Микроструктуры поверхностных слоёв штамповых сталей, подвергнутых нитроцементации в пастообразной среде при температуре 880°C в течение четырёх часов, представлены на рисунке 4.4.

Карбонитридная структура, полученная в нитроцементованных слоях штамповых сталей после высокотемпературной обработки, зависит от химического состава сталей, главным образом от содержания в них хрома. Как показал эксперимент, в сталях, не содержащих хрома или содержащих его в небольших количествах ($\sim 0,5\%$ Cr), избыточные карбиды образуются в виде тонкого слоя (корки) на поверхности, а также в виде достаточно густой сетки по границам зёрен.

Фазовый анализ, проведённый рентгеновской съёмкой на дифрактометре ДРОН-6, показывает, что карбонитридная фаза на поверхности названных сталей представлена главным образом карбонитридом, изоморфным с цементитом.



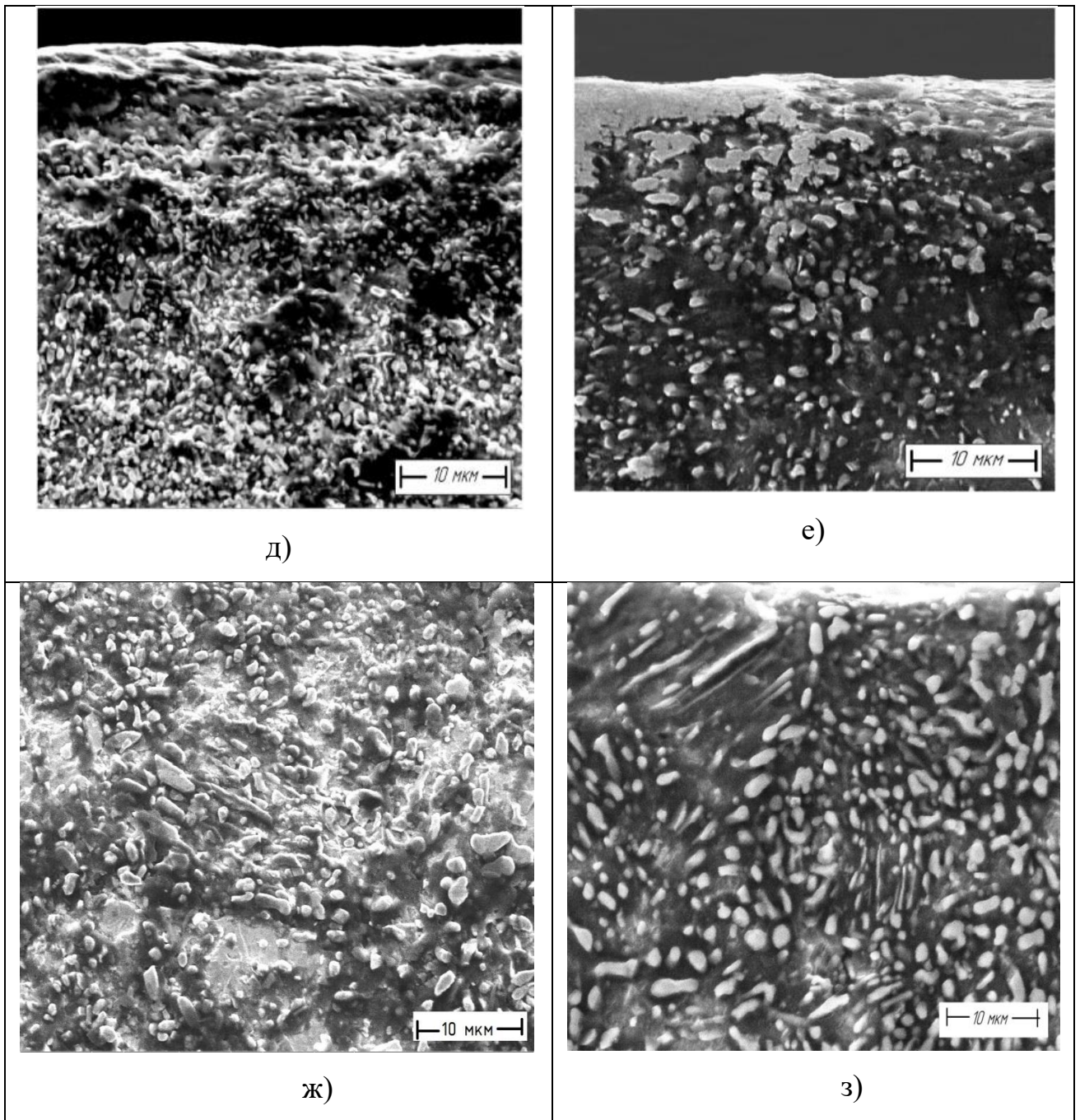


Рисунок 4.4 – Микроструктуры диффузионных слоёв, полученных нитроцементацией (880°C, 4 ч) в высокоактивной среде различных штамповых сталей: а – 5ХГС; б – 5Х2ГФ; в – 5ХНМ; г – 5Х3ГС; д – 9ХС; е – Х12Ф1; ж – 5ХНСВ; з – ШХ 15

В штамповых сталях с содержанием хрома 1,5...3,5% карбонитридная фаза в нитроцементованных слоях образовалась в виде отдельных включений различной формы, изолированных друг от друга участками твёрдого раствора (стали 5ХГС, 5Х2МФ, 5Х3ГС, 9ХС.).

На дифрактограммах, снятых с нитроцементованных сталей 5ХНСВ, обнаруживается небольшое количество карбонитридов, изоморфных карбидам вольфрама WC , W_2C . Дифракционные линии этих карбидов чётко видны в области больших углов скольжения (рис. 4.5).

Причём чем выше содержание хрома в таких сталях, тем более равноосные и мелкие включения образуются в структуре нитроцементованных слоёв и в тем больших количествах (рис. 4.6).

На всех дифрактограммах, снятых с поверхности образцов названных штамповых сталей, наряду с линиями цементита имеются более или менее интенсивные линии α -Fe (легированного азотистого феррита) (рис. 4.6).

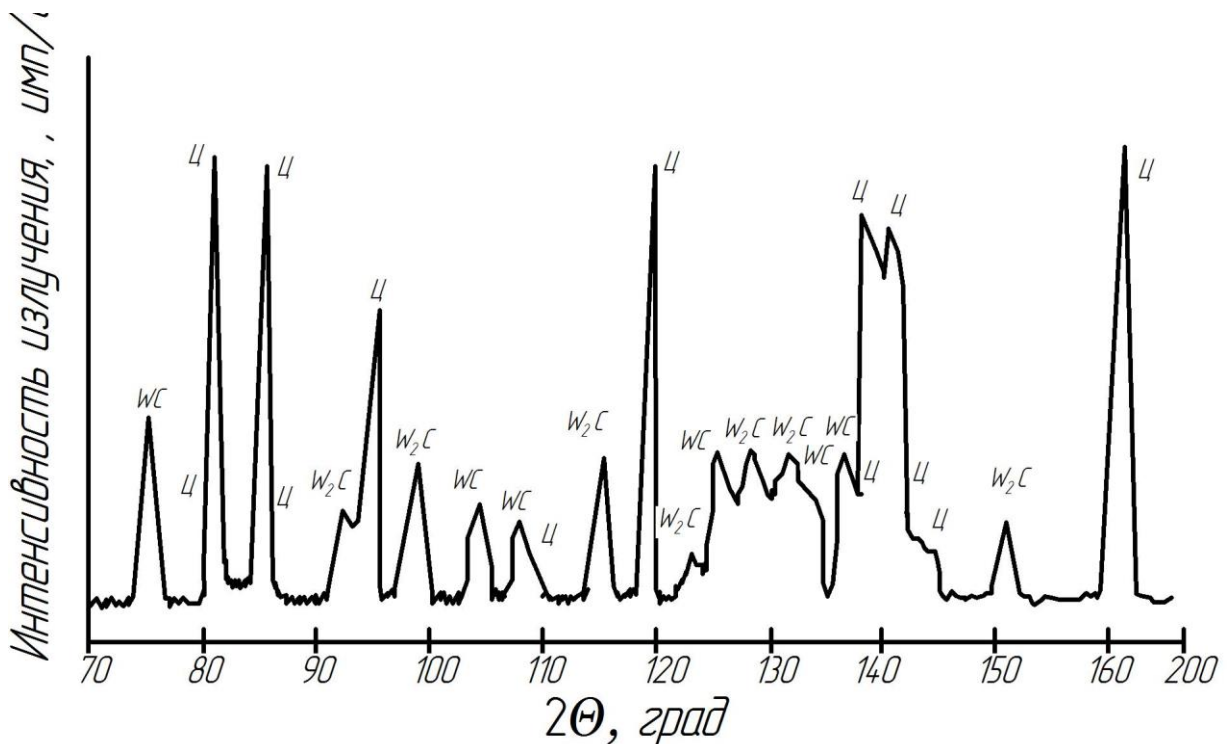


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма нитроцементованного слоя стали 5ХНСВ

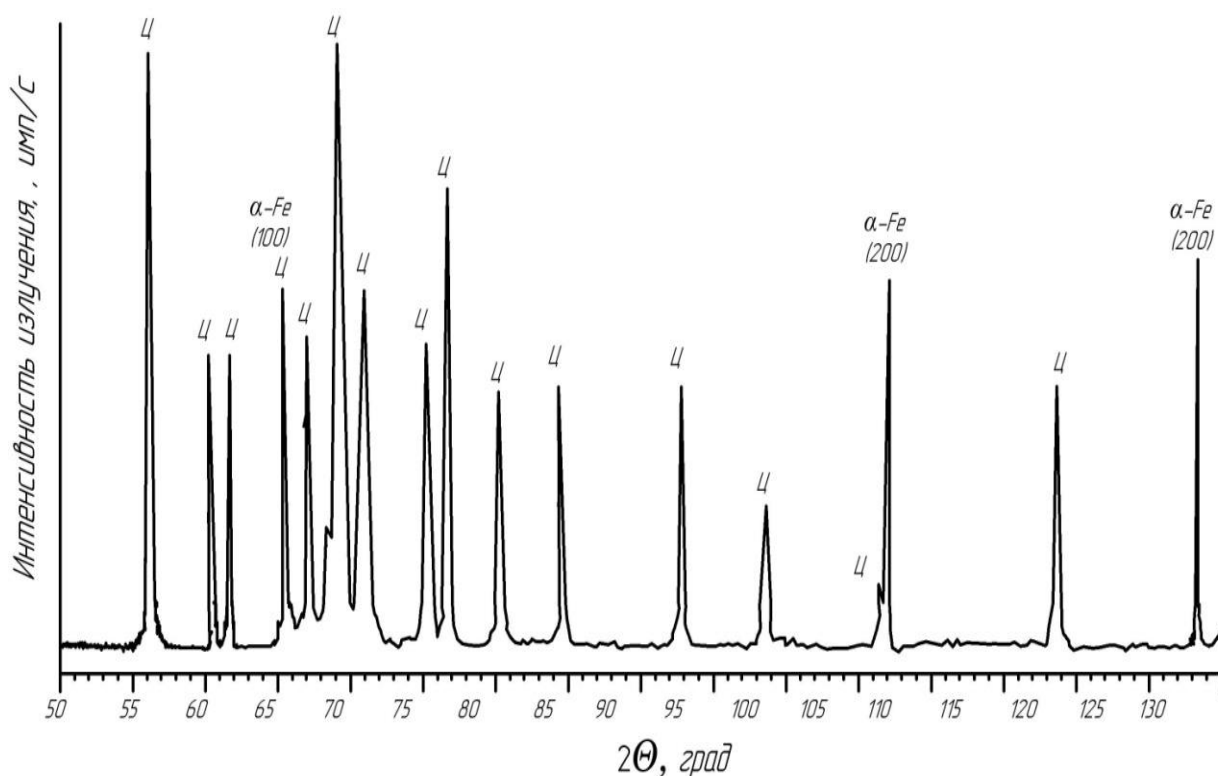


Рисунок 4.6 – Дифрактограмма ($K_{\alpha Cr}$) поверхности нитроцементованной стали 5ХГС

Рентгеноструктурный анализ нитроцементованных образцов стали 5Х3ГС показал, что карбидные включения на поверхности представлены цементитом $(FeCr)_3C$ (рис. 4.7).

В диффузионных слоях высокохромистой стали Х12Ф1 карбонитридная фаза образовалась в виде практически сплошной нетравящейся зоны на самой поверхности и многочисленных мелких включений в твёрдом растворе под этой зоной (рис. 4.8). При большом увеличении видно, что эта поверхностная зона представлена большим количеством очень мелких округлых карбонитридных включений, расположенных практически вплотную друг к другу. Размеры карбонитридных включений в нитроцементованной стали составляют в среднем около 2 мкм.

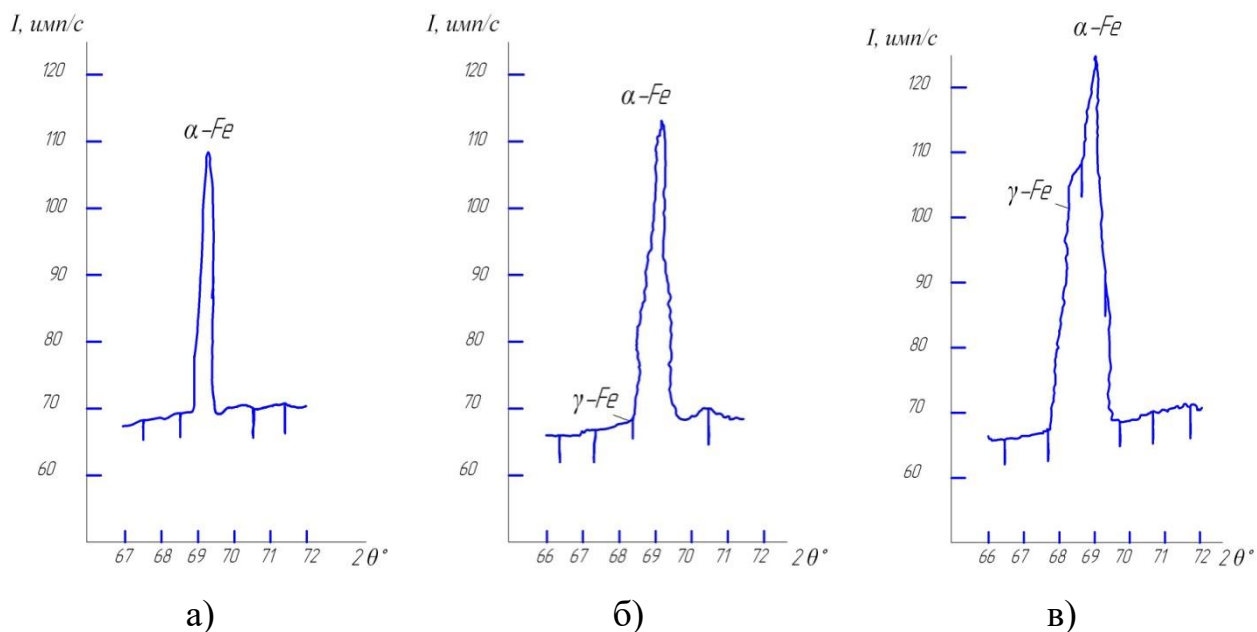


Рисунок 4.7 – Рентгенограммы нитроцементованного слоя стали 5Х3ГС а) поверхность; б) 0,3 мм от поверхности; в) 1,0 мм от поверхности

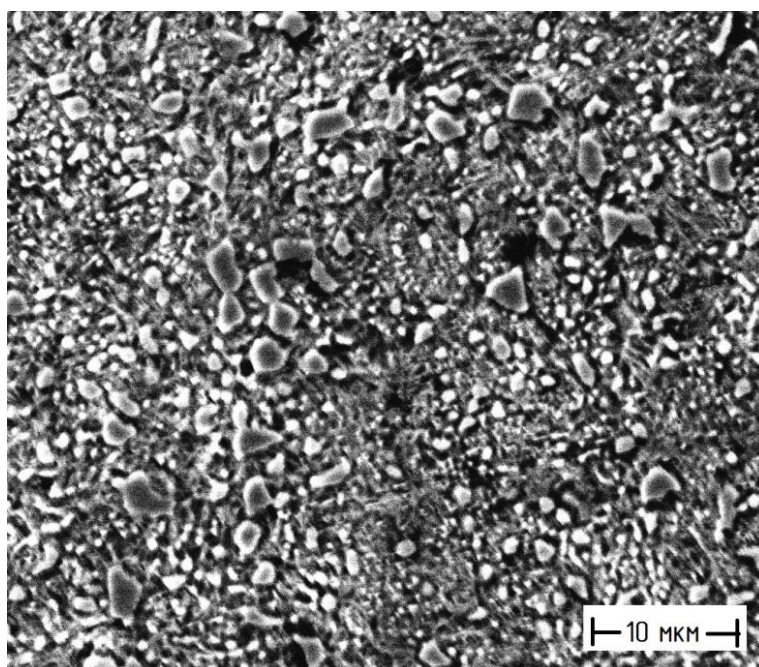


Рисунок 4.8 – Микроструктура (X8000) поверхностной зоны штамповой стали Х12Ф1, нитроцементованной при температуре 880°С, 4 ч

Зона сплошных карбонитридов на поверхности высокохромистых сталей, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, представлена не

только азотистым цементитом $(Fe,Me)_3(CN)$, но и многочисленными карбонитридами, изоморфными с карбидами хрома $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 (рис. 4.9).

Под поверхностной зоной (коркой карбонитридов) в диффузионных слоях нитроцементованных высокохромистых сталей X12Ф1 обнаруживается α -фаза (азотистый феррит) и фазы, соответствующие карбидам Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, а также Cr_3C_2 . При этом фаза, соответствующая цементиту, практически не обнаруживается или обнаруживаются только её следы.

Металлографический анализ диффузионных слоёв на легированных штамповых сталях, нитроцементованных при высоких температурах, показывает, что их характеристики зависят от системы легирования, а также от количества легирующих элементов в составе этих сталей, при этом главным легирующим элементом, от которого зависит глубина диффузионных слоёв и наличие в них карбонитридов, является хром.

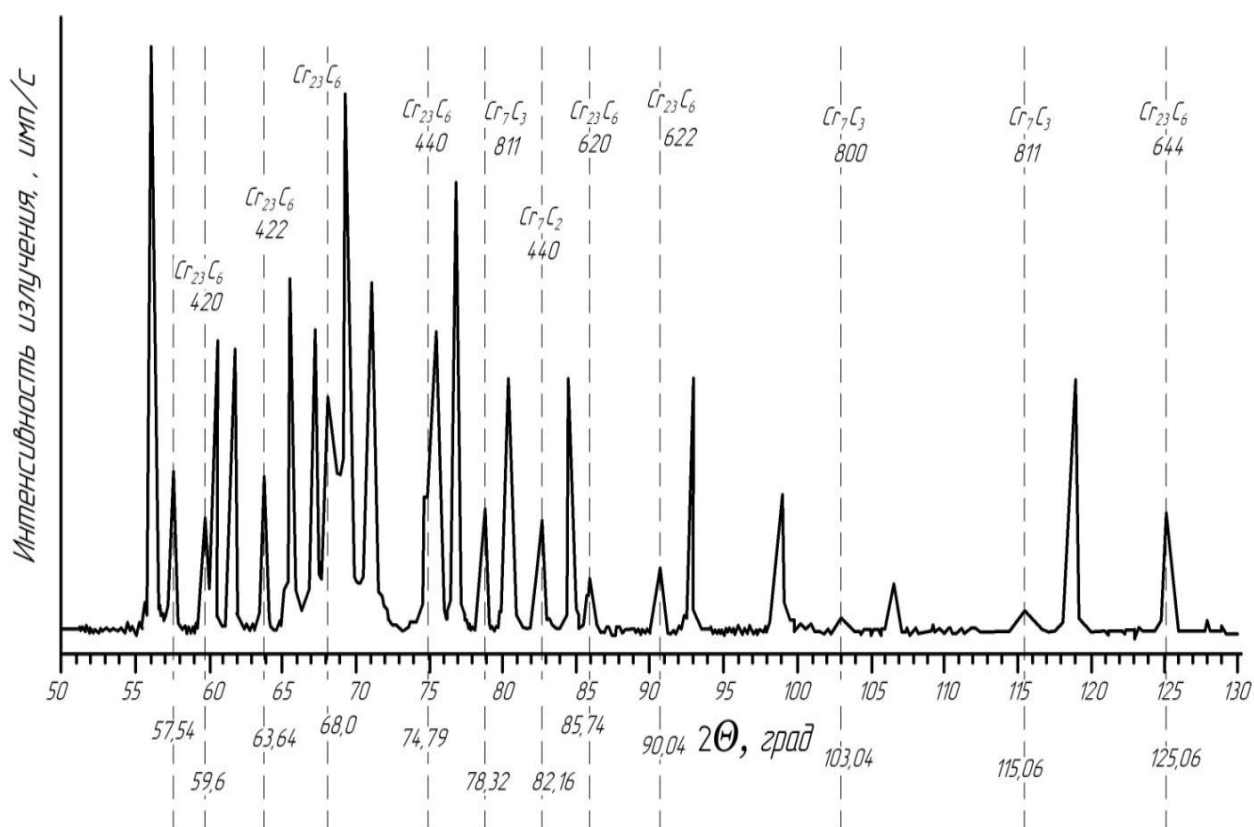


Рисунок 4.9 – Дифрактограмма($Cr\alpha$) поверхности нитроцементованной стали X12Ф1 (цементит и карбиды хрома $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3)

Сопоставляя содержание хрома в нитроцементуемой стали и содержание карбонитридов на поверхности диффузионного слоя (упрочняющей фазы), а также глубину диффузионных слоёв (рис. 4.10), можно чётко видеть влияние хрома на эти характеристики.

При увеличении содержания хрома в нитроцементуемой стали повышается количество твёрдых карбонитридных включений на поверхности диффузионных слоёв, но уменьшаются как общая глубина этих слоёв (глубина нитроцементации), так и размеры карбонитридной зоны на поверхности.

Глубина карбонитридных зон и количество твёрдых включений в этих зонах являются критериями эффективности упрочняющей обработки штамповых инструментов: чем больше глубина зоны с карбонитридами на поверхности штампа, тем большую стойкость он будет иметь. Чем больше карбонитридных включений в этих поверхностных зонах, тем большую износостойкость будут иметь нитроцементованные штамповые инструменты.

Однако, с другой стороны, большое количество твёрдых и хрупких фаз на поверхности может привести к разрушению инструментов при ударных нагрузках, поскольку твёрдые включения в структуре сталей приводят к значительному снижению их ударной вязкости.

По нашему мнению, оптимальное сочетание глубины нитроцементации и содержания карбонитридов в нитроцементованных слоях имеет место у сталей, содержащих в своём составе 1...3% хрома. Это такие стали, как 5ХГС, 5ХНМ, 5Х2ГФ, 5Х3ГС, 9ХС, 5Х2МНФ и 6Х4М2ФС. Глубина диффузионных слоёв этих сталей, получаемых высокотемпературной нитроцементацией, превышает 1 мм при толщине зон карбонитридов 0,1...0,17 мм, а содержание карбонитридов в этих зонах составляет 45...75%.

Что касается других исследованных сталей, то высокотемпературная нитроцементация хромистых сталей типа Х12 имеет специфические особенности, обусловленные большой концентрацией хрома в составе таких сталей. Цементация высокохромистых сталей изучена достаточно подробно [4; 6; 10; 12] что позволяет представить особенности этого процесса. Например, в стали,

содержащей 12% хрома, только часть атомов хрома (примерно 9%) связывается в карбиды, а другая часть атомов (около 3%) находится в твёрдом растворе и значительно снижает интенсивность диффузии углерода в глубину стали. Вследствие этого карбиды при цементации высокохромистых сталей образуются только на самой поверхности в виде скоплений мелкодисперсных включений (практически в виде карбидной корки), а цементации, в настоящем смысле слова, не происходит, так как продвижению углерода в глубину стали препятствуют скопления карбидов на поверхности. Глубина карбидосодержащих зон на поверхности цементованных высокохромистых сталей обычно не превышает 0,08...0,10 мм. Такие зоны образуются на первом этапе цементации и при увеличении длительности науглероживания практически не растут.

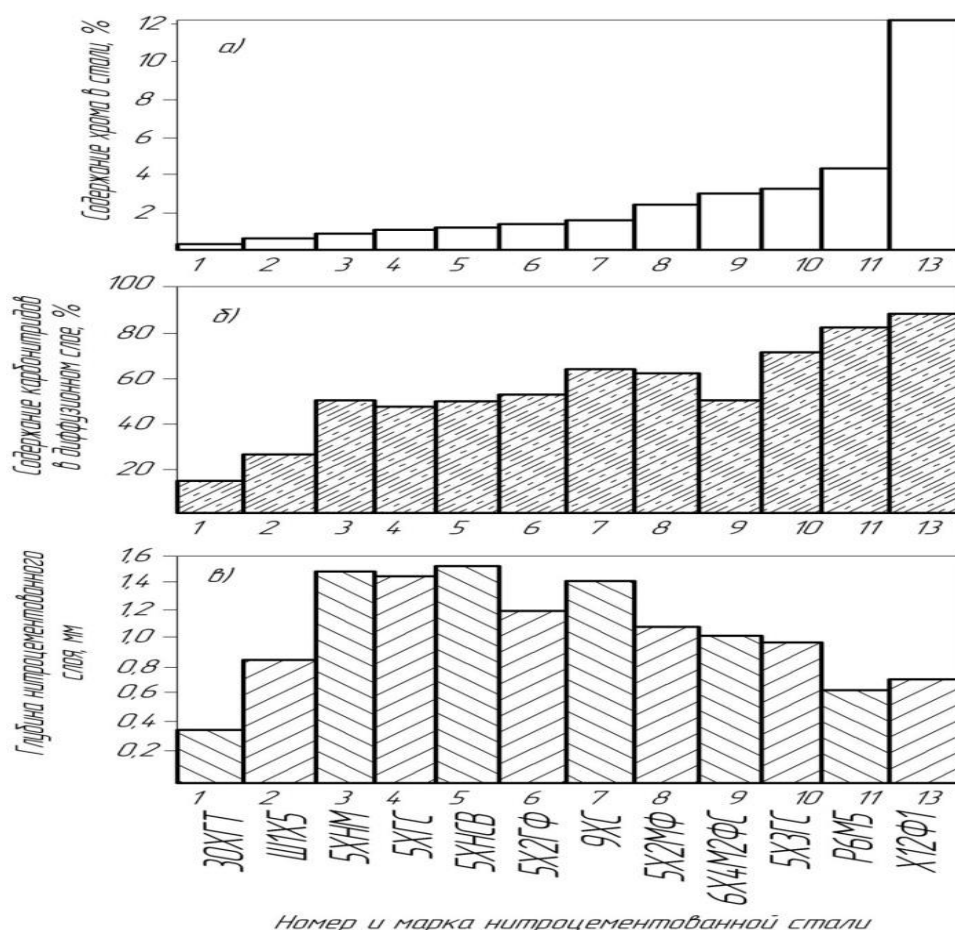


Рисунок 4.10 – Содержание хрома в нитроцементуемых сталях (а), содержание карбонитридов в диффузионном слое (б) и глубина диффузионных слоёв (в) на различных штамповых сталях, подвергнутых высокотемпературной нитроцементации

При нитроцементации высокохромистых сталей, когда в сталь поступает большое количество углерода и азота из внешней среды, на поверхности сталей образуется большое количество карбонитридов цементитного типа, также как и при цементации. Однако, как показывают наши исследования, глубина поверхностной зоны с большим содержанием карбонитридов растёт при увеличении длительности нитроцементации (рис. 4.11).

Увеличение длительности нитроцементации высокохромистой стали вызывает пропорциональное увеличение поверхностной зоны с большим количеством карбонитридов.

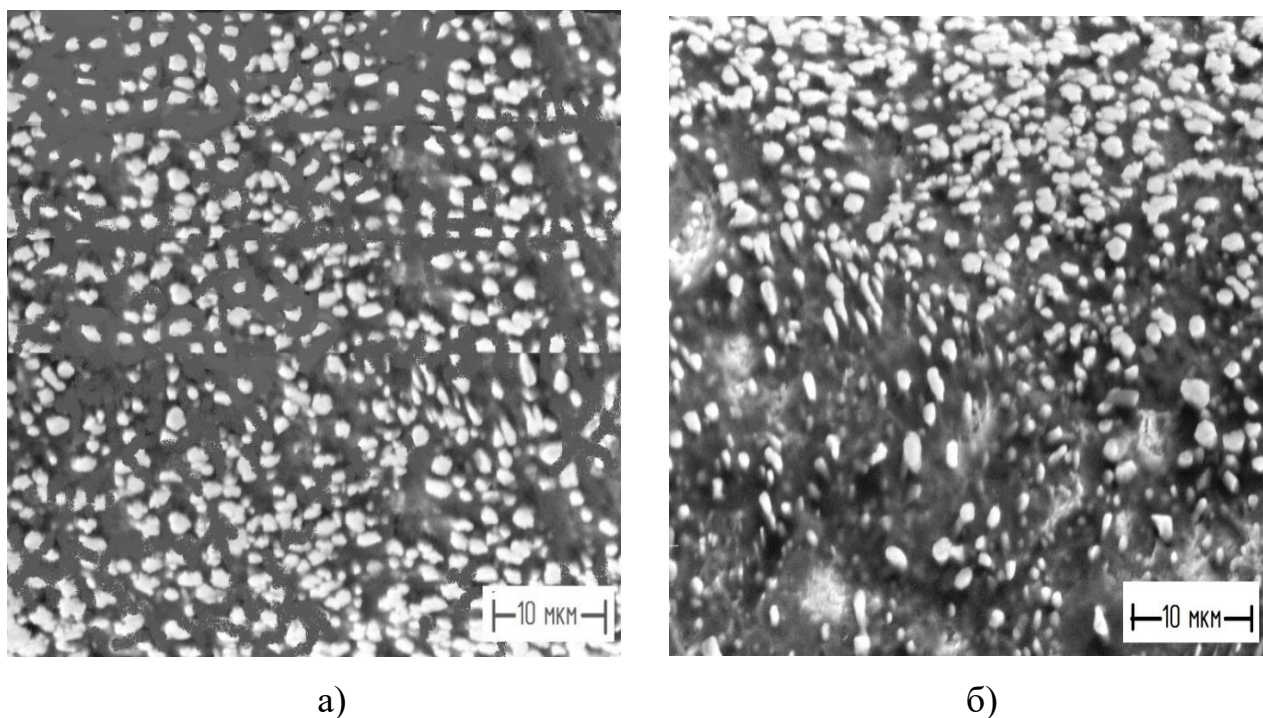


Рисунок 4.11 – Микроструктуры поверхностных слоёв стали X12Ф1, нитроцементованной при температуре 820°С с разными выдержками: а – 3 часа; б – 6 часов

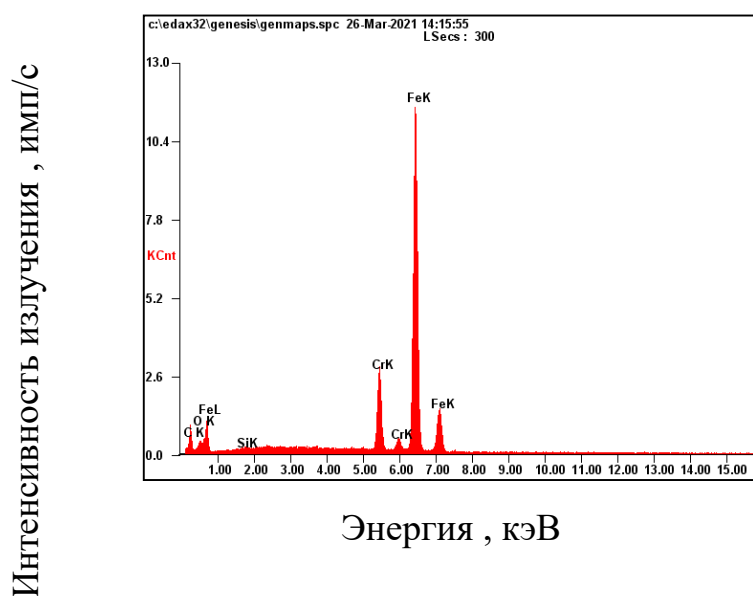
Это свидетельствует о наличии достаточно интенсивной диффузии насыщающих элементов из внешней высокоактивной среды через корку карбонитридов в глубину стали. На наличие такой диффузии указывает обширная заэвтэктоидная зона под карбонитридной коркой. В этой зоне имеется большое количество избыточных карбонитридных включений, рассредоточенных в

твёрдорастворной матрице, которые могут образоваться только при наличии в этой зоне достаточно большого диффузионного потока углерода и азота, проникающего через корку карбонитридов.

Совместная диффузия азота и углерода в карбонитридных слоях высокохромистых сталей позволяет получать достаточно глубокие модифицированные слои на поверхности штамповых инструментов, что может обеспечить им очень высокую износостойкость.

Наши эксперименты показывают, что нитроцементация стали X12Ф1 позволяет получать карбонитридные зоны, насыщенные большим количеством твёрдых мелкодисперсных карбонитридов (90% и выше), глубина которых может достигать 0,3...0,5 мм при более длительной обработке. Такая возможность, очевидно, обусловлена достаточно интенсивной диффузией углерода и азота через поверхностную зону сплошных карбонитридов.

Элементный состав поверхностных слоёв высокохромистых сталей, нитроцементованных в разработанной нами пастообразной среде при температуре 820°C, представлен железом (65...70%) и хромом (8...10%), а также большим количеством углерода (19...20%) (рис. 4.12).



Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>СК</i>	19.61	50.44
<i>ОК</i>	03.29	06.36
<i>SiK</i>	00.26	00.28
<i>CrK</i>	09.54	05.67
<i>FeK</i>	67.31	37.24

Рисунок 4.12 – Рентгеновский спектр, снятый с поверхности стали X12Ф1, нитроцементованной при температуре 820°C 4 часа

Надо отметить, что механизм диффузии элементов внедрения через решётку карбонитридов при нитроцементации сталей недостаточно ясен, поэтому он требует специального исследования, которое будет проведено ниже.

Кроме того, на нитроцементованной поверхности обнаруживается небольшое количество кислорода ($\sim 0,3\%$), однако окисленные зоны не выявляются методами оптической микроскопии.

Высокотемпературная нитроцементация сталей, содержащих в своём составе большое количество хрома (стали типа X12Ф1 и т.п.), в некоторых случаях приводит к возникновению дефектов на поверхности.

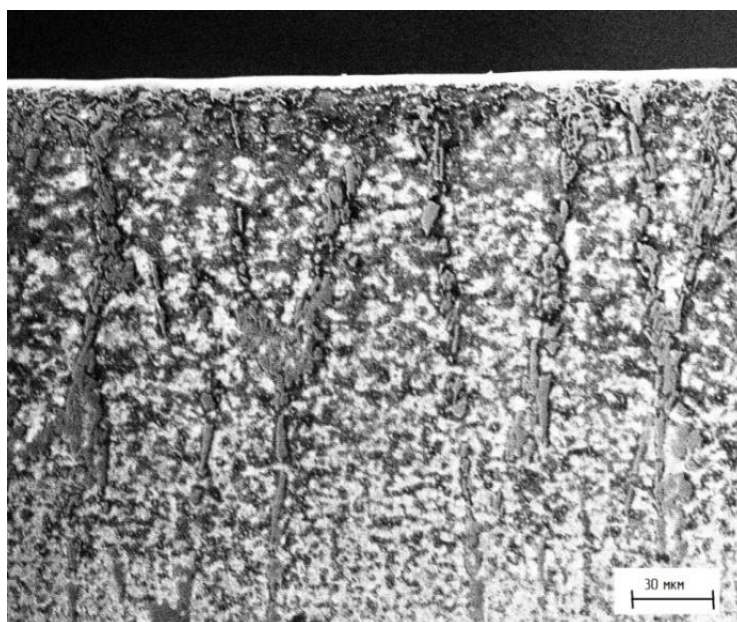
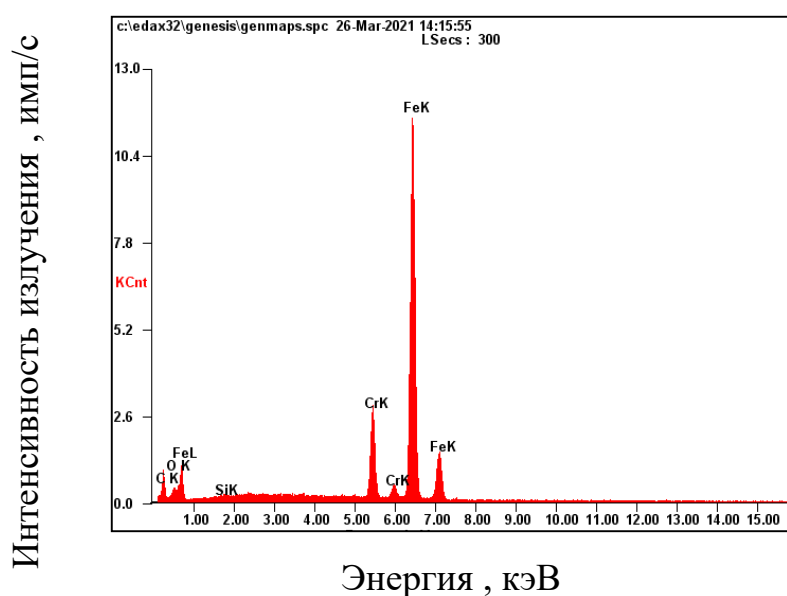


Рисунок 4.13 – Микроструктура нитроцементованного слоя стали X12Ф1, (температура 950°C, длительность 8 часов)

Микрорентгеноспектральный анализ дефектных зон на нитроцементованных высокохромистых сталях (рис. 4. 14) показывает, что их элементный состав отличается от состава бездефектных зон.

В дефектных зонах содержание железа составляет 52...56%, содержание углерода 9...10%, что ниже, чем их содержание в бездефектных зонах (см. рис. 4.13). Содержание же хрома (16...18%) и особенно кислорода (8...10%) в дефектных слоях значительно выше, чем в бездефектных.

Проводимые исследования позволяют заключить, что «тёмная составляющая» в дефектных зонах на поверхности высокохромистых сталей, нитроцементованных при повышенных температурах, представлена окислами хрома и железа. Светлые включения в дефектных зонах таких сталей, очевидно, представляют собой неокисленные остатки карбонитридов железа цементитного типа, легированных хромом, а также карбонитридов хрома.



<i>Элемент</i>	<i>Массовая доля %</i>	<i>Атомная доля%</i>
<i>СК</i>	09.63	50.44
<i>ОК</i>	08.80	06.36
<i>SiK</i>	00.26	00.28
<i>CrK</i>	17.12	05.67
<i>FeK</i>	54.21	37.24

Рисунок 4.14 – Спектрограмма поверхности нитроцементованной стали X12Ф1 (температура 950°C, длительность 8 ч)

Оценка содержания азота в поверхностных слоях (0,1 мм) нитроцементованных сталей, проведённая титриметрическим методом (по ГОСТ 12359-99), показала, что его концентрация в этих слоях невелика. В стали X12Ф1, нитроцементованной как при температурах 820–850°C, так и при повышенных температурах 920–950°C (с образованием дефектных зон), содержание азота не превышает 0,1...0,3%.

Роль азота в этих условиях сводится к активизации диффузии углерода из внешней среды через гетерофазные поверхностные структуры в глубину стали.

Из результатов приведенных выше исследований можно сделать практический вывод о том, что при нитроцементации высокохромистых сталей во избежание окисления следует использовать температуры не выше 850°C.

4.3 Механизм образования карбонитридов в диффузионных слоях легированных штамповых сталей при высокотемпературной нитроцементации

При нитроцементации штамповых сталей в интервале температур 840–880°C в них диффундирует преимущественно углерод который главным образом, и участвует в формировании структуры нитроцементованных слоёв. Азот в этом процессе играет вспомогательную роль, которая сводится к интенсификации диффузии углерода. В связи с этим карбонитриды, образующиеся в диффузионных слоях штамповых сталей при высокотемпературной нитроцементации, имеют кристаллическую решётку цементита, в которой часть атомов углерода замещены атомами азота [81; 91; 98; 105; 108; 112; 235; 238].

Карбонитриды цементитного типа выделяются из твёрдого раствора (аустенита) в результате пересыщения его углеродом, поступающим из нитроцементующей среды. При выделении карбонитридов снижается уровень свободной энергии системы «аустенит – карбонитрид». Изменение свободной энергии системы можно представить уравнением Д. Гиббса

$$\Delta G_{m_{\alpha C+\gamma}} = -\Delta G_{об.} + \Delta G_{пов.} + \Delta G_{упр.}, \quad (4.1)$$

где $\Delta G_{m_{\alpha C+\gamma}}$ – свободная энергия двухфазной системы, $\Delta G_{об.}$ – уменьшение свободной энергии аустенита при выделении из него карбонитрида; $\Delta G_{пов.}$ – энергия поверхностного натяжения границы карбонитрида; $\Delta G_{упр.}$ – упругая энергия кристалла с частицей новой фазы.

Движущей силой образования аустенитно-карбонитридной смеси в процессе насыщения стали углеродом (при высокотемпературной нитроцементации) является убыль свободной энергии системы.

$$\Delta G_{\text{об.}} = \Delta G_{\gamma+m_{3C}} - \Delta G_{\gamma}, \quad (4.2)$$

где ΔG_{γ} и $\Delta G_{\gamma+m_{3C}}$ – соответственно свободные энергии пересыщенного аустенита и равновесной аустенитно-карбонитридной смеси.

Свободная энергия образования аустенита и свободная энергия образования карбонитрида, изоморфного с цементитом, при нитроцементации легированных (штамповых) сталей зависят от концентрации в них углерода и легирующих элементов. Эти концентрационные зависимости в системе Fe – M – C (где M – легирующий элемент) имеют вид:

$$\Delta G_{\gamma} = RT [N'_c \ln a'_c + N'_M \cdot \ln a'_M + (1 - N'_c - N'_M) \ln a'_{Fe}]; \quad (4.3)$$

$$\Delta G_{m_{3C}} = \frac{1}{4} RT [\ln a''_c + x \ln a''_M + (3 - x) \ln a''_{Fe}], \quad (4.4)$$

Здесь a' и a'' – термодинамические активности компонентов в аустените и в цементите соответственно; N' – атомные доли компонентов в аустените; x – доля легирующего компонента в стехиометрической формуле цементита ($Fe_{3-x}M_x$) С.

Как видно из представленных уравнений, снижение свободной энергии двухфазной системы возможно в том случае, когда термодинамические активности (подвижности) углерода и легирующих элементов в цементите будут меньше, чем в твёрдом растворе (т.е. когда $a' > a''$).

Легирующий элемент, понижающий термодинамическую активность углерода, в наибольшей степени будет способствовать выделению карбонитрида этого элемента из твёрдого раствора в первую очередь. По мере повышения содержания углерода в системе и выделения карбонитридов из твёрдого раствора концентрация легирующих элементов и их активность в твёрдом растворе уменьшается. При этом начинают выделяться карбонитриды цементитного типа на основе железа, в которых растворяется то или иное количество легирующих

элементов. В участках твёрдого раствора между карбонитридными частицами из-за поступления углерода из внешней среды активность его остаётся на постоянном высоком уровне, что обеспечивает рост частиц новой фазы и диффузию углерода в глубину стали.

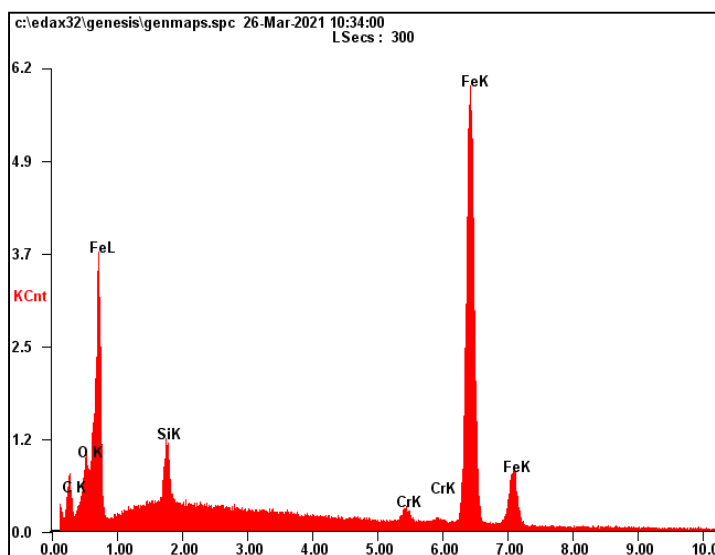
При достаточно длительной нитроцементации на поверхности штамповых сталей образуются практически сплошные карбонитридные слои (содержащие 80...90% карбонитридов), фазовый состав которых соответствует главным образом цементиту (см. п. 4.3.).

Рентгеноспектральный анализ поверхности нитроцементованных сталей показывает, что на их поверхности присутствуют не только элементы, входящие в состав цементита (железо и углерод), но и то или иное количество хрома. Чем больше хрома имеется в составе штамповой стали, тем большее его количество обнаруживается на нитроцементованной поверхности, где хром, по-видимому, входит в состав карбонитрида, изоморфного с цементитом (рис. 4.15).

Например, на поверхности нитроцементованной стали 5X2ГФ (1,12% Cr) обнаруживается 1,39% Cr (рис. 4.15, а), а на поверхности высокохромистой стали X12Ф1 (11,71% Cr) обнаруживается 9,54% Cr (рис. 4.15,б). В последнем случае на нитроцементованной поверхности, наряду с карбонитридами цементитного типа (на основе железа), присутствуют и специальные карбонитриды (на основе хрома). Это подтверждается также результатами рентгеноструктурного фазового анализа (рис. 4.15).

Эксперименты показали, что на нитроцементованной поверхности высоколегированной стали 6X4М2ФС, наряду с железом, углеродом и хромом, связанными, по-видимому, в карбонитриды цементитного типа, присутствует некоторое количество вольфрама, молибдена и ванадия, которые на нитроцементованной поверхности образуют собственные карбонитриды (рис. 4.16).

Интенсивность излучения, имп/с

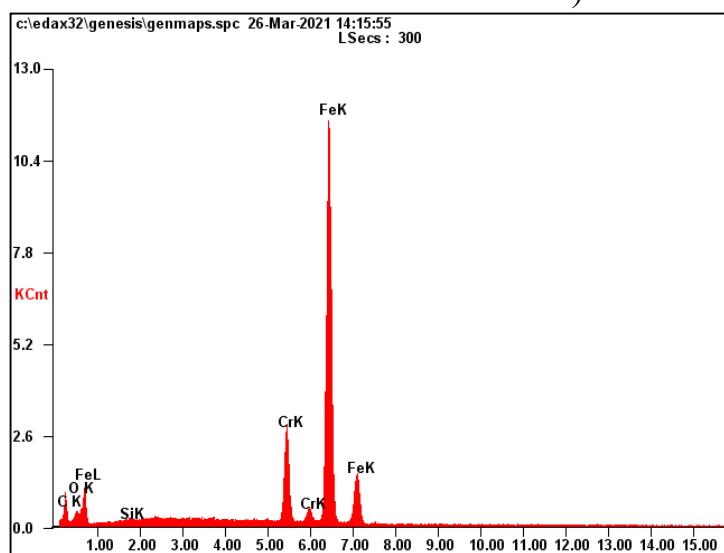


Энергия, кэВ

а)

Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>CK</i>	05.52	20.04
<i>OK</i>	02.35	06.41
<i>SiK</i>	02.01	03.12
<i>CrK</i>	01.39	01.17
<i>FeK</i>	88.73	69.26

Интенсивность излучения, имп/с



Энергия, кэВ

б)

Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>CK</i>	19.61	50.44
<i>OK</i>	03.29	06.36
<i>SiK</i>	00.26	00.28
<i>CrK</i>	09.54	05.67
<i>FeK</i>	67.31	37.24

Рисунок 4.15 – Рентгеновские спектрограммы, снятые с поверхности нитроцементованных штамповых сталей: а – сталь 5Х2ГФ; б – сталь Х12Ф1

Возможность выделения карбонитридов цементитного типа из пересыщенного твёрдого раствора во многом определяется растворением в них легирующих элементов.

Эта возможность оценивается выражением [9].

$$\ln (a_M^x \cdot a_C^y) = \frac{\Delta G_{MxCy}^0}{RT}, \quad (4.5)$$

где X и Y – стехиометрические коэффициенты; $a_M a_C$ – термодинамические активности металлов (железа и легирующих элементов) и углерода в аустените; ΔG_{MxCy}^0 – изменение свободной энергии системы при выделении карбонитридов из аустенита; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Для оценки влияния легирующих элементов на образование карбонитридов цементитного типа можно рассмотреть, как изменяется свободная энергия железо-углеродистой системы при легировании её хромом и марганцем – элементами, которые хорошо растворяются как в аустените, так и в цементите.

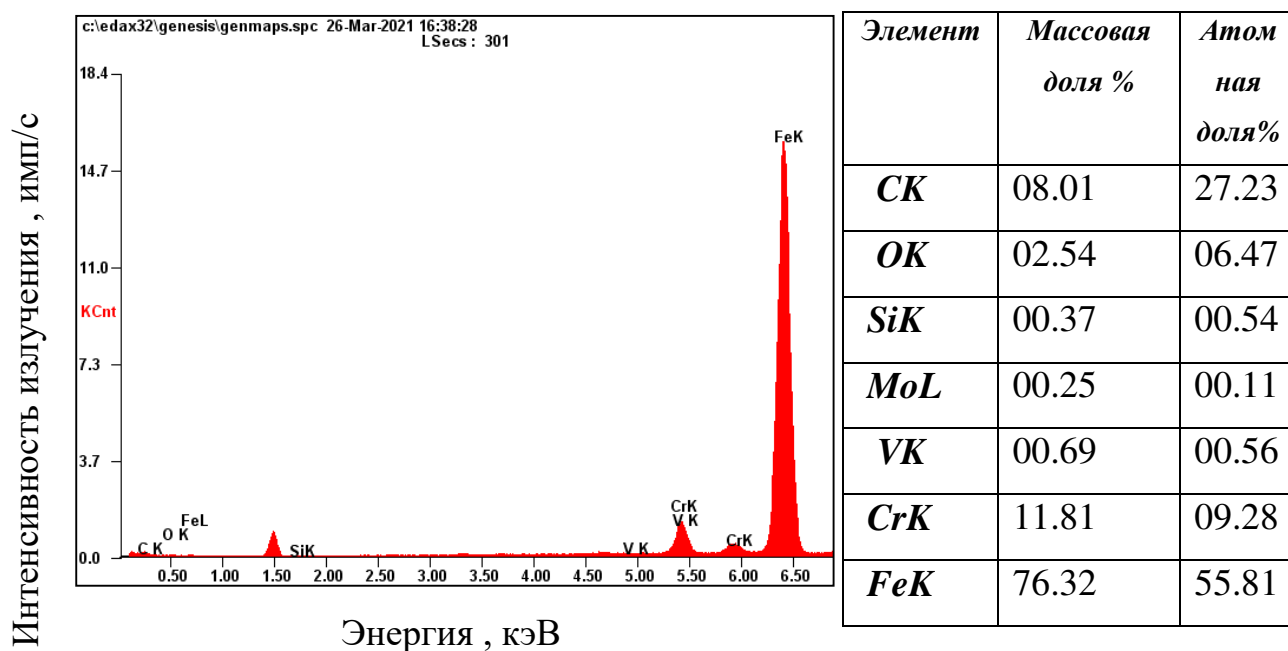


Рисунок 4.16 – Спектрограмма нитроцементованной поверхности стали 6X4M2FC

Свободную энергию образования карбонитридов цементитного типа из аустенита, легированного хромом и марганцем, можно подсчитать по известным экспериментальным значениям a_C , a_{Fe} , f_C^m и γ_m [9].

