

Оригинальная статья / Original article

УДК 669.15:621.785.52

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-30-45>

Исследование особенностей формирования диффузионных слоёв при нитроцементации высокохромистых сталей в сажево-карбонатной среде

Д. В. Колмыков¹✉, Ю. С. Воробьёв², В. И. Колмыков², Е. В. Трусова¹

¹ Курский государственный университет
ул. Радищева, д. 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

² Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: kodan@mail.ru

Резюме

Целью работы является установление закономерностей формирования структуры и фазового состава поверхностных (модифицированных) слоёв на хромистой нержавеющей стали 20X13 при интенсивном насыщении углеродом и азотом, обоснование возможности поверхностного упрочнения деталей из высокохромистых сталей нитроцементацией.

Методы. Исследования проводили на образцах из высокохромистой стали 20X13, которые подвергались высокотемпературной нитроцементации в пастообразной среде, включающей мелкодисперсную сажу, углекислый натрий и железосинеродистый калий (пастообразователь – водный раствор карбометилцеллюлозы).

Микроструктуру исследовали с использованием оптического металлографического микроскопа OLIMPUS OX 51 и сканирующего электронного микроскопа Qanta FEG-650 с системой рентгеноструктурного микроанализа EDAX. Микротвёрдость определяли на микротвердометре Duramit-5, фазовый состав – на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S.

Результаты. Нитроцементация высокохромистой стали 20X13 в интервале температур