В таблице 4.3 представлены результаты таких расчётов.

Таблица 4.3–Свободная энергия образования карбонитридов $\Delta G_{M_3C}^o$, выделяющихся из пересыщенного аустенита, легированного Cr и Mn при высоких температурах

Температура, К	Свободная энергия образования цементита $-\Delta G_{M_3C}^o$, Дж/(г.ат.)						
	Fe–C	1% ат. Cr	2% ат. Cr	3% ат. Cr	1% ат. Cr	2% ат. Cr	3% ат. Cr
1170	330	2635	4343	5719	1206	1805	2359
1220	460	2825	4527	5953	1392	2059	2665

Как видно из проведённых расчётов, при образовании карбонитридов цементитного типа, легированных хромом из пересыщенного углеродом хромистого аустенита, выделяется больше свободной энергии, чем при образовании марганцовистых карбонитридов, изоморфных с цементитом. Видно также, что при выделении карбонитридов из легированного твёрдого раствора (как хромом, так и марганцем) выделяется гораздо больше энергии (в 4...17 раз), чем при образовании нелегированного цементита (карбонитрида цементитного типа). При этом разница в величине свободной энергии возрастает с увеличением степени легирования стали хромом. Из сравнения степени влияния хрома и марганца на стабильность аустенита (ΔG_{γ}^o) и цементита $\Delta G_{M_3C}^o$ можно видеть, что марганец в одинаковой мере стабилизирует как цементит, так и аустенит, поэтому он не способствует выделению цементита из аустенита. Хром увеличивает стабильность аустенита примерно в той же степени, что и марганец, однако стабильность цементита ($\Delta G_{M_3C}^o$) хром увеличивает значительно сильнее, чем марганец. Это приводит к значительному увеличению отрицательных значений $\Delta G_{\gamma'}^o - \Delta G_{\gamma+M_3C}^o$, что и является движущей силой образования карбонитридов цементитного типа при распаде пересыщенного углеродом легированного аустенита (рис. 4.17).

Таким образом, изотермическое высокотемпературное насыщение стали углеродом с небольшим количеством азота не может привести к образованию двухфазной диффузионной зоны с большим количеством карбонитридов в нелегированной стали. В марганцовистой стали распад пересыщенного аустенита с выделением из него избыточных карбонитридов вызывает весьма незначительное уменьшение свободной энергии системы, т.е. не повышает движущую силу образования карбонитридов. В этих условиях возможно лишь гетерогенное зарождение новой фазы на границах зёрен в результате чего карбонитриды в диффузионных слоях образуются в виде грубой сетки по границам аустенитных зёрен.

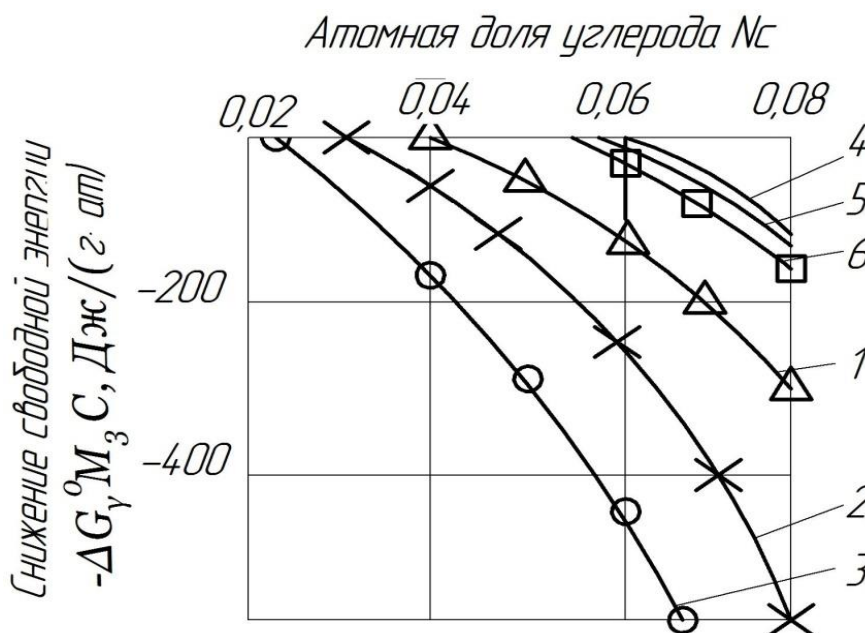
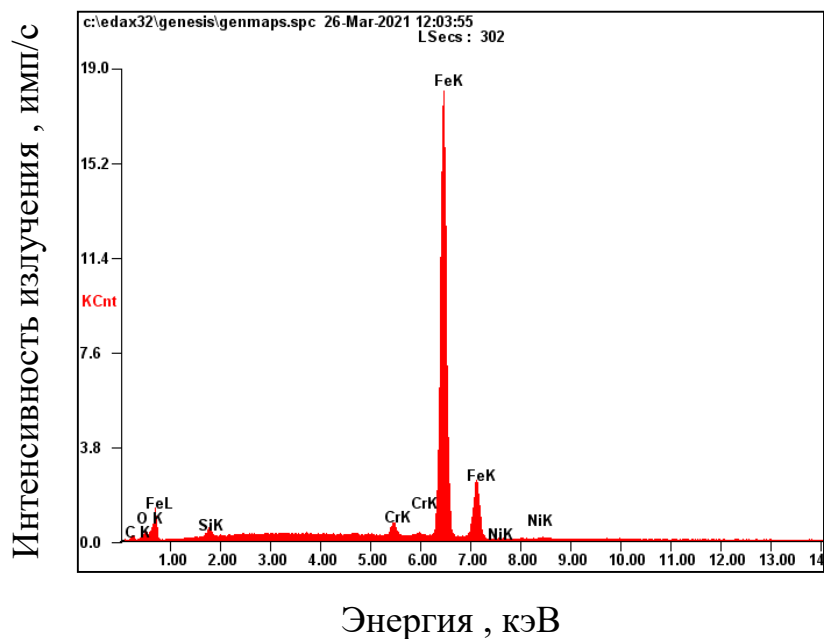


Рисунок 4.17 – Концентрационные зависимости изменения свободной энергии при распаде пересыщенного углеродом аустенита на аустенитно-карбонитридные смеси равновесного состава при 900°C: 1 – Fe +1%Cr; 2 – Fe+2% Cr; 3 –Fe+3% Mn; 4 –Fe+1% Mn; 5 –Fe+2%Mn; 6 –Fe+3% Mn

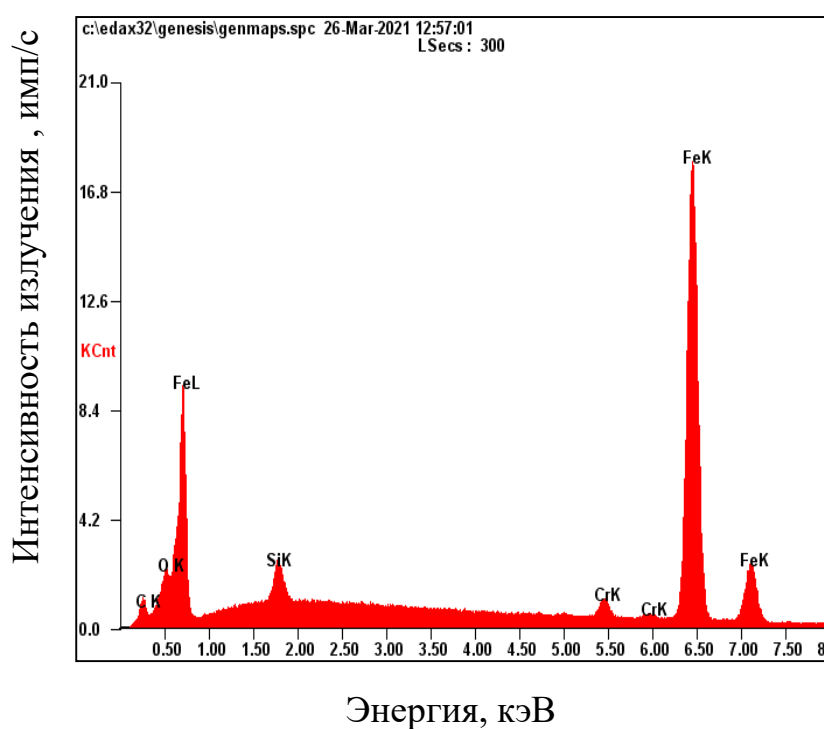
Наличие в составе стали хрома приводит к значительному снижению свободной энергии при распаде пересыщенного твёрдого раствора на равновесную аустенитно-карбонитридную и поэтому способствует образованию карбонитридов в объёме аустенитных зёрен. В результате в структуре

диффузионных слоёв хромистых сталей карбонитриды образуются в виде многочисленных равноосных включений.



Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>СК</i>	04.09	15.60
<i>ОК</i>	02.07	05.92
<i>SiK</i>	01.64	02.68
<i>CrK</i>	01.83	01.61
<i>FeK</i>	90.38	74.19

а)



Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>СК</i>	18.93	51.00
<i>ОК</i>	01.31	02.64
<i>SiK</i>	00.23	00.27
<i>CrK</i>	00.52	00.32
<i>FeK</i>	79.01	45.77

б)

Рисунок 4.18 – Спектрограммы нитроцементованных поверхностей штамповых сталей с содержанием в составе никеля, марганца: а – 5ХНМ; б – 5ХГС

Рентгеноспектральный анализ показывает, что на поверхностях многих нитроцементованных штамповых сталей, на которых имеется большое количество карбонитридов, обнаруживается главным образом хром, входящий в состав этих карбонитридов. Марганец же на поверхности нитроцементованных сталей не обнаруживается, хотя некоторые из этих сталей (5ХНМ, 5ХГС) в своём составе имеют достаточно большое количество марганца (см. рис. 4.18). Это также свидетельствует о том, что при образовании поверхностной зоны карбонитридов при нитроцементации легированных штамповых сталей участвует главным образом хром. Влияние других легирующих элементов на этот процесс весьма незначительно.

4.4 Особенности строения поверхностных зон на нитроцементованных штамповых сталях

В предыдущей главе был проведён теоретический анализ окислительно-восстановительных процессов на поверхности нитроцементуемых сталей при диффузии в них углерода и азота из высокоактивных пастообразных сред. На основе этого анализа было высказано предположение, что в процессе нитроцементации в средах, содержащих активную окись углерода, может происходить окисление хромистых карбонитридов и восстановление чистого железа.

Эта плёнка свежевосстановленного железа активизирует адгезию атомов азота и углерода из внешней среды и тем самым увеличивает градиент концентраций насыщающих элементов (С и N). Повышенный градиент способствует диффузии углерода и азота в штамповых сталях, которые в исходном состоянии уже содержат достаточно большое количество углерода. Такой градиент, вызываемый наличием на поверхности хромистых сталей плёнкой чистого железа, делает возможным получение на этих сталях глубоких диффузионных слоёв.

Названные теоретические положения подтверждаются экспериментально. На микрофотографиях поверхностных зон нитроцементованных штамповых сталей, полученных на сканирующем электронном микроскопе Qanta 3D200i при больших увеличениях (800...10000 раз), чётко видна тонкая нетравящаяся полоска, соответствующая плёнке чистого железа (рис. 4.19).

Толщина плёнки железа на поверхности стали составляет 0,25...0,5 мкм и зависит от степени легирования нитроцементуемой стали хромом – чем больше в составе стали хрома, тем большую толщину имеет плёнка железа. Однако во всех случаях эта толщина не превышает 1 мкм.

Зона диффузионного слоя нитроцементованной стали под плёнкой восстановленного железа представлена некоторой тёмной матрицей с мелкими светлыми включениями неопределённых форм (рис. 4. 19). По-видимому, эта зона, толщина которой составляет около 4 мкм, состоит из окислов железа и хрома (шпинелей) и из остатков карбонитридных включений, растворяющихся (окисляющихся) в шпинелях под действием кислорода, поступающего наряду с азотом и углеродом из внешней нитроцементующей среды.

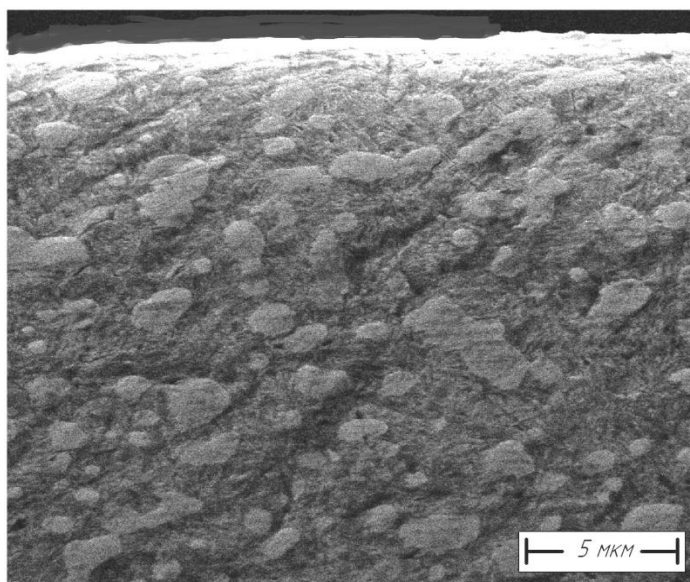


Рисунок 4.19 – Микрофотография (X8000) поверхностной зоны стали 5ХНМ, нитроцементованной в пастообразной среде при 900°C(6 ч), после интенсивного травления в 4%-ном растворе азотной кислоты в этаноле

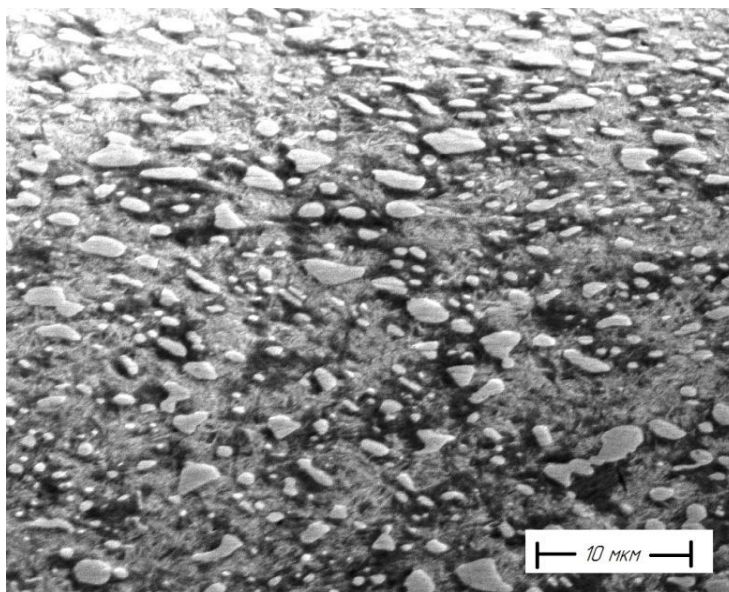


Рисунок 4.20 – Микрофотография (X10000) поверхностной зоны нитроцементованной (900°C, 6 ч) стали 5XNM (травление 4%-ным раствором пикриновой кислоты в этаноле)

О наличии кислорода в поверхностной зоне нитроцементованной стали 5XNM свидетельствует рентгеновская спектрограмма, снятая с этой поверхности (рис. 4.21).

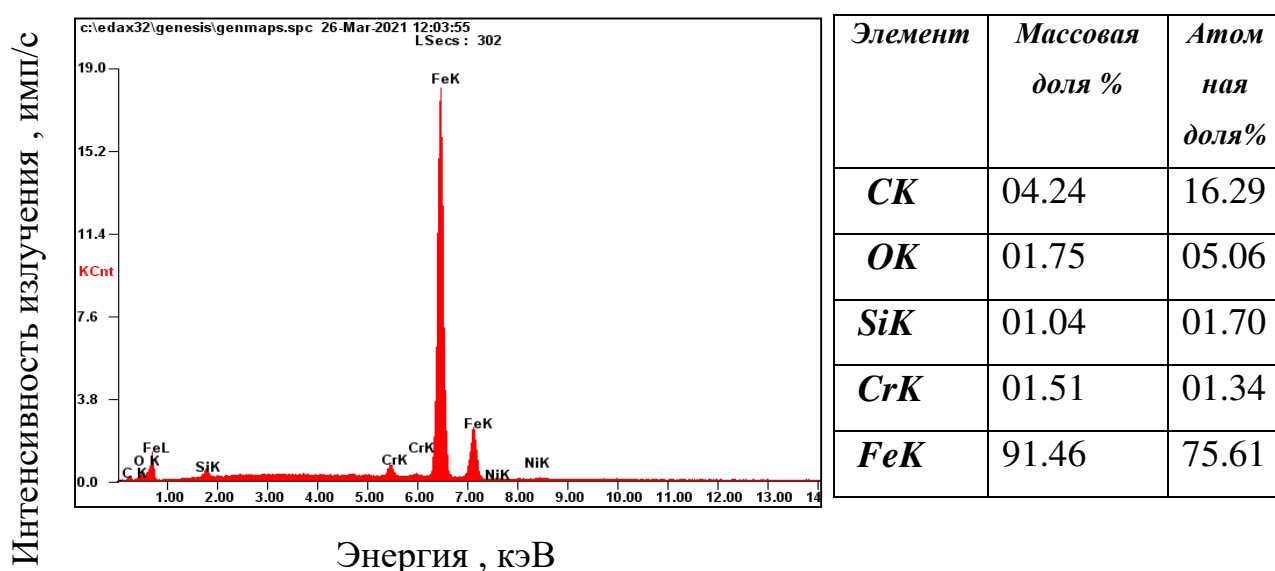
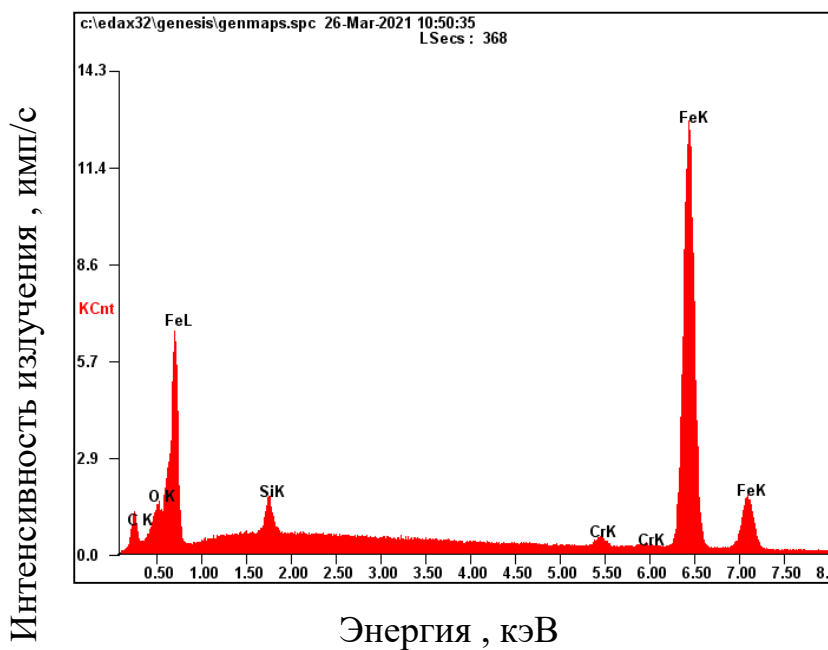
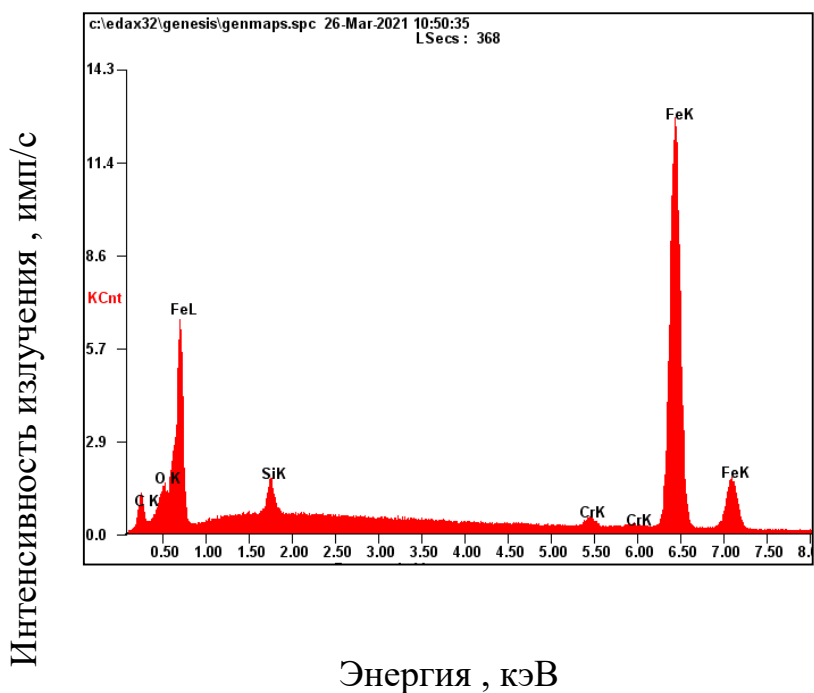


Рисунок 4.21 – Рентгеновский спектр, снятый с нитроцементованной (900°C, 6 ч), поверхности стали 5XNM (91,46%Fe; 1,75%O)



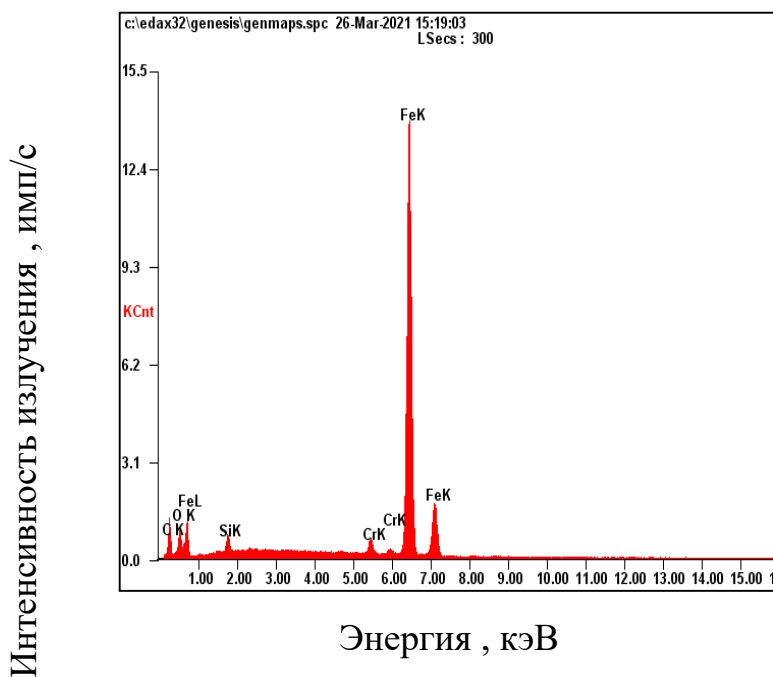
Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>СK</i>	08.28	27.55
<i>OK</i>	02.98	07.44
<i>SiK</i>	01.99	02.84
<i>CrK</i>	00.99	00.76
<i>FeK</i>	85.76	61.41

а) сталь 5X2МНФ



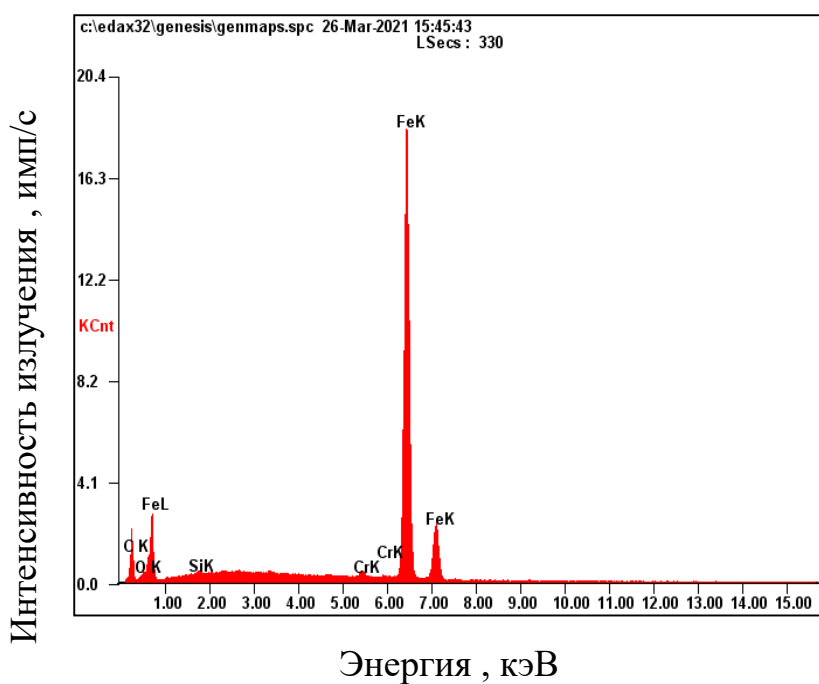
Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>СK</i>	08.28	27.55
<i>OK</i>	02.98	07.44
<i>SiK</i>	01.99	02.84
<i>CrK</i>	00.99	00.76
<i>FeK</i>	85.76	61.41

б) сталь 5XНСВ



Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>СК</i>	19.52	49.15
<i>ОК</i>	04.76	08.99
<i>SiK</i>	01.46	01.58
<i>CrK</i>	01.46	00.85
<i>FeK</i>	72.81	39.43

в) сталь 9ХС



Элемент	Массовая доля %	Атомная доля%
<i>СК</i>	18.93	51.00
<i>ОК</i>	01.31	02.64
<i>SiK</i>	00.23	00.27
<i>CrK</i>	00.52	00.32
<i>FeK</i>	79.01	45.77

г) сталь 30ХГТ

Рисунок 4.22 – Спектрограммы нитроцементованных поверхностей штамповых сталей

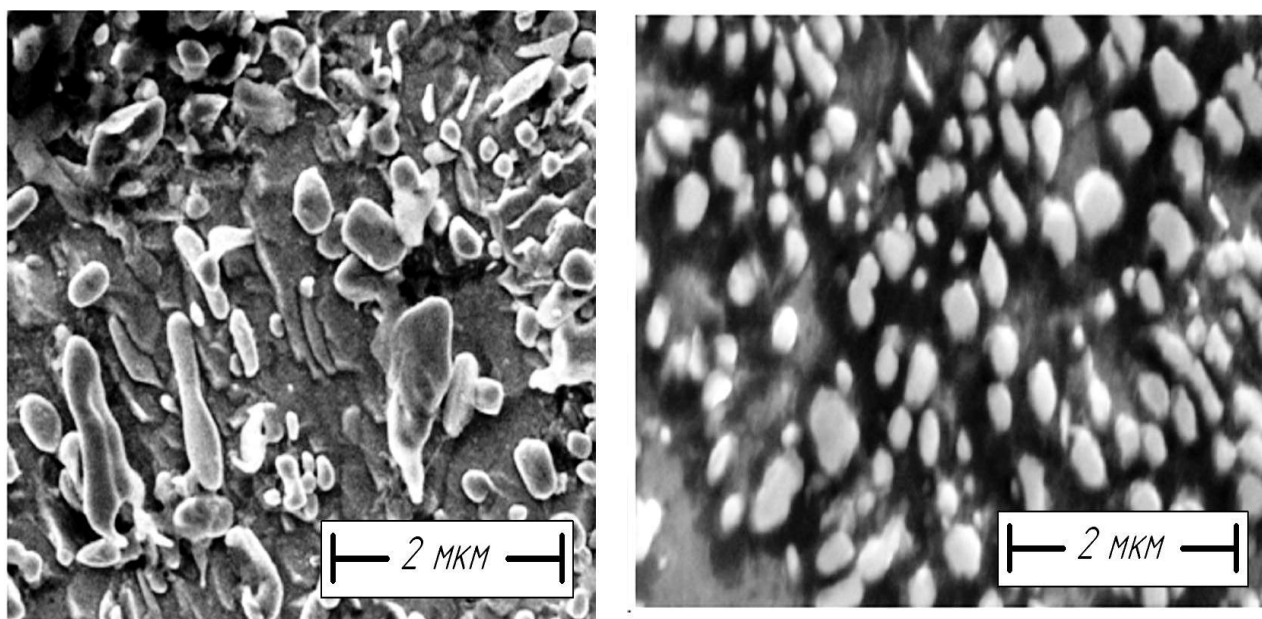
4.5 Влияние легирования штамповых сталей на морфологию карбонитридных частиц в нитроцементованных сталях

Форма и размеры карбонитридных частиц в поверхностных модифицированных слоях, как было показано выше, решающим образом влияют на механические свойства этих слоёв, так как они являются концентраторами напряжений в них. При этом наименьшая концентрация напряжений возникает в окрестностях равноосных частиц, а наибольшая – в окрестностях удлинённых частиц [9; 10; 77; 91; 127].

Форма, а также размеры и количество твёрдых включений в во многом зависят от системы легирования нитроцементуемых сталей. Наши исследования показывают, что основным легирующим элементом, определяющим форму карбонитридных частиц в нитроцементованных слоях, является хром. Чем больше содержится хрома в составе стали, тем более округлыми получаются карбонитриды при её нитроцементации. Особенно хорошо это видно на микрофотографиях нитроцементованных слоёв, полученных при больших увеличениях (рис. 4.23).

Это также свидетельствует о том, что при образовании поверхностной зоны карбонитридов при нитроцементации легированных штамповых сталей участвует главным образом хром. Влияние других легирующих элементов на этот процесс весьма незначительно.

Для выяснения механизма образования карбонитридов в сферической форме при нитроцементации целесообразно провести теоретический анализ этого механизма. Согласно классической теории кристаллизации образование карбонитридов происходит следующим образом. При пересыщении твёрдого раствора углеродом и азотом, что имеет место при нитроцементации стали в высокоактивной среде, в диффузионном слое возникают зародыши новой фазы (карбонитридов), которые быстро растут за счёт интенсивного потока элементов внедрения из внешней среды.



а)

б)

Рисунок 4.23 – Микроструктуры (x6000) нитроцементованных слоёв штамповых сталей: а – 5ХГС (0,84 %Cr), б – 5ХЗГС (3,42%Cr)

Формы карбонитридных частиц, растущих в аустените, определяются величиной поверхностного натяжения межфазной границы между карбонитридом и аустенитом. Если поверхностное натяжение этой границы будет меньше, чем натяжение границы между зёрнами аустенита, то поверхность растущей карбонитридной частицы будет плоской; если же натяжение границы «карбонитрид–аустенит» будет больше натяжения границы «аустенит–аустенит», то поверхность карбонитридной частицы будет искривлённой. В первом случае карбонитридная фаза будет расти в виде тонких пластинок (тонкой корки на поверхности и сетки по границам зёрен), во втором случае – в виде сферического включения.

Степень кривизны границы карбонитридного включения определяется коэффициентом поверхностного натяжения этой границы. Этот коэффициент, очевидно, зависит от энергии связи между атомами в кристаллической решётке цементита. Энергия связи, возникающая между частицами (атомами) в кристалле, определяется электронным строением атомов, вступающих во взаимодействие при образовании кристалла. Введение в состав цементита легирующих элементов,

которые замещают атомы железа в его кристаллической решётке, приводит к изменению энергии межатомных связей, в том числе и связей на межфазных границах, определяющих величину поверхностного натяжения.

Изменение энергии связи между металлическими атомами в кристаллических структурах проявляется в изменении модуля упругости, а также температуры плавления и коэффициента температурного расширения. Чем больше модуль упругости и температура плавления и чем меньше коэффициент температурного расширения, тем больше силы межатомных связей в кристалле. В таблице 4.4 представлены свойства некоторых элементов, которые могут растворяться в цементите, изменяя силы межатомных связей в нём.

При растворении указанных в таблице элементов (кроме марганца) в карбонитриде цементитного типа, которое происходит путём замещения атомов железа в его кристаллической решётке, силы межатомных связей в нём будут увеличиваться. Это увеличение будет зависеть от того, насколько модуль упругости легирующего элемента будет превышать модуль упругости железа (основы карбонитрида), а также от количества этого элемента, растворённого в цементите.

Таблица 4.4 – Свойства элементов, входящих в состав цементита

Элемент	Растворимость в цементите, %	Модуль нормальной упругости E, ГПа	Температура плавления $t_{пл.}$, °C	Коэффициент термического расширения, град ⁻¹ · 10 ⁻⁶
Fe	основа	210	1539	11,5
Mn	неограниченно	202	1244	22,1
Cr	до 20	260	1856	6,2
Mo	до 1	325	2625	4,9
W	до 0,6	352	3410	4,3

В наибольшей степени изменить величину межатомных связей в цементитной решётке в сторону увеличения может хром, так как он хорошо растворяется в цементите до (20%), т.е. каждый пятый атом железа в кристаллической решётке цементита может быть замещён атомом хрома.

При этом модуль упругости хрома на 24% превышает модуль упругости железа, и при наличии достаточно большого количества атомов хрома в цементите могут быть заметно увеличены силы межатомных связей в нём.

Такие элементы, как молибден и вольфрам, хотя и имеют гораздо большие модули упругости, чем хром, могут оказывать на межатомные связи в легированном цементите только незначительное влияние, так как растворимость этих элементов в цементите весьма мала (менее 1%).

Марганец, неограниченно растворяющийся в цементите, не может улучшить его свойства, так как силы межатомных связей в нём (модуль упругости) несколько ниже (примерно на 4%), чем силы связей у атомов железа. Можно считать, что марганец практически не изменяет свойства цементита.

Надо отметить, что, согласно теории фазовых превращений, на характер этих превращений влияют такие специфические факторы, как упругость матрицы, в которой растёт частица новой фазы, и когерентность решёток матрицы и новой фазы на их границе. Однако при высокой температуре нитроцементации на образование и рост карбонитридных частиц в аустените практически не действуют силы упругости, так как при высокой температуре они весьма незначительны. Кроме того, можно считать, что межфазные границы между карбонитридом и аустенитом некогерентны (большеугловые), тогда влияние легирования на морфологию частиц избыточной фазы в нитроцементованных слоях можно оценить следующим образом.

Известно [9], что коэффициент поверхностного натяжения границы между зёрнами аустенита составляет $\alpha_{\gamma\gamma} = 40$ эрг./см², поэтому, если на этой границе растёт плоская частица карбонитрида, как это имеет место в нелегированной стали, натяжение на границе этой частицы будет аналогичным натяжению аустенита ($\alpha_{\kappa\gamma} \approx 40$ эрг./см²). Радиус кривизны поверхности такой частицы равен бесконечности. Это и наблюдается в экспериментах при нитроцементации нелегированных углеродистых сталей (например, стали У8А), в диффузионных слоях которых карбонитриды наблюдаются в виде тонких прослоек по границам зёрен исходной матрицы (рис. 4.24).

В легированных сталях поверхностное натяжение границы между карбонитридом цементитного типа и исходным аустенитом отличается от поверхностного натяжения границы между зёрнами аустенита. Это связано с тем, что легирующие элементы, входящие в состав цементита, изменяют силы связи между атомами на межфазной границе. В сталях, легированных хромом, он распределяется между цементитом (карбонитридом) и аустенитом в пропорции 4:1, т.е. большая часть хрома, содержащегося в стали, концентрируется в карбонитридах цементитного типа.

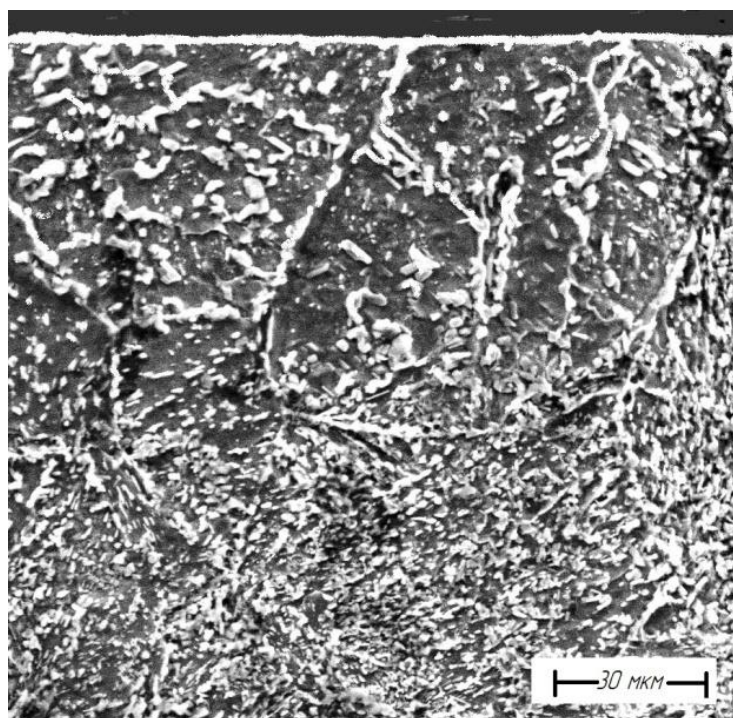


Рисунок 4.24 – Микроструктура нитроцементованной (860°C, 6 ч) стали У8А. На поверхности диффузионного слоя избыточные карбонитриды образовались в виде тонких прослоек по границам зёрен

Замещая атомы железа в кристаллической решётке цементита, хром, благодаря повышенному модулю упругости, увеличивает коэффициент поверхностного натяжения границы «карбонитрид–аустенит», вызывая её искривление.

Поверхностное натяжение, как известно, действует тангенциально (по касательной) к поверхности, поэтому кривизну межфазной границы можно выразить через т.н. краевой угол θ (рис. 4.25).

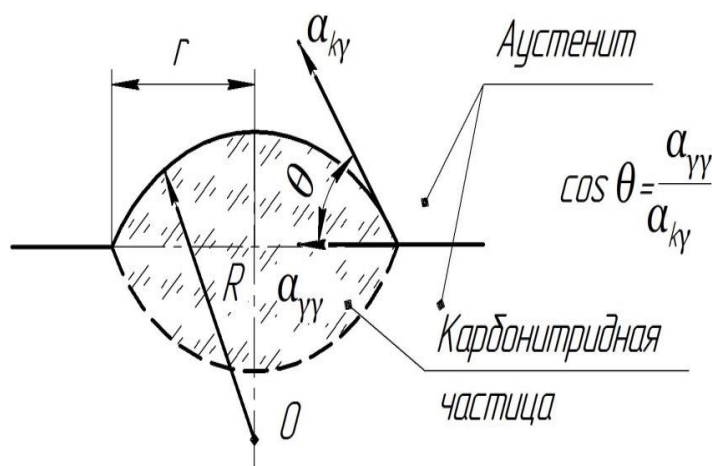


Рисунок 4.25 – Схема действия сил поверхностного натяжения при росте карбонитридной частицы в аустените: $\alpha_{\gamma\gamma}$ – коэффициент поверхностного натяжения границы «аустенит–аустенит»; $\alpha_{к\gamma}$ – коэффициент поверхностного натяжения границы «карбонитрид – аустенит»; R – радиус кривизны поверхности карбонитрида; r – радиус зародыша новой фазы в аустените

Из геометрических соображений радиус кривизны поверхности растущей карбонитридной частицы можно выразить следующим образом:

$$R = \frac{r}{\sin\theta} = \frac{r}{\sqrt{1-\cos^2\theta}} = r \cdot \left[1 - \left(\frac{\alpha_{\gamma\gamma}}{\alpha_{к\gamma}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.5)$$

Величина поверхностного натяжения границы карбонитрида в хромистой стали будет зависеть от наличия хрома в карбонитриде, поскольку он будет увеличивать модуль упругости карбонитрида. Это увеличение можно оценить по правилу аддитивности:

$$\Delta E_{Fe,Cr}^k = E_{Cr} \cdot N_{Cr} + E_{Fe} (1 - N_{Cr}), \quad (4.6)$$

где $\Delta E_{Fe,Cr}^K$ – прирост модуля упругости (сил связи между атомами в решётке цементита) железо-хромистого цементита; E_{Cr} и E_{Fe} – соответственно модули упругости хрома и железа; N_{Cr} – длина хрома в цементите.

Долю хрома в карбонитриде цементитного типа можно выразить через его массовое содержание в нитроцементуемой стали с учётом того, что распределение хрома между цементитом и твёрдым раствором составляет 4:1, а атомные массы железа и хрома практически одинаковы (56 и 52 соответственно). Доля хрома в карбонитриде цементитного типа будет равна

$$N_{Cr}^K = 0,008 C_{Cr}^{CT}, \quad (4.7)$$

где C_{Cr}^{CT} – концентрация хрома в нитроцементуемой стали.

Поскольку коэффициент поверхностного натяжения межфазной границы прямо пропорционален силе связи между атомами на этой границе, можно записать выражение для оценки кривизны границы карбонитридов в нитроцементованных хромистых сталях:

$$R = \frac{r}{\sqrt{1 - \left(\frac{E_{Fe}}{\Delta E_{Fe,Cr}^K}\right)^2}}. \quad (4.8)$$

На основании приведённых рассуждений можно определить величину краевого угла на границе растущего карбонитрида и, приняв величину критического зародыша для цементита, равную $r \approx 1$ мкм, можно рассчитать кривизну поверхности (форму) растущей карбонитридной частицы в нитроцементованном слое хромистой стали (табл. 4.5).

Таблица 4.5 – Расчётные величины кривизны поверхности карбонитридных частиц в нитроцементованных слоях от содержания хрома в стали

Содержание хрома в стали $C_{Cr}^{ст}$, %	Доля хрома в карбонитриде N_{Cr}	Увеличение сил связи в карбонитриде $\Delta E_{Cr,Fe}^K$, ГПа	Краевой угол θ , град	Радиус кривизны поверхности карбонитрида R , мкм
1,25	0,01	212,6	9	6,39
2,50	0,02	215,2	12	4,81
3,75	0,03	217,8	14	4,13
5,00	0,04	220,4	17	3,41
6,25	0,05	223,4	19	3,07
7,50	0,06	225,6	20	2,92
8,75	0,07	228,2	22	2,67
10,0	0,08	230,8	24	2,45
12,5	0,10	236,0	27	2,20
15,0	0,12	241,2	29	2,06
17,5	0,14	246,4	31	1,94
20	0,16	251,6	32	1,88

Графическая интерпретация расчётов представлена на рисунке 4.26.

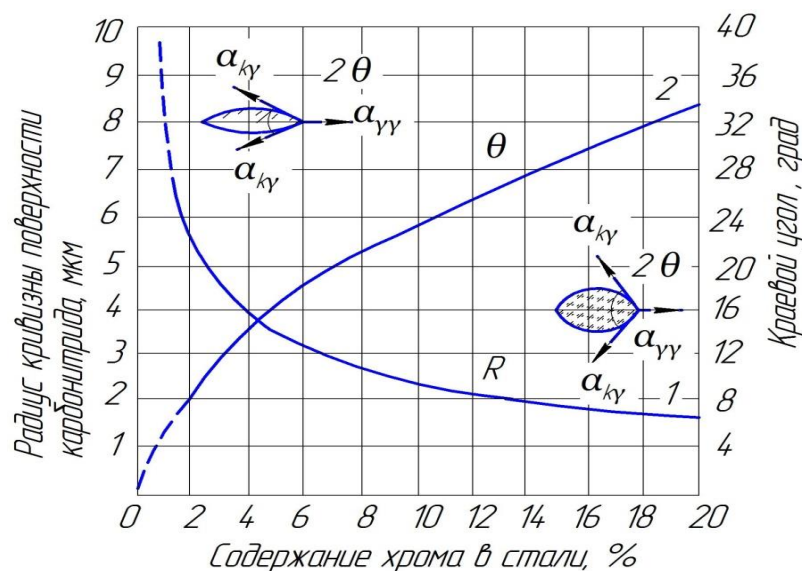


Рисунок 4.26 – Влияние содержания хрома в цементуемой стали на кривизну поверхности карбонитридных частиц, образующихся в диффузионных слоях в процессе азотонауглероживания при высоких температурах: 1 – радиус кривизны поверхности; 2 – краевой угол

Из рисунка видно, что в области малых содержаний хрома в нитроцементуемых сталях даже небольшое повышение его концентрации вызывает резкое увеличение кривизны поверхности (сфероидизацию) карбонитридных частиц, выделяющихся из пересыщенного твёрдого раствора.

При содержании в стали 5...6% хрома выделяющиеся из пересыщенного твёрдого раствора карбонитридные частицы становятся практически равноосными, и дальнейшее повышение содержания хрома в нитроцементуемой стали оказывает всё меньшее влияние на изменение их формы.

4.6 Рост частиц карбонитридов, контролируемый диффузией, при нитроцементации штамповых сталей

Образовавшиеся на начальном этапе нитроцементации зародыши карбонитридов при дальнейшем азотонауглероживании растут в аустенитной матрице за счёт притока углерода и азота из объёма аустенита к границам растущих частиц карбонитридов. При этом концентрация азота и углерода в аустенитной матрице поддерживается на уровне предельной растворимости при взаимодействии с внешней высокоактивной средой.

Механизм роста карбонитридных включений при нитроцементации во многом аналогичен механизму роста карбидов, выделяющихся из аустенита при охлаждении стали ниже критической точки A_3 . Анализ этого процесса посвящено большое количество работ, и он достаточно хорошо изучен. Согласно классической теории превращений, в металлах и сплавах частицы новой фазы растут за счёт диффузии углерода из пересыщенного твёрдого раствора к карбиду.

Скорость этой диффузии можно оценить выражением, вытекающим из первого и второго законов Фика [197]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (4.9)$$

где $\partial C/\partial \tau$ – скорость изменения концентрации углерода в диффузионном поле (пограничном слое) аустенита у границы раздела фаз; D – коэффициент диффузии углерода в аустените; x – координата по нормали к поверхности растущей частицы; τ – время.

В начальный момент времени ($\tau=0$), когда карбонитридная частица ещё не образовалась,

$$C_{(\tau,0)} = C_{\gamma}^{\text{нач.}} + \Delta C^{\text{пер.}}, \quad (4.10)$$

где $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$ – концентрация углерода в предельно насыщенном γ - твёрдом растворе при данной температуре; $+\Delta C^{\text{пер.}}$ – пересыщение твёрдого раствора при переохлаждении.

Как показывают эксперименты, $\Delta C^{\text{пер.}}$ имеет весьма небольшую величину ($\sim 0,01$ ат.% C). Это пересыщение и обеспечивает зарождение частицы новой фазы с содержанием углерода большим, чем в исходном аустените.

В аустените цементитной частицы у её границы образуется зона (пограничный слой аустенита), где концентрация углерода изменяется от начальной ($C_{\gamma}^{\text{нач.}}$) до равновесной ($C_{\gamma}^{\text{рав.}}$) с цементитом (рис. 4.27). Равновесная концентрация углерода в аустените на границе с карбидом соответствует диаграмме состояния железо-углерод при данной температуре. Величина пограничного слоя, в котором происходит переход от большей концентрации $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$ и меньшей концентрации $C_{\gamma}^{\text{рав.}}$, соответствует около 3 мкм.

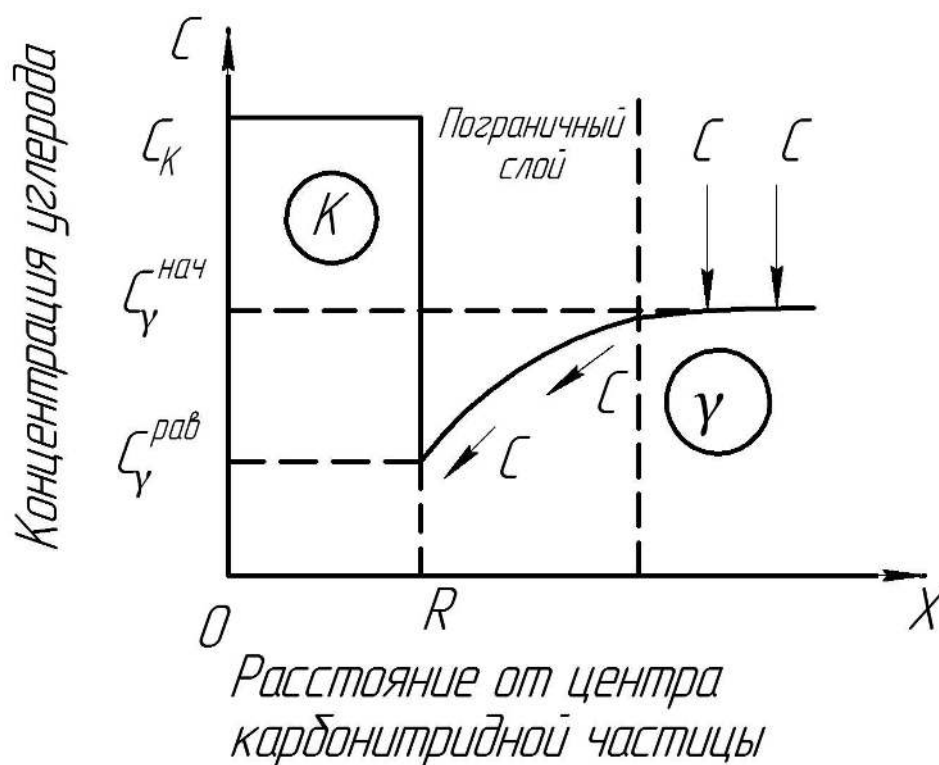


Рисунок 4.27 – Схематическое изображение роста карбонитридной частицы (κ), контролируемого диффузией углерода в аустените (γ): C_K , $C_{\gamma}^{нач}$, $C_{\gamma}^{рав}$ – соответственно концентрации углерода в карбонитриде, в аустените на удалении от частицы и у поверхности частицы; R – радиус карбонитридной частицы

Надо отметить, что в начальной стадии роста карбидной частицы, когда размер частицы незначительно превышает радиус критического зародыша, а её граница имеет заметную кривизну, состав аустенита, находящегося в равновесии с карбидом, отклоняется от значений, соответствующих фазовой диаграмме, вследствие эффекта Гиббса–Томсона [197]. Однако с дальнейшим ростом частиц (с увеличением R) этот эффект ослабевает и концентрация углерода в аустените у границы с карбидом становится равновесной по диаграмме состояния Fe–C.

В работе Ю.П. Гнездиловой [38] рассмотрено выделение цементита из аустенита заэвтектоидной стали при её переохлаждении с температуры выше t_{A_3} до температуры карбидно-аустенитной области (между t_{A_3} и t_{A_1}). Показано, что радиус растущего зерна цементита можно оценить по формуле

$$R(\tau) = 2\beta \cdot \sqrt{D \cdot \tau}, \quad (4.11)$$

где β – коэффициент, учитывающий изменение концентрации углерода в пограничном слое у поверхности карбидной частицы.

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{C_{\gamma}^{\text{нач.}} - C_{\gamma}^{\text{рав.}}}{C_{\kappa} - C_{\gamma}^{\text{рав.}}}}. \quad (4.12)$$

Таким образом, используя выражения (4.11) и (4.12), можно определить радиус карбидной частицы, растущей в аустенитной матрице, переохлаждённой в аустенитно-карбидную область (между $t. A_3$ и A_1).

Рост карбидной частицы в изотермических условиях (при постоянной температуре ниже $t. A_3$) будет постепенно замедляться по мере того, как углерод из твёрдого раствора будет переходить в карбид, т.е. по мере приближения начальной концентрации углерода ($C_{\gamma}^{\text{нач.}}$) и равновесной концентрации ($C_{\gamma}^{\text{рав.}}$). При уравнивании этих концентраций рост карбидных частиц прекратится и исходный твёрдый раствор превратится в равновесную карбидо-аустенитную смесь. Размеры карбидов и их количество в такой смеси регламентируются содержанием углерода в исходном твёрдом растворе.

Представленный выше механизм роста карбидов при распаде пересыщенного твёрдого раствора, основанный на фундаментальных теоретических положениях, может быть, вероятно, применён для анализа роста карбонитридных частиц в азотистом аустените при нитроцементации легированных сталей.

Надо отметить, что при нитроцементации сталей карбонитриды в их диффузионных слоях растут с более высокой скоростью, чем карбиды в переохлаждённом аустените, так как разность концентраций $C_{\gamma}^{\text{нач.}} - C_{\gamma}^{\text{рав.}}$ остаётся достаточно высокой и постоянной в течение всего времени нитроцементации. Количество углерода в твёрдом растворе, который переходит в состав растущего карбонитрида, постоянно пополняется его притоком из внешней нитроцементующей среды.

Кроме того, коэффициент диффузии углерода в азотистом аустените значительно увеличивается под действием азота, поступающего из внешней среды вместе с углеродом. Так, например, при температуре нитроцементации 850°C в 2,24 раза выше, чем при цементации при той же температуре.

С увеличением содержания хрома в аустените уменьшается степень его пересыщения углеродом, активность углерода (коэффициент диффузии), а также длина диффузионного поля (пограничной зоны). В совокупности это приводит к понижению скорости роста карбонитридных частиц, т.е. хром действует против действия азота. Повышение содержания хрома в нитроцементуемых сталях приводит к уменьшению размеров карбонитридов при их большем количестве в диффузионных слоях.

Надо отметить, что при образовании карбидов в процессе распада твёрдого раствора, пока расстояние между соседними карбидами превышает двойную длину диффузионного пути (в приведённых условиях это ~ 6 мкм), взаимное влияние карбидных частиц на рост друг друга не проявляется. Если диффузионные поля частиц начинают перекрывать друг друга (при их большом количестве в структуре) происходит конкуренция их за избыточный углерод в перенасыщенном твердом растворе. При этом рост карбидов постоянно уменьшается.

При непрерывном притоке углерода (и азота) в сталь из внешней среды пересыщение твёрдого раствора постоянно восстанавливается, поэтому взаимное влияние растущих частиц на кинетику их роста проявляется в значительно меньшей степени, чем при выделении вторичных карбидов из переохлаждённого аустенита. В условиях постоянного притока углерода и азота извне 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.

Теоретически оценить рост карбонитридов цементитного типа в хромистых сталях невозможно, так как нельзя рассчитать величину коэффициента β в

уравнении (4.11), для такого расчёта необходимо использовать экспериментальные данные для определения таких характеристик, как R , β и $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$, от которых зависит рост карбонитридов.

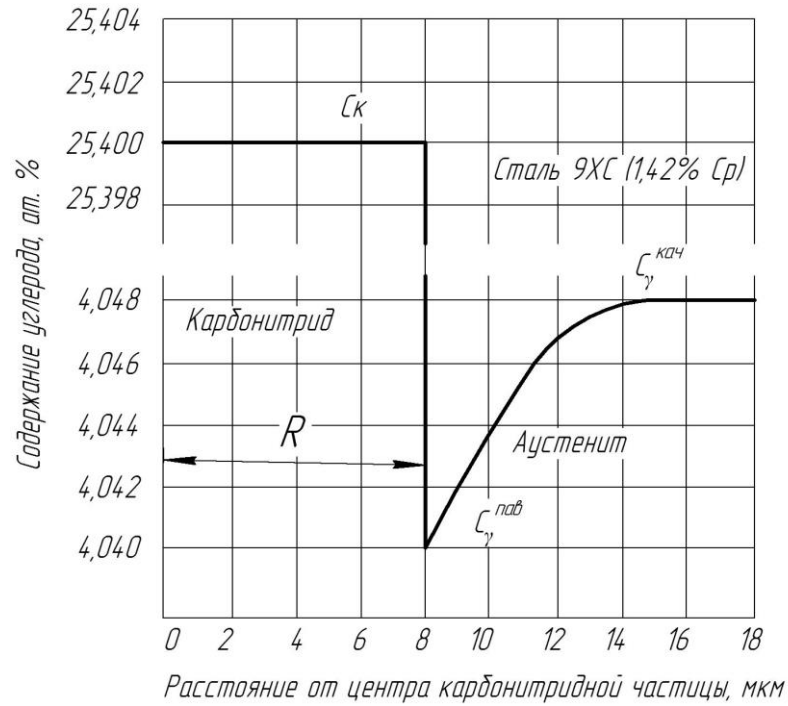
Количественным металлографическим анализом определяли средний радиус карбонитридных частиц R в диффузионных слоях нитроцементованных (850°C , 6 ч) сталей 5ХГС, 9ХС, 5ХЗГС с различным содержанием хрома (соответственно 0,84 и 3,42% Cr). По уравнению (4.11) рассчитываем коэффициент β с учётом влияния азота и хрома на коэффициент диффузии углерода [111], по уравнению (4.12) вычисляем $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$ (табл. 4.6).

Из таблицы видно, что хром существенно замедляет диффузионный рост карбонитридов. Так, например, увеличение содержания хрома в нитроцементуемой стали от 1,42 до 3,42% приводит к уменьшению среднего размера карбонитрида, выросшего за 6 часов нитроцементации примерно в 2,5 раза.

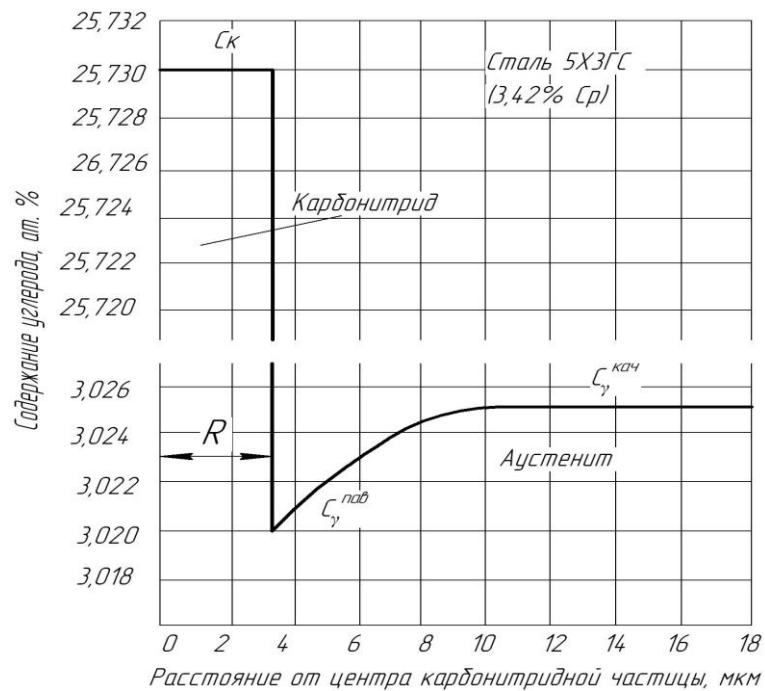
Таблица 4.6 – Влияние хрома на содержание углерода в карбонитриде цементитного типа (C_{κ}), в пересыщенном аустените ($C_{\gamma}^{\text{нач.}}$) и на размер карбонитридных частиц (R) в нитроцементованных слоях штамповых сталей

Сталь	Содержание хрома, ат.%	R , мкм	C_{κ} , ат.%	$C_{\text{нач.}}$, ат.%	$C_{\text{рав.}}$, ат.%	β
5ХГС	0,84	9,6	25,29	4,515	4,500	0,019
9ХС	1,42	8,0	25,40	3,025	4,048	0,018
5ХЗГС	3,42	3,3	25,73	3,025	3,020	0,010

Распределение углерода в аустените вокруг карбонитридного зерна при высокотемпературной нитроцементации штамповых сталей представлено на рис. 4.28.



а)



б)

Рисунок 4.28 – Распределение углерода вокруг карбонитридных частиц в нитроцементованной стали 9XC (а) и 5X3ГC(б).

Приведенные данные дают возможность подсчитать скорость сферических частиц карбонитрида при высокотемпературной нитроцементации хромистых сталей. Когда скорость роста карбонитридов контролируется диффузией углерода в пограничных слоях аустенита, для её оценки можно применить следующее уравнение [161]:

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{D_{\gamma}^c}{R_e} \cdot \frac{(C_{\gamma}^{\text{нач.}} - C_{\gamma}^{\text{рав.}})}{(C_{\kappa} - C_{\gamma}^{\text{рав.}})}. \quad (4.13)$$

При этом необходимо учитывать изменение коэффициента диффузии углерода под влиянием легирующих элементов. Для такого учёта можно использовать выражения, предлагаемые Даркеном и Шварцманом:

$$D_c^{\gamma} = kBT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_c}{\partial \ln N_c} \right); \quad (4.14)$$

$$\gamma_c = 0,058\% \text{ Si} + 0,384\% \text{ Al} + 0,012\% \text{ Ni} - 0,014\% \text{ W} - 0,0176\% \text{ Mn} - 0,123\% \text{ V} - 0,194\% \text{ Ti} - 0,038\% \text{ Cr}, \quad (4.15)$$

где k – постоянная Больцмана; B – подвижность (функция состава и температуры); γ_c – коэффициент активности углерода; N_c – атомная доля углерода в твёрдом растворе.

При нитроцементации, как известно, на коэффициент диффузии углерода сильное влияние оказывает азот, диффундирующий в сталь вместе с углеродом. Такое влияние можно оценить по экспериментальным данным работы [151,152], представленным на рисунке 4.29.

С учётом вышеизложенного при объединении всех особенностей нитроцементации под символом А можно получить расчётную формулу для коэффициента диффузии углерода в азотистом аустените:

$$D_{\gamma}^c = A [1 + \ln (f_c^{Fe-C} - 0,038\%Cr)] \quad (4.16)$$

Для температуры нитроцементации 850°C коэффициент $A = 2,24$ (см. рис. 4.29).

Подставляя значения коэффициента диффузии из формулы (4.16) и исходные значения первоначального радиуса карбонитридного включения, а также значения C_k , $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$ для рассматриваемого случая в формулу (4.13), можно подсчитать скорости роста карбонитридных частиц в зависимости от степени легирования стали хромом (рис. 4.30)

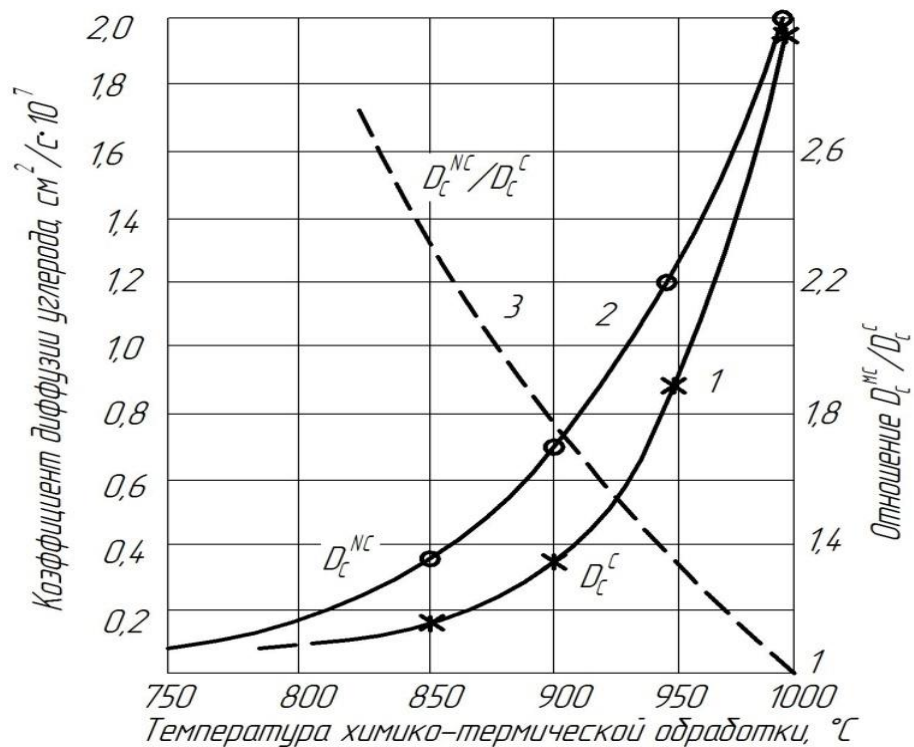


Рисунок 4.29 – Изменение коэффициентов диффузии углерода при цементации и нитроцементации стали в зависимости от температуры: 1 – при насыщении стали одним углеродом D_c^C ; 2 – при насыщении стали стали углеродом и азотом D_c^{NC} ; 3 – отношение коэффициентов диффузии углерода при азотонауглероживании и при науглероживании стали D_c^{NC}/D_c^C

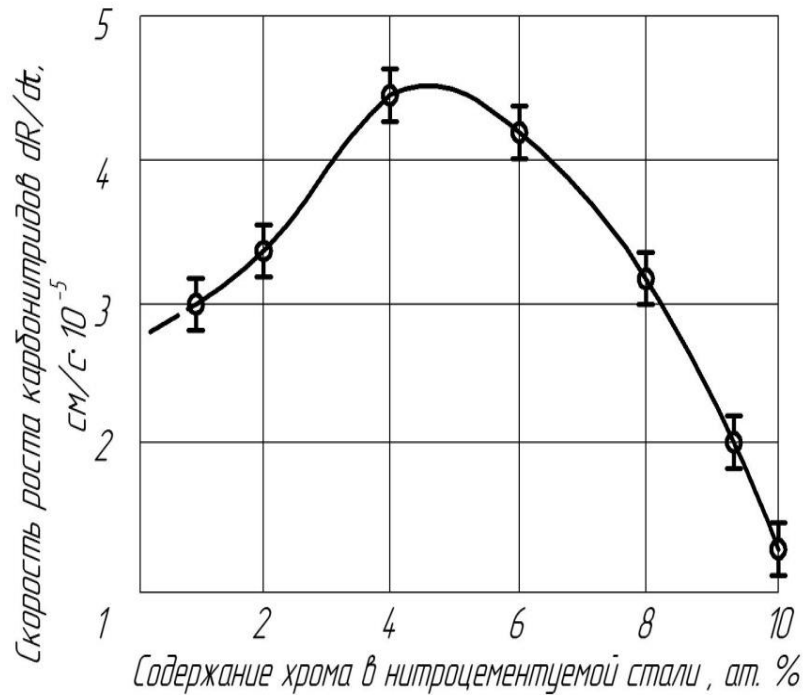


Рисунок 4.30 – Зависимости скорости роста карбонитридных частиц цементитного типа при нитроцементации от содержания хрома в нитроцементуемой стали

Надо отметить, что на скорость роста карбонитридной частицы влияет кривизна её поверхности, т.е. радиус этой частицы. Расчётная зависимость скорости роста от радиуса карбонитрида представлена на рисунке 4.31.

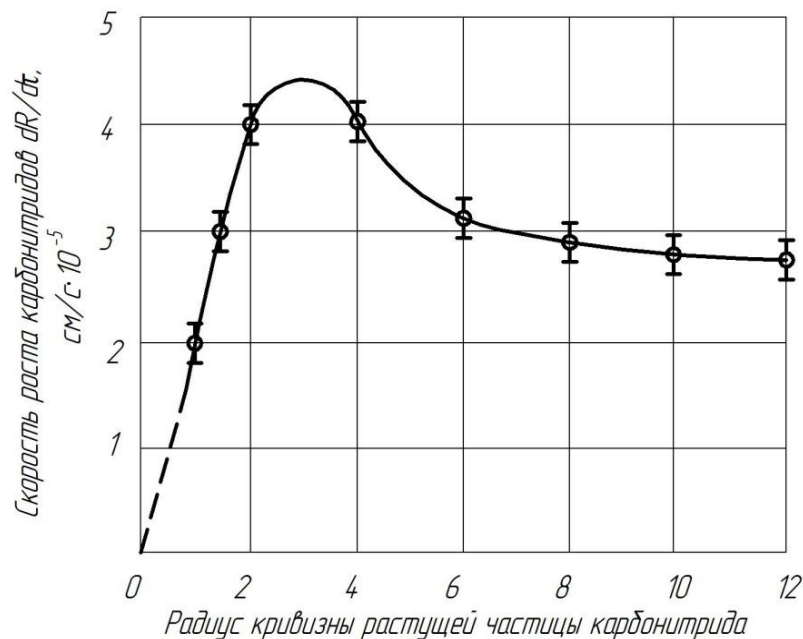


Рисунок 4.31 – Зависимость скорости роста карбонитридного включения от его размеров при нитроцементации стали

Как следует из представленных выше экспериментальных и расчётных данных, скорость роста карбонитридных включений цементитного типа при нитроцементации хромистых сталей возрастает при увеличении содержания в них хрома до 4,5...5,0%. При дальнейшем увеличении содержания хрома в нитроцементуемых сталях 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 $dR/d\tau = f(C_{Cr})$ хром активизирует процесс перестройки решётки аустенита в решётку карбонитрида, снижая уровень свободной энергии системы. Нисходящая часть рассматриваемой кривой соответствует процессам, контролируемым диффузией, скорость роста карбонитридов при которых снижается пропорционально уменьшению коэффициента диффузии углерода под действием хрома.

На скорость роста карбонитридов при нитроцементации штамповых сталей, имеющих в своём составе хром, влияет размер растущих карбонитридных включений. Пока это включение мало, оно быстро растёт до размера $\sim 2,5$ мкм, что объясняется относительно небольшой кривизной поверхности карбонитрида. При увеличении этой кривизны (при увеличении размера карбонитрида) скорость роста карбонитрида постепенно снижается и по мере увеличения радиуса карбонитрида до 8...10 мкм стремится к некоторому постоянному значению, определяемому только скоростью диффузии углерода в пограничной зоне.

Надо отметить, что влияние кривизны поверхности на скорость роста карбонитрида проявляется при росте карбонитридов удлинённой формы. Как показывают эксперименты, такие карбонитриды растут главным образом в длину, что, очевидно, связано с гораздо меньшей (в разы) кривизной торцевой поверхности по сравнению с кривизной боковой поверхности карбонитрида.

При длительном азотонауглероживании штамповых сталей, легированных хромом, по мере роста карбонитридных частиц расстояние между ними в диффузионном слое сокращается. Пока это расстояние не превышает двойную

длину диффузионной зоны (примерно 6 мкм), частицы не влияют на кинетику роста друг друга. Взаимное влияние начинает проявляться лишь после того, как диффузионные поля вокруг растущих частиц (пограничные зоны) начинают перекрываться.

При этом $C_{\gamma}^{\text{нач.}}$ будет уменьшаться, приближаясь $C_{\gamma}^{\text{рав.}}$, т.е. градиент концентраций углерода в пограничных зонах будет уменьшаться, соответственно, будет резко снижаться интенсивность диффузии углерода к поверхности карбонитридов и скорость их роста. Взаимное влияние карбонитридных зёрен при их большом содержании в нитроцементованных слоях приводит к их «мягкому» столкновению, когда их рост практически останавливается, а между ними остаются малые промежутки твёрдого раствора с концентрацией углерода (и азота), равной $C_{\gamma}^{\text{рав.}}$.

4.7 Особенности структуры и фазового состава диффузионных слоёв на штамповых сталях, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации

Понижение температуры химико-термической обработки при поверхностном упрочнении стальных изделий имеет важное практическое значение, поскольку при этом существенно сокращается расход энергии, необходимой для реализации процесса упрочнения, и повышается экономическая эффективность упрочняющей обработки.

Однако, формирование структуры диффузионных слоёв при низкотемпературной нитроцементации штамповых сталей, отличающихся по большей части высоким содержанием исходного углерода и разнообразными системами легирования, до настоящего времени практически не изучено. Исследование этих вопросов целесообразно провести в рамках настоящей работы, что может внести некоторый вклад в развитие металловедения и в практику упрочнения штампов.

Образцы из штамповых сталей различного назначения и с различными системами легирования (9ХС, 5ХНМ, 5ХГС, 5ХЗГС, 6Х4М2ФС, Х12Ф1) подвергали нитроцементации в пасте следующего состава (% масс):

- карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – 25%;
 - железосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 20%;
 - углекислый натрий Na_2CO_3 – 5%;
 - аморфный углерод (сажа ДГ100) – 50%.
- пастообразователь: нитроцеллюлозный лак НЦ-222.

Нитроцементацию проводили в двух температурных интервалах:

- 540...580°C;
- 620...660°C.

Первый интервал ниже температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения в системе Fe–N (критическая температура 590°C);

второй интервал выше критической температуры фазового перехода. Длительность нитроцементации изменялась в широких пределах – от 0,5 до 6 часов.

Надо отметить, что в разработанной нами пасте заметное насыщение стали наблюдается уже при температурах 480–500°C. Например, на поверхности стали 5ХНМ, нитроцементованной при температуре 500°C, обнаруживается четкий нетравящийся (карбонитридный) слой, толщиной 0,005...0,010 мм, что свидетельствует о начале реакционной диффузии азота в сталь (рис. 4.32 а).

Повышение температуры до 550°C приводит к увеличению толщины нетравящегося слоя до 0,05...0,08 мм, т.е. примерно в 10 раз (рис. 4.32 б). Этот нетравящийся слой, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 4.33), представляет собой корку карбонитрида, изоморфного с гексагональным нитридом ϵ .

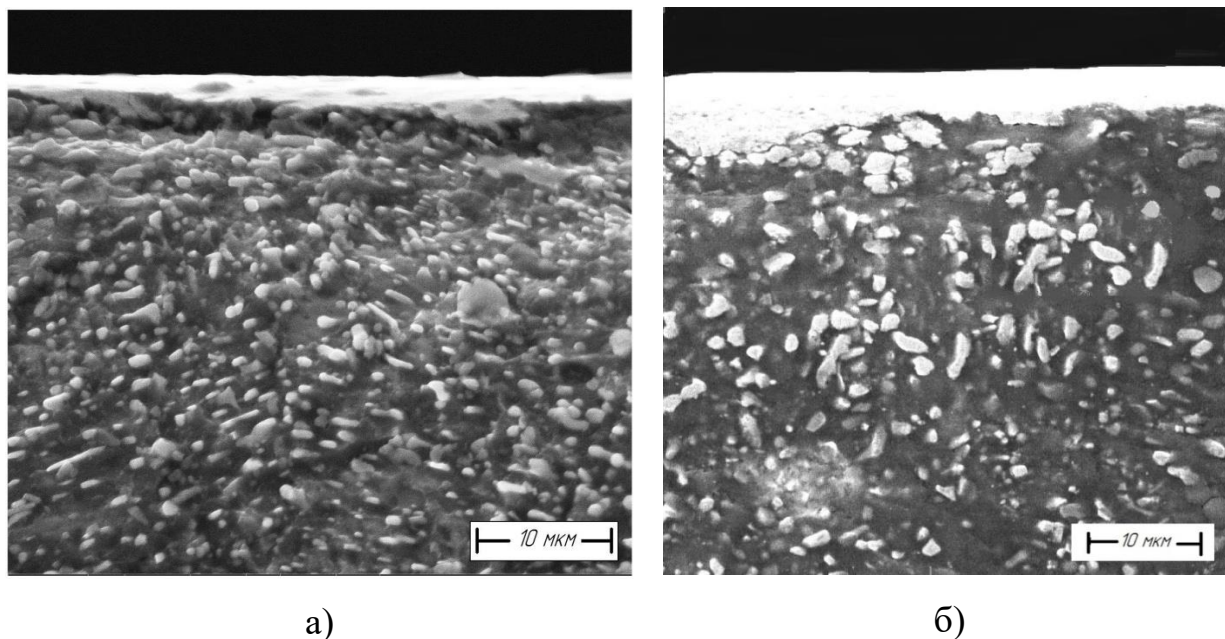


Рисунок 4.32 – Микроструктуры стали 5ХНМ, нитроцементованной при различных температурах (1 час): а– при температуре 500°C; б–при температуре 550°C

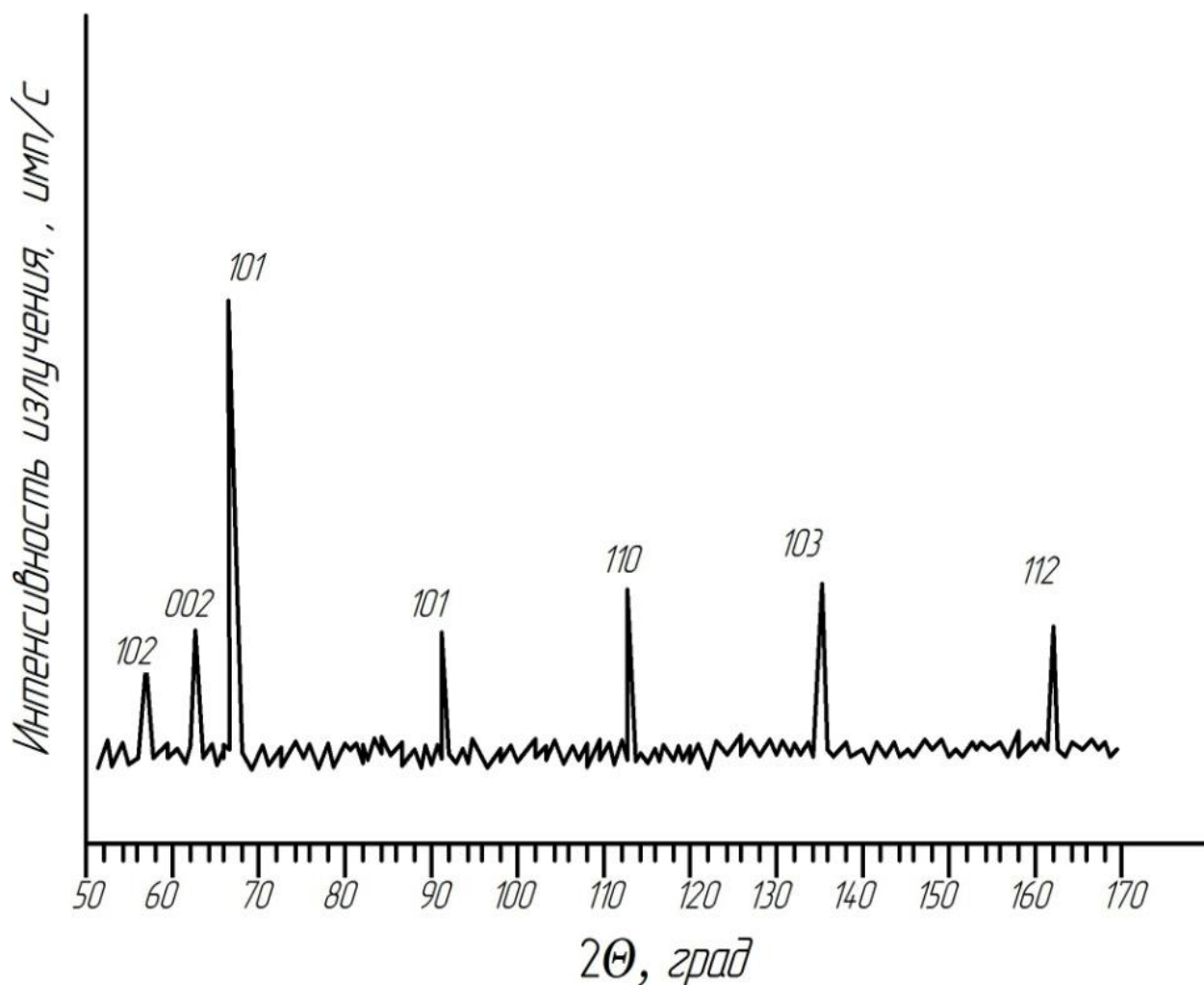


Рисунок 4.33 – Рентгенограмма, снятая с поверхности стали 5ХНМ, подвергнутой нитроцементации в азотисто-углеродной пасте при температуре 550°С

Микроструктуры поверхностных слоёв некоторых штамповых сталей, нитроцементованных в азотисто-углеродной пасте при температуре «мягкого азотирования» (580°С, 3 ч), представлены на рисунке 4.34.

Как видно из рисунка, диффузионные слои на штамповых сталях насыщены большим количеством карбонитридных включений, отличающихся повышенной твердостью (по типу металлических композитов), что дает возможность предполагать о высокой износостойкости диффузионных слоёв.

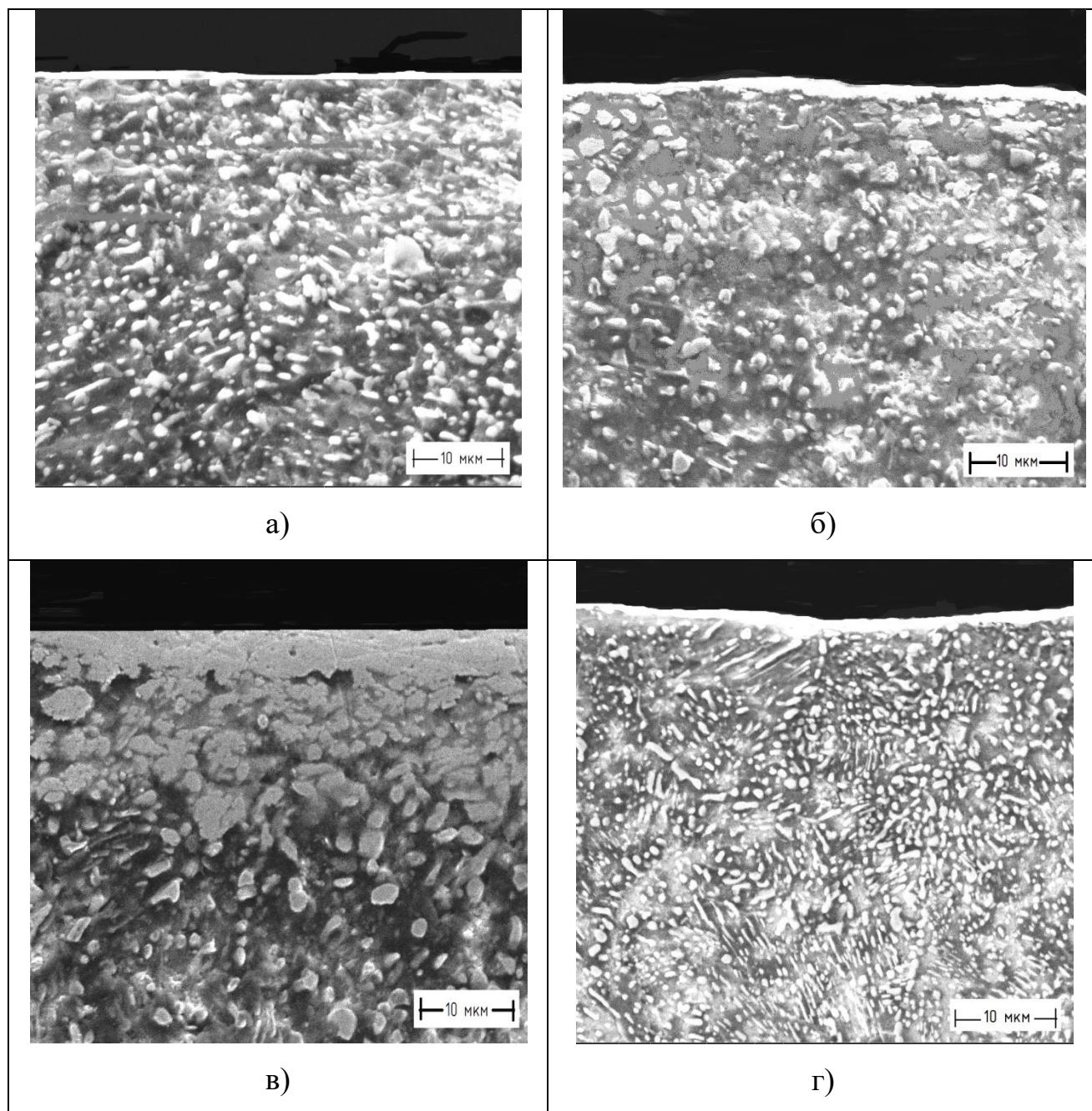
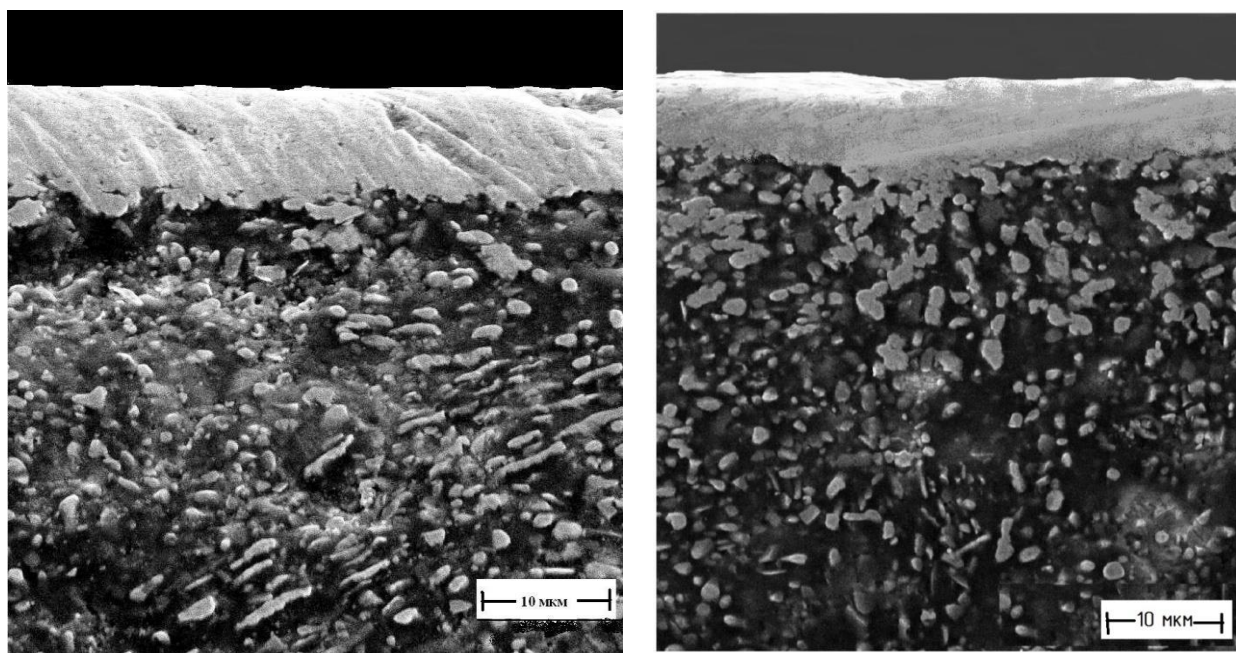


Рисунок 4.34 – Микроструктуры диффузионных слоёв штамповых сталей, нитроцементованных при температуре «мягкого азотирования» (580°С) в течение 3 часов: а – сталь 5ХНМ; б – сталь 9ХС; в – сталь Х12Ф1, г – 5ХВ2ГФ

Толщина зоны карбонитридов (карбонитридной весьма твёрдой корки) на поверхности нитроцементованных слоёв и глубина этих слоёв зависят от степени легирования сталей: чем больше легирующих (карбидообразующих) элементов содержится в нитроцементуемой стали, тем тоньше карбонитридная корка и тем

меньше глубина нитроцементованного слоя. Кроме того, эти характеристики зависят от температуры и от длительности нитроцементации.

У всех сталей, нитроцементованных при температуре 650°C (когда в сталь диффундируют совместно азот и углерод в больших количествах), на поверхности нитроцементованных слоёв присутствуют тонкие бордюры, отличающиеся от нижележащей двухфазных структур (рис. 4.35).



а)

б)

Рисунок 4.35 – Микроструктура диффузионного слоя на штамповых сталях, нитроцементованных при 650°C 3 часа: а–сталь X12Φ1, б–сталь 5ХНМ

Рентгеноструктурный анализ (рис. 4.36) показывает, что поверхностный бордюр на диффузионных слоях нитроцементованных сталей представлен фазой, изоморфной орторомбической решётке цементита (рис. 4.36 а). Дифрактограммы, снятые с нитроцементованных образцов, с которых удалены поверхностные слои толщиной $0,1\text{мм}$ (сошлифованы), идентифицируются как гексагональный карбонитрид ϵ (рис. 4.36, б).

В диффузионных слоях штамповых сталей, нитроцементованных при температурах около 650°C (т. е. выше t_{A_1} в системе «железо–азот»), под слоем

карбонитридов образуется слой азотистого аустенита толщиной 0,03...0,08 мм, плавно переходящий в мартенсит или троостит по мере приближения к сердцевине изделия. Состав аустенита, образующегося при 660°C: 0,3...0,6% N и 0,8% C, а также железо и легирующие элементы.

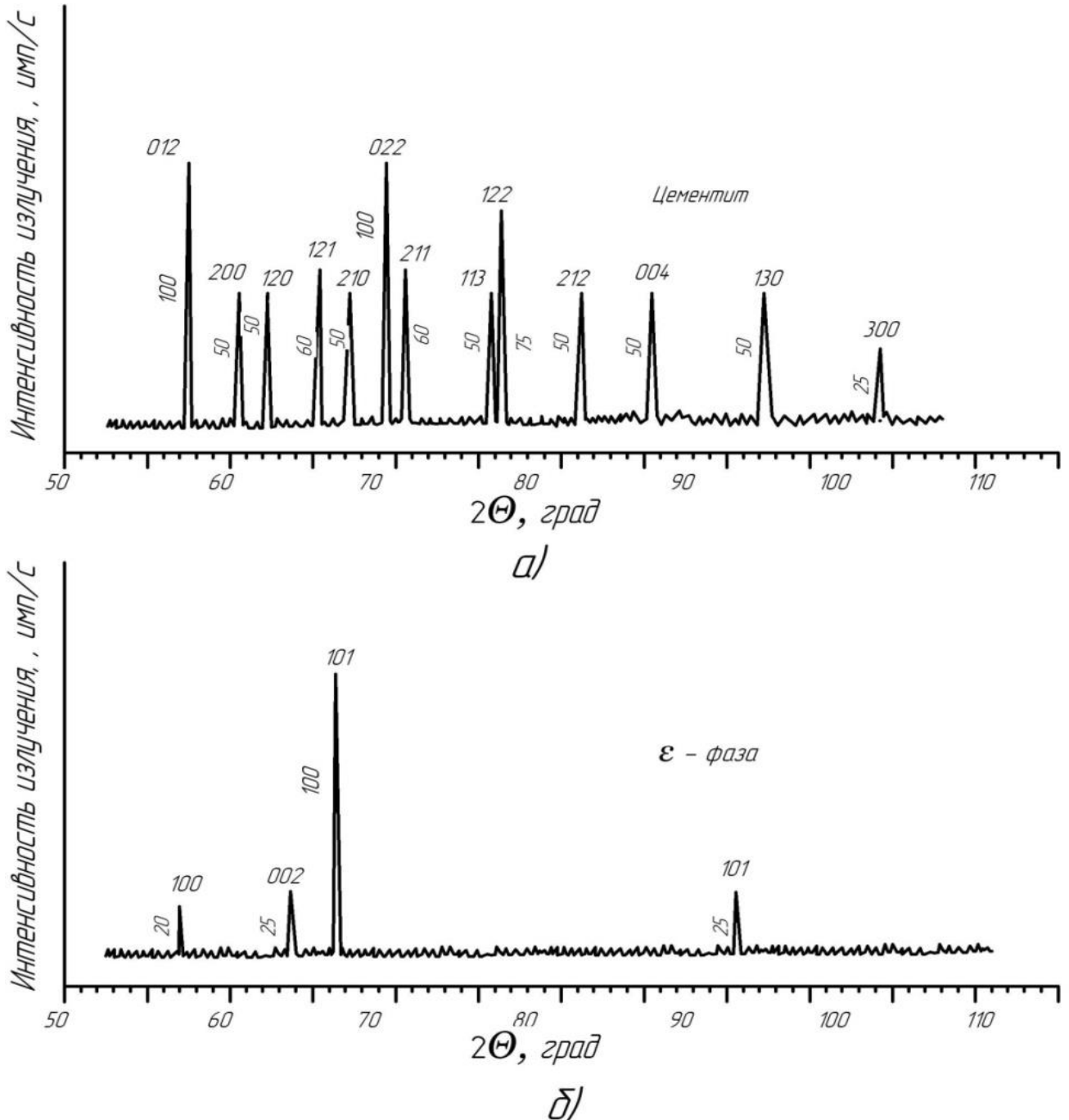


Рисунок 4.36—Дифрактограммы, снятые с нитроцементованной стали: а — поверхность, соответствует цементиту; б — слой на глубине 0,1 мм от поверхности, соответствует ϵ - нитриду

4.8 Выводы по главе 4

1. Особенности совместного насыщения стали азотом и углеродом из высокоактивных сред состоят в том, что адсорбция атомов металлоидов на нитроцементуемой поверхности происходит очень быстро, что создаёт благоприятные условия (большой градиент концентраций) для диффузии их в глубину, а также для прохождения фазовых реакций в диффузионных слоях.

Азот и углерод при совместной диффузии влияют на термодинамическую активность друг друга, что ускоряет их диффузию. В этом (ускорении насыщения) заключается преимущество нитроцементации перед цементацией и азотированием. Растворимость как азота, так и углерода в стали невелика, поэтому при большом потоке этих элементов из внешней активной среды предельное насыщение твёрдого раствора достигается практически мгновенно и избыточный углерод и азот реагируют с железом и легирующими элементами, образуя новые фазы – карбонитриды. Эти карбонитриды в структуре нитроцементованных (модифицированных) слоёв во многом определяют их свойства.

2. Температура нитроцементации решающим образом влияет на образование карбонитридов в нитроцементованных слоях. При низкой температуре (ниже 590°C) в сталь диффундирует преимущественно азот. При высокой температуре нитроцементации доминирует диффузионный поток углерода.

3. В диффузионных слоях сталей, нитроцементованных при температуре 800°C и выше, избыточная фаза может быть только одна – карбонитрид, изоморфный с цементитом. В его решётке часть атомов углерода замещается атомами азота, при этом устойчивость карбонитрида снижается по сравнению с чистым карбидом. При низкотемпературной нитроцементации ($550...580^{\circ}\text{C}$) в диффузионных слоях возможно существование нескольких типов карбонитридов на основе соответствующих нитридов (γ , ξ , ε) из которых практическое значение имеет гексагональный ε -карбонитрид. Он имеет очень высокую твёрдость и может обеспечить высокий упрочняющий эффект модифицированных слоёв.

3. Эксперименты показывают, что при высокотемпературной нитроцементации (880°C , 4 часа) на легированных штамповых сталях типа 5ХГС, 5ХНМ, 5ХЗГС, 9ХС, Х12Ф1, Х12Ф1 и др. образовались диффузионные слои, глубиной $0,6 \dots 1,5$ мм, имеющих повышенное содержание углерода, а содержание азота не превышает $0,3\%$. Это является свидетельством того, что процесс сдвинут в сторону цементации. В этих слоях образуются избыточные карбонитриды цементитного типа, количество которых (от 25 до 85 об. %) зависит от системы и степени легирования нитроцементуемых сталей, главным образом от содержания в их составе хрома.

Как показал эксперимент, в сталях с содержанием хрома $1,5 \dots 3,5\%$ (5ХГС, 5Х2ГФ, 5ХЗГС и т.д.) карбонитридная фаза при нитроцементации образуется в виде мелких, более или менее равноосных включений, распространяющихся в диффузионных слоях на достаточно большую глубину.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что карбонитридные включения в штамповых сталях имеют кристаллическую решётку, изоморфную с цементитом. Только в высоколегированных сталях, наряду с карбонитридом цементитного типа, обнаруживаются карбонитриды хрома (в сталях типа Х12Ф1).

4. Металлографический анализ диффузионных слоёв на легированных штамповых сталях, нитроцементованных при высоких температурах, показывает, что главным легирующим элементом, определяющим карбонитридную структуру, является хром. При увеличении содержания хрома в нитроцементуемой стали повышается количество твёрдых карбонитридных включений на поверхности диффузионных слоёв, но уменьшается как общая глубина этих слоёв, так и глубина зоны карбонитридов.

Глубина карбонитридных зон и количество твёрдых включений в этих зонах являются критериями эффективности упрочняющей обработки штамповых инструментов – чем больше глубина зоны с карбонитридами и чем больше карбонитридов на поверхности штампа, тем большую стойкость он будет иметь. С другой стороны, большое количество твёрдых и хрупких фаз на поверхности инструментов, испытывающих ударные нагрузки, может привести к их

разрушению, поскольку твёрдые включения в структуре модифицированных слоёв приводят к снижению их ударной вязкости.

По нашему мнению, оптимальное сочетание глубины нитроцементации и содержания карбонитридов в нитроцементированных слоях имеет место у сталей, содержащих в своём составе 1...3% хрома. Это такие стали, как 5ХНМ, 5ХГС, 5ХНМ, 5ХВ2СФ, 9ХС, 5Х2МФ и 5Х3ГС. Глубина диффузионных слоёв на этих сталях, получаемых высокотемпературной нитроцементацией, превышает 1 мм при толщине зоны карбонитридов 0,1...0,17 мм, а содержание карбонитридов в этих зонах составляет 45...75%.

Что касается других исследованных сталей, то высокотемпературная нитроцементация для них недостаточно эффективна, из-за небольшой глубины нитроцементированного слоя (стали Х12Ф1, Х12Ф1 и быстрорежущая сталь Р6М5).

5. Карбонитриды цементитного типа выделяются из твёрдого раствора (аустенита) в результате пересыщения его углеродом (и частично азотом), поступающим из активной внешней среды при высокотемпературной нитроцементации. Движущей силой образования аустенитно-карбонитридной смеси является убыль свободной энергии системы. Снижение свободной энергии двухфазной системы возможно, если термодинамические активности (подвижности) углерода и легирующих элементов в карбонитриде будут меньше, чем в твёрдом растворе. Легирующим элементом, в наибольшей степени понижающим термодинамическую активность углерода, является хром.

Рентгеноспектральный анализ показывает, что на поверхности нитроцементированных хромистых штамповых сталей присутствуют элементы, входящие в состав цементита (железо и углерод), а также то или иное количество хрома. Это свидетельствует о том, что хром входит в состав карбонитрида, изоморфного с цементитом. На поверхности нитроцементированных сталей, имеющих в своём составе кроме хрома вольфрам и молибден (5ХВ2СФ, 6Х4М2ФС, Х12Ф1), обнаруживается некоторое количество вольфрама и молибдена, которые по-видимому, образуют собственные карбонитриды, так как практически не растворяются в цементите.

6. Анализ окислительно-восстановительных процессов на поверхности нитроцементуемых сталей при насыщении их углеродом и азотом из высокоактивных сред показывает, что при этом возможно окисление хромистых карбонитридов и восстановление чистого железа. Эта плёнка (доли микрометра) свежевосстановленного железа обладает повышенной адгезионной способностью и тем самым увеличивает градиент концентраций насыщающих элементов (С, и N).

Под плёнкой железа имеется дефектная зона (~ 4 мкм), состоящая из окислов железа и хрома (шпинделей) и из остатков карбонитридных включений, образованная в результате действия кислорода, поступающего из внешней среды. О наличии кислорода на поверхности нитроцементованных хромистых сталей свидетельствуют спектрограммы, снятые с таких сталей, как 5ХНМ, 5ХНМ, 5Х2ГФ, Х12Ф1 и др.

Каталитическая роль железа на поверхности нитроцементуемых сталей как раз делает возможным насыщение штамповых сталей углеродом и азотом, которые в исходном состоянии уже содержат достаточно большое количество углерода. Кроме того, карбонитриды, которые могут выходить на нитроцементуемую поверхность, имеют очень низкую способность к адгезии и без железной плёнки не могут обеспечить требуемого для диффузии градиента концентрации углерода и азота.

7. Форма, размеры и содержание твёрдых включений в модифицированных слоях в значительной степени зависят от системы легирования нитроцементуемых сталей. Эксперименты показывают, что главную роль в формировании карбонитридов в диффузионных слоях играет хром. Чем больше содержание хрома в составе стали, тем более округлыми получаются карбонитриды и тем больше их количество.

Форма карбонитридных частиц, растущих в аустените при насыщении его избыточным количеством азота и углерода, определяется величиной поверхностного натяжения межфазной границы между карбонитридом и аустенитом. Хром, хорошо растворяющийся в цементите (до 20%), повышает

коэффициент поверхностного натяжения его границы и способствует образованию и росту карбонитридных частиц в сферической форме. Искривление поверхности растущего карбонитрида наблюдается уже при 1,5% хрома в нитроцементуемой стали, а при содержании в стали 5...6% хрома все выделяющиеся частицы карбонитридов становятся сферическими.

8. При низкотемпературной нитроцементации, ниже критической температуры фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода в системе Fe – N (590°C), на поверхности стали образуется тонкая корка карбонитрида с гексагональной решёткой, изоморфной нитриду ϵ . Под этой коркой находится зона азотистого α -твёрдого раствора с мелкими включениями карбонитридов, выделяющихся из пересыщенного твёрдого раствора. Толщина весьма твёрдой карбонитридной корки зависит от степени легирования нитроцементуемой стали: чем больше легирующих (карбидообразующих) элементов содержится в составе стали, тем тоньше карбонитридная корка на поверхности и тем меньше глубина нитроцементованного слоя. С другой стороны, твёрдость карбонитридной корки на высоколегированных сталях наиболее высокая, причём хрупкость такой корки относительно невелика.

Диффузионные слои штамповых сталей, нитроцементованных при температурах выше температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода в азотистых системах, имеют большую глубину (на порядок больше, чем при пониженных температурах) и состоят из двух зон. Поверхностная зона представлена карбонитридом цементитного типа, нижележащая более глубокая зона представлена гексагональным ϵ -карбонитридом. Эта зона имеет важное практическое значение для модифицирования штамповых сталей.

Глава 5 Свойства нитроцементованных штамповых сталей

Основными факторами, определяющими работоспособность и долговечность штамповых инструментов, являются поверхностная твёрдость, износостойкость и ударная вязкость штамповых материалов. В настоящей главе представлены результаты исследования влияния режимов нитроцементации штамповых сталей на основные факторы, определяющие стойкость штамповых инструментов.

Исследовали нитроцементацию штамповых сталей в универсальной азотисто-углеродной пасте в двух температурных интервалах:

- низкотемпературном (540 – 700°C);
- высокотемпературном (800 – 900°C) (см. гл. 3).

Различные диапазоны температур нитроцементации были приняты для удобства использования математического планирования эксперимента, поскольку в этих температурных диапазонах получаются принципиально разные структуры диффузионных слоёв (критерии оптимизации).

При высокотемпературной нитроцементации диффузионные слои содержат мелкозернистые включения карбонитридов, изолированные друг от друга участками твёрдорастворной матрицы.

Нитроцементация при низких температурах способствует образованию на штамповых сталях диффузионных слоёв относительно небольшой глубины. При этом переход от диффузионного слоя к основному металлу происходит достаточно редко.

Различия в структурах и фазовом составе диффузионных слоёв, полученных нитроцементацией различных сталей при низких и высоких температурах, будет обуславливать существование различных их свойств.

5.1 Влияние режимов высокотемпературной нитроцементации на карбидную структуру и твёрдость диффузионных слоёв на штамповых сталях

Исследование закономерностей роста нитроцементованных слоёв при высокотемпературной обработке штамповых сталей проводили с использованием математического планирования эксперимента [205, 234].

Нитроцементации подвергали образцы штамповых сталей 5ХГС, широко используемой на практике для изготовления инструментов различного назначения, и 5ХЗГС с той же системой легирования, но с большим содержанием хрома.

Нитроцементацию проводили в лабораторной электропечи с автоматическим поддержанием температуры (см. гл. 1). Температуру нитроцементации (X_1) изменяли от 820 до 900°C, время нитроцементации (X_2) от 1 до 5 часов. В процессе исследования определяли максимальное содержание карбонитридов в диффузионном слое (критерий оптимизации Y_1), глубину карбонитридной (заэвтектоидной) зоны на поверхности образца (Y_2) и общую глубину нитроцементации штамповых сталей (Y_3).

По результатам эксперимента рассчитаны адекватные уравнения для обеих исследованных сталей. Для стали 5ХГС получены следующие уравнения:

1) содержание карбонитридной фазы в диффузионном слое

$$Y_1 = 51,8 + 1,8X_1 + 3,1X_2 - 3,2X_1^2 - 0,5X_2 ; \quad (5.1)$$

2) глубина карбонитридной (заэвтектоидной) зоны в диффузионном слое

$$Y_2 = 0,7 - 0,22X_1 + 0,10X_2 + 0,01X_1X_2 + 0,03 X_1^2 - 0,01X_2^2 ; \quad (5.2)$$

3) общая глубина нитроцементованного слоя

$$Y_3 = 1,49 + 0,48X_1 + 0,20X_2 + 0,03X_1X_2 - 0,01X_1^2 - 0,03X_2^2. \quad (5.3)$$

Аналогичные уравнения были рассчитаны для стали 5Х3ГС:

1) содержание карбонитридной фазы в диффузионном слое

$$Y_1 = 70,8 + 2,2X_1 + 4,25X_2 - 4,7X_1^2 - 0,7X_2^2; \quad (5.4)$$

2) глубина карбонитридной (заэвтектоидной) зоны в диффузионном слое

$$Y_2 = 0,64 + 0,21X_1 + 0,09X_2 + 0,01X_1X_2 + 0,02X_1^2 - 0,01X_2^2; \quad (5.5)$$

3) общая глубина нитроцементованного слоя

$$Y_3 = 0,105 + 0,35X_1 + 0,15X_2 + 0,02X_1X_2 + 0,04X_1^2 - 0,02X_2^2. \quad (5.6)$$

Коэффициенты в полученных уравнениях регрессии, которые по сути являются математическими моделями формирования структуры модифицированных слоёв при нитроцементации штамповых сталей, показывают, в каком направлении и как интенсивно действует температура и длительность нитроцементации на важнейшие характеристики диффузионных слоёв, от которых зависит в конечном итоге стойкость штамповых инструментов.

Графики, соответствующие полученным уравнениям регрессии показаны на рисунках 5.1–5.4.

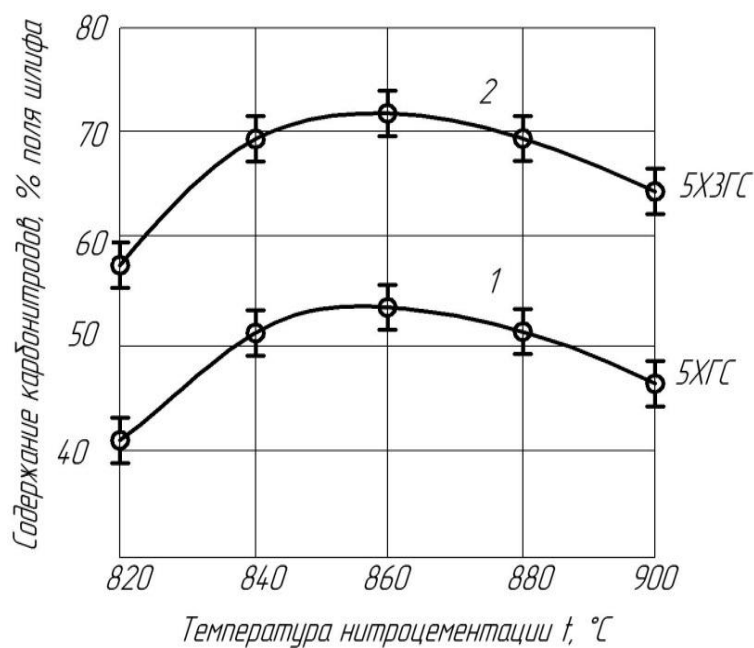


Рисунок 5.1 – Температурные зависимости содержания карбонитридов на глубине 0,05 мм в нитроцементованных слоях штамповых сталей: 1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь 5ХЗГС (длительность нитроцементации 3 часа)

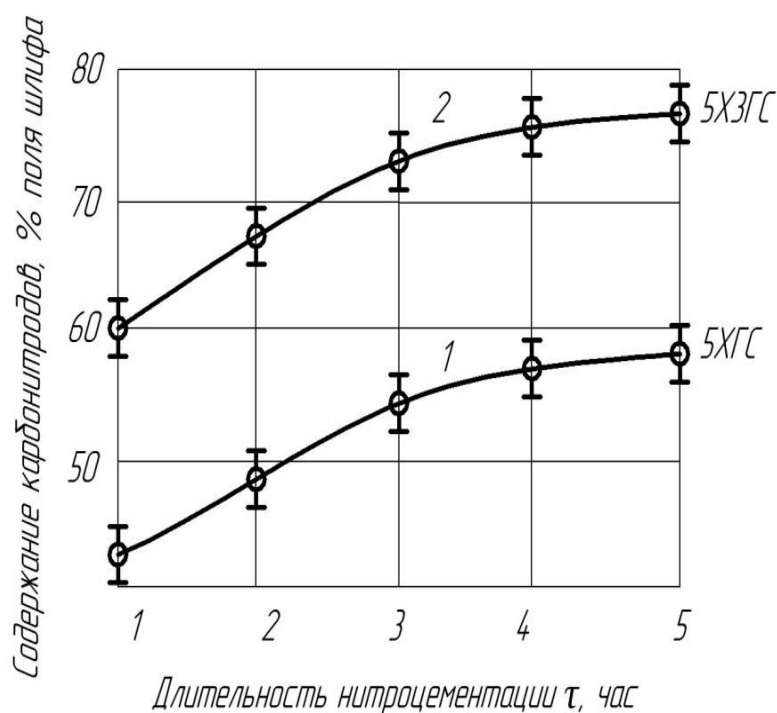


Рисунок 5.2 – Зависимости содержания карбонитридов n на глубине 0,05 мм от длительности τ нитроцементации штамповых сталей: 1 – 5ХГС; 2 – 5ХЗГС

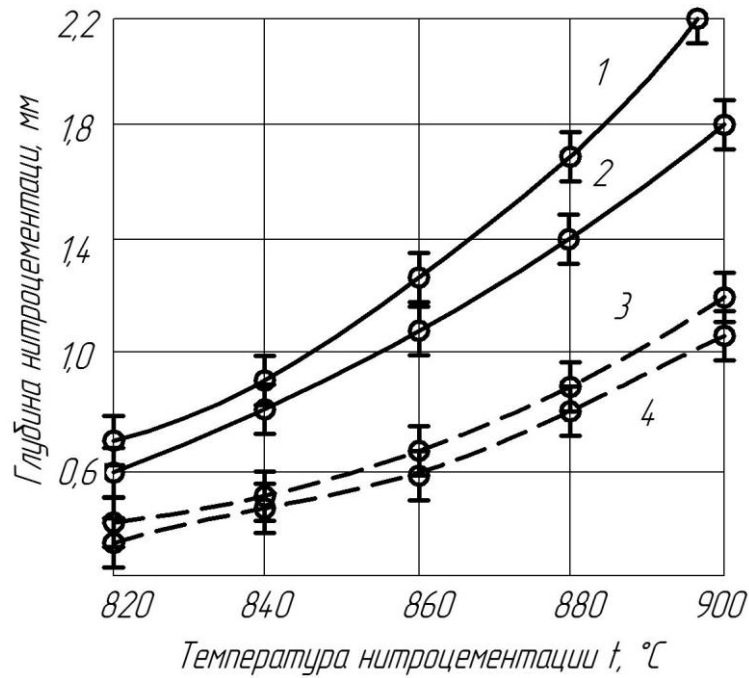


Рисунок 5.3 – Влияние температуры нитроцементации штамповых сталей на глубину диффузионных слоёв: 1 – общая глубина нитроцементации сталей 5ХГС и 5ХЗГС соответственно; 3 и 4 – глубина карбонитридной зоны на сталях 5ХЗГС соответственно

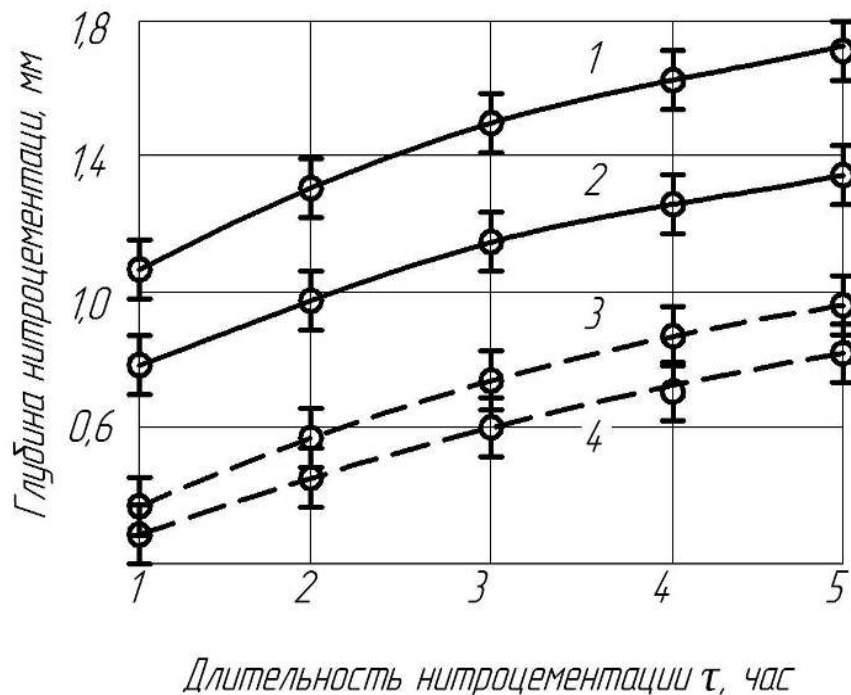


Рисунок 5.4 – Зависимости глубины нитроцементации от времени обработки: 1 – общая глубина слоя на стали 5ХГС; 2 – общая глубина слоя на стали 5ХЗГС; 3 – глубина карбонитридной зоны на стали 5ХГС; 4 – глубина карбонитридной зоны на стали 5ХЗГС

Эксперимент показал, что для обеих исследованных сталей (5ХГС и 5ХЗГС) зависимости глубины нитроцементованных слоёв от режимов обработки имеют качественное сходство. Это свидетельствует об идентичности механизмов формирования структуры, в том числе и карбонитридной, при нитроцементации как экономнолегированной штамповой стали 5ХГС (содержащей ~3% легирующих элементов), так и высоколегированной стали 5ХЗГС (содержащей ~5% легирующих элементов). Отсюда можно сделать вывод, что аналогичные зависимости будут справедливы и для многих других легированных штамповых сталей. Количественные характеристики диффузионных модифицированных слоёв будут зависеть от степени легирования нитроцементуемых сталей.

Можно считать установленным, что количество карбонитридной фазы в поверхностных слоях сталей увеличивается при повышении температуры нитроцементации до ~860°C, а при дальнейшем повышении температуры постепенно снижается (рис. 5.1).

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. Количество карбонитридной фазы, образовавшейся в поверхностной зоне нитроцементованного слоя стали 5ХЗГС, значительно выше, чем у стали 5ХГС при одних и тех же режимах нитроцементации (рис. 5.2).

Общая глубина нитроцементации и глубина карбонитридных слоёв на исследованных сталях с повышением температуры интенсивно увеличиваются (рис. 5.3). Количество карбонитридной фазы, образовавшейся в поверхностной зоне диффузионного слоя стали 5ХЗГС, значительно больше, чем в стали 5ХГС, однако глубина карбонитридной зоны и общая глубина нитроцементованного слоя, наоборот, на первой стали меньше, чем на второй. Эти различия

обусловлены различным содержанием легирующих элементов в названных сталях (см. гл. 4).

Следует отметить, что полученные результаты возможны только при нитроцементации штамповых сталей в высокоактивной пасте, которая обеспечивает максимально возможное содержание углерода и азота в диффузионных слоях, связанного в избыточные карбонитриды.

Большое количество карбонитридных включений в структуре диффузионных слоёв штамповых сталей, подвергнутых высокотемпературной нитроцементации, и значительная глубина таких слоёв обуславливают их высокую твёрдость, которая, как известно, проявляется после термообработки нитроцементованных инструментов.

Исследование термообработки штамповых сталей после высокотемпературной нитроцементации проводили на образцах сталей 5ХГС и 5ХЗГС, нитроцементованных при температуре 860°C в течение 6 часов. На поверхности этих образцов присутствовали достаточно глубокие диффузионные слои (1,5...2 мм), насыщенные карбонитридами: на стали 5ХГС ~60%, на стали 5ХЗГС ~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. Влияние температуры нагрева под закалку и температуры отпуска на интегральную твердость штамповых сталей (HRC) поверхностных слоёв показано на рисунке 5.5.

Надо отметить, что интегральная твердость нитроцементованных слоёв представляет интерес с точки зрения их механической прочности (δ_T).

Можно видеть, что максимальную прочность нитроцементованные слои получают после закалки 880°C.

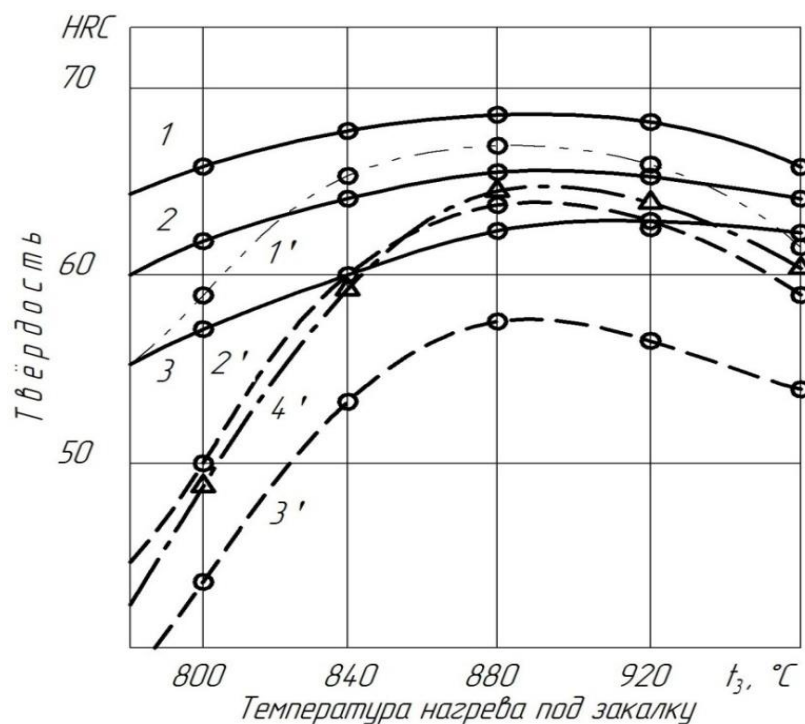


Рисунок 5.5 – Зависимости твёрдости нитроцементованных слоёв сталей 5X3ГС и 5ХГС от температуры нагрева под закалку при различных температурах отпуска: 1 – 5X3ГС без отпуска; 1 – 5ХГС без отпуска; 2 – 5X3ГС, отпуск при 150°C; 2 – 5ХГС, отпуск при 150°C; 3 – 5X3ГС, отпуск при 250°C; 3 – 5ХГС, отпуск при 250°C; 4 – 5X3ГС, нитроцементованная при 880°C в течение 10 часов, отпуск при 150°C

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. Более широкий интервал закалочных температур 5X3ГС по сравнению с менее легированной сталью 5ХГС, обеспечивающий получение максимально возможной твёрдости, обуславливается большим содержанием высокотвёрдых карбонитридов в диффузионном слое первой стали.

Температура отпуска заметно влияет на твердость нитроцементованных образцов после закалки.

Снижение твёрдости стали 5X3ГС при повышении температуры отпуска заметно меньше, чем такое же снижение твёрдости стали 5ХГС. Различие во

влиянии температуры отпуска на твёрдость нитроцементованных и закалённых названных сталей также объясняется различием в содержании карбонитридов в их диффузионных слоях.

Исследования показали, что высокая твёрдость нитроцементованных штамповых сталей после закалки с температур 780–920°C и низкого отпуска определяется главным образом количеством карбонитридов в диффузионных слоях. О решающей роли карбонитридов в определении твёрдости нитроцементованных слоёв свидетельствует то, что твёрдость диффузионного слоя экономнолегированной стали 5ХГС, нитроцементованной при повышенных режимах (температура 880°C, длительность 10 ч), после термообработки приближается к твёрдости более легированной стали 5ХЗГС, нитроцементованной более короткое время (рис. 5.5, кривая 4). Это связано с тем, что эти стали, несмотря на различное содержание легирующих элементов, имеют примерно одинаковое содержание карбонитридов в диффузионных слоях.

При увеличении температуры закалки и повышении температуры отпуска у нитроцементованных штамповых сталей проявляется склонность к проявлению вторичной твёрдости (рис. 5.6).

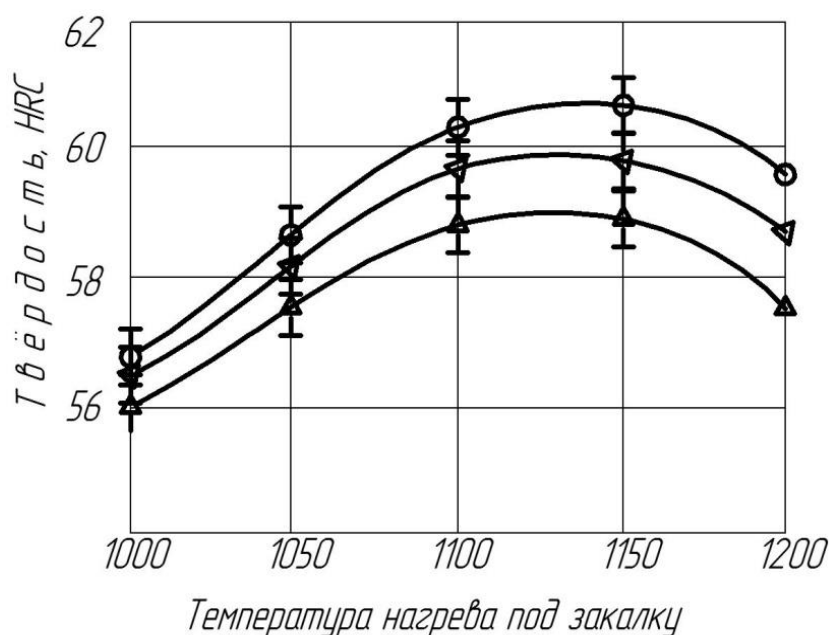


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости твёрдости нитроцементованной стали 5ХЗГС (860°C, 6 ч) при высокотемпературной закалке (на вторичную твердость) и различных температурах отпуска: 1 – 550°C; 2 – 500°C; 3 – 450°C

Наибольшее значение вторичной твёрдости (HRC 60...62) наблюдается при закалке нитроцементованной стали 5ХЗГС с температуры 1140°C и трёхчасового отпуска при температуре 550°C.

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.

Твёрдость в сечении нитроцементованных штамповых сталей непостоянна и изменяется по направлению от поверхности к сердцевине (рис. 5.7).

Кривые распределения микротвёрдости по сечению нитроцементованной стали 5ХЗГС с последующей закалкой с 850°C и низким (150°C) отпуском имеют два положительных экстремума. Максимум микротвёрдости (большой экстремум) находится на поверхности, а меньший экстремум – на некотором расстоянии от поверхности.

Максимум микротвёрдости совпадает с максимальным содержанием карбонитридов в диффузионном слое (рис. 5.7). 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. 5.7, кривая 4).

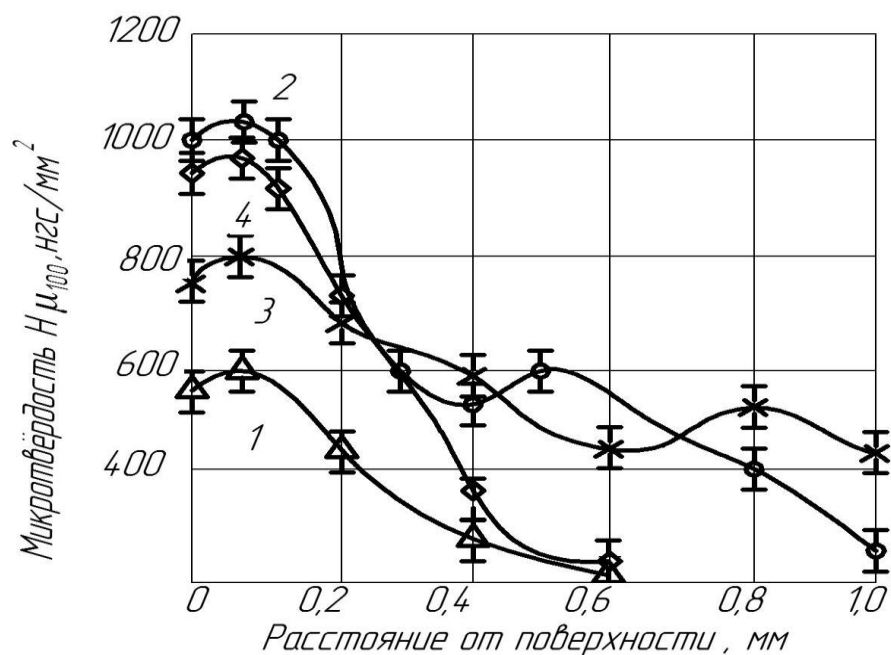


Рисунок 5.7 – Распределение микротвёрдости по сечению образцов стали 5Х3ГС, нитроцементованной при различных температурах (закалка с 850°C, отпуск 150°C): 1–800°C; 2 –840°C; 3 – 880°C; 4 – нитроцементация при 840°C, закалка с 1100°C, отпуск при 550°C

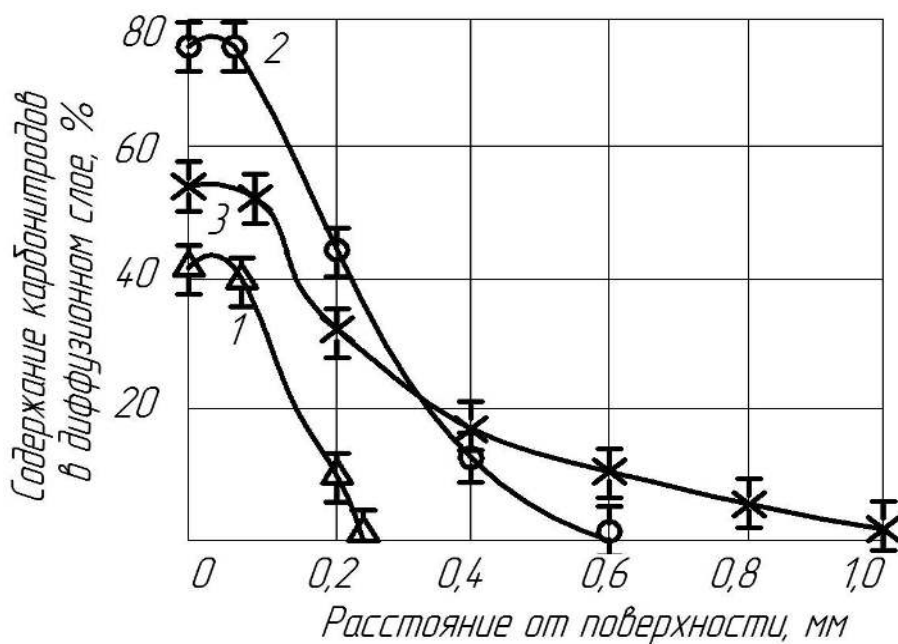


Рисунок 5.8 – Распределение содержания карбонитридов по сечению образцов из стали 5Х3ГС, нитроцементованных при различных температурах: 1 – 800°C; 2 – 840°C; 3 – 880°C

Послойный рентгеноструктурный анализ нитроцементованных слоёв стали 5Х3ГС после закалки с 850°C и с 1100°C представлен на рисунках 5.9. и 5. 10.

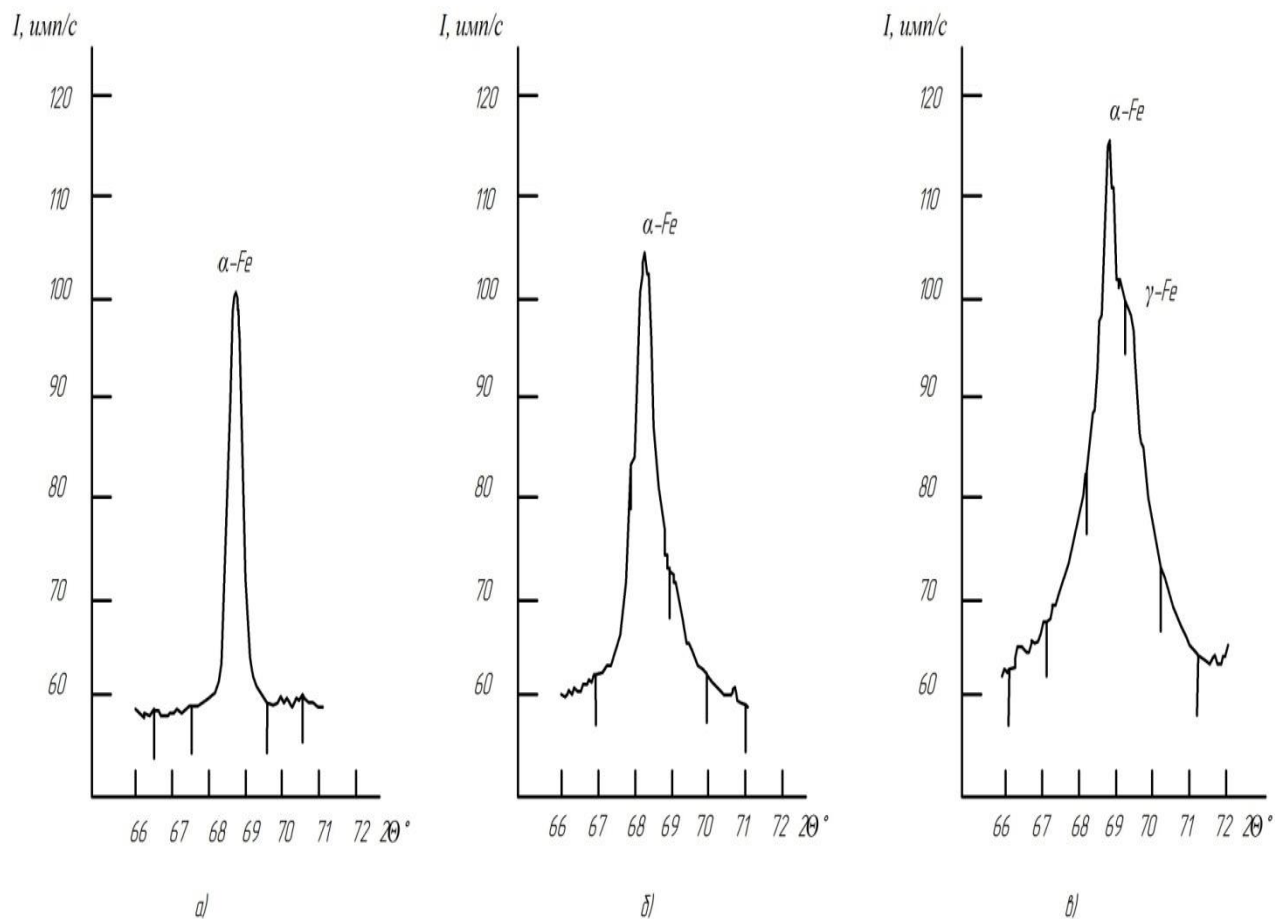


Рисунок 5.9 – Рентгенограммы (в области твёрдого раствора) нитроцементованного слоя стали 5Х3ГС после закалки с 850°C и низкого отпуска (180°C, 2 ч): а – поверхность; б – 0,3 мм от поверхности; в – 1,0 мм от поверхности

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что при закалке нитроцементованной стали с большим количеством карбонитридов в структуре диффузионных слоёв с температуры 850°C (рис. 5.9) металлическая матрица в промежутках между карбонитридными частицами представлена α -фазой.

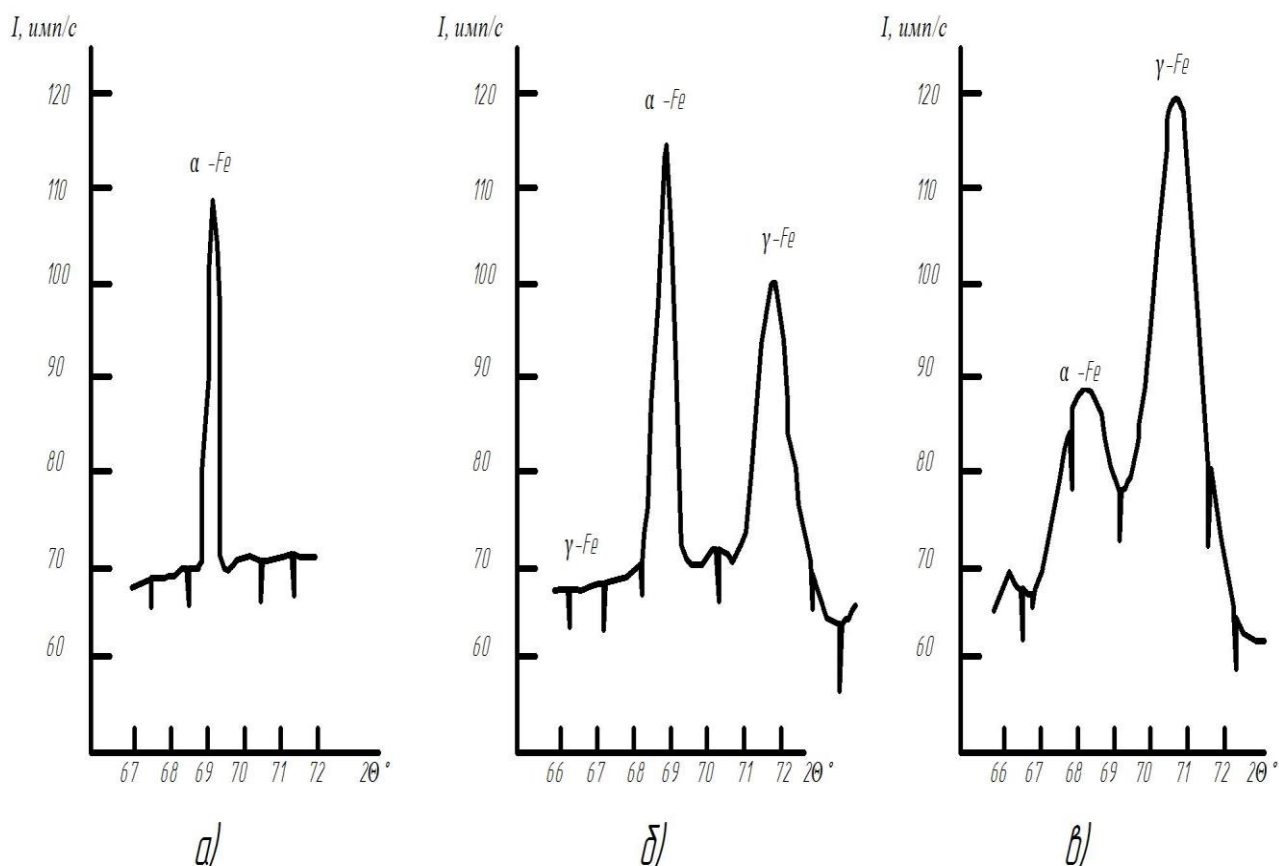


Рисунок 5.10 – Рентгенограммы нитроцементованного слоя стали 5Х3ГС после закалки с 1100°С и низкого отпуска: а – поверхность; б – 0,3 мм от поверхности; в – 1,0 мм от поверхности

С увеличением расстояния от поверхности в закалённом образце наблюдается увеличение высоты пиков α -Fe и некоторое их уширение. Это свидетельствует об увеличении содержания α -фазы в структуре нитроцементованной стали и об увеличении ортогональности кристаллической решётки этой фазы. Рентгенограмма, снятая с нитроцементованного слоя на расстоянии 1 мм от поверхности (за карбонитридной зоной), соответствует мартенситу (рис. 5.9, в).

В нитроцементованном образце, закалённом с температуры 1100°С (рис. 5.10), металлическая матрица между карбонитридами непосредственно на поверхности образца представлена α -фазой, также как и в образце, закалённом с более низкой температуры 850°С (рис. 5.9, а). На некотором удалении от

поверхности в матрице нитроцементованного слоя, наряду с α -фазой, появляются пики, соответствующие γ -железу (рис. 5.10, б), а непосредственно за карбонитридной зоной (на глубине 1 мм) матрица нитроцементованного образца после высокотемпературной закалки представлена в основном γ -фазой (рис. 5.10, в).

Результаты исследования показывают, 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 (α -Fe). Отсутствие закалки в этих зонах объясняется тем, что при медленном охлаждении стальных образцов после нитроцементации здесь образуется т.н. аномальная, или вырожденная структура.

Механизм образования аномальной структуры состоит в том, что эвтектоидный распад аустенита в малых промежутках между карбонитридами приводит не к росту перлитных колоний (нормальная структура), а к обособленному росту карбонитридов цементитного типа, уже имеющихся в структуре, и к образованию ферритной оторочки вокруг них (аномальная структура, в которой перлит не образуется). При достаточно большом содержании карбонитридной фазы, образовавшейся в процессе азотонауглероживания стали, распаде аустенита при охлаждении стали после нитроцементации в небольших промежутках между карбонитридами (2...10 мкм) перлит не образуется. Избыточные углерод и азот, выделяемые из твёрдого раствора при охлаждении (при уменьшении растворимости С и N в аустените с понижением температуры), диффундируют к поверхности имеющихся карбонитридов, а в промежутках между карбонитридами остаётся феррит с небольшим содержанием углерода и азота. Такой механизм формирования структуры в двухфазной системе является термодинамически выгодным [27; 41]. В связи с образованием аномальной структуры на поверхности нитроцементованных сталей, т.е. с наличием в промежутках между карбонитридами «чистого» феррита, применяемые обычно температуры нагрева под закалку (800–900°C) оказываются недостаточно высокими для перевода ферритной матрицы в аустенитное состояние. Поэтому

закалка нитроцементованных слоёв с названных температур не происходит, хотя слои, лежащие ниже карбонитридной зоны, и сердцевина нитроцементованного изделия хорошо закаливаются.

Повышение температуры нагрева под закалку может привести к переводу матрицы между карбонитридами в нитроцементованных слоях в аустенитное состояние за счёт частичного растворения карбонитридов. Однако образующийся при этом аустенит обедняется легирующими элементами, которые связываются в карбонитридах [47]. Закалка в масле с высоких температур (из аустенитного состояния) не обеспечивает переохладения поверхностной зоны с большим количеством карбонитридов до интервала мартенситного превращения, поскольку нелегированная матрица имеет пониженную закаливаемость.

Увеличение скорости охлаждения при закалке нитроцементованных сталей (закалка вводе), предпринимаемое для получения мартенситной матрицы в карбонитридном слое, приводит к чрезвычайно сильному растрескиванию нитроцементованных слоёв.

Окончательные физико-механические и эксплуатационные свойства штамповых сталей, от которых зависит работоспособность и долговечность штампового инструмента, во многом зависят от последней операции термической обработки – отпуска после закалки. Структура закалённых сталей состоит главным образом из тетрагонального мартенсита, остаточного (непреобразовавшегося) аустенита и нерастворённых карбонитридов. В таком состоянии штамповая сталь весьма хрупка, подвержена воздействию больших внутренних напряжений, возникающих при закалке, и, несмотря на высокую твёрдость, неработоспособна в штамповых инструментах. Поэтому после закалки обязательной операцией является отпуск – нагрев до какой-либо невысокой или достаточно высокой температуры и выдерживание при такой температуре некоторое время. Под действием тепла (дополнительной энергии) в структуре закалённых сталей происходят превращения, приводящие к стабилизации структуры и к улучшению механических характеристик (прочности, ударной вязкости и др.).

При нагреве закалённой стали уже до температуры 80–100°C в ней активизируется распад мартенсита и начинается снижение внутренних напряжений и твердости. При температурах низкого отпуска (150–200°C) эти процессы идут уже достаточно интенсивно. Например, при 20°C полураспад мартенсита происходит примерно за 10 лет; при 40°C этот полураспад оценивается в 2,5 года, при 60°C – в 3 мес., при 100°C – в 1 час, при 160°C (при температуре низкого отпуска) полураспад мартенсита происходит примерно за 1 мин.

Диффузионная подвижность атомов углерода, азота и железа при низких температурах весьма незначительна, вследствие чего выделяющиеся из твёрдого раствора карбонитриды имеют очень малые размеры (1...10 нм). Эти карбонитриды имеют гексагональную плотноупакованную решётку, соответствующую ε -фазе ($a = 0,273$ нм; $c = 0,433$ нм), и являются переходной фазой от мартенсита к цементиту. Переходная фаза имеет стехиометрическую формулу $Fe_{2,4}(CN)$ и когерентна с исходной решёткой мартенсита.

Выделение когерентных фаз препятствует перемещению дислокаций под действием внутренних напряжений, что замедляет их релаксацию. При низкотемпературном процессе ($M_c \rightarrow M_c + \varepsilon$) твёрдость закалённой стали снижается незначительно и несколько уменьшается склонность стали к трещинообразованию.

Заметная диффузионная подвижность железа и легирующих элементов, присутствующих в инструментальных сталях, начинается при температурах 300–400°C. При этом переходная ε -фаза заменяется более стабильной фазой цементитного типа $Fe_3(CN)$ и исчезает когерентная связь между решётками выделяющихся частиц и решёткой исходного твёрдого раствора. В результате этого внутренние напряжения второго рода значительно уменьшаются и одновременно уменьшается твёрдость стали.

Надо отметить, что скорость прохождения названных процессов зависит от легирующих элементов, присутствующих в стали. В наибольшей степени распад твёрдого раствора замедляют Mn, Cr и Si, хорошо растворяющиеся в аустените и феррите, в меньшей степени – Mo, V и Cu, а также Ni.

В высокоуглеродистых легированных сталях, каковыми являются многие штамповые стали, после закалки наряду с мартенситом образуется большое количество остаточного аустенита. При отпуске происходит распад этого аустенита с образованием мартенсита, который также распадается с повышением температуры отпуска. Твёрдость металлической матрицы в структурах, содержащих карбонитридные включения, значительно снижается (до твёрдости бейнитных структур), а общая твёрдость материалов с двухфазными структурами определяется содержанием в них карбонитридов.

При температурах отпуска выше 400°C в стали происходят процессы коагуляции, причём в структурах, в которых имеется большое количество карбонитридных включений (в нитроцементованных слоях на штамповых сталях), эти процессы сводятся к укрупнению карбонитридных частиц и к их сфероидизации. В присутствии легирующих элементов процессы коагуляции карбонитридов замедляются, поэтому для структуры нитроцементованных и закалённых высоколегированных сталей характерно, что после высокого отпуска в их структуре образуется много мелких сферических карбонитридных зёрен, рассредоточенных в ферритной матрице. По мере коагуляции значительно повышается ударная вязкость нитроцементованной и закалённой стали. При этом твёрдость такой стали не изменяется или снижается весьма незначительно, так как она определяется объёмной долей карбонитридов в структуре стали.

5.2 Термокинетические характеристики и твёрдость диффузионных слоёв на штамповых сталях, полученных нитроцементацией при низких температурах

Нитроцементация при низких (550–650°C) температурах может быть весьма рациональной для упрочняющей обработки штамповых инструментов сложной формы, так как при этом исключается возможность их коробления.

Была проведена нитроцементация при низких температурах сталей 5ХГС 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. В качестве таких факторов принимали режимы нитроцементации: температуру нитроцементации (X_1), которую изменяли от 540 до 700°C, и длительность нитроцементации (X_2) от 1 до 5 часов. Критерием оптимизации (Y) служила глубина карбонитридной зоны (корки) на поверхности стали, от которой, как известно, зависит твёрдость, износостойкость и другие свойства штамповых сталей.

По результатам эксперимента путем стандартных расчетов получено два адекватных уравнения регрессии:

–для стали 5ХГС

$$Y = 0,14 + 0,02X_1 + 0,04X_2 - 0,03X_1^2 - 0,01X_2^2; \quad (5.7)$$

–для стали Х12Ф1

$$Y = 0,11 + 0,01X_1 + 0,03X_2 - 0,03X_1^2 - 0,01X_2^2. \quad (5.8)$$

Как видно из полученных уравнений, на глубину карбонитридных зон на поверхности обеих исследованных сталей заметно влияют как температура, так и длительность нитроцементации (рис. 5.11 и 5.12).

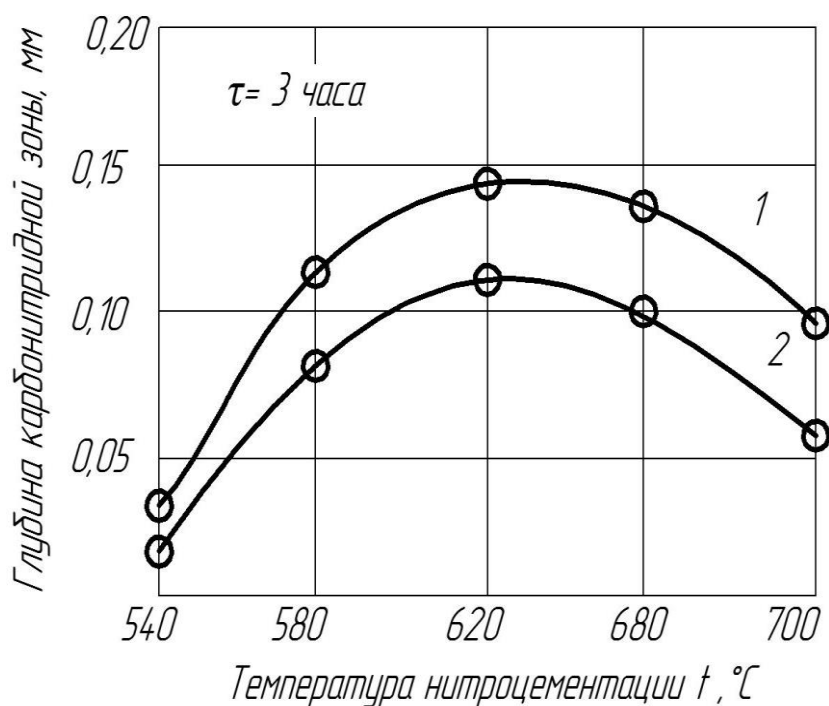


Рисунок 5.11 – Температурные глубины карбонитридных зон на поверхности штамповых сталей, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации:

1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь Х12Ф1

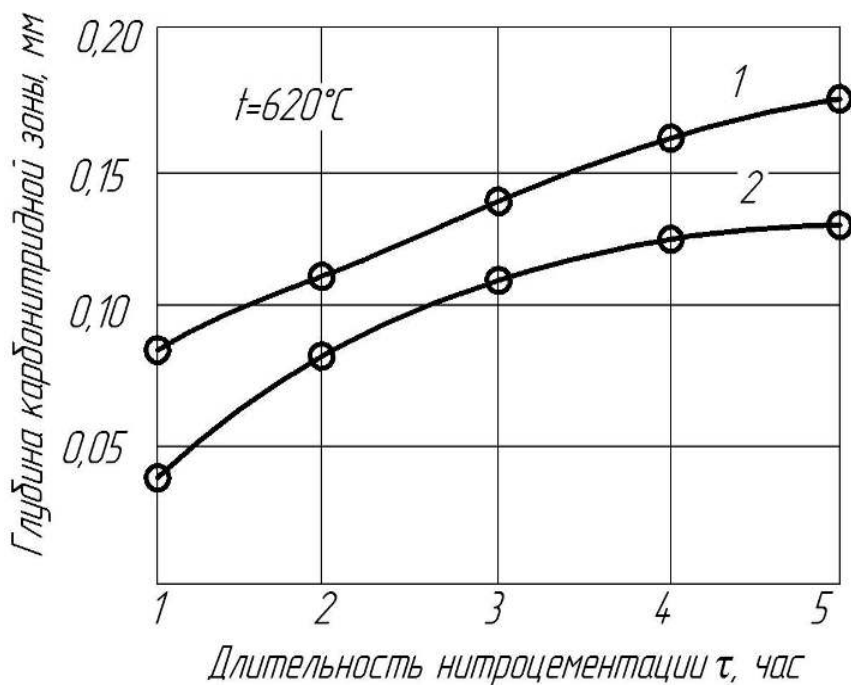


Рисунок 5.12 – Зависимости глубины карбонитридных слоёв на поверхности штамповых сталей от времени нитроцементации при температуре 620°C :

1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь Х12Ф1

Содержание легирующих элементов у штамповых сталей оказывает влияние на глубину карбонитридных слоёв на их поверхности. У менее легированной стали 5ХГС глубина карбонитридных слоёв получается большей, чем на высоколегированной стали Х12Ф1, в среднем на 20%.

Повышение температуры нитроцементации от 540 до 600...620°С 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 ней. При температурах 680 – 700°С наблюдается распад сплошности карбонитридной зоны (корки) на поверхности с образованием многочисленных фрагментов по типу высокотемпературных структур.

При температурах до 620°С на поверхности штамповой стали (в карбонитридной корке) образуется в основном гексагональный ϵ -карбонитрид, при температурах выше 620°С количество ϵ -фазы в карбонитридной зоне уменьшается, а количество фазы цементитого типа увеличивается.

При увеличении времени нитроцементации толщина карбонитридной корки увеличивается практически прямо пропорционально. При этом рост карбонитридной корки на стали 5ХГС происходит более интенсивно, чем на более легированной стали Х12Ф1.

Опыты показали, что скорость образования (роста) слоя карбонитридов на поверхности стали, нитроцементуемой при температуре 620°С, зависит от её легирования: на стали 5ХГС скорость роста карбонитридного слоя составляет ~0,02 мм/ч, на стали Х12Ф1 ~ 0,015 мм/ч.

В структуре диффузионных слоёв, полученных при температурах 620–650°С, 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. 5.13).

Глубина зоны твёрдого раствора под коркой карбонитридов оказывает существенное влияние на твёрдость и износостойкость диффузионных слоёв, получаемых низкотемпературной нитроцементацией сталей. Эта зона, содержащая большое количество карбонитридных включений и продукты распада азотистого аустенита (образующиеся при охлаждении стали после нитроцементации), имеет высокую твёрдость и обеспечивает прочную подложку для карбонитридных структур на поверхности.

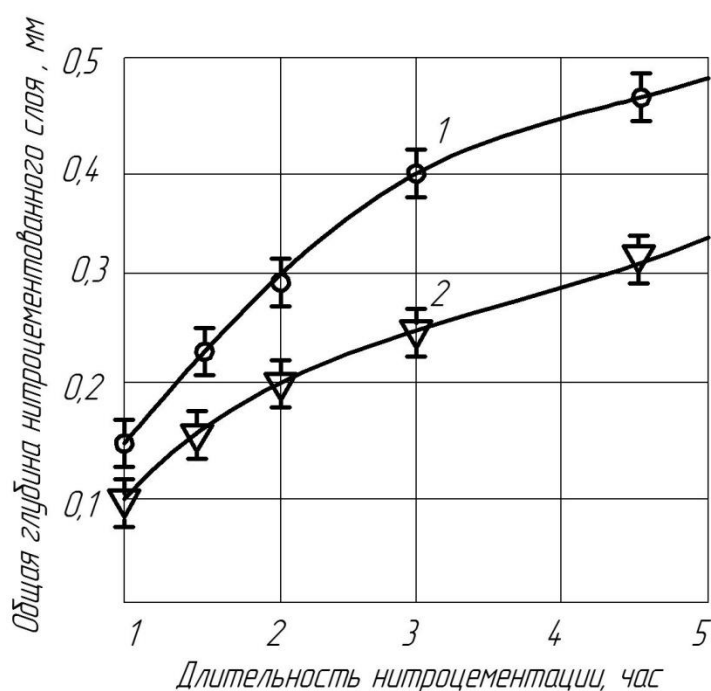


Рисунок 5.13 – Зависимости глубины диффузионных слоёв на штамповых сталях, нитроцементованных при 620 °С: 1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь Х12Ф1

Общая глубина нитроцементованных слоёв на штамповых сталях (карбонитридная корка + зона твёрдого раствора) зависит от их легирования. На экономнолегированной стали 5ХГС глубина нитроцементованного слоя примерно на 30% больше по сравнению с высоколегированной сталью Х12Ф1. Это связано с тем, что легирующие элементы замедляют диффузию углерода и азота в нитроцементуемых сталях (см. гл. 4).

Влияние низкотемпературной нитроцементации на свойства штамповых сталей, в том числе и на их твёрдость, изучено недостаточно, поэтому было проведено специальное исследование этого вопроса.

Образцы из штамповых сталей 5ХГС и Х12Ф1 нитроцементовали в течение 3 часов в азотисто-углеродной пастообразной среде при температуре: 550 и 650°C. В первом случае сталь насыщается главным образом азотом, во втором случае сталь насыщается одновременно азотом и углеродом.

Надо отметить, что, как показывают эксперименты, на твёрдость нитроцементованных слоёв значительное влияние оказывает характер охлаждения образцов после нитроцементации (рис. 5.14).

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 (5ХГС и Х12Ф1), несмотря на большую разницу в их легировании.

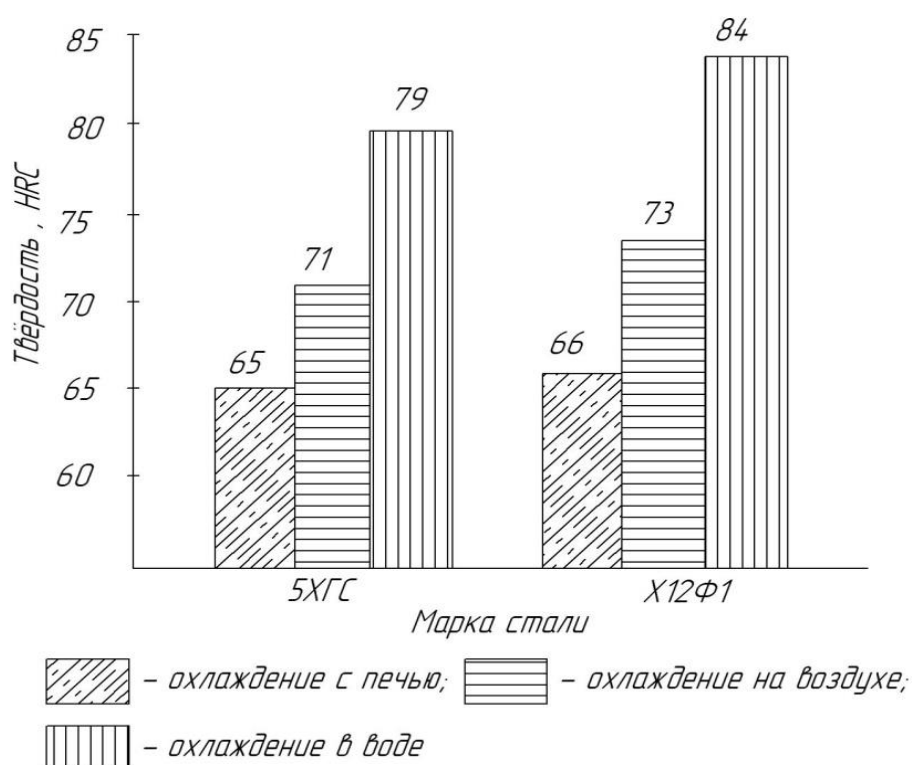


Рисунок 5.14 – Влияние характера охлаждения на интегральную твёрдость нитроцементованных при 650°C штамповых сталей 5ХГС и Х12Ф1

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. Глубина, фазовый состав и микротвёрдость карбонитридных зон на поверхности штамповых сталей 5ХГС и Х12Ф1, нитроцементованных при низких температурах, представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Глубина, фазовый состав и микротвёрдость диффузионных слоёв на сталях 5ХГС и Х12Ф1, нитроцементованных при низких температурах

Темпе- ратура, °С	Глубина зоны карбонитридов, мм		Микротвёрдость поверхности, $H_{\mu 100}, \text{кг/мм}^2$		Фазовый состав карбонитридной зоны	
	5ХГС	Х12Ф1	5ХГС	Х12Ф1	5ХГС	Х12Ф1
550	0,10	0,05	1050	1150	100% карбонитрид ϵ	100% карбо- нитрид ϵ ; следы нитридов хрома
650	0,17	0,11	1010	1100	85% карбо- нитрид ϵ ; 15% карбонитрид типа $\text{Fe}_3(\text{CN})$	92% карбо- нитрид ϵ ; 8% карбонитрид типа $\text{Fe}_3(\text{CN})$

Нитроцементация штамповых сталей при температуре 550°C приводит к образованию на поверхности обеих сталей только одного карбонитрида ε с очень высокой микротвёрдостью $H_{\mu} = 1050...1150$. При этом микротвёрдость карбонитридной зоны на стали 5ХГС несколько ниже (примерно $\Delta H_{\mu} \approx 100$) микротвердости такой же зоны стали X12Ф1. Причина этого, по-видимому, в большом содержании хрома в составе последней. Хром входит в состав карбонитрида ε , замещая атомы железа, что и повышает его микротвёрдость.

Карбонитридная зона, полученная на названных сталях в результате их нитроцементации при температуре 650°C, представлена двумя типами карбонитридов: карбонитридом, изоморфным с цементитом на поверхности и карбонитридом ε под ним. Карбонитрид ε составляет основу поверхностных зон на нитроцементованных в этих слоях различных структурных составляющих (сталях 5ХНМ и X12Ф1) и обеспечивает им высокую микротвёрдость ($H_{\mu} = 1010...1100$). Микротвёрдость нитроцементованных слоёв на штамповых сталях неравномерна и распределяется по их глубине весьма сложным образом (рис. 5.15). Такое распределение микротвёрдости, а следовательно, и свойств по сечению нитроцементованных слоёв обуславливается наличием зоны карбонитридов, твёрдого раствора с карбонитридными включениями, причём с различным количеством этих включений, и др. Эксперименты показывают, что распределение микротвёрдости по глубине диффузионных слоёв коррелирует с распределением фаз в этом слое.

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. 5.15, кривая 1). В той же стали, нитроцементованной при температуре 650°C, максимальная микротвёрдость находится уже не на самой поверхности, а на некотором удалении от неё.

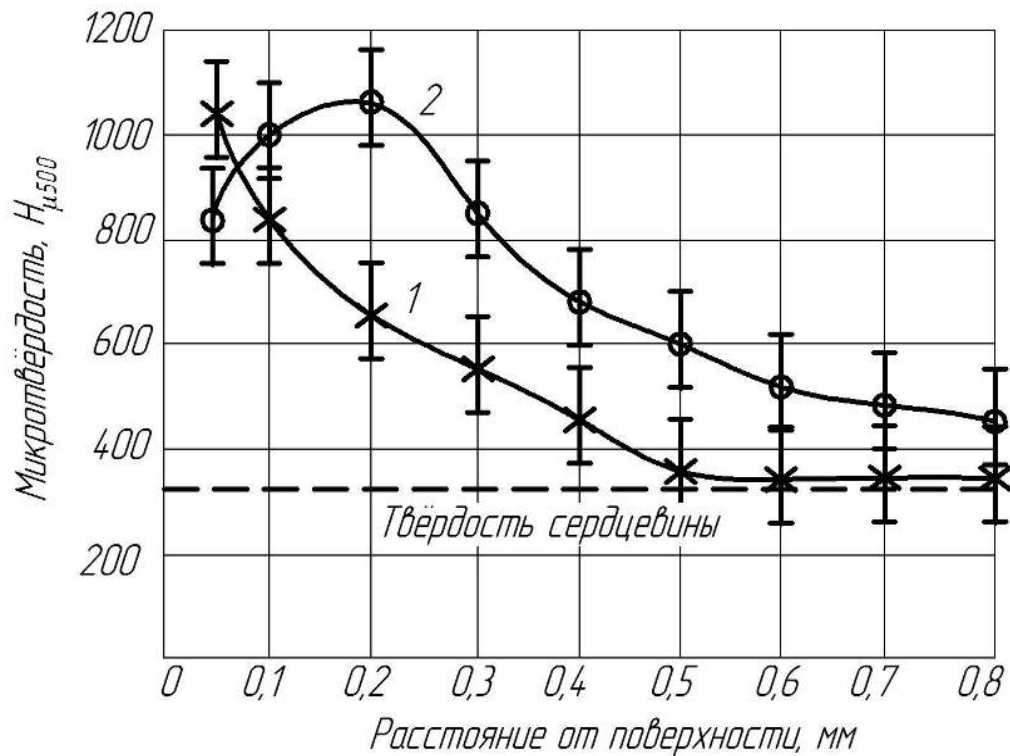


Рисунок 5.15 – Микротвёрдости в сечении диффузионных слоёв на экономнолегированной стали 5ХГС, нитроцементованной при низких температурах (3 часа): 1 – температура 550°C; 2 – температура 650°C.

Максимум микротвёрдости у поверхности нитроцементованных образцов совпадает с максимальным содержанием слоя ϵ -фазы в структуре. Очевидно, что наибольшая микротвёрдость нитроцементованных слоёв обусловливается наличием в их структуре ϵ -фазы. Следовательно, чем больше на поверхности нитроцементованной стали будет ϵ -фазы, тем выше будет её твёрдость и, соответственно, износостойкость. У образцов, нитроцементованных при температуре 650°C, максимум микротвёрдости находится на некотором удалении от поверхности (рис. 5.15, кривая 2). Это связано с наличием на самой поверхности тонкого бордюра карбонитрида, изоморфного с цементитом, который имеет меньшую твёрдость, чем гексоганальный ϵ -карбонитрид.

С увеличением глубины микротвёрдость диффузионных слоёв на стали 5ХГС достаточно быстро снижается, что свидетельствует об уменьшении содержания в структуре высокотвёрдых карбонитридов и увеличении доли твёрдого раствора. При этом снижение микротвёрдости у образца,

нитроцементованного при 650°C, проходит менее интенсивно, чем у образца, нитроцементованного при 550°C. Это связано, по-видимому, с тем, что при температуре 650°C азот и углерод проникают в сталь на большую глубину, чем при температуре 550°C.

При температуре 650°C происходит аустенизация азотистого твёрдого раствора (температура $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода в системе Fe–C составляет 590°C), который при охлаждении нитроцементованного изделия с большой скоростью закаливается на твёрдый мартенсит. В нитроцементованных слоях, полученных при температуре 550°C, резкое охлаждение не вызывает закалки на мартенсит. Повышенная твёрдость металлической части нитроцементованных слоёв при этом создаётся за счёт термических напряжений в нитроцементованных слоях. Результаты, полученные при исследовании стали 5ХГС, могут быть справедливы и для других штамповых сталей, однако большое разнообразие штамповых сталей (с разным содержанием углерода и легирующих элементов) может сказаться на микротвёрдости их диффузионных слоёв.

В таблице 5.2 представлены глубины карбонитридных зон и микротвёрдость диффузионных слоёв на наиболее распространённых штамповых сталях, нитроцементованных при низких температурах в активной азотисто-углеродной пасте.

Как можно видеть, на глубину и микротвёрдость карбонитридных слоёв нитроцементованных сталей значительное влияние оказывает легирование, особенно содержание хрома.

Кроме хрома на названные характеристики, полученные нитроцементацией при низких температурах, заметное влияние оказывают и другие легирующие компоненты.

Например, влияние никеля можно увидеть на нитроцементованной стали 5ХНМ. Поверхностный слой на этой стали имеет несколько пониженную микротвёрдость по сравнению со сходной с ней сталью 5ХГС, но без никеля. Это происходит из-за того, что никель, как карбидообразующий элемент, не растворяется в карбидах и не способствует повышению их твёрдости.

Таблица 5.2 – Глубина диффузионных слоёв и микротвёрдость штамповых сталей, нитроцементованных при температурах 550 и 650°С

Марка стали	Температура нитроцементации 550°С, длительность 3ч			Температура нитроцементации 650°С, длительность 3 ч		
	Глубина Карбонитридного слоя, мм	Микро-твёрдость зоны карбонитридов Н _{μ100} , кгс/м ²	Микро-твёрдость зоны под карбонитридами Н _{μ100} , кгс/м ²	Глубина карбонитридного слоя, мм	Микро-твёрдость зоны карбонитридов Н _{μ100} , кгс/м ²	Микро-твёрдость зоны карбонитридов Н _{μ100} , кгс/м ²
1	2	3	4	5	6	7
5ХНМ	0,12	960	550	0,27	810	652
5ХНСВ	0,11	960	540	0,25	820	790
5Х2ГФ	0,10	980	560	0,22	840	708
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
5Х3ГС	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

Никель, присутствующий в составе стали 5ХНМ, увеличивает содержание остаточного устенина в закалённой стали, что понижает микротвёрдость

диффузионного слоя нитроцементованной стали после закалки. Образованию остаточного аустенита способствует также азот, поступающий в сталь при нитроцементации.

Марганец, присутствующий во многих штамповых сталях, практически не увеличивает микротвёрдости карбонитридных слоёв на сталях, нитроцементованных при низких температурах, но заметно увеличивает твёрдость зон под карбонитридами. Эксперимент показывает, что микротвёрдость зоны под карбонитридами в диффузионном слое на стали 5ХГС в 1,2...1,25 раза выше, чем микротвёрдость той же зоны на стали 5ХНМ.

Повышение температуры нитроцементации штамповых сталей до 650°C приводит к значительному увеличению глубины карбонитридных слоёв, но к значительному увеличению глубины диффузионных слоёв, однако к некоторому снижению их микротвердости. Это происходит за счет повышения активности углерода, который вытесняет азот из кристаллических решеток карбонитридов и железа. Поскольку углеродистые фазы менее твердые, чем азотистые, имеет место заметное снижение микротвердости диффузионных слоёв.

Представляет практический интерес исследование взаимосвязи между твердостью диффузионных слоёв и их глубиной. Была проведена нитроцементация образцов из стали 5ХГС при температуре 650°C с различными выдержками, что позволило получить на этой стали диффузионные слои различной глубины. После нитроцементации образцы охлаждались в воде и на них измерялась твёрдость (по шкале «А» ТП-2). Результаты измерений глубины и твердости представлены в таблице 5.3, а зависимости этих характеристик от времени нитроцементации- на рисунке 5.16.

В начальный период нитроцементации повышение длительности обработки способствует интенсивному возрастанию твёрдости образцов, которая достигает максимума примерно через 3 часа нитроцементации. При дальнейшем увеличении времени нитроцементации твёрдость диффузионного слоя не увеличивается, даже несколько снижается. При этом глубина диффузионного слоя монотонно растёт с увеличением выдержки при нитроцементации.

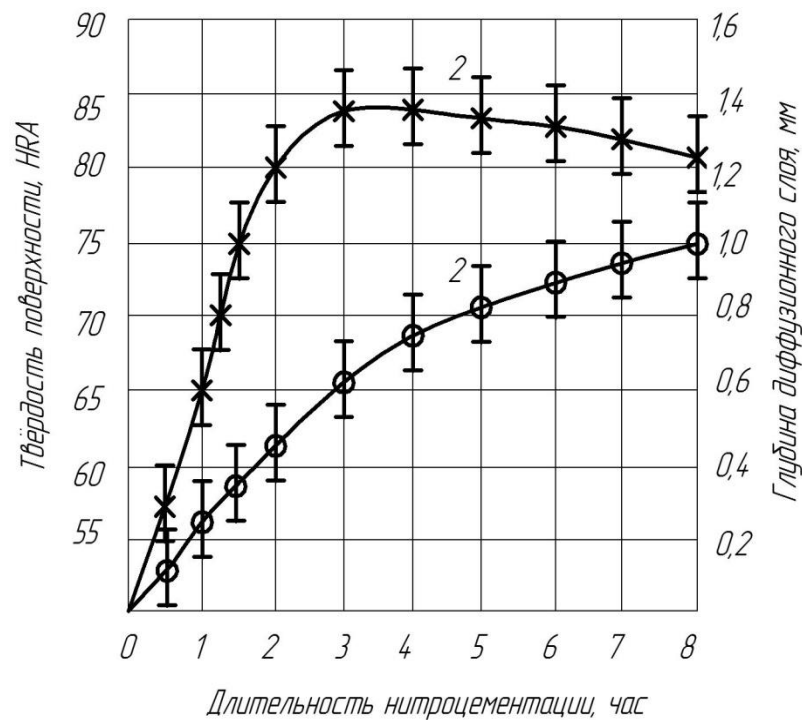


Рисунок 5.16 – Влияние длительности нитроцементации стали 5ХГС при температуре 650°C на характеристики диффузионных слоёв: 1 – твёрдость; 2 – глубина

По результатам проведенного эксперимента была установлена зависимость твёрдости нитроцементованной стали 5ХГС от глубины диффузионных слоёв, полученных при температуре 650°C .

Зависимость твёрдости нитроцементованных слоёв от их глубины имеет неочевидное объяснение, так как непонятна причина снижения твёрдости нитроцементованных слоёв при увеличении их толщины на более 0,6 мм. Предполагаем, что при большой длительности нитроцементации на поверхности стали образуется глубокий слой цементита над зоной ϵ – карбонитрида, который имеет меньшую твёрдость, что и отражается на общей твердости нитроцементованной стали.

Таблица 5.3 – Результаты нитроцементации стали 5ХГС при температуре 650°C при исследовании глубины и твёрдости диффузионных слоёв

Длительность нитроцементации, час	Общая глубина диффузионного слоя, мм	Глубина карбонитридной зоны, мм	Твёрдость HRC
1	2	3	4
0,5	0,11	0,05	57
1,0	0,21	0,08	66
1,5	0,35	0,11	77
2,0	0,42	0,14	80
3,0	0,61	0,20	84
4,0	0,74	0,26	84
5,0	0,81	0,32	83
6,0	0,89	0,39	83
7,0	0,94	0,45	82

Структура диффузионных слоёв при нитроцементации обуславливается особенностями совместного насыщения стали азотом и углеродом. Как известно [8,12,118], на первой стадии нитроцементации (в начале процесса) главную роль в образовании карбонитридов в структуре играет азот. Он хорошо растворяется в феррите и имеет высокую диффузионную подвижность, благодаря чему образует в диффузионных слоях азотистые фазы, обладающие повышенной твёрдостью.

При увеличении содержания в стали азота усиливается адсорбция и диффузия в сталь углерода. На поверхности диффузионного слоя (на подложке из -карбонитрида) начинает формироваться высокоуглеродистый карбонитрид, изоморфный с цементитом. При температуре 650°C углерод имеет большую

термодинамическую активность, чем азот, и вытесняет последний из азотистых фаз в глубину.

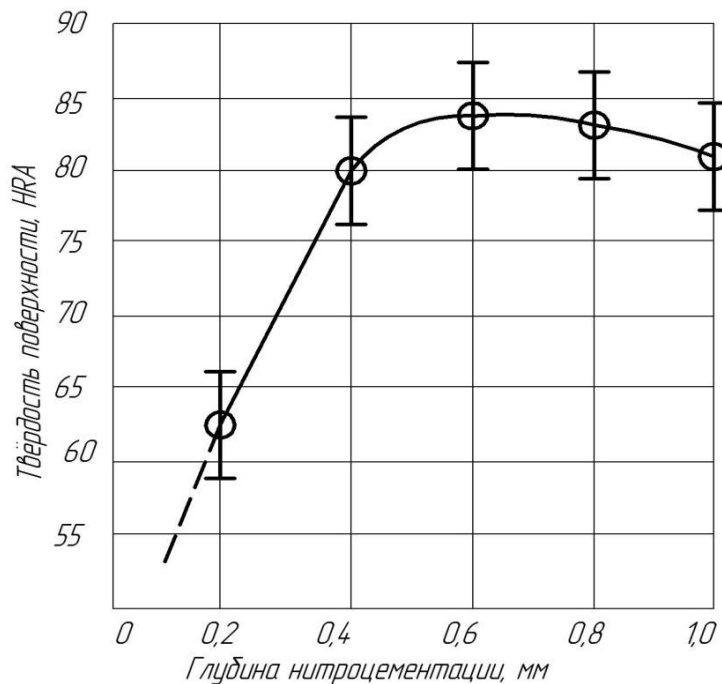


Рисунок 5.17 – Зависимость твёрдости стали 5ХГС от глубины нитроцементации при температуре 650°C (длительность нитроцементации различная)

В результате этого на поверхности нитроцементованной стали постепенно образуется карбонитридный слой, состоящий из двух зон: карбонитрида, изоморфного с цементитом, на поверхности, где максимальная активность углерода, и гексагонального карбонитрида ϵ под зоной карбонитридного типа. В этом месте активность азота превышает активность углерода, и более подвижный азот диффундирует на большую глубину в нитроцементуемую сталь. Как показывают наши измерения, толщина зоны карбонитридов, изоморфных с цементитом, относится к толщине слоя карбонитридов ϵ как 1:6. Это соотношение сохраняется на протяжении всего процесса нитроцементации и при большей выдержке на поверхности стали может образоваться глубокий слой цементита ($\sim 0,1$ мм за 8 часов). При измерении твёрдости таких слоёв индектор твердомера

фиксирует только твёрдость цементита, которая примерно в 1,5 раза ниже твёрдости ϵ -карбонитрида.

На рисунке 5.18 представлены экспериментальные данные по изучению нитроцементации стали 5ХГС при температуре 550°C, в режиме «мягкого азотирования». Приведены зависимости твердости карбонитридных слоёв от длительности нитроцементации в азотисто-углеродной пасте.

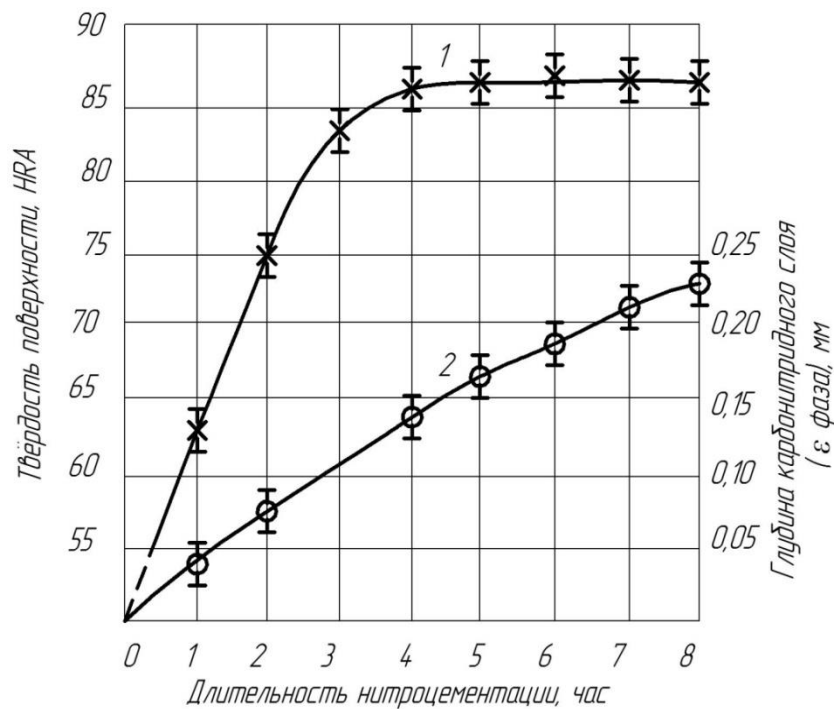


Рисунок 5.18 – Влияние длительности нитроцементации стали 5ХГС при температуре 550°C на характеристики диффузионных слоев твердости и глубины : 1 – твердость слоя, 2 – глубина зоны карбонитридов на поверхности

Увеличение времени нитроцементации до 4 часов вызывает интенсивное повышение твердости поверхностного слоя, при дальнейшем увеличении времени нитроцементации твердость стабилизируется на высоком уровне (HRA 85...87 или 10500...11000 МПа).

Это объясняется влиянием на твердость толщины карбонитридного слоя на поверхности диффузионного слоя. При малом времени цементации слой твердого карбонитрида ϵ имеет весьма небольшую толщину и при измерении индентер твердомера проходит сквозь него, затрагивая относительно мягкий подслоя. По

мере роста толщины карбонитридного слоя (корки), что имеет место при увеличении длительности нитроцементации, глубина отпечатка индентора уменьшается, т.е. интегральная твердость увеличивается. Когда толщина корки карбонитрида ε достигнет некоторой критической величины, индентор не сможет продавить её насквозь и твердость будет соответствовать одной ε -фазе.

В наших условиях испытаний такая критическая толщина карбонитридного слоя составляет $\sim 0,15$ мм, и он образуется примерно за 4 часа. Повышение толщины корки карбонитрида ε при дальнейшем увеличении длительности нитроцементации не влияет на его твердость, поэтому она остается постоянной даже при достаточно длительной нитроцементации.

Для сравнения твердости образцов штамповых сталей, имеющих различное легирование, была проведена нитроцементация образцов из сталей 5ХНМ, 5ХГС и Х12Ф1 в азотисто-углеродной пасте (в одном контейнере) в течение 3 часов при температурах 550°C и 650°C . После нитроцементации при обеих температурах образцы охлаждались в воде. На нитроцементованных образцах измеряли твердость (HRA) и толщину карбонитридной корки на поверхности (табл. 5.4).

Проведенный эксперимент показал, что легирование нитроцементуемых сталей оказывает влияние на твердость и на глубину карбонитридных слоёв на поверхности. При этом можно видеть, что при низкотемпературой нитроцементации (как при 550°C , так и при 650°C) различие исследованных характеристик весьма небольшое.

Наибольшая твердость наблюдается у высокохромистой стали Х12Ф1, нитроцементованной как при температуре 550°C (HRA 88), так при температуре 650°C (HRA85). При этом у стали Х12Ф1 карбонитридные слои имеют самую малую толщину по сравнению с другими исследованными сталями. Очевидно, что хром, входящий в состав нитроцементуемой стали, способствует повышению твердости карбонитрида ε , а также карбонитрида, изоморфного с цементитом.

Таблица 5.4 – Твёрдость нитроцементованных слоёв и глубина карбонитридных зон на поверхности сталей 5ХНМ, 5ХГС, Х12Ф1, нитроцементованных при температуре 550 и 650°С

Марка стали	Температура 550°С		Температура 650°С	
	Твёрдость, НРА	Глубина слоя карбонитридов, мм	Твёрдость, НРА	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

Наименьшая твердость поверхностных карбонитридных зон наблюдается в хромоникелевомолибденовой стали 5ХНМ, нитроцементованной при температуре 550 и 650°С. По-видимому, никель, входящий в состав этой стали, способствует уменьшению твердости карбонитридов, так как он не растворяется в карбонитридных фазах и не имеет сродства ни к углероду, ни к азоту.

Что касается стали 5ХГС, то твердость ее нитроцементованных слоёв имеет промежуточные значения между высокохромистой сталью Х12Ф1 и сталью с никелем 5ХНМ. При этом последняя сталь по твердости и по глубине карбонитридных слоёв весьма значительно отличается от безникелевой стали 5ХГС. Практически нитроцементованные стали 5ХНМ и 5ХГС по структуре и по свойствам идентичны.

Эксперименты показали, что твердость и глубина диффузионных слоев штамповых сталей, нитроцементованных при температурах 550°С и 650°С, зависит в основном от легирования их хромом: чем больше в составе нитроцементованной стали хрома, тем выше твердость нитроцементованных (карбонитридных) слоёв и тем меньше их глубина.

Другие легирующие элементы в составе нитроцементованных сталей (молибден, марганец и никель) на результаты нитроцементации оказывают весьма незначительное влияние.

5.3 Влияние режимов упрочняющей обработки на износостойкость и ударную вязкость нитроцементованных штамповых сталей

В данном разделе был проведен эксперимент исследования влияния режимов нитроцементации и режимов термической обработки штамповых сталей до и после нитроцементации на износостойкость и ударную вязкость. Исследования проводили на штамповых сталях, нитроцементованных по двум температурным режимам: высокотемпературному (820–900°C) и низкотемпературному (540–700°C). Нитроцементацию проводили в высокоактивной азотисто-углеродной пасте (гл. 3) с различными выдержками отдельно для каждого температурного режима.

Износные испытания проводили на стандартной машине СМЦ-2 полузакрепленным абразивом, ударную вязкость КСУ определяли на маятниковом копре МК-3 на нитроцементованных образцах Менаже.

Высокотемпературную нитроцементацию исследовали на двух штамповых сталях с различным содержанием хрома 5ХГС и 5ХЗГС. В качестве факторов в эксперименте принимали температуру нитроцементации и время выдержки при температурах нитроцементации (как в разделе 5.1). Температуру нитроцементации (X_1) изменяли от 800 до 920°C, длительность нитроцементации (X_2) – от 1 до 5 часов. В качестве критериев оптимизации принимали относительную износостойкость (Y_1) и ударную вязкость (Y_2) нитроцементованных образцов.

После нитроцементации образцы из обеих сталей подвергали стандартной термообработке: закалка с 850°C с охлаждением в масле и низкий отпуск при 180°C в течение двух часов.

По результатам эксперимента были получены адекватные уравнения регрессии, описывающие влияние режимов нитроцементации на износостойкость и ударную вязкость исследуемых сталей.

Относительная износостойкость стали 5Х3ГС

$$Y_1 = 17,8 + 1,6X_1 + 3,4X_2 + 2X_1X_2 - 1,66X_1^2, \quad (5.9)$$

ударная вязкость стали 5Х3ГС

$$Y_1 = 11,2 + 0,76X_1 - 0,4X_2 + 0,6X_1X_2 + 0,57X_1^2. \quad (5.10)$$

Относительная износостойкость стали 5ХГС

$$Y_2 = 11,8 + 2,5X_1 + 1,9X_2 + 1,0X_1X_2 - 1,98X_1^2, \quad (5.11)$$

ударная вязкость стали 5ХГС

$$Y_2 = 9,6 - 1,4X_1 - 0,3X_2 + 0,3X_1X_2 + 0,98X_1^2. \quad (5.12)$$

На рисунках 5.19...5.22 представлены графики зависимостей, описываемых полученными адекватными уравнениями регрессии.

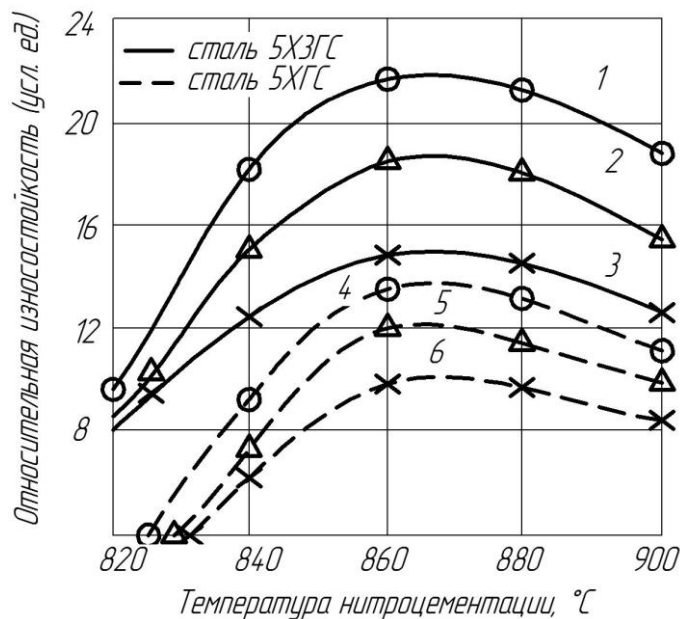


Рисунок 5.19 — Зависимости относительной износостойкости нитроцементованных сталей от температуры нитроцементации при различных длительностях: 1 — сталь 5Х3ГС (5 часов); 2 — сталь 5Х3ГС (3 часа); 3 — сталь 5Х3ГС (1 час); 4 — сталь 5ХГС (5 часов); 5 — сталь 5ХГС (3 часа); 6 — сталь 5ХГС (1 час)

Результаты проведённого эксперимента показывают, что повышение температуры нитроцементации штамповых сталей 5ХЗГС и 5ХГС до 860°С приводит к повышению их износостойкости, причём эта износостойкость достигает весьма больших значений (в 10...20 раз выше износостойкости отожжённой стали 5ХГС, принятой за эталон). Повышение температуры более 860°С приводит к заметному снижению износостойкости обеих исследованных сталей (рис. 5.20).

Увеличение длительности нитроцементации штамповых сталей ведёт к монотонному (практически к прямопропорциональному) увеличению износостойкости как стали 5ХЗГС, так и стали 5ХГС при всех температурах нитроцементации (рис. 5.20). Износостойкость стали 5ХЗГС выше износостойкости менее легированной стали 5ХГС, хотя нитроцементированы они при одинаковых режимах. Например, износостойкость стали 5ХЗГС, нитроцементированной при температуре 860°С в течение 5 часов, примерно в 1,5 раза выше износостойкости стали 5ХГС, нитроцементированной при той же температуре за то же время.

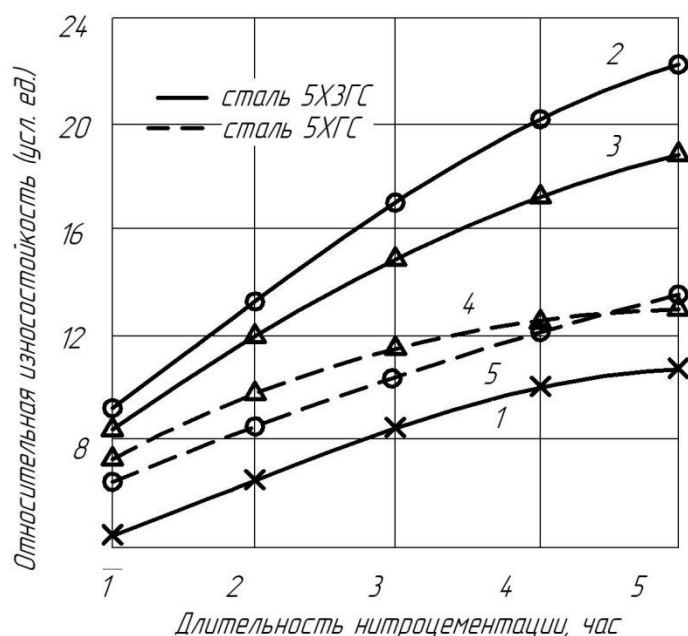


Рисунок 5.20 – Влияние длительности нитроцементации на относительную износостойкости штамповых сталей нитроцементированных при разных температурах: 1 – сталь 5ХЗГС (820°С); 2 – сталь 5ХЗГС (860°С); 3 – сталь 5ХЗГС (900°С); 4 – сталь 5ХГС (860°С); 5 – 5ХГС (900°С)

Закономерности влияния температуры и длительности нитроцементации на износостойкость штамповых сталей соответствуют влиянию названных режимов нитроцементации на количество карбонитридов в диффузионных слоях на сталях 5ХЗГС и 5ХГС (см. рис. 5.1 и 5.2).

Таким образом, проведённое исследование подтверждает теоретические положения [112] о том, что износостойкость материалов с двухфазной структурой определяется в первую очередь содержанием в этой структуре твёрдой фазы (высокотвёрдых карбонитридов).

При увеличении температуры нитроцементации ударная вязкость сталей 5ХЗГС и 5ХГС снижается примерно до температуры 860°C. Дальнейшее повышение температуры нитроцементации (выше 880°C) приводит к некоторому весьма незначительному повышению ударной вязкости обеих исследованных сталей (рис. 5.21), а увеличение длительности нитроцементации – к снижению их ударной вязкости (рис. 5.22).

Минимальное значение ударной вязкости, наблюдаемое при температуре нитроцементации штамповых сталей 860...880°C, соответствует наибольшему количеству карбонитридов в диффузионных слоях как стали 5ХЗГС, так и стали 5ХГС, нитроцементированных при этих температурах.

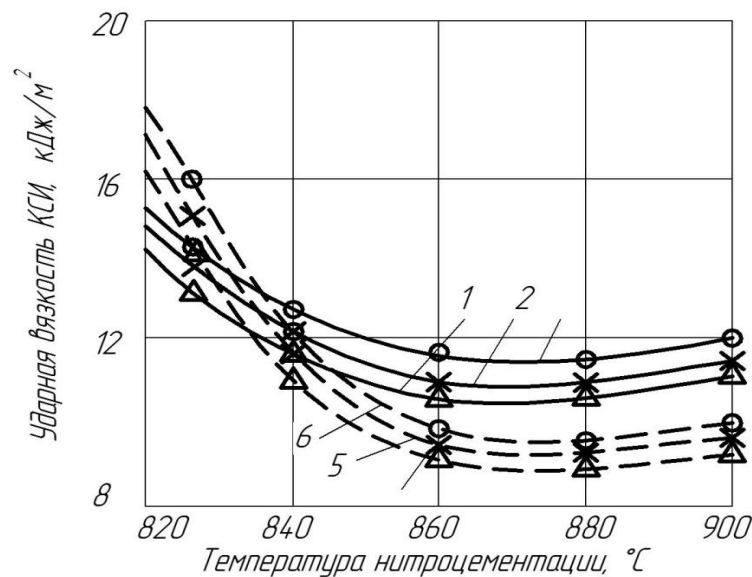


Рисунок 5.21 – Зависимости ударной вязкости нитроцементированных сталей от температуры нитроцементации при разных выдержках: 1 – сталь 5ХЗГС (5 часов);

2 – сталь 5ХЗГС (3 часа); 3 – сталь 5ХЗГС (1 час); 4 – сталь 5ХГС (5 часов); 5 – сталь 5ХГС (3 часа); 6 – сталь 5ХГС (1 час)

Влияние температуры нагрева под закалку и температуры низкого отпуска на износостойкость и ударную вязкость нитроцементованных сталей исследовали на образцах штамповых сталей 5ХЗГС и 5ХГС, нитроцементованных в активной азотисто-углеродной пасте при температуре 860°C в течение 5 часов. Закалку нитроцементованных образцов проводили с повторного нагрева в масле, температуру нагрева под закалку изменяли в интервале от 800 до 920°C, температуру отпуска принимали равной 150 и 200°C (низкий отпуск).

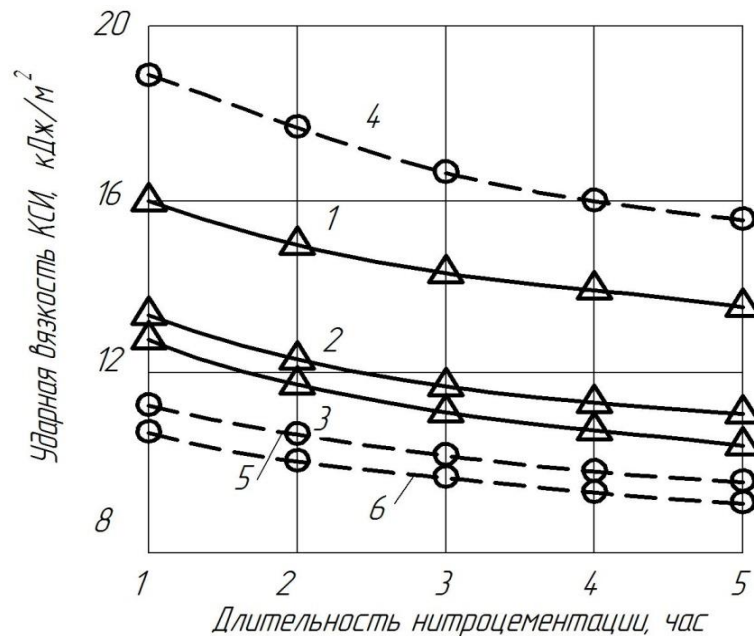


Рисунок 5.22 – Влияние длительности нитроцементации при различных температурах на ударную вязкость штамповых сталей: 1 – сталь 5ХЗГС (820°C); 2 – сталь 5ХЗГС (860°C); 3 – сталь 5ХЗГС (900°C); 4 – сталь 5ХГС (820°C); 5 – сталь 5ХГС (860°C); 6 – сталь 5ХГС (900°C)

Износостойкость нитроцементованных сталей 5ХЗГС и 5ХГС во многом зависит от режимов последующей термообработки, как это представлено на рисунке 5.23. Надо отметить, что повышение температуры отпуска нитроцементованных и закалённых сталей от 150 до 200°C влияет на

износостойкость как стали 5ХЗГС, так и стали 5ХГС весьма незначительно при всех температурах закалки.

Влияние режимов закалки и отпуска на ударную вязкость нитроцементованных сталей 5ХЗГС и 5ХГС представлено на рисунке 5. 23.

Ударная вязкость исследованных нитроцементованных сталей также зависит от температуры закалки, однако эта зависимость достаточно сложна. Максимальное значение ударной вязкости, как показал эксперимент, имеет место при температурах закалки $\sim 820^{\circ}\text{C}$ для обеих сталей.

Температура отпуска влияет на ударную вязкость нитроцементованных и закалённых штамповых сталей достаточно заметно, особенно при температурах закалки $840 - 860^{\circ}\text{C}$ для стали 5ХЗГС и при температурах закалки $880 - 900^{\circ}\text{C}$ для стали 5ХГС.

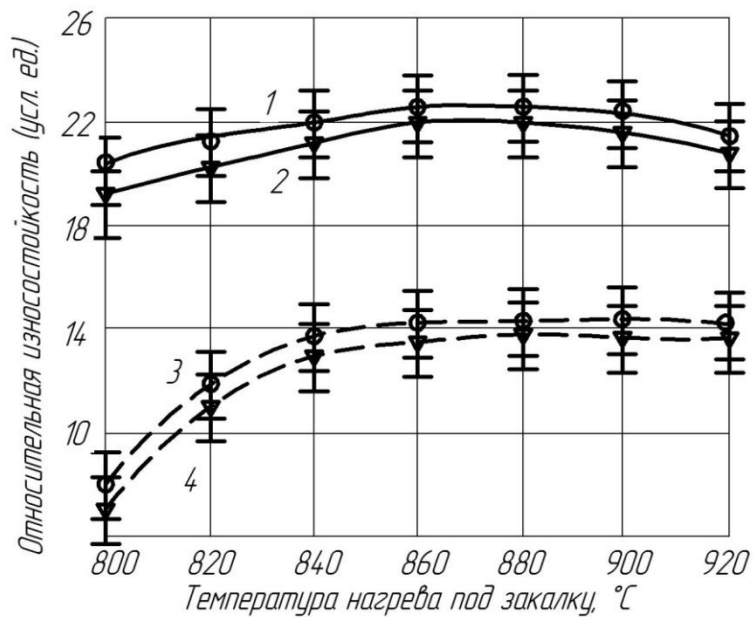


Рисунок 5.23 – Влияние температуры нагрева под закалку на износостойкость нитроцементованных штамповых сталей при различных температурах отпуска: 1 – сталь 5ХЗГС, отпуск при 150°C ; 2 – сталь 5ХЗГС, отпуск при 200°C ; 3 – сталь 5ХГС, отпуск при 150°C ; 4 – сталь 5ХГС, отпуск при 200°C

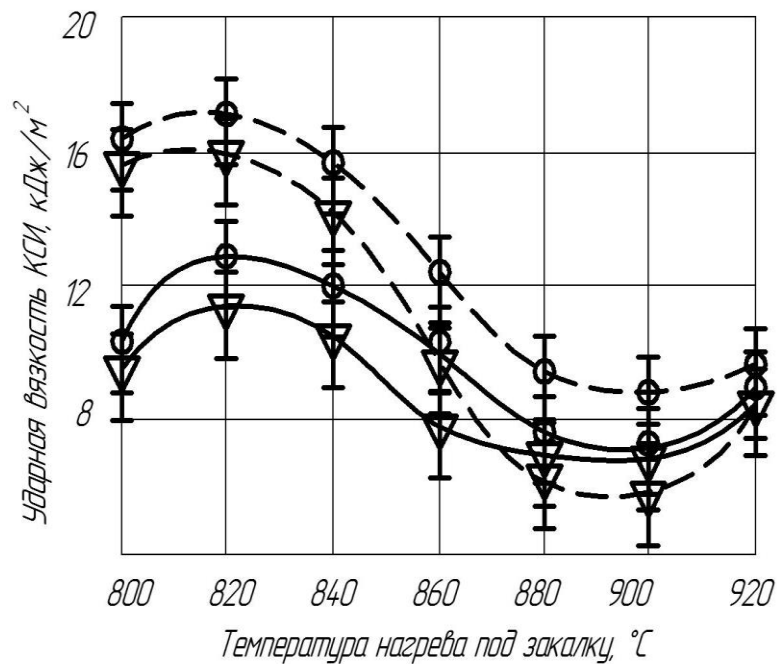


Рисунок 5.24 – Влияние температуры нагрева под закалку на ударную вязкость нитроцементованных штамповых сталей при различных температурах отпуска: 1 – сталь 5ХЗГС, отпуск при 150°C; 2 – сталь 5ХЗГС, отпуск при 200°C; 3 – сталь 5ХГС, отпуск при 150°C; 4 – сталь 5ХГС, отпуск при 200°C

При этом повышение ударной вязкости стали 5ХГС при увеличении температуры отпуска от 150 до 200°C больше, чем такое же увеличение для стали 5ХЗГС.

Очевидно, что изменение ударной вязкости штамповых сталей, подвергнутых нитроцементации и закалке, зависит от изменения свойств твёрдорастворной матрицы в промежутках между карбонитридными частицами (см. гл. 4). У нитроцементованной стали 5ХГС эти промежутки больше (меньшее содержание карбонитридных частиц), чем у стали 5ХЗГС, поэтому ударная вязкость первой стали в большей степени зависит от температуры отпуска.

Эксперименты показывают, что износостойкость и ударная вязкость штамповых сталей обуславливаются содержанием карбонитридных частиц в их диффузионных слоях и глубиной этих диффузионных слоёв. Чем больше в нитроцементованных слоях штамповых сталей содержится карбонитридных включений, тем выше их износостойкость и ниже ударная вязкость, причём

последнюю можно несколько повысить, изменяя температуру закалки и увеличивая температуру отпуска.

Надо отметить, что проведённый эксперимент показывает возможность использования для упрочнения штамповых сталей нитроцементации с непосредственной закалкой (без повторного нагрева) из нитроцементационной печи. Эта возможность обуславливается тем, что оптимальная температура нитроцементации ($t_{\text{ни.}} = 860^{\circ}\text{C}$) совпадает с оптимальной температурой нагрева под закалку ($t_{\text{зак.}} = 860^{\circ}\text{C}$). Нитроцементация с непосредственной закалкой позволит значительно сократить затраты на упрочнение штамповых инструментов.

При использовании влияния низкотемпературной нитроцементации на износостойкость были изготовлены образцы из сталей, которые используются для изготовления штампов горячего и холодного деформирования: 5ХГС, У8А, 9ХС и Х12Ф1. Образцы названных сталей перед нитроцементацией подвергали стандартной термической обработке – закалке с последующим отпуском (табл. 5.5).

После термообработки образцы нитроцементовали в азотисто-углеродной пасте в течение 3-х часов при двух температурах: 550°C (режим мягкого азотирования) и 650°C (режим интенсивного азотонауглероживания). После нитроцементации образцы охлаждали в воде.

Нитроцементованные образцы (в виде дисков) испытывали на износостойкость в условиях сухого трения для определения противозадирных свойства в условиях граничного трения, которые приближаются к реальным условиям работы штамповых инструментов. Методика испытаний изложена в главе 2.

Для сравнения на рисунке 5.25 приведена диаграмма, показывающая стойкость выбранных штамповых сталей, нитроцементованных при двух температурах (550°C и 650°C), против схватывания в условиях сухого трения.

Здесь же для сравнения представлены результаты испытаний образцов из закалённой стали У8А без нитроцементации.

Таблица 5.5 – Предварительная термообработка штамповых сталей перед низкотемпературной нитроцементацией

Режимы термо-обработки	Марка стали			
	5ХГС	У8А	9ХС	Х12Ф1
Температура закали, °С	860	780	880	1050
Охлаждающая среда	масло	вода	масло	масло
Температура отпуска, °С	150	200	220	250
Твёрдость HRC	52...54	56...61	52...55	62...64

Результаты испытаний показали, что наиболее высокую стойкость против схватывания имеют образцы, нитроцементованные при пониженной температуре (550°С). Эти образцы имеют на поверхности твердые корки азотистого карбонитрида ϵ , обладающего низким коэффициентом трения и выдерживающего большие удельные нагрузки. Образцы, нитроцементованные при повышенной температуре (650°С), также показали повышенную стойкость против схватывания, однако меньшую, чем в первом случае. Это, по-видимому, является следствием того, что на их поверхности имеются фазы, обогащенные углеродом, коэффициент трения которых больше, чем у азотистых фаз.

К повышению стойкости против схватывания нитроцементуемых сталей приводит повышение степени их легирования, в первую очередь хромом. По-видимому, хром, входя в состав карбонитридов на поверхности стали, повышает их антифрикционные свойства. Это подтверждается наиболее высокой

стойкостью против схватывания высокохромистой стали X12Ф1, нитроцементованной при двух температурах: 550°C и 650°C.

На рисунке 5.26 представлены зависимости износостойкости стали X12Ф1, нитроцементованной при 550°C и 650°C, от удельной нагрузки на трущиеся поверхности. Это представляет практический интерес, поскольку высокохромистая сталь X12Ф1 наиболее часто используется для изготовления вырубных штампов, работающих без смазки.

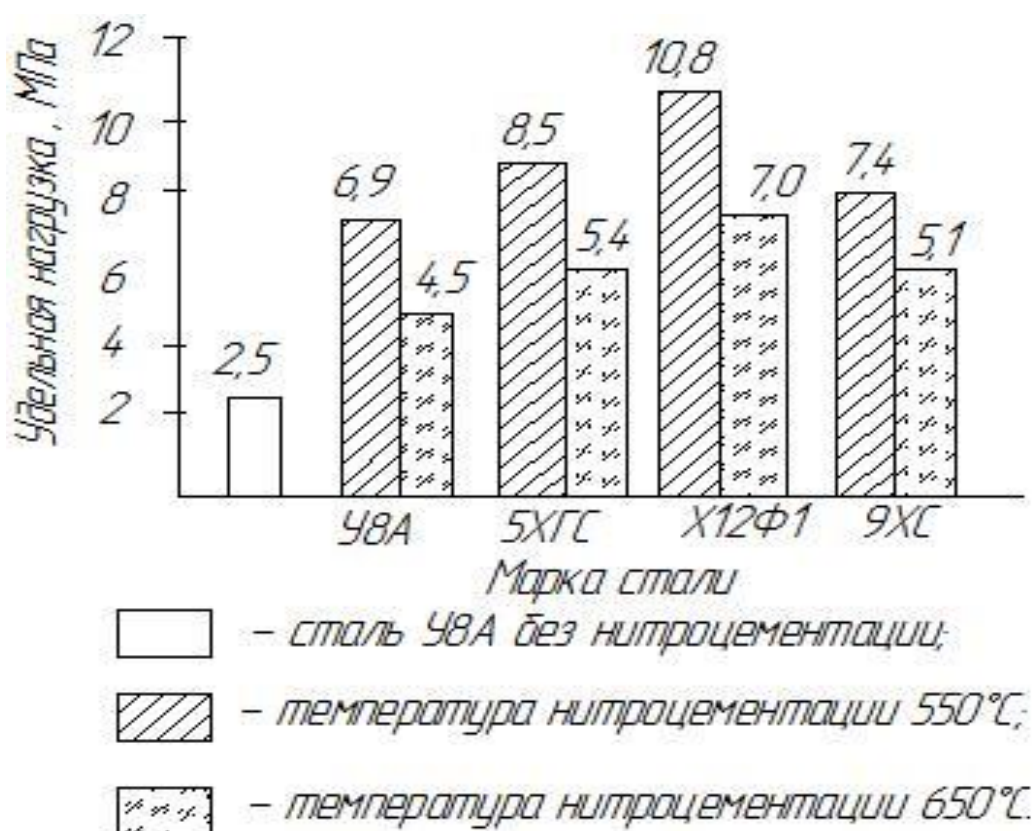


Рисунок 5.25 – Удельные нагрузки на поверхности штамповых сталей, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации, при которых происходит схватывание со стальным контртелом в условиях сухого трения

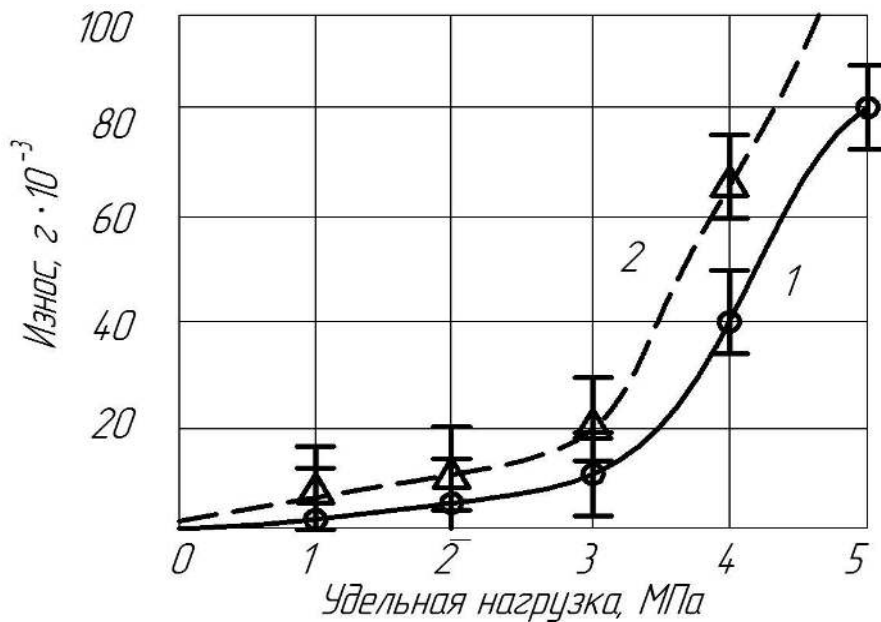


Рисунок 5.26 – Влияние удельной нагрузки на износ при сухом трении стали X12Ф1, нитроцементованной в течение 3 часов при различных температурах: 1 – температура 550°C; 2 – температура 650°C

Эксперимент показал, что низкий износ нитроцементованной стали X12М1 сохраняется до удельной нагрузки на изнашиваемую поверхность 3 МПа. При превышении этого давления износ резко увеличивается по-видимому, из-за локального разрушения хрупких карбонитридных слоев.

Большинство штамповых инструментов работают в условиях граничного трения. Было проведено испытание двух марок штамповых сталей, нитроцементованных при низких температурах с целью определения их износостойкости: Сталь 5ХГС для штампов горячего деформирования и X12Ф1 сталь для штампов холодного деформирования. Образцы из них подвергали нитроцементации при температурах от 550 до 750°C от 0,5 часа до 5 часов. Результаты эксперимента после статистической обработки представлены на рисунках 5.27 и 5.28.

Эксперимент показал, что температура нитроцементации решающим образом влияет на износостойкость штамповых сталей X12Ф1 и 5ХГС.

Длительность нитроцементации при температуре 650°C (так же, как и при других температурах) тоже заметно влияет на износостойкость исследованных

сталей, однако это влияние неоднозначно. Увеличение времени нитроцементации сталей X12Ф1 и 5ХГС до 2 часов вызывает интенсивное увеличение износостойкости, при дальнейшем увеличении времени нитроцементации наблюдается снижение износостойкости обеих сталей, особенно после выдержки более 4 часов (рис. 5.28).

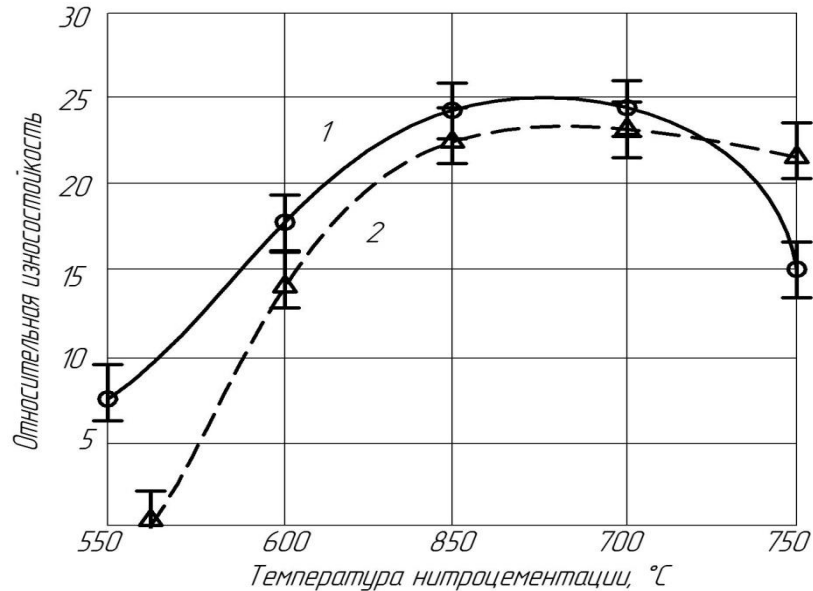


Рисунок 5.27 – Влияние температуры нитроцементации (выдержка 3 часа) на износостойкость в условиях граничного трения с абразивом штамповых сталей: 1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь X12Ф1

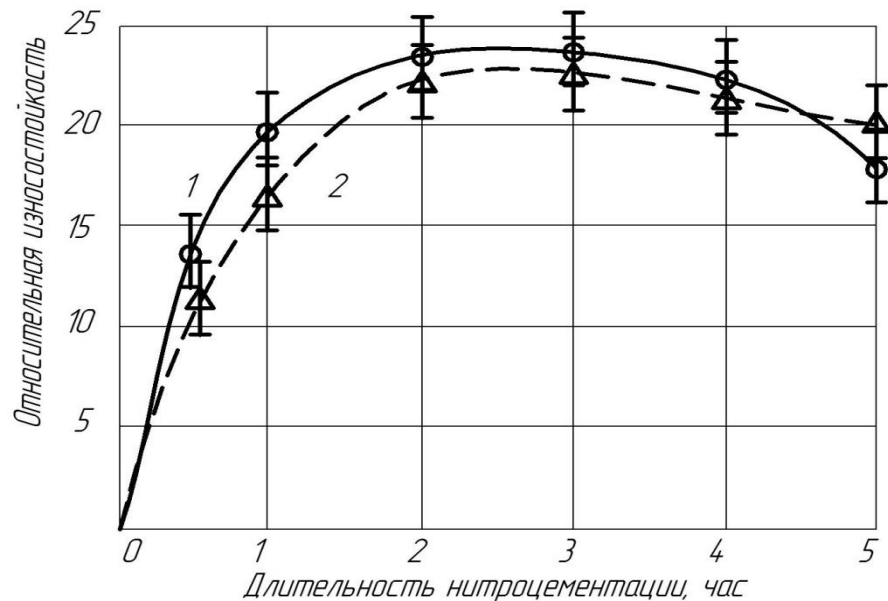


Рисунок 5.28 – Влияние длительности нитроцементации (температура 620°C) на износостойкость в условиях граничного трения с абразивом штамповых сталей: 1 – сталь 5ХГС; 2 – сталь X12Ф1

Ударную вязкость штамповых сталей, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации определяли на стандартных образцах типа Менаже на маятниковом копре МК-30. Результаты испытаний образцов из сталей X12Ф1 и 5ХНМ, нитроцементованных в диапазоне температур от 550 до 750°C, показаны на рисунках 5.29 и 5.30.

Эксперимент показал, что температура и длительность нитроцементации штамповых сталей влияют на их ударную вязкость, однако в противоположном направлении по сравнению с износостойкостью.

Стали X12Ф1 и 5ХГС, нитроцементованные в режиме «мягкого азотирования» (при 550°C), имеют ударную вязкость, сопоставимую с закаленными сталями (без нитроцементации), а с повышением температуры нитроцементации ударная вязкость снижается до минимума при 650°C для обеих сталей.

Дальнейшее повышение температуры обработки (до 750°C) способствует увеличению ударной вязкости нитроцементованных образцов как стали X12Ф1, так и стали 5ХГС.

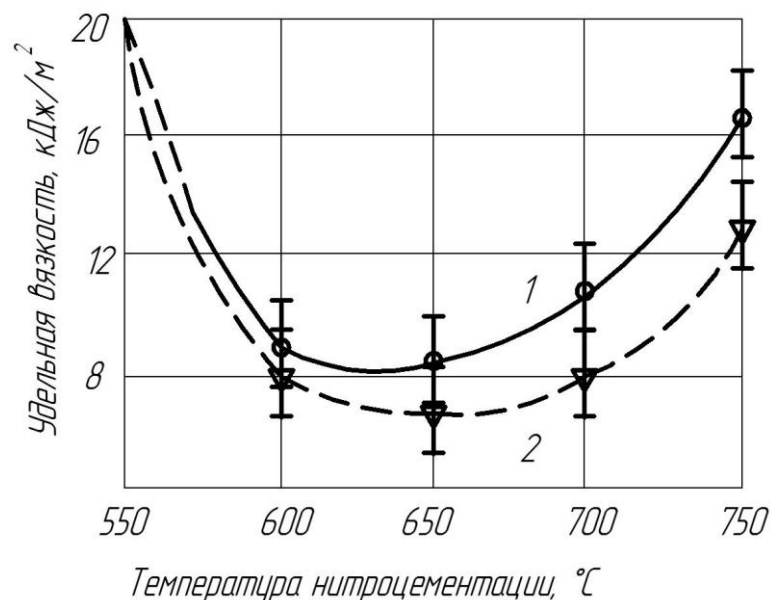


Рисунок 5.29 – Влияние температуры нитроцементации (длительность 3 часа) на ударную вязкость штамповых сталей: 1 – сталь X12Ф1; 2 – сталь 5ХГС

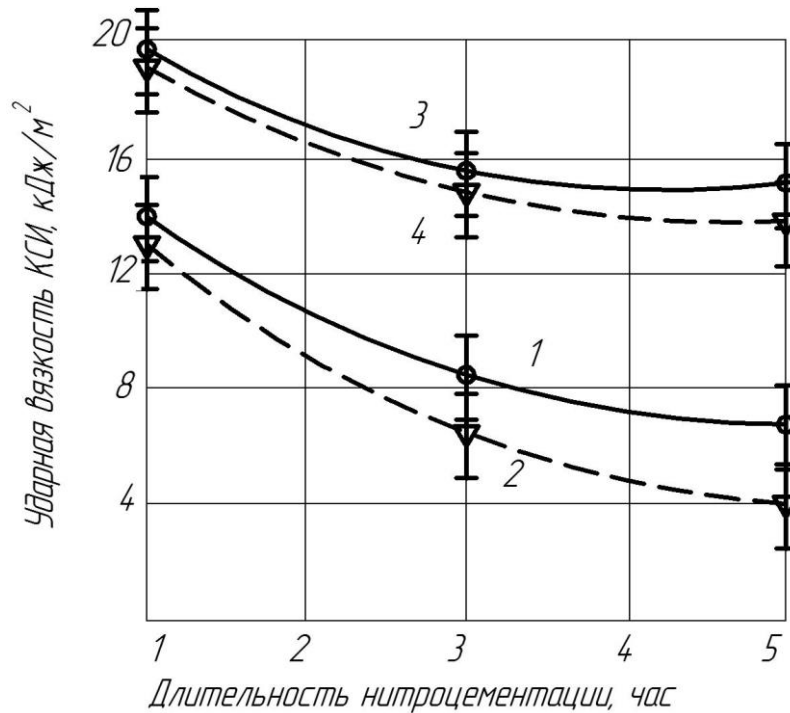


Рисунок 5.30 – Влияние длительности нитроцементации при различных температурах на ударную вязкость штамповых сталей: 1 – сталь X12Ф1 (650°C); 2 – сталь 5ХНМ (650°C); 3 – сталь X12Ф1 (550°C); 4 – сталь 5ХНМ (550°C)

Эксперимент показал, что у сталей X12Ф1 и 5ХНМ, нитроцементованных при температуре 750°C, ударная вязкость практически уравнивается со значениями этой характеристики, полученными для соответствующих сталей при высокотемпературной нитроцементации (820...850°C).

Длительность нитроцементации штамповых сталей при низких температурах во всех случаях влияет на ударную вязкость нитроцементованных образцов отрицательно – при повышении длительности ударная вязкость снижается. Однако при сравнительно большом времени нитроцементации (по нашим данным, более 4-х часов) снижения уровня ударной вязкости уже не наблюдается, и она остаётся практически на одном весьма низком уровне (особенно для стали X12Ф1).

Таким образом, проведённый эксперимент позволяет сделать вывод, что как температура, так и длительность нитроцементации штамповых сталей (в

интервале температур 550–750°C) являются главными факторами, обуславливающими их износостойкость и ударную вязкость.

Для установления закономерностей влияния температуры нитроцементации на износостойкость и ударную вязкость штамповых сталей различных марок был проведён эксперимент, в котором стали с различными системами легирования (см. гл. 1) подвергали нитроцементации при температурах 550°C, 650°C и 850°C в активной азотисто-углеродной пасте в течение 3 часов. Нитроцементованные образцы штамповых сталей испытывали на износостойкость в условиях граничного трения с абразивом и на ударный изгиб на образцах Менаже. Результаты проведённого эксперимента представлены в таблице 5.5.

Анализируя экспериментальные данные, приведённые в таблице, можно сделать следующие выводы. Обработка штамповых сталей в высокоактивной пасте на основе аморфного углерода (сажи) с карбонидом и железосинеродистым калием может обеспечить значительное повышение износостойкости штамповых инструментов (1,5...2,25 раза).

При этом наивысшую износостойкость будут иметь высокохромистые стали, например X12Ф1.

Нитроцементация штамповых сталей при температуре 550°C обеспечивает их ударную вязкость на уровне 20...44 кДж/м², что примерно соответствует значению этой характеристики для соответствующих сталей после закалки без нитроцементации. Различия в значениях износостойкости и ударной вязкости различных исследованных сталей можно объяснить особенностями микроструктуры их нитроцементованных слоёв и сердцевины.

Таблица 5.6 – Износостойкость и ударная вязкость штамповых сталей, нитроцементованных при температурах 550°C, 650°C и 850°C (3 часа)

№ п/п	Марка стали	Температура 550°C		Температура 650°C		Температура 850°C	
		Относи- тельная износо- стойкость	Ударная вязкость, КСУ, кДж/м ²	Относи- тельная износо- стойкость	Ударная вязкость, КСУ, кДж/м ²	Относи- тельная износо- стойкость	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	Х12Ф1	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

Повышенное сопротивление изнашиванию сталей, нитроцементованных при температуре 550°C, обеспечивается наличием на их поверхности азотистых фаз (азотистого феррита и ϵ -карбонитрида), имеющих повышенные триботехнические свойства. Наивысшую стойкость среди исследованных сталей, как показал эксперимент, имеет высокохромистая сталь X12Ф1, хотя карбонитридные слои на ее поверхности имеют весьма большую глубину (0,015...0,020 мм), но меньшую по сравнению с другими исследованными сталями. Однако, благодаря легированию этих слоев хромом и ванадием, присутствующими в стали, они имеют повышенную твердость, которая достигает 12000 МПа. Это выше твердости кварца (~10000 Мпа), который является наиболее распространенным природным абразивом, поэтому абразивные частицы не оказывают на такие карбонитридные слои абразивного воздействия. Эти слои изнашиваются по окислительному механизму, при котором интенсивность изнашивания сильно снижается [160; 165; 168; 218; 219].

Надо отметить, что после удаления карбонитридной корки с изнашиваемой поверхности износостойкость нитроцементованной стали X12Ф1 снижается ~в 1,5 раза.

Нитроцементованные при низкой температуре стали 5ХГС, 5ХНМ, 9ХС и др., содержащие относительно небольшое количество легирующих элементов в своём составе, также как и высоколегированные стали, имеют достаточно высокую износостойкость. При этом износостойкость таких сталей примерно одинакова для всех марок исследованных сталей, что можно объяснить сходством микроструктур их нитроцементованных слоёв. Эксперименты показывают, что толщина поверхностной карбонитридной корки, от которой зависит износостойкость нитроцементованных сталей, для всех марок примерно одинакова и составляет ~ 0,03 мм, твердость этой корки 10 000...11 000 МПа. Сравнимые значения толщины и твердости зоны карбонитридов на поверхности нитроцементованных сталей 5ХГС, 5ХНМ, 5ХНСВ обуславливаются примерно

одинаковой системой их легирования, главным образом одинаковым содержанием хрома.

Нитроцементованные слои на низколегированных сталях достаточно хорошо сопротивляются воздействию абразивных частиц при изнашивании, однако несколько хуже, чем нитроцементованные при тех же режимах слои на высоколегированных (высокохромистых) сталях. Поэтому износостойкость стали Х12Ф1 несколько выше (в 1,1...1,2 раза).

Аналогичную износостойкость имеют стали с несколько повышенным (2...3%) содержанием хрома – 5Х2ГФ и 5Х3ГС. Это свидетельствует об идентичности диффузионных слоёв на нитроцементованных сталях как с одним, так и с двумя-тремя процентами хрома в их составе.

Среднелегированная сталь 6Х4М2ФС, нитроцементованная при низкой температуре, имеет износостойкость такую же, как и названные выше экономнолегированные штамповые стали.

Ударная вязкость штамповых сталей, нитроцементованных в режиме «мягкого азотирования» (при 550°С), практически соответствует ударной вязкости этих сталей без нитроцементации. Карбонитридные хрупкие слои на поверхности таких сталей ввиду их незначительной толщины (сотые доли миллиметра) практически не снижают ударной вязкости, определяемой на стандартных образцах.

Повышение температуры нитроцементации до 650°С приводит к значительному повышению износостойкости штамповых сталей по сравнению с их нитроцементацией при температуре 550°С. Однако ударная вязкость при этом получается заметно ниже.

Среди всех штамповых сталей, нитроцементованных при температуре 650°С, наивысшая износостойкость оказалась у высокохромистой стали Х12Ф1, как и в случае нитроцементации при пониженной температуре 550°С. Это также обусловлено повышенной твёрдостью карбонитрида ϵ , в котором часть атомов железа замещена атомами хрома [159]. Достаточно высокую износостойкость показывают нитроцементованные стали 5Х2ГФ и 5Х3ГС, в составе которых

содержится повышенное количество хрома [101]. Относительно невысокой износостойкостью отличаются нитроцементованные стали с небольшим содержанием хрома 9ХС. Очевидно, что износостойкость штамповых сталей, нитроцементованных при низких температурах (550 и 650°С), определяется их легированием, главным образом содержанием в них хрома.

Ударная вязкость штамповых сталей, подвергнутых низкотемпературной нитроцементации (при температурах 550°С и 650°С), зависит от глубины карбонитридных слоёв на поверхности нитроцементованных образцов. Толщину этих хрупких слоёв можно, по-видимому, сравнить с глубиной надреза (трещины) на образцах для испытаний на ударный изгиб. Этим объясняется более высокая ударная вязкость сталей, нитроцементованных при 550°С, по сравнению со сталями, нитроцементованными при температуре 650°С.

Высокотемпературная (850°С) нитроцементация 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°С, 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 то же время участки вязкой металлической матрицы в структуре диффузионных слоёв, полученных нитроцементацией на штамповых сталях при температуре 850°C, обеспечивают этим сталям повышенную ударную вязкость по сравнению со сталями, нитроцементированными при 650°C, несмотря на значительно большую толщину карбонитридных слоёв.

Надо отметить, что износостойкость, ударную вязкость и другие эксплуатационные характеристики штамповых инструментов можно изменять в широких пределах, оптимизируя их для каждого конкретного случая, выбирая соответствующие штамповые стали и режимы их нитроцементации.

5.4 Выводы по главе 5

1. Основными факторами, определяющими работоспособность и долговечность штамповых инструментов являются поверхностная твёрдость, износостойкость и ударная вязкость штамповых материалов. Эти факторы определяются главным образом структурой модифицированных (нитроцементованных) слоёв на поверхности.

При высокотемпературной нитроцементации в диффузионных слоях образуются мелкозернистые включения карбонитридов, изолированные друг от друга участками твёрдорастворной матрицы. При этом такие карбонитридные зоны распространяются на большую глубину и плавно переходят в зону азотисто-углеродного твёрдого раствора, а затем – в структуру сердцевины.

При низкотемпературной нитроцементации на поверхности сталей формируются тонкие карбонитридные зоны, под которыми находится азотистый твёрдый раствор. Переход от зоны карбонитридов в зоне твёрдого раствора проходит резко, с четко видимой границей.

2. При высокотемпературной нитроцементации штамповых сталей 5ХГС и 5ХЗГС количество карбонитридной фазы, от которого зависит износостойкость модифицированных слоёв, увеличивается при повышении температуры нитроцементации до $\sim 860^{\circ}\text{C}$, а при дальнейшем повышении температуры постепенно снижается. Длительность нитроцементации влияет на количество карбонитридов в поверхностных зонах нитроцементованных сталей 5ХГС и 5ХЗГС практически прямо пропорционально: с повышением длительности увеличивается количество карбонитридов в поверхностной зоне нитроцементованного слоя на стали 5ХЗГС значительно выше, чем у стали 5ХГС при одних и тех же режимах нитроцементации.

Высокое содержание углерода и азота в нитроцементованных сталях, связанных в мелкодисперсные карбонитриды, и в до предела насыщенном твёрдом растворе в промежутках между карбонитридами, обуславливает получение специфических результатов их термообработки.

Нитроцементованная сталь 5Х3ГС получает твёрдость HRC 62...66 после закалки с широкого диапазона температур (790–920°C) с низким отпуском. Сталь 5ХГС, закалённая с температур 840–880°C, получает несколько меньшую твёрдость – HRC 60...64. Более широкий диапазон закалочных температур стали 5Х3ГС по сравнению с менее легированной сталью 5ХГС обуславливается большим содержанием карбонитридов в диффузионном слое первой стали по сравнению со второй. Повышение температур отпуска после закалки нитроцементованных сталей незначительно снижает их твёрдость, особенно стали 5Х3ГС.

Высокая твёрдость нитроцементованных штамповых сталей после закалки с температур 780...920°C и низкого отпуска определяется главным образом количеством карбонитридов в диффузионных слоях.

3. Закалка нитроцементованных сталей 5ХГС и 5Х3ГС с температур выше 920°C с последующим низким отпуском (150...200°C) приводит к уменьшению их твёрдости. При закалке с повышенных температур в диапазоне 1050–1150°C и повышения температуры отпуска до 500...600°C у высоколегированных штамповых сталей проявляется склонность к вторичной твёрдости. Наибольшее значение вторичной твёрдости у стали 5Х3ГС (HRC 60...62) наблюдается при закалке с температуры 1140°C и трёхчасового отпуска при температуре 550°C. Увеличение вторичной твёрдости при высокотемпературной закалке менее легированной стали 5ХГС не обнаруживается, по-видимому из-за того, что в её диффузионном слое недостаточное количество карбонитридов.

4. Твёрдость в сечении нитроцементованных штамповых сталей непостоянна и изменяется по направлению от поверхности к сердцевине достаточно сложным образом. У поверхности нитроцементованного слоя твёрдость максимальная (H_μ 1000...1100) – она совпадает с максимальным содержанием карбонитридов в диффузионном слое. По мере уменьшения количества карбонитридов при удалении от поверхности в глубину изделия твёрдость диффузионного слоя уменьшается (до H_μ 400).

На внутренней границе карбонитридной зоны твёрдость слоя несколько увеличивается (H_{μ} 550...600), что, по-видимому, связано с наличием мартенсита в этой зоне. Такое распределение твёрдости характерно для нитроцементованных сталей, закалённых с температур 840–880°C.

5. Рентгеноструктурный анализ показывает, что при закалке нитроцементованных слоёв с большим количеством карбонитридов с температуры 850°C металлическая матрица в промежутках между карбонитридными включениями представлена α -фазой. В нитроцементованных слоях, закалённых с температуры 1100°C, металлическая матрица, наряду с α -фазой представлена также и γ -фазой. Непосредственно под карбонитридной зоной матрица представлена только одной γ -фазой.

Повышение температуры нагрева под закалку может привести матрицу в аустенитное состояние за счёт частичного растворения карбонитридов и матрица в таком случае закаливается на мартенсит с остаточным аустенитом.

6. Нитроцементация при низких (550–650°C) температурах может быть весьма рациональной для упрочняющей обработки штамповых инструментов сложной формы из высоколегированных сталей, так как при этом исключается возможность их коробления. При низкотемпературной нитроцементации штамповых сталей производится их предварительная закалка по штатным режимам.

В результате низкотемпературной нитроцементации на поверхности штамповых сталей образуются карбонитридные зоны, представленные в основном карбонитридом ϵ . Глубина карбонитридных зон зависит от температуры нитроцементации (чем она выше, тем больше эта глубина) и от степени легирования нитроцементуемых сталей. Например, глубина карбонитридных слоёв на менее легированной стали 5ХНМ получается большей, чем на высоколегированной стали Х12Ф1 в среднем на 20%. Длительность низкотемпературной нитроцементации влияет на увеличение толщины карбонитридной зоны (корки) на поверхности штамповых сталей практически прямо пропорционально.

Оптимальный температурный интервал, обеспечивающий получение наиболее глубоких карбонитридных слоёв на поверхности штамповых сталей 5ХНМ, Х12Ф1 и др., составляет 620–650°C. Длительность нитроцементации назначается в зависимости от требуемой толщины модифицированного слоя на конкретных штамповых инструментах. Скорость роста карбонитридных слоёв при низкотемпературной нитроцементации в азотисто-углеродной пасте зависит от легирования стали. У низколегированной стали 5ХНМ эта скорость составляет ~0,02 мм/ч, в у высоколегированной стали Х12Ф1 ~0,015мм/ч.

7. Наибольшая твёрдость штамповых сталей после низкотемпературной нитроцементации получается в том случае, когда их охлаждение производится с высокой скоростью (в воде). В этом случае твёрдость нитроцементованных сталей достигает весьма больших величин – HRA 79...84.

Микротвёрдость распределяется по сечению нитроцементованных слоёв штамповых сталей неравномерно. В слоях, полученных нитроцементацией при температуре 550°C максимум микротвёрдости находится на самой поверхности и соответствует зоне (корке) карбонитридов. Под этой коркой микротвёрдость резко снижается.

Сравнение твёрдости штамповых сталей, имеющих различное легирование, нитроцементованных при 550 и 650°C, показывает, что влияние легирования на твёрдость нитроцементованных слоёв незначительно.

8. Исследование влияния нитроцементации на износостойкость штамповых сталей показывает, что высокотемпературная (860°C) нитроцементация таких сталей как 5Х3ГС и 5ХГС, приводит к повышению их износостойкости в условиях трения скольжения с недостаточной смазкой и с наличием в ней абразива в 10...20 раз по сравнению с этими сталями без нитроцементации.

Ударная вязкость сталей 5Х3ГС и 5ХГС при их нитроцементации снижается за счёт наличия в структуре хрупких карбонитридных включений. Большое количество хрупких карбонитридов на поверхности нитроцементованных сталей облегчает образование магистальной трещины при ударной нагрузке.

Повышение температуры нагрева под закалку нитроцементованных сталей 5ХЗГС и 5ХГС до 840–860°C (с низким отпуском) приводит к увеличению износостойкости, а при дальнейшем повышении температуры нагрева под закалку износостойкость нитроцементованных сталей не увеличивается.

Эксперименты показывают, что износостойкость и ударная вязкость нитроцементованных штамповых сталей после закалки и низкого отпуска определяется количеством карбонитридных частиц в диффузионных слоях и глубиной этих слоёв. Чем больше таких частиц, тем выше износостойкость и ниже ударная вязкость, причём последнюю можно несколько повысить изменяя температуру закалки и увеличивая температуру отпуска.

Для упрочнения штамповых инструментов небольших размеров и простой формы возможно использование высокотемпературной нитроцементации с непосредственной закалкой (без повторного нагрева). Эта возможность обуславливается тем, что оптимальная температура нитроцементации ($t_{\text{нц}} = 860^\circ\text{C}$) совпадает с оптимальной температурой нагрева под закалку ($t_{\text{зак}} = 860^\circ\text{C}$). Нитроцементация с непосредственной закалкой позволит значительно сократить затраты на упрочнение штамповых инструментов.

9. Низкотемпературная нитроцементация повышает износостойкость и противозадирные свойства модифицированных слоёв на штамповых сталях.

Наиболее высокую стойкость против схватывания обеспечивает нитроцементация штамповых сталей (5ХГС, Х12Ф1 и др.) при температуре 550 °С. Образующаяся при этой температуре высокоазотистая карбонитридная фаза (корка) имеет максимально возможную твёрдость, практически равную твёрдости нитридной фазы, образующейся при «чистом» азотировании. Повышенная температура нитроцементации (650°C) обуславливает уменьшение твёрдости карбонитрида ε за счёт повышения содержания в нём углерода.

Ударная вязкость сталей для штампов как горячего (5ХГС), так и холодного (Х12Ф1) деформирования, нитроцементованных при температуре 550°C, практически соответствует ударной вязкости таких сталей без нитроцементации (после закалки и низкого отпуска). При повышении температуры

нитроцементации до 650°C ударная вязкость штамповых сталей значительно снижается, достигая весьма малых величин ($KCU = 6...9$ кДж/м²).

10. Результаты проведённых исследований показывают, что обработка штамповых сталей в высокоактивной пасте на основе аморфного углерода (сажи), карбамида и железосинеродистого калия при низких и высоких температурах обеспечивает значительное повышение износостойкости в условиях эксплуатации штамповых инструментов.

Нитроцементация в режиме карбонитрации (при температурах 550–560°C) обеспечивает значительное повышение износостойкости высоколегированных сталей, таких как X12Ф1 и быстрорежущей стали Р6М5 (в 2,5...5 раз). Ударная вязкость при этом остаётся на уровне таких сталей после закалки без нитроцементации (20...40 кДж/м²). Нитроцементация при низкой температуре умеренно легированных сталей, таких как 5ХГС, 5ХНМ, 9ХС и т.п., также обеспечивает повышение их износостойкости, однако ниже, чем у высоколегированных сталей.

Сложнолегированные штамповые стали 6Х4М2ФС, 5Х2ГФ, нитроцементованные при низкой температуре, имеют износостойкость, сравнимую с названными выше экономнолегированными сталями, однако они имеют повышенную теплостойкость (до 500°C).

Температурный интервал 620–660°C нитроцементованных штамповых сталей обеспечивает более высокую износостойкость по сравнению с нитроцементацией при температуре 550°C. При этом их ударная вязкость снижается. Самая высокая износостойкость наблюдается у сталей типа X12Ф1. Достаточно высокую износостойкость показывают нитроцементованные стали 5Х2ГФ, 5Х3ГС и другие с повышенным содержанием хрома в своём составе. Стали с небольшим содержанием хрома (9ХС, 5ХГС) имеют наименьшую износостойкость из всех исследованных штамповых сталей.

Высокотемпературная (820–880°C) нитроцементация штамповых сталей также обеспечивает повышение их износостойкости, однако несколько ниже, чем нитроцементация при 550 и 650°C. Это является следствием того, что

упрочняющей фазой в диффузионных слоях является карбонитрид цементитного типа, твёрдость которого меньше твёрдости ε -карбонитрида, образующегося при низкотемпературной обработке.

Кроме того, диффузионные слои сталей, нитроцементованных при 850°C, имеют гетерогенную структуру (карбонитриды + твёрдорастворная матрица). Присутствие металлической матрицы в структуре нитроцементованных (при 850°C) слоёв обеспечивает им повышенную вязкость.

Износостойкость, ударную вязкость и другие эксплуатационные характеристики штамповых инструментов можно изменять в широких пределах, выбирая соответствующие штамповые стали и рациональные режимы их нитроцементации.

Глава 6 Технологические аспекты упрочнения штамповых инструментов различного назначения

6.1 Карбонитрирование рабочих частей штампа из стали X12Ф1 для разделения большеразмерного проката в высокоактивной азотисто-углеродной пасте

При изготовлении металлоконструкций большую трудоёмкость представляет подготовка элементов этих конструкций (заготовок). В подавляющем большинстве случаев такие заготовки делают из сортового проката (уголков, швеллеров и др.). Обычно заготовки получают либо газовой или плазменной резкой, либо резанием механическими пилами или абразивными кругами. Все эти операции весьма трудоёмки, требуют использования ручного труда и большого времени на подготовку деталей из проката. Значительно ускорить заготовительные операции и снизить их трудоёмкость возможно при использовании разделительной штамповки, когда прокат разделяется за один удар инструмента [217].

Пуансон разделительного штампа изготавливался из высокохромистой инструментальной стали X12Ф1, а матрица из стали 5ХНМ, и подвергались стандартной термической обработке: подогрев до 650°C, закалка с 1050°C в масле и отпуск при 180°C, 2 часа. В результате такой термообработки твёрдость рабочих элементов штампа составляла HRC 62...64.

Однако пуансоны и матрицы, упрочнённые стандартной закалкой, оказались недостаточно стойкими. После примерно 70 тыс. резов (через один месяц работы) они выходили из строя из-за выкашивания режущих кромок и из-за износа по задней поверхности, а также был случай разрушения пуансона на две части. Причиной низкой стойкости, очевидно, являются интенсивное механическое изнашивание рабочих частей штампа и недостаточная ударная вязкость штампового материала.

Штамповые инструменты в процессе эксплуатации испытывают очень высокие силовые и температурные нагрузки, поэтому необходимым условием их эффективной работы является повышение физико-механических свойств инструментальных материалов и прежде всего твёрдости, износостойкости, теплостойкости и усталостной прочности.

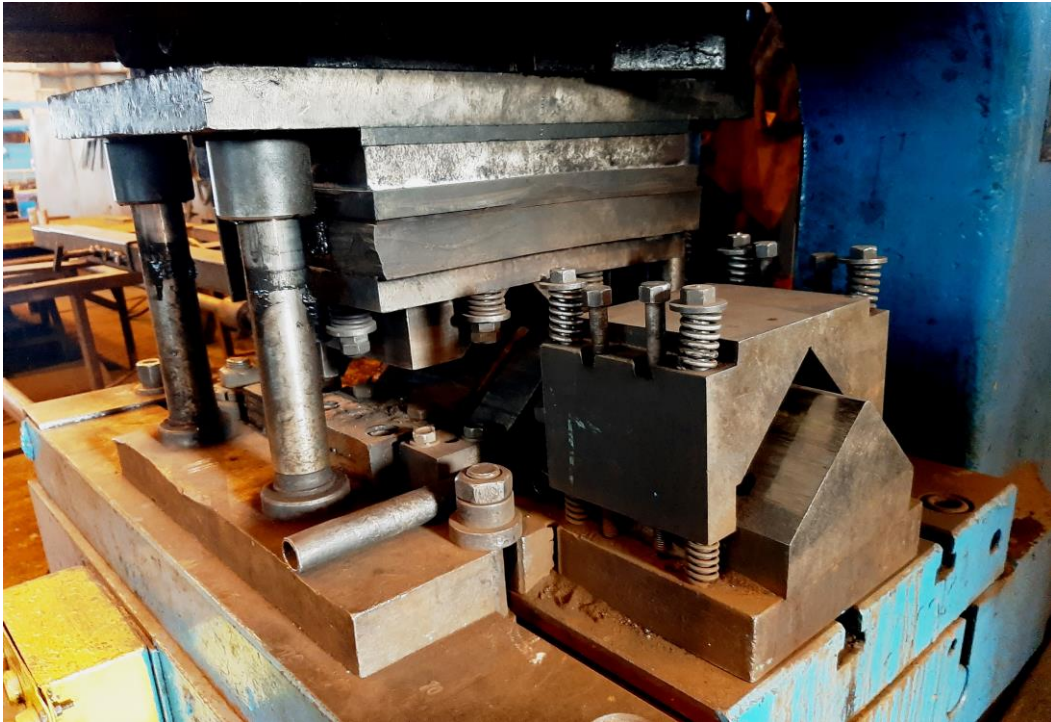


Рисунок 6.1 – Штамп для раскроя уголка

Штамп состоит из нижней плиты, на которой установлена матрица с профилем рабочей части заготовки, верхней плиты с пуансон-ножом. Пуансон изготовлен из двух частей: левой и правой, установленных в пуансонодержатель. Профиль пуансона в сборе соответствует наружному профилю заготовки.

Для повышения стойкости рабочих деталей штампа нами использовалась карбонитрация (низкотемпературная нитроцементация) в азотисто-углеродной пасте. В предварительных опытах карбонитрация поверхностных слоёв штамповой инструментальной стали X12Ф1 значительно повышает стойкость вырубных штампов. Традиционно этот процесс, т.е. одновременное насыщение стали азотом и углеродом, проводится в расплавленных цианистых слоях NaCN , KCN и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. В настоящее время он запрещён на машиностроительных

предприятиях из-за того, что цианистые соли чрезвычайно ядовиты, особенно в расплавленном состоянии. Цианирование в инструментальном производстве, где этот процесс называют карбонитрацией, при условии, что ванны расположены в изолированном помещении и имеют эффективную вытяжку и устройства для нитролизации солей и промывочной воды. В последнее время для карбонитрации инструмента используются импортные соли на основе цианидов натрия и калия. Они менее токсичны, чем цианиды, однако имеют очень высокую стоимость, что делает их использование невыгодным.

Другим недостатком цианирования является склонность поверхностных зон диффузионных слоёв цианированных сталей к повышенному содержанию остаточного аустенита из-за избыточного насыщения их азотом. Аустенит снижает твёрдость и износостойкость цианированных сталей, что особенно нежелательно для инструмента.

Для экологической чистоты процесса, т.е. для возможности внедрения его в производство, важнейшее значение имеет состав карбюризатора. Для формирования структуры отдельных зон диффузионного слоя главным регулирующим фактором являются температура процесса. В нашей работе была поставлена цель создать экологически чистый процесс карбонитрирования – одновременного насыщения инструментальной стали азотом и углеродом, который обеспечил бы эффективное упрочнение инструмента для существенного повышения твёрдости и износостойкости.

Нами был предложен метод повышения стойкости пуансона и матрицы названного разделительного штампа, который заключался в повышении температуры отпуска стали X12Ф1 после закалки в интервале 200° – 500° С, в результате чего значительно повышается ударная вязкость стали (примерно в 3 раза), и в последующем модифицировании поверхностных слоёв низкотемпературной нитроцементацией по типу традиционного цианирования. В результате будет снижена вероятность хрупкого разрушения инструмента при ударных нагрузках и повысится износостойкость рабочих поверхностей, на которых сформируются модифицированные карбонитридные слои,

отличающиеся высокой твёрдостью и низким коэффициентом трения. Последнее обстоятельство особенно ценно, поскольку предлагаемый штамп работает без смазки.

Нами предлагается для карбонитрации рабочих элементов разделительного штампа использовать дешёвую азотисто-углеродную среду, не имеющую расплавленных цианистых компонентов и поэтому экологически безвредную. Использование экологически чистого процесса будет способствовать внедрению его в производство без дополнительных затрат [169; 173; 178; 180; 181; 182; 183; 184; 185; 186].

Как было показано выше, для интенсивного насыщения сталей азотом и углеродом при пониженных температурах может быть использована паста следующего состава (% масс): железосинеродистый калий $K_4Fe(CN)_6$ –30, карбамид $(NH_2)_2CO$ –20, газовая сажа ДГ-100–остальное.



Рисунок 6.2 – Рабочая паста для обмазки деталей

Компоненты для технологического процесса азотонауглероживания разводили нитролаком НЦ-222 до получения густой пасты, которую наносили на поверхность детали методом погружения (слоем в 2...3 мм), высушивали на

воздухе в течение 5 часов. Для ускорения сушки можно проводить в печи при температуре 60...80°C в интервале от 30 до 60 мин. При более высокой температуре сушки покрытие может частично отслоиться и нитроцементация получится неравномерной.

Детали и образцы с сухим покрытием очень удобны для работы, так как покрытие хорошо держится на поверхности стали, не оставляет следов на руках термиста и на оборудовании. Детали с покрытием могут быть использованы непосредственно после сушки или могут храниться неограниченное время до начала нитроцементации.

Детали штампа и образцы-свидетели, покрытые нитроцементующей пастой и высушенные, упаковывались в герметизированный контейнер (по типу твёрдой цементации).

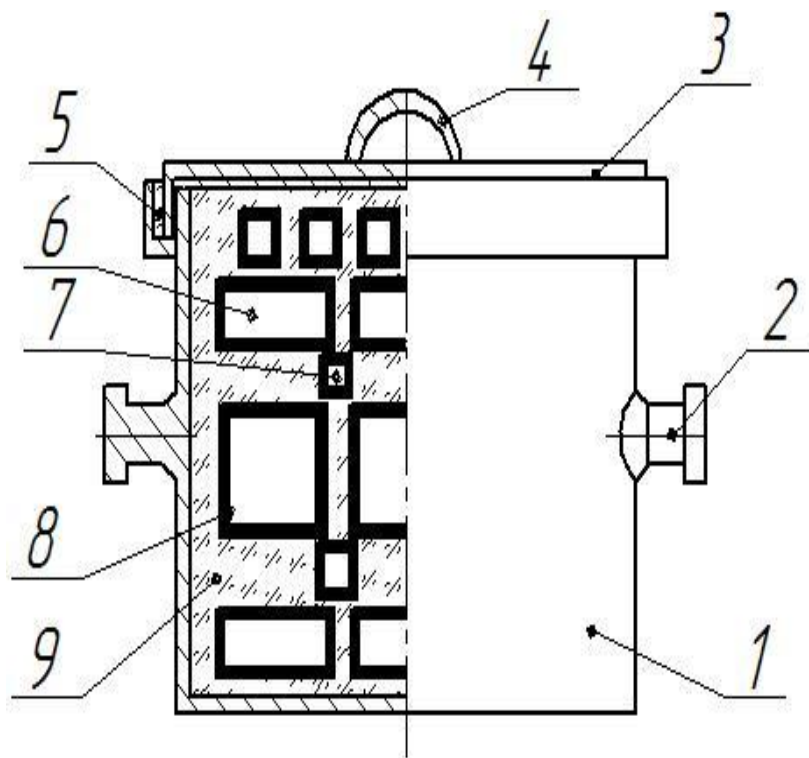


Рисунок 6.3 – Контейнер для нитроцементации деталей штампа: 1 – цилиндрический корпус с приваренным дном; 2 – рукоятка для подъёма и перемещения; 3 – крышка; 4 – рукоятка крышки; 5 – песочный затвор; 6 – деталь штампа; 7 – свидетель; 8 – нитроцементующее покрытие; 9 – песчано-сажевый наполнитель

После выравнивания температуры в печи (примерно один час) начинали отсчёт времени нитроцементации. Необходимое время прогрева детали при $T=600^{\circ}\text{C}$ составляло 6 часов. Далее проводили закалку с температуры нитроцементации. Микроструктурный и микрографический анализы карбонитрированных образцов показал, что на поверхности нитроцементуемых деталей образовалась тонкая наружная корка гексагонального карбонитрида ϵ толщиной приблизительно 0,05 мм. Наряду с карбонитридом ϵ рентгеноструктурным анализом в карбонитридном слое обнаруживается также карбонитрид, изоморфный с цементитом (рис.6.2).

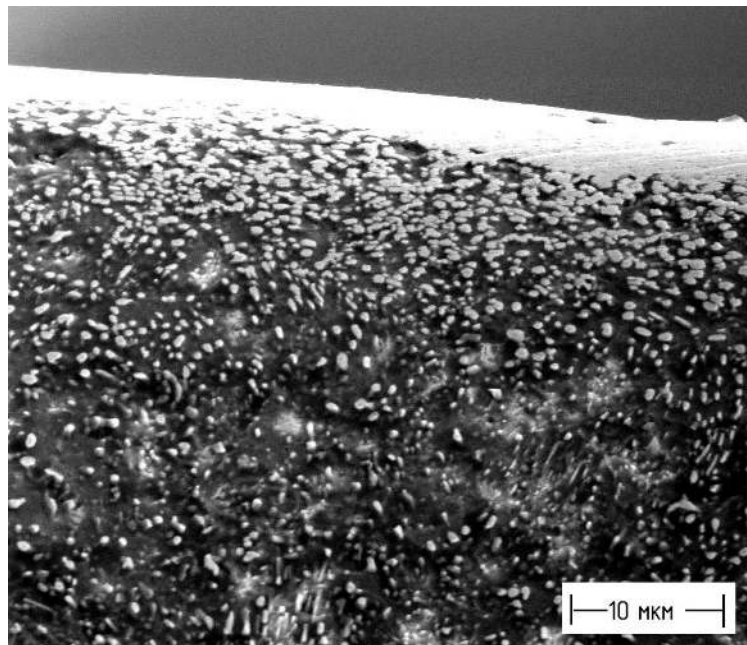


Рисунок 6.4 – Микроструктура диффузионного слоя стали X12Ф1 после карбонитрации в пасте (600°C , 6 часов) (x2000)

Ударная вязкость стали X12Ф1 после названной выше химико-термической обработки по результатам испытаний образцов (свидетелей), составила $KCU=37-39$ кДж/м², что соответствует ударной вязкости этой стали после нормализации. Интегральная твёрдость модифицированной стали X12Ф1 составляет HRC 64...66.

Таким образом, можно заключить, что использование пасты обеспечивает экологическую частоту процесса, так как требует очень небольшого расхода

$K_4Fe(CN)_6$, а также ускоряет этот процесс настолько, что карбонитрирование в пасте становится сравнимым по скорости с карбонитрированием в расплавленных цианистых солях.

Карбонитрирование инструментальной стали X12Ф1 при температуре 600...650°C позволяет получить за сравнительно короткий срок диффузионный слой, обогащённый азотом, с коркой карбонитрида на поверхности достаточной толщины и твёрдости для существенного повышения износостойкости.

Карбонитрация разделительных штампов обеспечивает повышение стойкости от 70 тысяч по 147 тысяч резов, т.е. более чем в два раза.

Такие штампы используются на ОАО «Курский завод КПД им. А.Ф. Дериглазова». Экономический эффект от их использования составил 2,5 млн рублей в год.

6.2 Повышение стойкости инструментов для брикетирования металлической стружки высокотемпературной нитроцементацией

На предприятиях машиностроительного профиля при обработке деталей резанием образуется значительный объем стружки, который необходимо утилизировать. На сегодняшний день технологические процессы переработки стружки слабо внедряются на производственных предприятиях [7; 175; 236; 227; 228; 229; 233].

Одним из способов переработки металлической стружки является брикетирование. Одной из главных проблем, препятствующих широкому распространению методов брикетирования отходов металлообработки, которые являются разновидностями прессования, является недостаточная стойкость оснастки для получения брикетов [137; 163; 174; 215; 203; 206; 207; 208].

Металлическая стружка, образующаяся при обработке деталей резанием, имеет свойства, отличающиеся от свойств обрабатываемого металла. В частности, твердость стружки в 1,5...2 раза превышает твердость обрабатываемого металла за счет интенсивного наклепа, окисления и частичной закалки. Это обстоятельство

предъявляет повышенные требования к рабочим поверхностям инструментов, используемых при формировании брикетов.

Экспериментальные исследования процесса брикетирования проводили с использованием пресс-формы [155; 156].

Наши эксперименты показали, что пуансоны и матрицы брикетирующих пресс-форм из таких сталей, как У10А, 40Х13, 12ХН3А, после соответствующей термообработки обладают весьма невысокой стойкостью, особенно при прессовании стальной стружки.

Для повышения стойкости пуансонов и матриц возможно использование высокохромистой штамповой стали марки Х12Ф1, однако эти стали чрезвычайно дороги, а их обработка весьма затруднена и сложна. Применение таких сталей для изготовления элементов пресс-форм делает их стоимость чрезвычайно высокой, а процесс брикетирования стружки нерентабельным.

В связи с этим нами было предложено использовать для изготовления пуансонов и матриц пресс-форм конструкционную легированную сталь 30 ХГТ (в 10 раз дешевле стали Х12Ф1), нитроцементованную в активной азотисто-углеродной пасте [104; 122; 132; 159; 166; 167; 177;].

Нитроцементацию образцов из стали 30ХГТ производили в пастообразном карбюризаторе на основе аморфного углерода (газовой сажи ДГ-100) с добавлением 20% железосинеродистого калия. В качестве пастообразователя использовали раствор нитроцеллюлозы в ацетоне (лак НЦ-222). Температуру нитроцементации изменяли в эксперименте от 800°С до 950°С, длительность во всех случаях составляла 6 часов. Образцы в виде дисков диаметром 50 мм шириной 10 мм (для стандартной испытательной машины трения СМЦ-2) покрывали слоем пасты толщиной 1,5...2 мм, высушивали и подвергали нитроцементации в герметизированном закрытом контейнере по технологии, описанной в разделе 6.1.

Для расширения технологических возможностей модифицирования штамповых сталей образцы из стали 30ХГТ подвергали нитроцементации в газовой атмосфере. Для этого использовали шахтную электропечь с

герметизированной ретортой СШЦ-6.6/9.5-И1 (рис. 6.3). Схема нитроцементации образцов из стали 30ХГТ представлена на рис. 6.4.



Рисунок 6.5 – Общий вид печи СШЦ-6.6/9,5-И1 (размер реторты 600x600 мм, максимальная температура 950°C)

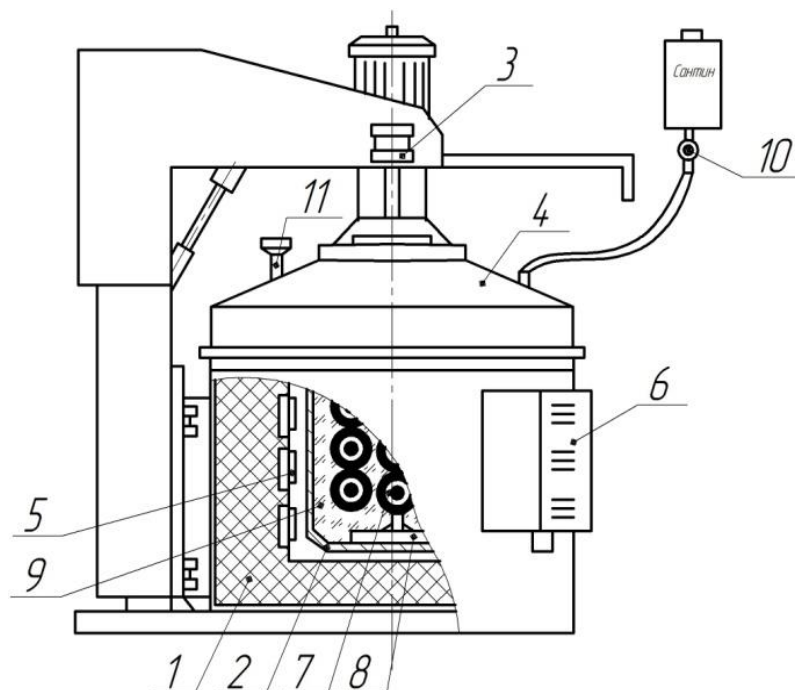


Рис. 6.6 – Схема нитроцементации образцов в шахтной электропечи СШЦ-6.12/ 9,5-И1: 1 – нагревательная камера футерованная огнеупором; 2 – герметизированная реторта; 3 – механизм подъёма и поворота крышки;

4 – футерованная крышка с вентиляторной установкой; 5 – нагреватели; 6 – система КИП и автоматики; 7 – образцы с нитроцементующим покрытием; 8 – приспособление для подвески образцов в печном пространстве; 9 – газовая атмосфера в реторте; 10 – капельница для подачи синтина; 11 – горелка для дожигания отходящих газов

Для нитроцементации образцов стали 30ХГТ в шахтной печи было изготовлено специальное приспособление для подвешивания образцов (12 образцов сразу), которое устанавливается в реторту печи. Образцы, покрытые нитроцементующей пастой и высушенные, навешивались на приспособление и помещались с помощью электрического подъёмника в разогретую реторту. Крышка печи закрывалась и в печь подавали синтин (жидкость с формулой $C_{10}H_{16}$) из капельницы в количестве 12 кап/мин. При температуре нитроцементации ($800...950^{\circ}C$) синтин диссоциирует, образуя углеродсодержащую атмосферу, вытесняющую воздух из рабочего пространства печи [148; 149; 153; 157; 158].

После окончания нитроцементации образцы извлекали из печи и охлаждали на спокойном воздухе. Проводили закалку нитроцементованных образцов с повторного нагрева при различных температурах, нагрев – в воздушной атмосфере в печи ПКЭ 50/1250 ТРМ 500, охлаждение при закалке – в масле (МЗМ – 26, ТУ 0253-016-52272771-2006). Отпуск после закалки проводили при различных температурах в той же печи, что и закалку.

На нитроцементованных образцах измеряли твёрдость и проводили их испытания на изнашивание. Затем образцы разрезали абразивным кругом с обильным охлаждением, на разрезах готовили микрошлифы, на которых исследовали микроструктуру.

В результате ХТО на поверхности образцов были получены глубокие диффузионные слои (более 1 мм) с развитой зоной карбионитридов (рис. 6.5). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что карбонитриды, образовавшиеся на поверхности стали 30ХГТ в результате нитроцементации, были представлены единственной фазой – цементитом.

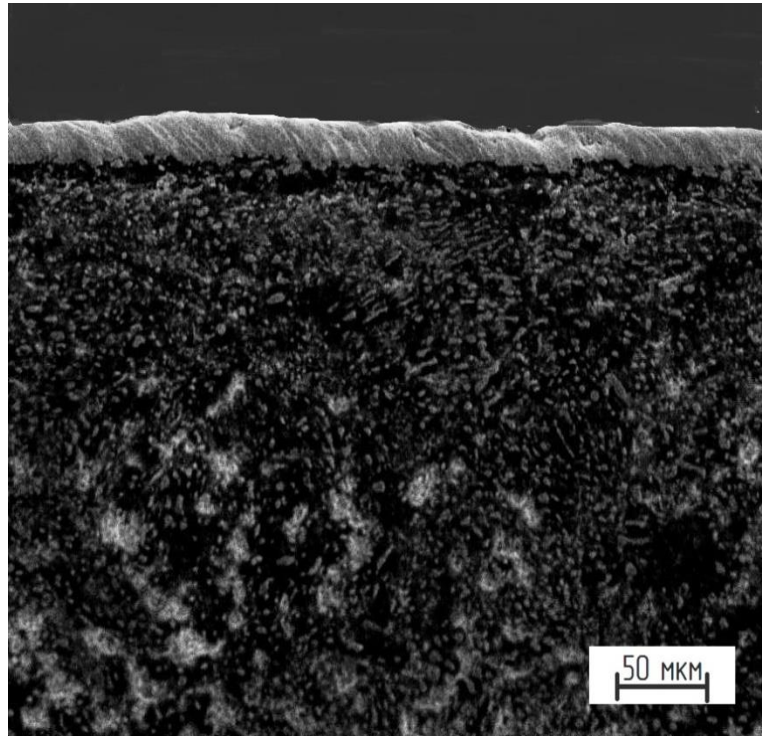


Рисунок 6.7 – Микроструктуры поверхностных слоёв стали 30ХГТ, нитроцементованной при температуре 920°С в пастообразном высокоактивном карбюризаторе (X1600)

Твёрдость цементованных и закалённых образцов стали 30ХГТ составляла HRC 62...65, что выше твёрдости термообработанной (закалка, обработка холодом и низкий отпуск) стали ХВГ (HRC 60...62) и значительно выше минимальной твёрдости, требуемой ГОСТом.

Далее проводили испытания деталей на износостойкость. Результаты эксперимента представлены на рисунке 6.6.

Эксперимент показал, что при повышении температуры нитроцементации приблизительно до 910°С износостойкость нитроцементованных образцов повышается, а при дальнейшем увеличении температуры остаётся на постоянном высоком уровне [87; 88; 89; 136; 152; 173; 195].

Относительная износостойкость диффузионных слоёв стали 30ХГТ будет зависеть от температуры нагрева под закалку и отпуска (рис. 6.8).

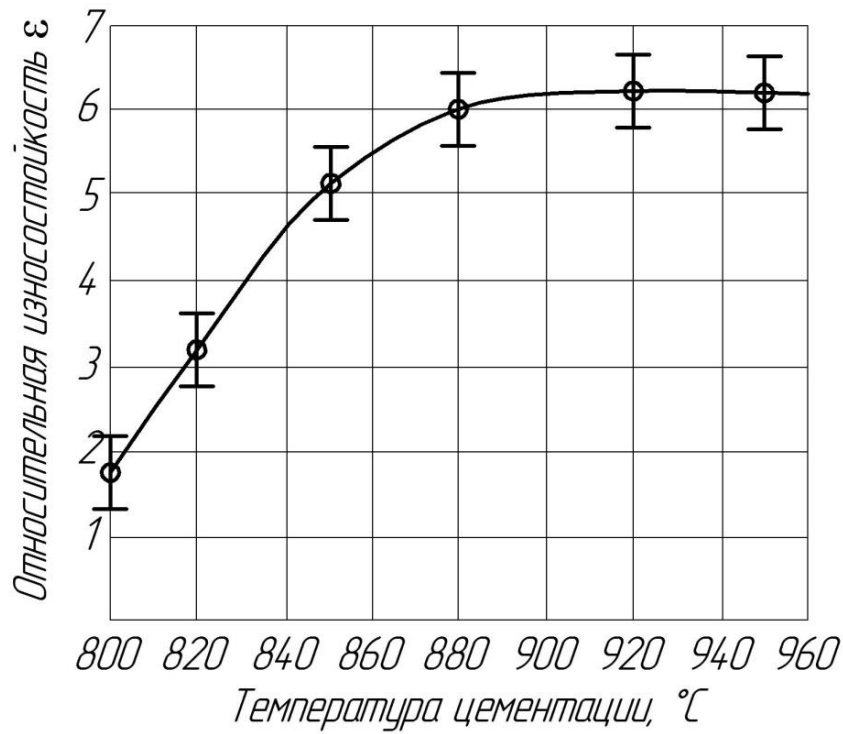


Рисунок 6.8 – Зависимость относительной износостойкости стали 30ХГТ от температуры нитроцементации (закалка во всех случаях с 850°C, отпуск 200°C)

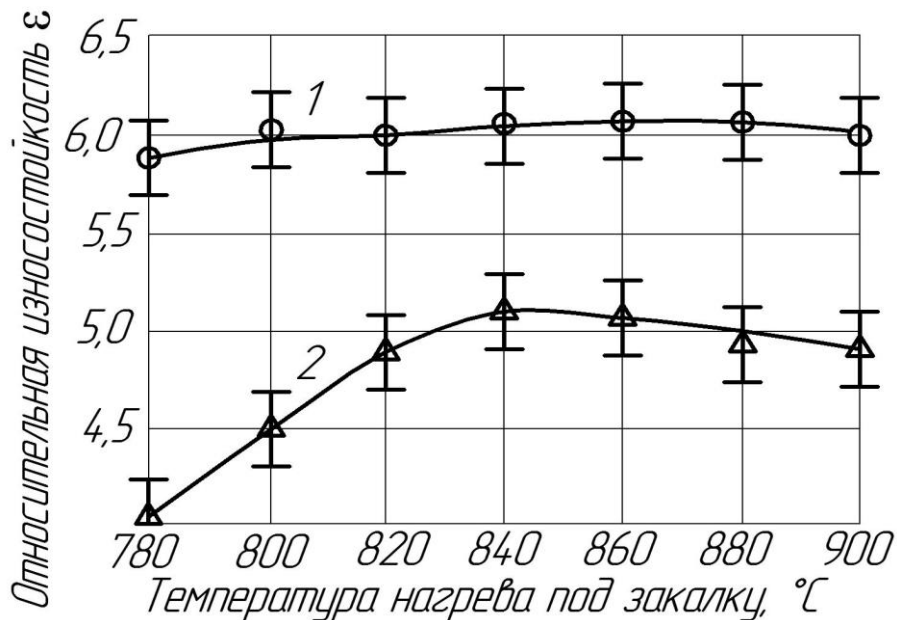


Рисунок 6.9 – Зависимости относительной износостойкости диффузионных слоёв стали 30ХГТ от температуры нагрева под закалку (температура отпуска 150°C) при различных температурах нитроцементации: 1 – температура 920°C; 2 – температура 850°C

Температура отпуска закалённых диффузионных слоёв, полученных в результате нитроцементации при 920°C, практически не оказывает влияния на износостойкость (рис. 6.10, кривая 1) по тем же причинам, что и температура нагрева под закалку, т.е. из-за высокого содержания карбонитридов. Если нитроцементация не обеспечивает достаточно высокого насыщения стали карбонитридами, как, например, при 850°C, то температура отпуска после закалки влияет на её износостойкость весьма заметно (рис. 6.10, кривая 2).

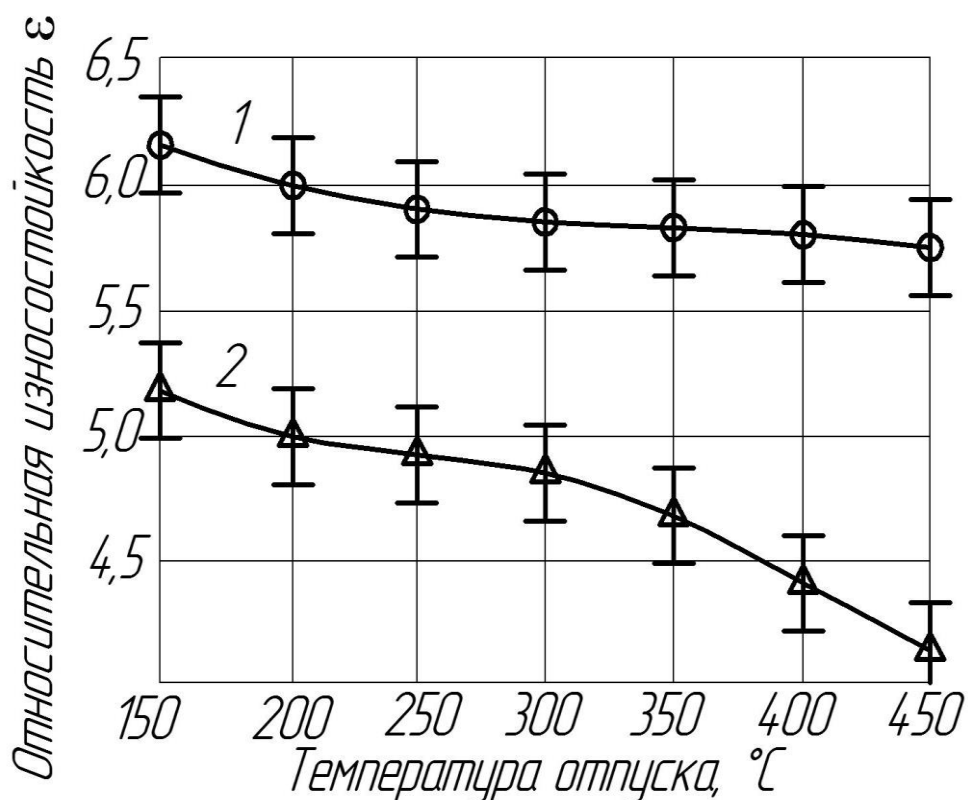


Рисунок 6.10 – Зависимости относительной износостойкости диффузионных слоёв цементованной и закалённой (850°C в масле) стали 30ХГТ: 1 – температура цементации 920°C; 2 – температура цементации 850°C

Далее нитроцементованные образцы (без надреза) испытывались на ударный изгиб на маятниковом копре МК–30 (не менее трёх образцов на каждый режим). Результаты испытаний представлены на рисунке 6.11.

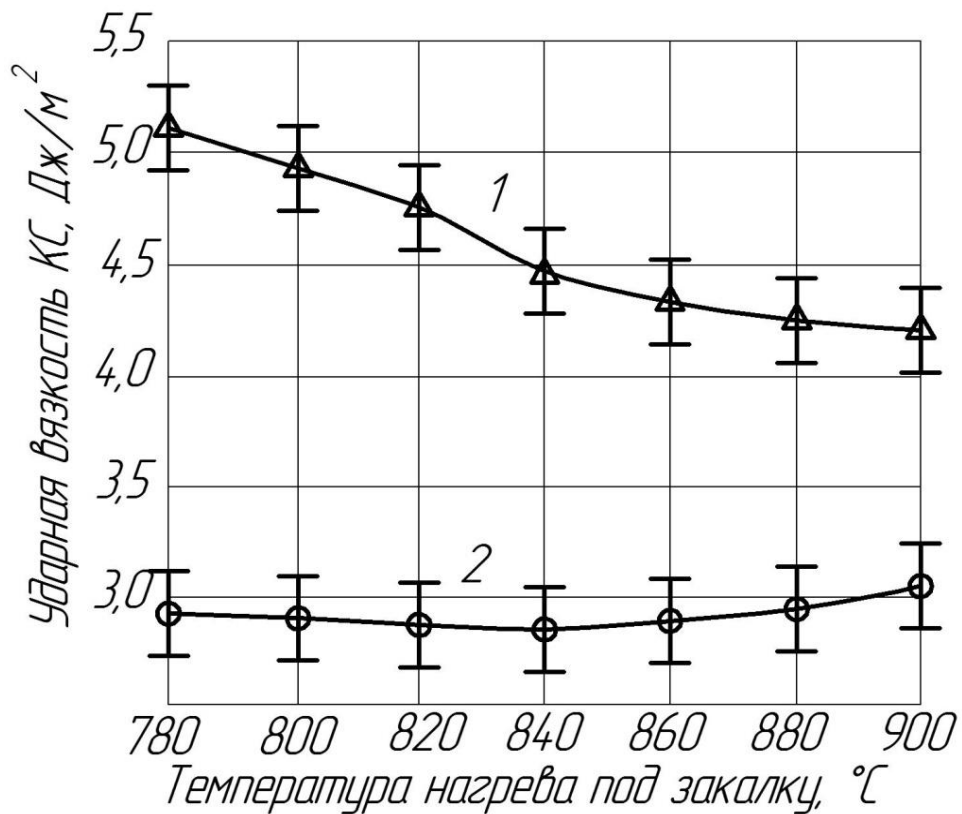


Рисунок 6.11 – Зависимости ударной вязкости от температуры нагрева под закалку стали 30ХГТ, нитроцементованной при различных температурах: 1– при температуре 850°C; 2– при температуре 920°C. Отпуск во всех случаях при 200°C

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что решающее влияние на ударную вязкость стали 30ХГТ оказывает температура нитроцементации. Изменяя режимы закалки и отпуска нитроцементованных образцов, можно изменять твёрдость и фазовый состав матрицы и тем самым изменить ударную вязкость нитроцементованных образцов. Особенно интенсивно на эту характеристику влияет температура отпуска (рис. 6.12).

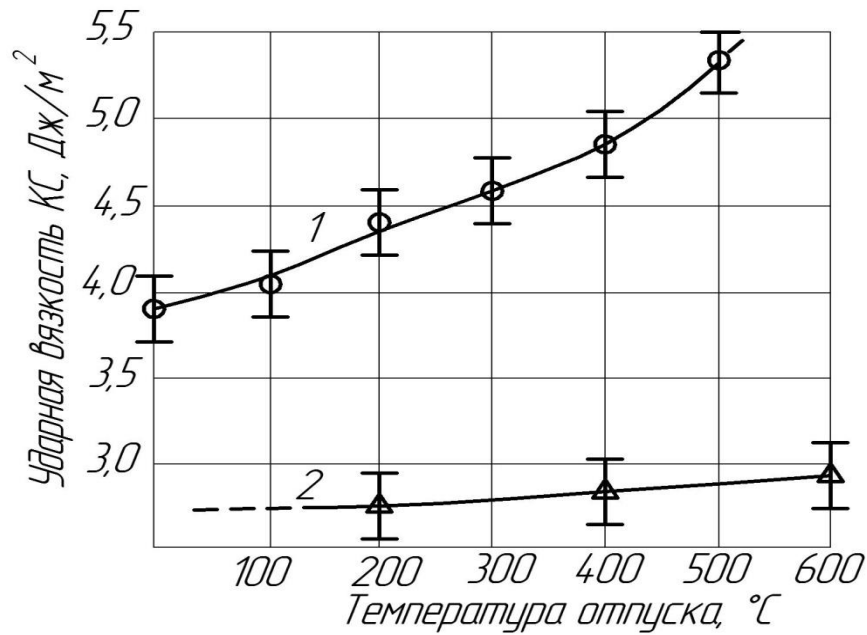


Рисунок 6.12 – Влияние температуры отпуска на ударную вязкость закалённой стали (850°C в масле), нитроцементованной при различных температурах: 1 – температура цементации 850°C; 2 – температура цементации 920°C

На рисунке 6.13, выполненном по результатам экспериментальных исследований, приведённых выше, показана зависимость показателя работоспособности нитроцементованной стали 30ХГТ от содержания карбидов в её диффузионных слоях.

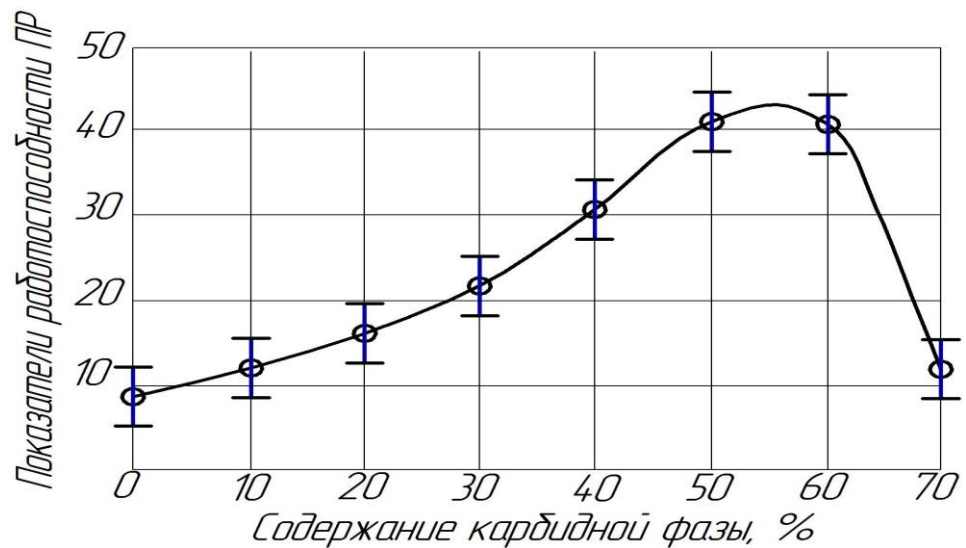


Рисунок 6.13 – Зависимость показателя работоспособности нитроцементованной стали 30ХГТ от содержания карбонитридов в диффузионном слое

Как видно из рисунка, наивысшую работоспособность, а именно высокую износостойкость в сочетании с удовлетворительной ударной вязкостью, имеют нитроцементованные слои, содержание карбонитридной фазы которых составляет 50...60%.

Изложенные выше результаты экспериментальных исследований поверхностного упрочнения конструкционной легированной стали 30ХГТ показывают возможность применения данной стали, нитроцементованной в пастообразном карбюризаторе, в качестве инструментальной стали. Такой вид термохимической обработки позволит значительно снизить себестоимость изготовления штампового инструмента.

На основании проведённых исследований для модифицирования пуансонов и матриц пресс-форм для брикетирования стружки из стали 30ХГТ была принята температура нитроцементации 900°C, температура закалки 850°C и температура отпуска 400°C. В результате такой упрочняющей обработки твёрдость рабочих поверхностей инструментов составила HRC 64...66 при глубине модифицированных слоёв ~1,5 мм. Ударная вязкость стали 30ХГТ составила $KCU = 39...42 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$.

Такие инструменты были внедрены на заводе «Электроагрегат», стойкость их составила более 150 тыс. брикетов.

6.3 Нитроцементация деталей штампов, восстановленных наплавкой, для улучшения работоспособности и повышения стойкости

На машиностроительных предприятиях широко используется восстановление изношенных штамповых инструментов, что весьма эффективно с экономической точки зрения. Наиболее распространённым способом такого восстановления является наплавка металла на изношенные поверхности штампов с последующей механической обработкой для восстановления формы и размеров

штамповой гравюры и доводкой рабочих поверхностей. При этом к наплавленному материалу предъявляются примерно те же требования (по твёрдости, износостойкости, теплостойкости и др.), что и к основному металлу штампа [71; 78; 143; 194; 210; 221].

С другой стороны, наплавленный материал должен обладать хорошими технологическими свойствами: формировать плотные беспористые слои на штамповых сталях, хорошо обрабатываться резанием и хорошо отделяться для получения точных и гладких поверхностей восстановленной штамповой гравюры. Кроме того, наплавленный металл не должен содержать в своём составе дорогих и дефицитных элементов для обеспечения по возможности низкой стоимости ремонта весьма дорогих штамповых инструментов.

Для восстановления изношенных инструментов на машиностроительных предприятиях используется главным образом ручная электродуговая наплавка специальными электродами. К настоящему времени разработано большое количество отечественных марок электродов, которые более или менее широко используются для наплавки различных штамповых инструментов.

Нами для исследования были выбраны несколько марок электродов, которые наиболее часто применяются для наплавки молотовых штампов. Это электроды марок ОЗШ-1, ЦН-4, использующиеся для ремонта штампов, рабочая температура которых не превышает 400–450°C. Наплавка проводилась электродами названных марок диаметром 4 мм на образцы из штамповых сталей 5ХГС и 5ХГМ в три слоя.

Электроды марки ОЗШ-1 имеют невысокую стоимость и хорошие сварочные свойства. Металл, наплавленный этими электродами, имеет систему легирования, аналогичную многим штамповым, однако содержание углерода в таких наплавках невелико, что обуславливает низкую твёрдость наплавленных покрытий. Эта твёрдость недостаточна для получения высокой износостойкости восстановленных штампов.

Наплавка электродами ЦН-4 обеспечивает получение среднеуглеродистых покрытий, экономнолегированных главным образом марганцем. В исходном

состоянии такие наплавки имеют несколько повышенную твёрдость по сравнению с первыми двумя наплавками, однако и такая твёрдость (HRC 45...50) не может обеспечить стойкость восстановленных инструментов на уровне новых [150; 154; 200; 204;].

Таким образом, очевидно, что наплавка изношенных штампов позволяет восстановить их первоначальную форму и размеры, однако она не обеспечивает первоначальной стойкости восстановленных инструментов, поскольку твёрдость наплавленного металла недостаточно высокая (менее HRC 50). Несколько повысить твёрдость восстановленных инструментов можно их закалкой, а радикально улучшить их свойства можно разработанным нами способом нитроцементации в активной пасте [80; 109; 110; 205; 214].

Нитроцементация наплавленного металла при температуре 650°C в течение достаточно большого времени (в нашем случае – в течение 6 часов) может привести к тому, что нитроцементация пройдёт на всю глубину наплавленного покрытия. Это может иметь большое практическое значение при восстановлении штамповых инструментов, поскольку при наплавке малоуглеродистыми электродами под нитроцементованным слоем в случае несквозной нитроцементации может образоваться зона с пониженным содержанием углерода. Эта зона будет иметь пониженную твёрдость и прочность, что значительно понизит положительный эффект от нитроцементации восстановленных штампов.

На поверхности наплавки, нитроцементованных как при 550°C, так и при 650°C, наблюдаются максимальные значения микротвёрдости. Это соответствует максимальному содержанию карбонитридных фаз в структуре.

У образцов, нитроцементованных при 650°C, микротвёрдость на самой поверхности несколько ниже, чем на некотором расстоянии от неё. Такое распределение микротвёрдости соответствует распределению карбонитридной фазы в диффузионном слое – на поверхности находится карбонитрид, изоморфный с цементитом, под ним находится более твёрдый карбонитрид ϵ .

Нитроцементация при 650°C обеспечивает образование более глубоких карбонитридных слоёв на поверхности наплавки по сравнению с глубиной

карбонитридных слоёв, полученных при 550°C. Поэтому наплавки, нитроцементованные при 650°C, сохраняют высокую износостойкость в течение гораздо большего времени испытания, чем наплавки, нитроцементованные при 550°C. Нитроцементация при температуре 650°C уже при длительности 3 часа приводит к сквозному насыщению наплавки азотом и углеродом и обеспечивает плавное изменение микротвёрдости от поверхности к сердцевине.

Использование для восстановления изношенных штамповых инструментов марганцовистой наплавки ЦН-4 (30Г6) с последующей нитроцементацией имеет интересные особенности, состоящие в том, что при этом есть возможность устранять дефекты наплавленного металла.

Во-первых, надо отметить, что марганец, содержащийся в стали в количестве до 5...6%, практически не снижает коэффициентов диффузии углерода и азота в стали, что обеспечивает повышенную скорость нитроцементации покрытий, наплавленных марганцовистым электродом ЦН-4, по сравнению со скоростью цементации покрытий, наплавленных хромистыми электродами типа ОЗШ и ЦШ. Хром, присутствующий в металле, наплавленном последними электродами, как известно, значительно снижает коэффициенты диффузии углерода и азота в стали. Уже при содержании хрома ~1% коэффициент диффузии углерода (как и азота) уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с нелегированной или с марганцовистой сталью. Это приводит к замедлению нитроцементации хромистых наплавки по сравнению с марганцовистыми, что подтверждается нашими экспериментами.

Во-вторых, при интенсивном азотонауглероживании марганцовистой наплавки карбонитриды в больших количествах образуются на поверхности (в виде толстой корки), а также, за счёт сильной диффузии, в глубине слоя. Поскольку в наплавке 30Г6 нет хрома, зародыши карбонитридов в глубине наплавленного металла образуются на дефектах структуры, которые способствуют снижению энергии образования новой фазы (см. гл. 4).

При этом включения карбонитридов растут на этих зародышах при мощном потоке азота и углерода из внешней среды не только в глубину металла, но и в

сторону пустого пространства (поре). Это способствует зарастанию дефекта карбонитридами за счёт т. н. стефановского потока вещества из глубины металла к месту химической реакции насыщающих элементов с основой (железом и марганцем).

Использование для наплавки изношенных штампов марганцовистого электрода ЦН-4 с последующей нитроцементацией даёт возможность устранять дефекты наплавленного металла.

При использовании марганцовистой наплавки необходимо иметь в виду, что они после нитроцементации имеют пониженную ударную вязкость за счёт крупных размеров карбонитридных включений. Поэтому такую наплавку целесообразно использовать для восстановления инструментов, работающих без ударов (прессовые штампы, различного рода пресс-формы, волокни и т. п.). Для других инструментов используют (ОЗШ-1, ОЗШ-1В и им подобные).

Был проведён эксперимент по нитроцементации наплавленных покрытий для проверки эффективности этого способа. Химический состав и твёрдость наплавленных слоёв в исходном состоянии представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Химический состав и твёрдость наплавленного металла

Марка электрода	Содержание элементов, % масс					Марка стали соответствующая наплавке	Твёрдость после наплавки, HRC
	C	Cr	Mn	Si	Прочие		
ОЗШ-1	0,18	1,03	0,92	1,21	0,81 Мо	20ХГСМ	34-40
ЦН4	0,32	–	6,11	0,29	–	30Г6	42-48

Нитроцементацию образцов с наплавленными слоями производили в пасте следующего состава (% масс): $K_4Fe(CN)_3$ – 40%; сажа ДГ-100 – 60%; пастообразователь – нитроцеллюлозный лак НЦ-222. Температуру нитроцементации изменяли от 700 до 900°С при одинаковой выдержке – 3 часа. После нитроцементации производили закалку в масле и подвергали низкому отпуску (180°С, 2 ч).

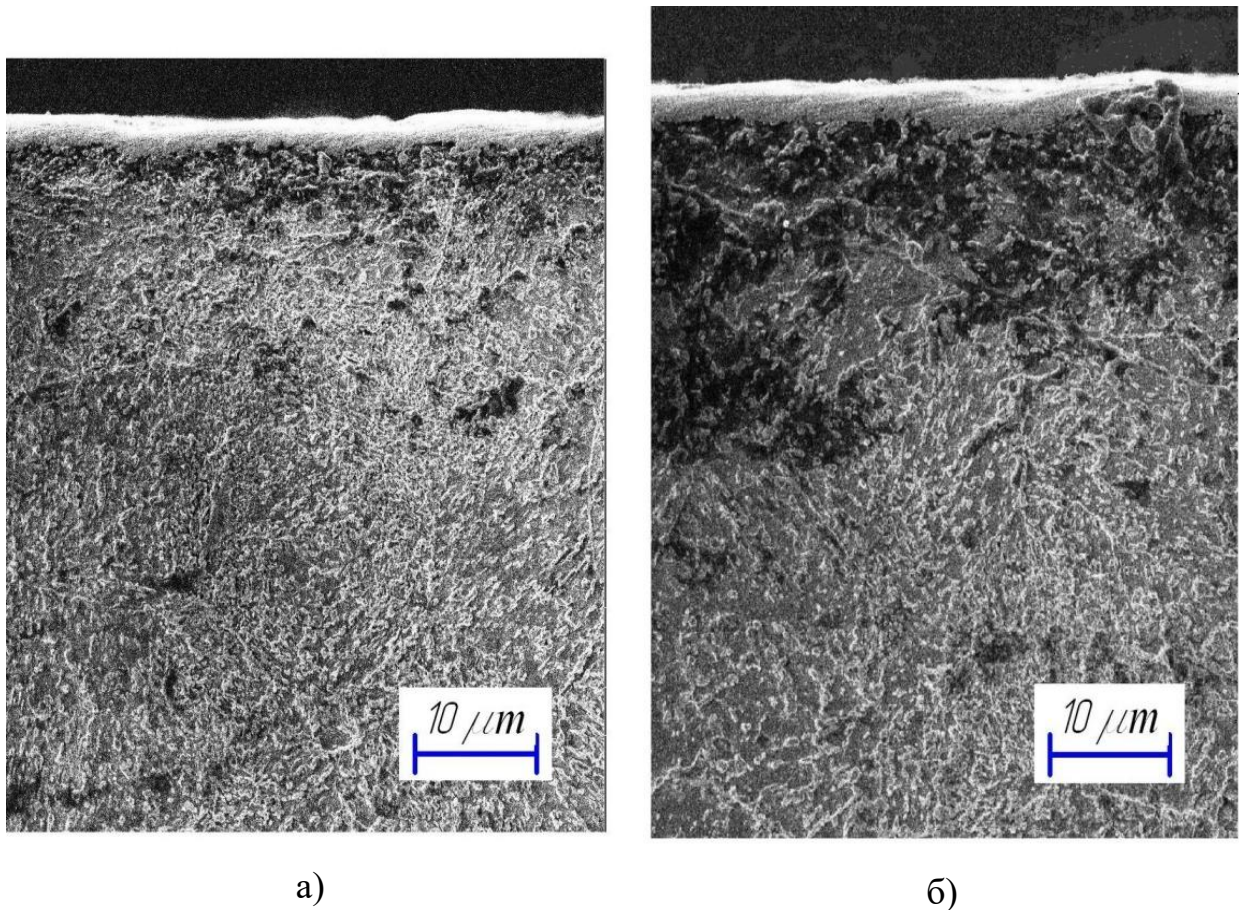


Рисунок 6.14 – Микроструктуры нитроцементованных покрытий, наплавленных электродами ОЗШ-1 (а) и ЦН-4 (б)

Карбонитридная зона, образовавшаяся на поверхности образца, наплавленного ОЗШ-1 (20ХГСМ) и нитроцементованного при относительно низкой температуре (700°C), представлена двумя фазами (рис. 6.15).

Рентгеноструктурный анализ показывает, что карбонитриды имеют кристаллическую решётку, аморфную с цементитом (рис. 6.16).

Металлическая матрица в двухфазных диффузионных слоях, закалённых с температуры нитроцементации, на наплавках обоих типов представлена мартенситом и остаточным аустенитом (рисунок 6.17).

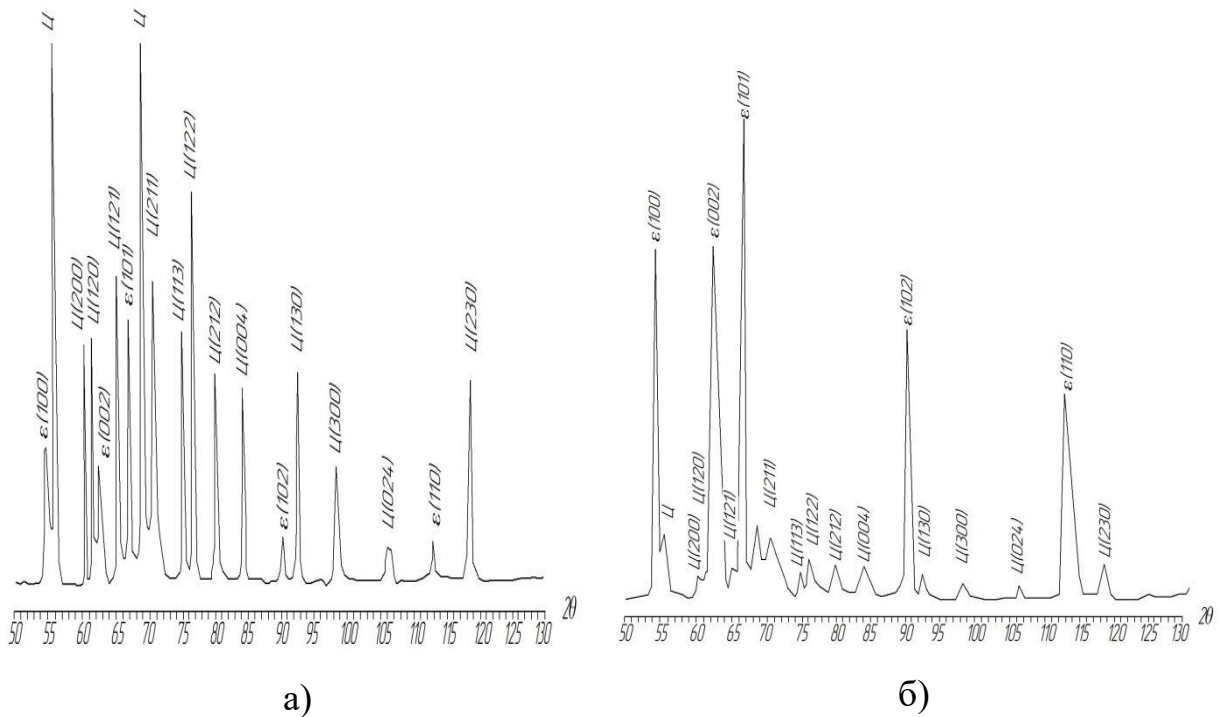


Рисунок 6.15 – Дифрактограммы ($K_{\alpha}Cr$), снятые с нитроцементованного ($700^{\circ}C$, 3 ч) образца, наплавленного электродом ОЗШ-1: а – поверхность; б – 0,05 мм от поверхности

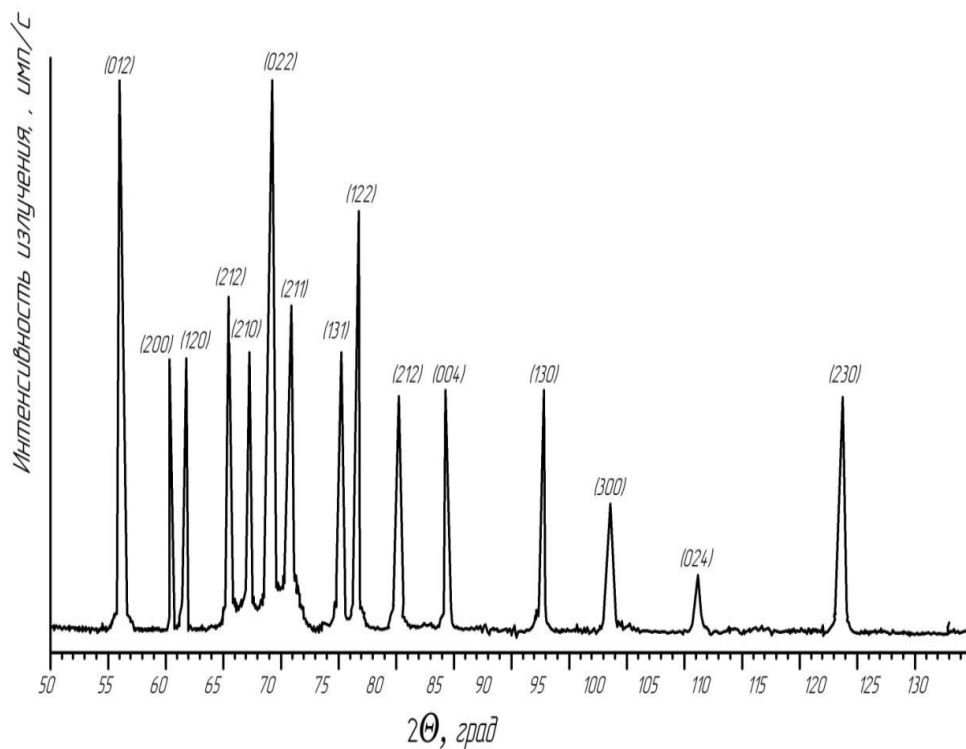


Рисунок 6.16 – Дифрактограмма ($K_{\alpha}Cr$), снятая с поверхности нитроцементованного ($850^{\circ}C$, 3 ч) образца, наплавленного электродом ЦН-4

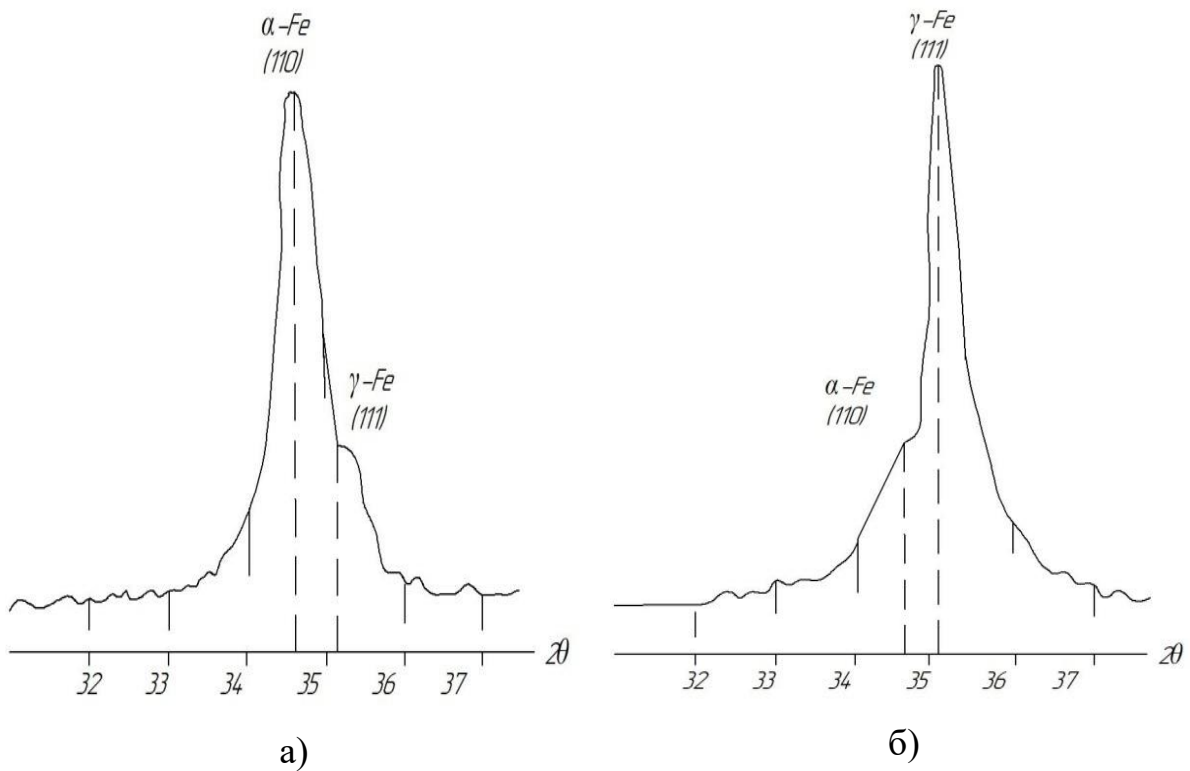


Рисунок 6.17 – Участки дифрактограмм, снятых на расстоянии 0,1 мм от поверхности нитроцементованных наплавов: а – ОЗШ-1 (нитроцементация при 700°C, 4 ч); б – ЦН-4 (нитроцементация при 900°C, 4 ч)

Промышленные испытания восстановленных штампов показали, что стойкость штампов увеличивается в 2 раза за счет наплавки рабочих деталей электродами ОЗШ-1 и ЦН-4 с последующей нитроцементацией. Данная технология может быть с успехом использована на промышленных предприятиях для восстановления штамповых инструментов различного назначения.

6.4 Выводы по главе 6

1. Было проведено упрочнение нитроцементацией тяжело нагруженных деталей штампа для разделения большеразмерного проката. При работе такого штампа, который производит резание металла толщиной 10 мм и более в холодном состоянии, в его пуансоне и матрице возникают чрезвычайно высокие напряжения, которым должна эффективно сопротивляться инструментальная сталь.

Такой сталью может быть штамповая сталь X12Ф1 после соответствующей термообработки. Однако термообработка на повышенную твёрдость (закалка с низким отпуском) не обеспечивает достаточной вязкости штампов. Снижение твёрдости инструментов (повышение температуры отпуска после закалки) снижает их работоспособность – быстро тупятся режущие кромки.

2. 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. Такая паста состоит из дешёвых и нетоксичных компонентов (сажи, мочевины и жёлтой кровяной соли), разведённых нитролаком НЦ-222. Нитроцементация деталей штампов, покрытых названной пастой (и высушенных) в контейнере с нейтральным наполнителем, обеспечивает такой же упрочняющий эффект, как и их традиционная карбонитрация в высокотоксичных и чрезвычайно дорогих цианидных или цианатных ваннах.

3. Нитроцементация элементов штампов для разделения крупногабаритного проката из стали X12Ф1 при температурах 620...650°C в экологически чистой пастообразной среде обеспечивает получение на поверхности модифицированных слоёв, имеющих чрезвычайно высокую твёрдость H_{μ} 1000...1200. Эти слои определяют высокую работоспособность и износостойкость штампов. Температура нитроцементации, соответствующая температуре высокого отпуска штамповой стали после предварительной закалки,

обуславливает получение сердцевиной инструмента повышенной ударной вязкости. При этом значительно снижается вероятность хрупкого разрушения инструментов даже при сильных ударах.

4. Использование нитроцементующей пасты обеспечивает экологическую чистоту процесса, так как в ней нет высокотоксичных компонентов, расход такой пасты весьма небольшой, а также ускоряет этот процесс настолько, что нитроцементация в пасте становится сравнимой по скорости с карбонитрованием в расплавленных цианистых солях.

Карбонитрация 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 1,5 млн рублей в год.

5. В рамках настоящей работы было проведено упрочнение инструментов, предназначенных для брикетирования металлической стружки на машиностроительных предприятиях. Брикетирование (уплотнение) металлической стружки способствует снижению угара металла на 25...30% при её переплаве, что даёт заметную экономию, особенно при переделе высоколегированных сталей и цветных сплавов.

Формирование брикета происходит в специальном устройстве (пресс-форме) под воздействием пуансона, который вызывает прохождение материала (сыпучей стружки) через очаг деформации – конусную матрицу с открытым дном. Объём стружки при этом снижается примерно в 10 раз, а получаемые брикеты (диаметром 150 мм и высотой 120 мм) очень удобны для использования в качестве компонентов шихты при выплавке стали.

Металлическая стружка, образующаяся при обработке резанием, имеет твёрдость, в 1,5...2 раза превышающую твёрдость обрабатываемого металла за счёт интенсивного наклёпа и окисления, а также за счёт частичной закалки. Это обстоятельство предъявляет повышенные требования по твёрдости и износостойкости к рабочим поверхностям инструментов (пуансона и матрицы), используемых при формировании брикетов.

6. Требованиям повышенной твёрдости и износостойкости в наивысшей мере отвечают высокохромистые инструментальные стали типа X12. Однако эти стали чрезвычайно дороги, а их термообработка весьма сложна и затруднена в условиях машиностроительных предприятий. Применение таких сталей для изготовления элементов пресс-форм делает их стоимость чрезвычайно высокой, а процесс брикетирования стружки нерентабельным.

Нами 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. Нитроцементацию инструментов из этой стали предполагалось проводить в шахтных печах с газовой рабочей атмосферой, которые имеются в больших количествах на машиностроительных предприятиях.

7. 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.

Пуансоны и матрицы пресс-формы для брикетирования стружки, изготовленные из стали 30ХГТ и упрочнённые по оптимальным режимам, показали стойкость в 2,5 раза выше стойкости аналогичных элементов названных пресс-форм, изготовленных из стали Х12Ф1 (150 тыс. брикетов против 70 тыс.). Экономический эффект при этом составил 960 тыс. рублей в год.

8. На машиностроительных предприятиях широко используется восстановление изношенных штамповых инструментов, что весьма эффективно с экономической точки зрения. Наиболее распространённым способом такого восстановления является наплавка металла на изношенные поверхности штампов с последующей механической обработкой для восстановления формы и размеров штамповой гравюры. При этом к наплавленному металлу предъявляются примерно те же требования (по твёрдости, износостойкости, теплостойкости и др.), что и к основному металлу штампа.

Однако проведённые нами исследования на наплавках, полученных различными электродами (ОЗШ-1, ЦН-4), показали, что они не обеспечивают первоначальной стойкости восстановленных инструментов, поскольку твёрдость наплавленного металла недостаточно высока и её не удаётся повысить до требуемых значений (выше HRC 50) традиционной термообработкой.

9. Радикально улучшить свойства наплавленного металла можно разработанным нами способом нитроцементации в активной пасте. Для проверки этого положения был проведён эксперимент, в ходе которого на образцы из стали 5ХНМ были наплавлены покрытия (толщиной после обработки 1 мм) разными электродами и была проведена их нитроцементация в герметизированных контейнерах с предварительным нанесением на поверхности азотисто-углеродной пасты (сажа с карбамидами и железосинеродистым калием, разведёнными нитролаком НЦ-222).

Температуру нитроцементации изменяли от 700 до 900°С при одинаковой выдержке – 3 часа. После нитроцементации образцы закаливали в масле и подвергали низкому отпуску (180°С, 2 ч).

Как видно из результатов эксперимента, износ нитроцементованных наплавов ниже их износа без упрочняющей обработки (в 1,5...3,5 раза), а также ниже износа штамповой стали 5ХНМ, прошедшей стандартную термообработку.

Данная технология восстановления штамповой гравюры может быть с успехом использована для восстановления штамповых инструментов различного назначения и повышения эффективности штамповочного производства.

Список использованных источников

1. Адашкин, А.М. Инструментальные материалы в машиностроении: монография / А.М. Адашкин. – Москва: Инфра–М, 2018.–320 с.
2. Алимов, Ю.А. Цементация высокоуглеродистых инструментальных сталей / Ю.А. Алимов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1974. – №8. – С.75.
3. Арзамасов, Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах / Б.Н. Арзамасов. – Москва: Машиностроение, 1979. – 224 с.
4. Арзамасов, Б.Н. *Материаловедение: учеб. для вузов* / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.; под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. – 3-е изд., стер. –Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 648 с.
5. Артингер, И. Инструментальные стали и их термическая обработка: справ. / И. Артингер. – Москва: Металлургия, 1982. – 311 с.
6. Асонов, А.Д. Структура нитроцементованного слоя в зависимости от содержания углерода в стали / А.Д. Асонов, М.Л. Гринберг, Р.П. Шубин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1970. – № 10. – С. 65–68.
7. Алексеенко, А.В. Сбор и переработка металлической стружки/ А.В. Алексеенко. – Москва: Машиностроение, 1980. – 120 с.
8. Ахантьев, В.П. Насыщение стали азотом при газовой нитроцементации / В.П. Ахантьев, В.И. Ивлев, В.П. Курбатов и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов*.–1978. –№ 3. – С. 32–34.
9. Брик, В.Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах / В.Б. Брик. – Киев: Наукова думка, 1985. – 323 с.
10. Барам, И.Н. Кинетика процессов химико-термической обработки металлов и сплавов / И.Н. Барам, Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1979. – № 2. – С. 42–44.
11. Баранчиков, В.И. Обработка материалов в машиностроении / В.И.Баранчиков, А.С. Тарапанов, Г.А. Харламов // *Библиотека технолога: справ.* – Москва: Машиностроение, 2002. – 246 с.

12. Башнин, Ю.А. Технология термической обработки: учеб. для вузов / Ю.А. Башнин, Б.К. Ушаков. – Москва: Металлургия, 1986. – 424 с.
13. Беккер, В.А. Управление технологическими параметрами высокотемпературной нитроцементации для повышения качества слоёв / В.А. Беккер, В.А. Бойков, Т.Н. Елесева и др. // Сб. научных трудов НПО ВНИПП. – 1987. – № 1. – С. 29–35.
14. Белый, А.В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоёв / А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К. Мышкин. – Москва: Машиностроение, 1991. – 208 с.
15. Бельский, Е.И. Стойкость кузнечных штампов / Е. И. Бельский. – Минск: Наука и техника, 1975. – 240 с.
16. Бельский, Е.И. Химико-термическая обработка инструментальных материалов / Е.И. Бельский, М.В. Ситкевич, Е.И. Понкратин, В.А. Стефанович. – Минск: Наука и техника, 1986. – 247 с.
17. Бернштейн, М.Л. Металловедение и термическая обработка стали: справ. / М. Л. Бернштейн, А. Г. Рахштадт. изд. в 3 т. – 4 изд. Т. 1. Методы испытания и исследования: в 2 кн. – Москва: Металлургия, 1991.
18. Бешелев, С.Д. Математико-статистические методы экспертных оценок / С.Д. Бешелев, Ф.Г. Гурчик. – М.: Статистика, 1974. – 159 с.
19. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование): учеб. пособие для студентов вузов / Г.В. Бобров. – Москва: Интернет Инжиниринг, 2004. – 624 с.
20. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах: монография / Б.С. Бокштейн. – Москва: Металлургия, 1978. – 248 с.
21. Бокштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах: монография / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. – Москва: МИСИС, 2005. – 362 с.
22. Бровер, А.В. Упрочнение инструментальных сталей лазерно-акустическим методом // А. В. Бровер, А. Н. Кочетов // СТИН. – 2007. – № 5 – С. 35–39.
23. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов / М.Я. Бернштейн. – Москва: Металлургия, 1986. – Т.2. – 576 с.

24. Верхотуров, А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. – Владивосток: Дальнаука, 1995. – 323 с.
25. Винницкий, Г.А. Влияние структуры на износостойкость штампов из стали Х12Ф1 / А.Г. Винницкий, и др. // Материаловедение и термическая обработка металлов. – 1972. – № 2. – С. 74–76.
26. Виноградов, В.Н. Изнашивание при ударе / В.Н. Виноградов др. – Москва: Машиностроение, 1982. – 192 с.
27. Виноградова, Н.Н. Сравнительные испытания стойкости после карбонитрации/ Н.Н. Виноградова // Тр. Моск. высш. техн. уч-ща им. Н.Э. Баумана. – 1976. – №214. – С.133–137.
28. Вишневский, В.С., Константинов, В.Ф. Повышение стойкости разделительных штампов / В.С. Вишневский, и др. Москва: Машиностроение, 1984. – 120 с.
29. Ворошнин, Л.Г. Теория и технология химико-термической обработки: монография / Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин. – Минск: БИТУ, 2006. – 198 с.
30. Гадалов, В.Н. Исследование влияния комбинированной обработки на инструменты из быстрорежущих сталей. Материалы для электрофизического нанесения покрытий / В.Н. Гадалов, Ю.В. Болдырев, С.Б. Григорьев и др. // Материалы и упрочняющие технологии: сб. материалов. конф. Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 2007. – С.55–73.
31. Гадалов, В.Н. К вопросу о применении методов поверхностного упрочнения конструкционных и инструментальных материалов в современных условиях / В.Н. Гадалов, и др. // Материалы и упрочняющие технологии – 2004: сб. материалов XI юбилейной Росс. науч.-техн. конф. – Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 2004. – С. 8–12.
32. Гадалов, В.Н. Некоторые рекомендации по повышению эксплуатационной стойкости холодно-высадочного инструмента методами поверхностного упрочнения / В.Н. Гадалов, и др. // Материалы и упрочняющие технологии-98: сб.

публикаций 6 Российской научн.-техн. конференции. – Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 1998. С. 53–54.

33. Гадалов, В.Н. Оптимизация технологии нанесения износостойких покрытий для улучшения эксплуатационных свойств холодно-высадочного инструмента / В.Н. Гадалов, Л.Н. Серебровская // Компьютерные технологии в науке, проектировании и производстве: сб. тез. докладов 1 Всеросс. научн. техн. конф. (3–4 февраля 1999 г.). Ч.17. – Н. Новгород: НижГТУ, 1999. – С. 10–11.

34. Гадалов, В.Н. Структура и свойства защитных экологических покрытий нанесенных электрофизическими методами на детали сельскохозяйственного, металлургического и машиностроительного оборудования/ В.Н. Гадалов, В.М. Рощупкин, Л.Н. Серебровская // Методико-экологические информационные технологии-99: сб. материалов 2 Междунар. техн. конф. – Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 1999. – С.217– 222.

35. Гадалов, В.Н. Упрочнение деталей сельскохозяйственных машин электроискровым легированием/ В.Н. Гадалов, Л.Н. Серебровская // Повышение эффективности использования и ремонта сельскохозяйственной техники: Тез. докл. на науч. конф. Курской гос. с.-х. академии им. проф. И.И. Иванова. – Курск: Изд-во КГСХА, 1999. – С. 68–69.

36. Геллер, Н.А. Стали повышенной вязкости для штампов холодной высадки и чеканки/ Н.А. Геллер, и др. // МиТОМ. – 1971. – № 8. – С. 49–52.

37. Геллер, Ю.А. Инструментальные стали: монография. – М.: Металлургия, 1983. – 525 с.

38. Гнездилова, Ю.П. Исследование сцепляемости покрытий с основным металлом/ Ю.П. Гнездилова // Региональные проблемы повышения эффективности АПК: материалы Всеросс. науч.-практ. конф. Ч. 3. – Курск, 2007. – С. 287–289.

39. Гудремон, Э. Специальные стали: монография Т.2/ Э. Гудремон. – Москва: Металлургия, 1966. – 1274 с.

40. Гуляев, А.П. Материаловедение: учеб. для вузов/ А.П. Гуляев. – Изд.6-е., перераб. и доп. – Москва: Металлургия, 2004. – 244 с.

41. Гуляев А.П. Инструментальные стали: справочник / А.П. Гуляев. Изд. 2-е., перераб. и доп. – Москва: Металлургия, 2004. – 272 с.
42. Гурьев, А.М. Способ термоциклической обработки инструментальной стали: патент РФ на изобретение № 2131469/ А.М. Гурьев., Г.А. Околович, и др. – Заявл. 06.05.1998, опубл. 10.06.1999. Бюл. № 3.
43. Гурьев, А.М. Способ упрочнения деталей из штамповых сталей: патент РФ № 2360031/ А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, С.А. Земляков, О.А. Власова, Е.А. Кошелева, М.А. Гурьев. - Заявл. 18.07.2007, опубл. 27.06.2009. Бюл. № 18.
44. Гурьев, А.М. Термоциклическое и химико-термоциклическое упрочнение сталей/ А.М. Гурьев, Л.Г. Волошнин, Ю.П. Хараев и др. // Ползуновский вестник. – 2005. –№ 2. – С. 36–43.
45. Гурьев, А.М. Физические основы термоциклического борирования / А.М. Гурьев, Э.В. Козлов, Л.Н. Игнатенко, Н.А. Попова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 216 с.
46. Гурьев А. М. Упрочнение поверхности штампов из литой стали /А.М. Гурьев, И.А.Гармаева, Б.Д. Лыгденов и др. // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 6. С. 32–33.
47. Гурьев, А.М. Диффузионные покрытия сталей и сплавов: монография / А.М. Гурьев, С.Г. Иванов, И.А. Гармаева. – Барнаул: Изд-во НИЦ Системы управления, 2013. – 221 с.
48. Гюлиханданов, Е.Л. Влияние высокотемпературной нитроцементации на структуру, фазовый состав и свойства низколегированных сталей / Е.Л. Гюлиханданов, Л.М. Семенова, Ю.И. Шапочкин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1984. – № 4. – С.10–14.
49. Гюлиханданов, Е.Л. Особенности строения нитроцементованных слоёв с повышенным содержанием азота / Е.Л. Гюлиханданов, Л.М. Семенова, Е.И. Шапочкин и др. // МИТОМ. – 1990. – № 5. – С. 12–15.
50. Довойно, О.Г. Особенности формирования микрорельефа поверхности при лазерно-ультразвуковой обработке цилиндрических поверхностей деталей / О.Г.

- Довойно, С. Ф. Кукин, А. А. Баркун и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. "Фундаментальные науки". – 2005. – № 10. – С.78–81.
51. Довнар, С. А. Термомеханика упрочнения и разупрочнения штампов объемной штамповки/ С.А. Довнар. – Москва: Машиностроение, 1975. – 255 с.
52. Долженков, И.Е. Влияние пластической деформации на насыщение железа углеродом/ И.Е. Долженков // Материаловедение и термическая обработка металлов. –1973. –№ 3. – С.2–5.
53. Дубинин, Г.Н. Диффузионное хромирование металлов и сплавов / Г.Н. Дубинин. – Москва: Машиностроение,1964. – 452 с.
54. Евтушенко, А.Т. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез инструментальной стали/ А.Т. Евтушенко, С. Пазарэ, С.С. Торбунов // МИТОМ. – 2007. – № 4. – С. 43–46.
55. Заваров, А.С., Баскаков, А.П., Грачев, С.В. Химико-термическая обработка в кипящем слое/ А.С. Заваров, А.П. Баскаков, С.В. Грачев. – Москва: Машиностроение,1985. – 160 с.
56. Зеленцова, Н.Ф. Комбинированная упрочняющая обработка инструментов из быстрорежущих сталей/ Н.Ф. Зеленцова, А.А. Митрофанов // СТИН. – 2005. –№ 1. – С. 25 – 27.
57. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов: учеб. пособие для вузов / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. – Москва: Metallurgy, 1973. – 608 с.
58. Иванов, С.Г. Влияние добавок легирующих элементов в обмазку на процессы комплексного многокомпонентного диффузионного насыщения стали / С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, А.Г. Иванов, А.М. Гурьев // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. –С. 170–172
59. Иванов, С.Г. Диффузионное насыщение сталей из насыщающих обмазок / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, Е.А. Кошелева, Т.А. Бруль // Фундаментальные исследования. –2007. – № 4. – С. 37–38.
60. Иванов, С.Г. Исследование процессов диффузионного насыщения сталей из смесей на основе карбида бора / С.Г. Иванов, А.М. Гурьев, Е.А. Кошелева, О.А.

- Власова, М.А. Гурьев // Современные наукоёмкие технологии. – 2008. – № 3. – С. 55–56.
61. Иванов, А. С. Оптимизация технологии цементации и термической обработки низкоуглеродистых мартенситных сталей / А.С. Иванов, М.В. Богданова // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2014. – № 8. – С.44 – 48.
62. Иванов А. С. Оптимизация технологии цементации и термической обработки низкоуглеродистых мартенситных сталей / А. С. Иванов, Богданова М.В // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2016. № 2. С.59 – 62.
63. Исхаков, С.С. Износостойкость и усталостная прочность сталей после низкотемпературной нитроцементации / С.С. Исхаков, В.Г. Лаптев, Л.М. Семенова и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1981. – № 1. – С. 2–5.
64. Кальнер, В.Д. Статическая и усталостная прочность сталей Р6М5 и 6Х4М2ФС при растяжении и сжатии/ В.Д. Кальнер, Ф.И. Шор, С.О. Суворова // *МиТОМ.* – 1977. – № 9. – С. 47–50.
65. Куниловский, В.В. Литые штампы для горячего объёмного деформирования / В.В. Куниловский, В.К. Крутиков. – Л.: Машиностроение, 1987. – 126 с.
66. Ковер, Ф., Пайе, А., Лекруза, Ф., Семо, Р. (Франция). Оценка качества закаленных инструментальных сталей: Обзор докладов международного симпозиума "Инструментальные стали и их термическая обработка". – Варшава, 1976.
67. Ковка и штамповка: справ. Т 4. – Москва: Машиностроение, 1987. – 451 с.
68. Козловский, И.С. Критерии оценки качества и основы рационального выбора цементуемых и нитроцементуемых сталей/ И.С. Козловский, В.А. Оловянишников, В.М. Зинченко // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1981. – № 3. –С. 2–4.
69. Колмыков, В.И. Внутреннее окисление легированных сталей при цементации / В.И. Колмыков, В.М. Переверзев, В.Г. Сальников // *Материалы и упрочняющие технологии.* 1998. – Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 1998. – С. 52– 55.

70. Колмыков, В.И. Исследование закалки сталей 45 и 40Х в щелочных растворах / В.И. Колмыков, Е.В. Трусова и др. // Материалы и упрочняющие технологии – 2010: сб. материалов XVII Рос. науч.–техн. конф. с междунар. участием. – Курск, 2010. – Ч.2. – С. 145–149.
71. Колмыков, В.И. Исследование структуры и свойств конструкционной стали массового использования 30ХГТ после цианирования / В.И. Колмыков, Е.А.Черкашин, Е.В. Трусова [и др.] // Материалы и упрочняющие технологии – 2010: сб. материалов XVII Рос. науч.–техн. конф. с междунар. участием. – Курск, 2010. – Ч.1. – С.191–196.
72. Колмыков, В.И. Сульфоцианирование углеродистых сталей в ванне на основе карбамида / В.И. Колмыков, Е.В. Трусова [и др.] // Материалы и упрочняющие технологии – 2010: сб. материалов XVII Рос. науч.–техн. конф. с междунар. участием. – Курск, 2010. – Ч.2. – С.141–145.
73. Колмыков, В.И. Усталостные свойства хромистых сталей при нитроцементации / В.И. Колмыков, Ю.В. Шаповалова, Д.И. Губин и др. // Вестник. Воронеж. гос. техн. ун - та. – Воронеж: ВГТУ, 2007. – Т.3. – № 11. – С. 103–105.
74. Колмыков, В.И. Цианирование инструментальных сталей в экологически безопасном карбюризаторе / В.И. Колмыков, Р.А. Ковынев, В.М. Переверзев и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – Москва: ОАО «ВНИИОЭНГ». – 2006. – № 12. – С. 108–111.
75. Костин, Н.А., Трусова, Е.В., Колмыков, В.И. Восстановление работоспособности молотовых штампов с последующим цианированием / Н.А.Костин, Е.В. Трусова, В.И. Колмыков // Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня-2011: сб. матер. 13-й междунар. науч.-практ. конф. – С-Пб., 2011. – Ч 1. – С. 172–175.
76. Костин, Н.А. Износостойкость нитроцементованных наплавов штамповых сталей/ Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Машиностроение и инженерное образование. –2011. –№ 3. – С. 2–7.

77. Костин, Н.А. Твердость и внутренние напряжения в нитроцементованных слоях наплавленного металла штамповых сталей / Е.В. Трусова, Н.А. Костин // *Металлургия машиностроения*. – 2011. – № 3. – С. 46–48.
78. Костин, Н.А., Износостойкость нитроцементованных наплавов штамповых сталей при различных температурных режимах/ Н.А. Костин, Е.В. Трусова, В.И. Колмыков // *Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета*. – 2011. – № 4. – С. 12–15.
79. Костин, Н.А. Цианирование стали X12Ф в экологически чистой азотисто-углеродной среде / В.И. Колмыков, Н.А. Костин, Е.В. Трусова, А.А. Белан // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. – 2012. – № 2-3. – С. 137–139.
80. Корневский, Н.А. Цианирование и сульфоцирование стальных изделий в нетоксичной карбамидной ванне / Н.А. Корневский, А.В. Филонович, А.А. Родионов, Е.В. Трусова, А.И. Дегтярёв, В.И. Колмыков // *Известия Юго-Западного государственного университета*. – 2012. – № 1(40). – С. 193–196.
81. Костин, Н.А., Трусова, Е.В. Исследование насыщающей способности азотисто-углеродной пасты при низких и высоких температурах нитроцементации штамповой стали/ Н.А. Костин, Е.В. Трусова // *Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета*. – 2013. – № 1(25). – С. 31–36.
82. Колмыков, В.И. Закономерности изнашивания нитроцементованных покрытий ЦН-4 и ОЗШ-1, используемых для реставрации / В.И. Колмыков, Н.А. Костин, Е.В. Трусова, В.В. Бедин // *Известия Юго-Западного государственного университета*. – 2013. – №4. – С. 93–96.
83. Колмыков, В.И. Карбонитрирование штамповой инструментальной стали X12Ф в экологически чистой азотисто-углеродной 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.

84. Костин, Н.А. Процесс карбонитрирования инструментальной стали в активной пастообразной среде/ Н.А.Костин, Е.В. Трусова // *Металлургия машиностроения.* – 2014. – № 2. – С. 43–45.
85. 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.
86. Костин, Н.А. Нитроцементация сталей 40Х13 и 40Х5МФС для повышения стойкости режущего инструмента / Н.А.Костин, Е.В. Трусова // *Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня -2014: сб. матер. 16-й междунар. науч. -практ. конф.* – С-Пб., 2014. – С. 90–93.
87. Костин, Н.А. Использование цементированной стали 30ХГТ в качестве материала штампов/ Н.А. Костин // *Упрочняющие технологии и покрытия.* –2015. – № 3. – С. 25–29.
88. Костин, Н.А. О возможности использования нитроцементованных высокохромированных сталей в качестве материала формообразующих инструментов для переработки стеклонеполнительных полимеров / Н.А. Костин, В.И. Колмыков, Е.В. Трусова, Д.В. Колмыков // *Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня -2015: сб. матер. 17-й междунар. науч. -практ. конф.* – С-Пб., 2015. – С. 361–365.
89. Костин, Н.А. Об использовании нитроцементованных электрических железохромистых покрытий для восстановления деталей штампового инструмента / Н.А. Костин, В.И. Колмыков, Е.В. Трусова, Д.В. Колмыков // *Фундаментальные и прикладные науки. Том. 1.: сб. матер. X Международного симпозиума, посвящённого 70-летию Победы.* – Москва: М: РАН, 2015. – С 33–44.
90. Костин, Н.А. Анализ изменений происходящих в штамповых деталях, работающих под действием силовых нагрузок / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // *Актуальные проблемы профессионального и технического образования: сб. науч. статей.* Курск: Курск. гос. ун-т., 2015. – С 151–155.

91. Костин, Н.А. Диффузия углерода и азота через корку карбонитридов $Fe_3(CN)$ и ϵ / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Актуальные проблемы профессионального и технического образования: сб. науч. статей. Курск: Курск. гос. ун-т., 2015. – С. 192–195.
92. Костин, Н.А. Рост зерна аустенита при нагревании штамповых сталей / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Новая наука: Современное состояние и пути развития.: сб. матер. 13-й междунар. науч. -практ. конф. – г. Оренбург, 2016. – Ч 2. – С. 145–148.
93. Костин, Н.А., Трусова, Е.В. Использование нитроцементованной стали ШХ15 в качестве материала для штамповых инструментов // Вопросы материаловедения.–2017.–№ 1 – С. 31–37.
94. Костин, Н.А. О восстановлении штампового инструмента наплавленными цианированными покрытиями/ Н.А. Костин, Е.В. Трусова, В.И. Колмыков // Металлургия машиностроения. – 2015. – № 3. – С. 28–30.
95. Костин, Н.А. Цианирование конструкционной стали в азотисто-углеродной пасте / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Auditorium. – 2015. – № 4(08). – С. 65–69.
96. Костин, Н.А. Процесс карбонитрирования инструментальной стали в активной пастообразной среде/ Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Металлургия машиностроения. – 2014. – № 2. – С. 43–45.
97. Костин, Н.А. Нитроцементация сталей 40X13 и 40X5МФС для повышения стойкости ножей кормоприготовительного и перерабатывающего оборудования / В.И. Колмыков, В.Г. Сальников, Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2014. – № 1. – С. 65–69.
98. Костин, Н.А. Нитроцементация штамповой стали 5ХНМ в универсальной высокоактивной среде / Н.А. Костин // Машиностроение и инженерное образование. – 2014. – № 4(41). – С. 21–26.
99. Костин, Н.А. Цианирование конструкционной стали в азотисто-углеродной пасте/ Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2015. – № 4. – С. 65–69.

100. Костин, Н.А. Особенности процесса науглероживания инструментальных сталей для повышения стойкости штампового инструмента / Н.А. Костин, В.И. Колмыков, Е.В. Трусова // Auditorium. – 2016. – №1. – С.53 – 58.
101. Костин, Н.А. Усталостная прочность улучшаемой стали 30ХГТ после высоко и низкотемпературной нитроцементации / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2016. – № 4. – С.42–47.
102. Костин, Н.А. Коррозионно-стойкая сталь 40Х13 – заменитель сталей типа Х12 для штамповых инструментов / Е.В. Трусова, Н.А. Костин // Metallurgia машиностроения. – 2016. – № 2. – С. 7–9.
103. Костин, Н.А. Повышение эксплуатационных свойств штамповой стали 5Х2ГФ путём создания карбонитридных слоёв химико-термической обработкой / Н.А. Костин // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2016. – № 8. – С.19–22.
104. Костин, Н.А. Использование нитроцементованной стали ШХ 15 в качестве материала для штамповых инструментов / Е.В. Трусова, Н.А. Костин // Вопросы материаловедения. – 2017. – № 1. – С. 31–37.
105. Костин, Н.А. Технологические аспекты повышения стойкости штампового инструмента: монография. – Курск. ЗАО «Университетская книга». 2018. – 286 с.
106. Костин, Н.А. Использование конструкционной легированной стали в качестве заменителя штамповой стали / Н.А. Костин, Е.В. Трусова // Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2018. – № 2. – С. 75–78.
107. Костин, Н.А. Разработка эффективного способа для упрочнения деталей штампового инструмента / Е.В. Трусова, Н.А. Костин // Metallurgia машиностроения. – 2019. – № 5. – С. 40–42.
108. Костин, Н.А. Цианирование стали 6Х4М2ФС в твердой среде для повышения стойкости тяжело нагруженных штампов / Н.А. Костин // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2020. – № 5. – С. 35–40.

109. Костин, Н.А. Особенности закалки штамповых сталей 5ХГС и 5ХЗГС, науглероженных до заэвтектоидных концентраций / Н.А. Костин // Черные металлы. – 2020. – № 5. – С. 31–36.
110. Костин, Н.А. Наплавка штамповых инструментов с последующей нитроцементацией для их эффективной реставрации/ Н.А. Костин // Черные металлы. – 2022. – № 2. – С. 56–61.
111. 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.
112. Kostin, N. A. Raising the operating properties of die steel 5KH2GF by creating carbonitride layers by thermochemical treatment // Metal Science and Heat Treatment.– 2016. – Vol. 58, No. 7, 8. – P. 466–469
113. 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.
114. 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.
115. Kostin, N.A. Surfacing of stamping tools with subsequent nitrocarburizing for their effective restoration (2022)/ N.A. Kostin, E.V. Trusova, V.I. Kolmykov, N.N. Kostin // Chernye Metally, – 2022. – No. 5. – P. 56-61.
116. Köhnen, P. Mechanical properties and deformation behavior of additively manufactured lattice structures of stainless steel/Köhnen P., Haase Ch., Bültmann J., Ziegler, S., Schleifenbaum. J., Bleck W // Mater. Des. – 2018. – Vol. 145. – P. 205.
117. Крагельский, И.В. Основы расчета на трение и износ/ И.В. Крагельский // – Москва: Машиностроение, 1977. – 526 с.
118. Лахтин, Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. – Москва: Металлургия, 1985. – 256 с.

119. Лахтин, Ю.М., Коган, Я.Д. Азотирование стали/ Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. – Москва: Машиностроение. 1976. – 255 с.
120. Лахтин, Ю.М. Износостойкость конструкционных сталей после низкотемпературных процессов цианирования и нитроцементации/ Ю.М. Лахтин, Г.Н. Неустроев, Н.А. Айрапетян // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1975. – № 11. – С. 71–73.
121. Лахтин Ю.М. Низкотемпературная комбинированная нитроцементация сталей с закалкой поверхностного слоя / Ю.М. Лахтин, Г.Н. Неустроев, Б.М. Ботов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1974. – № 10. – С. 8–11.
122. Лахтин, Ю.М. Низкотемпературное цианирование инструментальных сталей/ Ю.М. Лахтин, Г.Н. Неустроев, Ю.П. Иванов// *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1973. – № 12. – С. 27–31.
123. Лахтин, Ю.М. Низкотемпературные процессы насыщения стали азотом и углеродом/ Ю.М. Лахтин // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1970. – № 4. – С. 61–69.
124. Лахтин Ю.М. Основы технологии химико-термической обработки /Ю.М. Лахтин, И.С. Козловский // *Термическая обработка в машиностроении: справ.* – Москва: Машиностроение, 1980. – С. 275–368.
125. Лахтин, Ю.М. Химико-термическая обработка металлов /Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов. Учебное пособие для вузов. – Москва: Металлургия, 1985. – 256 с.
126. Лахтин, Ю.М. Современное состояние процесса азотирования / Ю. М. Лахтин // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1993. – № 7. – С.6–11.
127. Лахтин, Ю.М. Влияние строения нитроцементованного слоя на свойства конструкционных сталей / Ю.М. Лахтин, Н.И. Сологубова // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1994. – №7. – С. 26-27.
128. Лахтин, Ю.М. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шпис, З. Бемер. – Москва: Металлургия, 1991. – 320 с.
129. Локтев, Д., Машкин, Д.Я. Основные виды износостойких покрытий // *Наноиндустрия.* – 2007. – № 5. – С. 24–31.

130. Линднер С. Хромистые стали с марганцем: новые возможности создания облегченных конструкций для безопасных автомобилей/ С. Линднер // Черные металлы. –2016. – №5. – С.65–70.
131. Lin S. Effect of cyclic plastic deformation on microstructure and mechanical properties of weld metals used for reel-lay pipeline steels // Materials Science and Engineering: A. 2018. Т. 737. PP. 77 – 84
132. Ляхович, Л.С. Повышение стойкости штампового инструмента методами химико-термической обработки/ Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошин, Д.П. Карпенко. – Минск: БНПИИТИ, 1971. – 62 с.
133. Марочник сталей и сплавов. –4-е изд., переработ. и доп. / Ю.Г. Драгунов, А.С. Зубченко, Ю.В. Каширский и др; под общей ред. Ю.Г. Драгунова и А.С. Зубченко. – Москва: Машиностроение, 2014. –1216 с.
134. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. – Москва: Машиностроение, 1981. – 134 с.
135. Microstructures and mechanical properties of the carburized CrNiMo steels with added case nitrogen/Chen Qing Gu, Bing Zhe Lou, Xiao Tian Jing, Fu San Zhen // Heat Treat, and Surface Eng. : New Technol. and Pract. Appl.: Proc. 6th Int. Congr. Heat Treat. Mater, with World Mater. Congr. , Chicago 3., 28–30 Sept., 1988. [Metals Park (ohio)]. p. 331–336.
136. Мельников, В.Г. Некоторые особенности износа цианированных сталей/ В.Г. Мельников, Е.В. Лялин, П.Я. Сопин // Тр. Тамбов. ин-та хим. машиностр. – 1970. – Вып. 4. – С. 246–249.
137. Миркин, Л.В. Брикетирование металлической стружки/ Л.В. Миркин, Н.А. Костин // Тезисы докладов юбилейной конференции ученых Курского политехнического института. – Курск, 1994. – С. 198–199.
138. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: справочник / Л.И. Миркин. – Москва: Машиностроение, 1979. – 134 с.
139. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Н. Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. – 110 с.

140. Мовчан, В.И. Морфологические особенности науглероживания хромистых сталей/ В.И. Мовчан // МиТОМ. – 1981. – № 1. – С. 16–17.
141. Mosecker L. Temperature Effect on Deformation Mechanisms and Mechanical Properties of a High Manganese C+N / Mosecker L., Pierce D. T., Schwedt A., Beighmohamadi M., Mayer J., Bleck W., Wittig J. E.// Alloyed Austenitic Stainless Steel. Materials Science and Engineering: A. 2015.Vol. 642. pp. 71–83.
142. Мордасов Д. М. Термоциклическая обработка штампов для работы в условиях горячего деформирования из стали X12Ф1 / Д. М. Мордасов, С. В. Зотов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – Тамбов, 2016. – С. 481–490.
143. Мухамедов, А.А. Повышение износостойкости вырубных штампов/ А.А. Мухамедов, Э.И. Молярович // Материаловедение и термическая обработка металлов. – 1976. – № 3. – С. 64.
144. Нагорнов, Ю.С. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии / Ю.С. Нагорнов, И.С. Ясников, М.Н. Тюрков. – Тольятти, 2012. – 59 с.
145. Неустроев, Г.Н. Низкотемпературное цианирование конструкционных сталей/ Г.Н. Неустроев, В.В. Богданов // Металловедение и термическая обработка металлов. –1970. – № 10. – С. 45–49.
146. Околович, Г. А., Бутыгин, В.Б., Радченко, С.В., Криулин,И.М., Головачев, В.И. "Способ термической обработки изделий из быстрорежущей стали". Авт. свидетельство № 1211313, 1984.
147. Околович, Г. А., Евтушенко, А.Т. Способ предварительной термической обработки дисперсионнотвердеющих штамповых сталей. Авт.свидетельство. № 1338404, 1987.
148. Околович, Г.А. Способ упрочнения поверхностей стальных деталей: патент № 2109075 С1/ И.В. Околович, Т.Г. Шарикова, Л.Т.Аксенова. - Заявл. 19.03. 1996, опубл. 20.04.1998. Бюл. № 03.
149. Околович Г.А., Салманов Н.С., Бутыгин В.Б., Дерфолер А.А., Филаткин А.В. "Способ упрочнения штампов из инструментальных сталей". Авт. св. №1350190,

1987.

150. Орлик А.Г. Разработка технологии механизированной дуговой наплавки покрытия с заданным комплексом свойств, стойкого к гидроабразивному износу / А. Г. Орлик, Г.Г. Чернышов // Машиностроение. 2012. № 8. – С.53–57.

151. P. Wendt. Conservation of resources in heat treatment processes - during heating, cooling and hardening / P. Wendt // Ferrous metals. 2016. No 5. P.54–57.

152. Павленко, В.Н. Истирание и смятие штампа, как два вида износа штампового инструмента / В.Н. Павленко // Вестник НТУ «ХПИ», –2014. №5. – С.127–134.

153. Переверзев, В.М. О природе повышенной склонности хромистых сталей к карбидообразованию при цементации / В.М. Переверзев, В.И. Колмыков // Известия АН СССР. Металлы. – 1980. – №1. – С.27 – 31.

154. Переверзев, В.М. Термодинамика гомогенного зарождения цементита в аустените в процессе цементации стали / В.М. Переверзев, В.И. Колмыков, И.Н. Росляков // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – №6. – С. 61 – 64.

155. Переверзев, В.М. Влияние карбидов на стойкость цементованных сталей к изнашиванию в кварцевом абразиве/ В.М. Переверзев, В.И. Колмыков, В.А. Воротников // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1990. – №4. – С.45–47.

156. Позняк, Л.А. О работоспособности штамповых сталей для холодного деформирования/ Л.А. Позняк, Ю.М. Скрынчено, В.А. Брайко, Г.Н. Кованько // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1972. – № 1. – С.57–58.

157. Позняк, Л.А., Штамповые стали/ Л.А. Позняк, Ю.М. Скрыпченко, С.И. Тишаев. – Москва: Металлургия, 1980. –243 с.

158. Прженосил Б. Нитроцементация/ Б. Прженосил. – Москва: Машиностроение, 1969. – 212 с.

159. Прженосил, Б. О структуре диффузионного слоя после низкотемпературной нитроцементации/ Б. Прженосил // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1974. – № 10. – С. 2–6.

160. Приймак, Е. Ю. Влияние карбонитрации на склонность к отпускной хрупкости среднеуглеродистых легированных сталей/ Е. Ю. Приймак, А. В.

- Степанчукова, И. Л. Яковлева, Н. А. Терещенко, Е. Ю. Чирков // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2017. – № 4. – С.48 – 54.
161. Прокошкин, Д.А. *Химико-термическая обработка металлов – карбонитрация*/ Д.А. Прокошкин. – Москва: *Металлургия*, 1984. – 240 с.
162. Мокроусов, Ю.М. *Применение виброкипящего слоя для азотирования штамповых сталей* / Ю.М. Мокроусов, А.С. Заваров, Н.Н. Давыдова, А.Н. Рыжков, А.В. Павличенко // *Кузнечно-штамповочное производство.* – 1981. – № 2.– С. 21–22
163. Пресс-форма для брикетирования металлической стружки. Патент на изобретение. Российская Федерация, МКИ В 30, В 9/32. RU 2112654 опубл. 10.06.1998, бюл. №16. Н.А. Костин, Л.В. Миркин, Ю.П. Хахулин, Н.С. Кобелев.
164. Пресс-форма для брикетирования металлической стружки. Патент на изобретение. Российская Федерация, МКИ В 30, В 9/32. RU 2254999 опубл. 27.06.2005, бюл. №18. Н.А. Костин, Л.В. Миркин, М.В. Кабанко.
165. Прокошкин, Д.А. *Карбонитрация инструмента из быстрорежущей стали* // *Тр. Моск. высш. техн. уч-ща им. Н.Э. Баумана.* –1976. –№214.– С. 122–133.
166. Прокошкин, Д.А. *Химико-термическая обработка металлов – карбонитрация.* Москва: *Металлургия*, – 1984. –240 с.
167. Пустыльник, Л.И. *Термическая обработка штампов из стали Х12* // *Материаловедение и термическая обработка металлов.* – 1973. – №11. – С. 26–30.
168. Пучков, С.В. *Исследование ударной вязкости цементированных и нитроцементированных покрытий на малых образцах* / С.В. Пучков, В.В. Клочков, Ю.Г. Алехин и др. // *Материалы и упрочняющие технологии* –2003. Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 2003. 4.1. С.147–152.
169. Чаттерджи-Фишер Р. *Азотирование и карбонитрация*/ Р. Чаттерджи-Фишер. – Москва: *Металлургия*, – 1990. – 280 с.
170. Работнов, Ю.Н. *Механика деформируемого твердого тела*/ Ю.М. Работнов. Москва: *Наука*, – 1979. – 744 с.
171. Равич, Б.М. *Брикетирование в цветной и черной металлургии*/ Б.М. Равич. – Москва: *Металлургия*, – 1975. –279 с.

172. Романовский, В.П. Справочник по холодной штамповке / В.П. Романовский. – Л.: Машиностроение, 1979. – 520 с.
173. Росляков, И.Н. Механизм формирования диффузионных слоёв на хромомарганцевой стали при нитроцементации с использованием термоциклирования / И.Н. Росляков, Д.В. Колмыков, В.И. Колмыков и др. // Материалы и упрочняющие технологии. 2003. Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 2003. Ч.1. С. 115–120.
174. Справочник конструктора штампов / под общ. ред. Л.И. Рудмана. – Москва: Машиностроение, 1998. – 496 с.
175. Рыжков, Ф.Н. Пресс-форма для брикетирования металлической стружки / Ф.Н. Рыжков, Ю.П. Хахулин, Л.В. Миркин, Н.А. Костин // Вибрационные машины и технологии: Сб. научных трудов конференции. – Курск, 1997. – С. 106–107.
176. Савиновский, Г.К. Внедрение нитроцементации триэтаноломином / Г.К. Савиновский // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1969. – №11. – С. 44–45.
177. Колмыков, В. И. Износ и повышение стойкости штампов / В.И. Колмыков, А.И. Дегтярёв, Н.С. Гарайбе, Е.В. Трусова // Материалы и упрочняющие технологии – 2010: сб. материалов XVII Рос. науч.- техн. конф. с междунар. участием. Курск. 2010. Ч.1. С. 178–191.
178. Костин, Н.А. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей: патент на изобретение РФ №2600612 С1/ Н.А. Костин, В.И. Колмыков, Н.Н. Костин и др. Заявл. 05.05.2015, опубл. 27.10.2016. Бюл. № 30.
179. Костин, Н.А. Способ цементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей в цементуемой пасте: патент на изобретение РФ, № 2704044 С1/Н.А. Костин, А.Е. Дедов, Н.Н. Костин. Заявл. 02.02.2019, опубл. 23.10.2019. Бюл. № 30.
180. Костин, Н.А. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей: патент на изобретение РФ №2592339 С1/Н.А. Костин,

- В.И. Колмыков, Н.Н. Костин и др. Заявл. 26.03.2015, опубл. 20.07.2016. Бюл. № 20.
181. Костин, Н.А. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей: патент на изобретение, РФ №2586178 С1/ Н.А. Костин, В.И. Колмыков и др. Заявл. 16.03.2015, опубл. 10.06.2016. Бюл. № 16.
182. Костин, Н.А. Способ нитроцементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей: патент на изобретение РФ №2501884 С1/ Н.А. Костин, В.И. Колмыков и др. Заявл. 02.12.2011, опубл. 10.06.2013. Бюл. № 16.
183. Костин, Н.А. Состав ванны для цианирования металлов и сплавов в жидких средах: патент на изобретение РФ №2533577 С1/ Н.А. Костин, В.И. Колмыков и др. Заявл. 18.12.2013, опубл. 20.11.2014 Бюл. № 32.
184. Костин, Н.А. Способ сульфоцианирования конструкционных и инструментальных сталей в высокоактивной пасте: патент на изобретение РФ №2686425 С1/Н.А. Костин, В.И. Колмыков и др. Заявл. 10.04.2018, опубл. 25.04.2019 Бюл. № 12.
185. Костин, Н.А. Состав ванны для азотирования деталей из конструкционных и инструментальных сталей: патент на изобретение РФ № 2714271 С1/Костин Н.А., Костин Н.Н., и др. Заявл. 25.11.2019, опубл. 13.02.2020. Бюл. № 5.
186. Костин, Н.А. Способ цементации деталей из конструкционных и инструментальных сталей: патент на изобретение РФ №2728333 С1/Костин Н.А., Костин Н.Н., Колмыков В.И. Заявл. 11.02.2020, опубл. 29.07.2020. Бюл. № 22.
187. Карпов Л.П. Применение двойной химико-термической обработки при изготовлении инструмента из конструкционных сталей / Л.П. Карпов // МиТОМ. 2003. – №1. – С. 7–8
188. Семёнов, Е.И. Ковка и штамповка. Справочник / Е.И. Семёнов и др. М.: Машиностроение. 1986. – 592 с.
189. , Л.М. Влияние технологических параметров на строение слоя после низкотемпературной нитроцементации/Л.М. Семенова, Е.Ф. Бескровная, Г.Г. Кузнецов // Металловедение и термическая обработка металлов. –1979. –№ 2.– С. 41–43.

190. Семенова, Л.М. Современное состояние и опыт внедрения процессов химико-термической обработки / Л.М. Семенова, А.В. Пожарский // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1987. – № 5. – С. 5–11.
191. Ситкевич, М.В. Совмещенные процессы химико-термической обработки с использованием обмазок / М.В. Ситкевич, Е.И. Бельский. – Минск: Выш. шк., 1987. – 156 с.
192. Скотников, С.А. О механизме процесса нитроцементации / С.А. Скотников, Д.З. Рябова, О.А. Банных // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1974. – № 2. – С. 59–60.
193. Скрынченко, Ю.М. Работоспособность и свойства инструментальных сталей / Ю.М. Скрынченко, Л.А. Позняк. – Киев: Наукова думка, 1979. – 167 с.
194. Смирнов, А.В. Теория обработки металлов давлением / А.В. Смирнов М.В. – Москва: Металлургия, 1973. – 347 с.
195. Смирнов, М.А. Свойства высокохромистых коррозионноустойчивых сталей, подвергнутых высокотемпературной термомеханической обработке / М.А. Смирнов, И.Ю. Пышминцев, К.А. Лаев, Е.В. Храмков, Д.М. Алютин // *Вестник МГТУ.* – 2015. – № 3. – С. 78–82.
196. Смирнов, А.Е. Износостойкость теплостойкой стали после вакуумной цементации / А.Е. Смирнов, Р.С. Фахуртдинов, М.Ю. Рыжова, С.А. Пахомова // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2016. – №7. – С8 – 13.
197. Сорокин, Г.М. Влияние температуры отпуска на усталостную прочность высокопрочной инструментальной стали / Г.М. Сорокин, С.Н. Бобров // *Материаловедение и термическая обработка металлов.* – 1974. – № 9. – С. 30–32.
198. Сорокин, Г.М. Инженерные критерии определения износостойкости стали и сплавов при механическом изнашивании / Г.М. Сорокин // *Вестник машиностроения.* – 2001. – № 11. – С. 57–59.
199. Старк, Дж.П. Диффузия в твердых телах Пер. с англ. / Дж.П. Старк. – Москва: Энергия, 1980. – 239 с.
200. Степанов, М.С. Интенсификация процессов химико-термической обработки металлов / М.С. Степанов, Ю.М. Домбровский, Л.В. Давидян // *Инновационные*

технологии в машиностроении и металлургии. Сборник статей Международной научно-практической конференции 7-9 сентября 2011 г. – Ростов-на-Дону. – С. 135–138.

201. Тарасов, А.Н. Нитроцементация штампового инструмента из стали 5ХНМ в процессе нагрева под закалку/А.Н. Тарасов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1974. – № 9. – С. 69–70.

202. Тимощенко, В.А. Повышение износостойкости разделительных штампов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением – 2000. – № 12. – С. 22–24.

203. Терещенко В. Г. Исследование технологических возможностей упрочнения инструментальной углеродистой стали У12А способом продольного выдавливания в матрице с каналом переменного сечения// Металлообработка.– 2014. – №3. – С. 43-45

204. Трусова, Е. В. Низкотемпературная нитроцементация штамповых сталей и наплавленных покрытий для повышения долговечности штампового инструмента: дис. канд. техн. наук: 05.16.01. Курск, 2011.– 159 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-5/1215

205. Моррэй Т. Термодинамические и экспериментальные исследования низколегированных сталей после нитроцементации в атмосферах низкого давления/Т. Моррэй, Ф. Жаке, М. Мансори, А. Фабр, Л. Арралье // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – № 8. – С.34 – 39.

206. Справочник химика. Том 1/ Под ред. Б. П. Никольского, – М.: Химия, 1966. – 1071 с.

207. Тылкин, М.А. Справочник термиста ремонтной службы. Москва: Металлургия. 1981. – 659 с.

208. Тылкин, М. А. Штампы для горячего деформирования металлов / М. А. Тылкин Д. И. Васильев, А. М. Рогалев, А. П. Шкатов, Е. И. Вельский. Москва: Высш. шк., 1977. – 496 с.

209. Федюкин, В.К. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин/ В.К. Федюкин, М.Е. Смагоринский. Л.: Машиностроение, 1989. – 254 с.

210. Фетисов, Г.П. Материаловедение и технология металлов: учебник для студ. машиностроит. Спец. Вузов / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин и др.; под ред. Г.П. Фетисова. Москва: Высшая школа, 2001. –638 с.
211. Фунштейн, Я.Н. Насыщение стали при цементации и нитроцементации / Я.Н. Фунштейн, В.Г. Хорошайлов, Е.Л. Гюлиханданов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1970. – № 6. – С. 78.
212. Fiore Nikolas F. Abrasive wear-microstructure interactions in a Ni-Cr white iron/ Coyle Joseph, Udvardy Stephen P., Kosei Thomas H., Konkel William A.// Wear, – 1980. – №2. – P.387–404.
213. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента/ В.Б. Тихомиров. – Москва.: Лёгкая индустрия, 1974. – 263 с.
214. Хорошайлов, В.Г. Насыщение стали при цементации и нитроцементации / В.Г. Хорошайлов, Е.Л. Гюлиханданов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1970. – №6. – С.78.
215. Хрущов, М.М. Абразивное изнашивание / М.М. Хрущов, М.А. Бабичев. – Москва: Наука, 1970. – 251 с.
216. Хрущов, М.М. Износостойкость и структура твердых наплавов / М.М. Хрущов, М.А. Бабичев, Е.С. Беркович. – Москва: Машиностроение, 1971. – 96 с.
217. Цуканов, В. В. Совершенствование режимов термообработки стали марок 35ХНЗМФА и 38ХНЗМФА с целью повышения сопротивляемости хрупкому разрушению/ Цуканов В. В., Зиза А. И.// Вопросы материаловедения. –2015. –№ 2(82).– С. 9–16.
218. Цыпак, В.И. Азотирование и низкотемпературное цианирование стали 40ХНМА/ В.И. Цыпак, П.Г. Ваурин // Металловедение и термическая обработка металлов. –1970. – № 7. – С.59.
219. Чаттерджи-Фишер, Р. Азотирование и карбонитрирование / Р. Чаттерджи-Фишер, Ф.-В. Эйзелл. Пер. с нем. – Москва: Металлургия, 1990. – 280 с.
220. Чепрасов, Д.П. О механизме разрушения вырубных пуансонов из стали Р6М5 / Д.П. Чепрасов, В.В. Свищенко, Г.А. Околович// Кинетика и термодинамика пластической деформации: Ч.1. – Барнаул, 1988. – С.132

221. Черноиванов, В.И. Восстановление деталей машин/ В.И. Черноиванов. – Москва: ГОСНИТИ. 1995. –288 с.
222. Chatterjee – Fischer., Schaaber O. Some observations on carbonitriding // Heat Treatm. Eng. Compon., London. 1970. Vol. 210. №10. P. 118–121.
223. Шапочкин, В.И. Номограммы твердости нитроцементованных слоёв / В.И. Шапочкин, Л.М. Семенова, В.А. Чудин // Заводская лаборатория. – 1984. – № 10. – С.43–44.
224. Шапочкин, В.И., Семенова, Л.М., Малых, А.Т. Повышение долговечности деталей при высокотемпературной нитроцементации с повышенным азотным потенциалом / В.И. Шапочкин, Л.М. Семенова, А.Т. Малых // Двигателестроение. –1983. – № 1. – С. 37–38.
225. Шапочкин, В.И. Фазовый состав и механические свойства нитроцементованных слоёв низколегированных сталей / В.И. Шапочкин, Л.М. Семенова, А.В. Пожарский // Известия АН. Металлы. – 1985. – №1. – С. 154–158.
226. V. I. Shapochkin. Effect of nitrogen content on the structure and properties of nitrocarburized steel / V. I. Shapochkin, L. M. Semenova, Yu. S. Bakhracheva, E. L. Gyulikhandanov, S. V. Semenov // Metal Science and Heat Treatment. 2011. Vol. 52, № 9–10. P. 413–419.
227. Shakhmatov A. V. Influence of structure on the corrosion properties of high manganese high nitrogen stainless steel / A. V. Shakhmatov, R. P., Badrak, S. SKolesov // Proceedings of the European corrosion congress “Eurocorr 2015”, Graz, Austria, 2015. P. 1–10.
228. Штамп. Патент на полезную модель, Российская Федерация, МПК В23D 23/00 RU № 149254 U1 от 27.12.2014. Бюл.№36. Авторы Н.А. Костин, Е.В. Трусова, Ю.Ф. Мелихов, Ю.П. Кизилов.
229. Шубин, Р.П. Нитроцементация деталей машин/ Р.П. Шубин, М.И. Гринберг. – Москва: Машиностроение, 1975. – 205 с.
230. Шубин Р.П. Цементация, азотирование и нитроцементация современные методы термического упрочнения деталей // Интенсификация процессов химико-термической обработки: сб. М., 1973. С. 3–10.

231. Yamamoto H. Some factors that influence the life of hot work tools // Casting Forging and Heat Treatment. 1980. №394. P.33–40.
232. Yang G.H., Garrison W.M. A comparison of microstructural effects on two-body and three-body abrasive wear // Wear. 1989. №1. P.93–103.
233. Эдельман О.П. Состояние брикетирования шихтовых материалов в зарубежной металлургии/ О.П. Эдельман // Черная металлургия.: Бюл. ин-та Черметинформация. – Москва: 1984. – вып. I. – С.154–173.
234. Эндрю Гельман. Регрессия: теория и практика. С примерами на R и Stan / пер. с англ. В. С. Яценкова/ Эндрю Гельман, Дженнифер Хилл, Аки Вехтари. – М.: ДМК Пресс, 2022. – 748 с.
235. Куликов, И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справ. изд. / И.С. Куликов. - Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение. – 1988. – 320 с
236. Яцун С.Ф. Моделирование процесса брикетирования стружки алюминиевых сплавов / С.Ф. Яцун, О.Г. Локтионова, Н.А. Костин // Медико-экологические информационные технологии – 98: Сборник материалов международной технической конференции. Курск, 1998. С. 234–239.
237. Antczak, G. Surface diffusion / G. Antczak, G. Ehrlich. Cambridge University Press, 2010. - 779 p.
238. Crank, J. The Mathematics of Diffusion / J. Crank/ - Oxford University Press, 1975. - 421 p.
239. Mehrer, Helmut. Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes / H.Mehrer: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. - 2007. - 645 p.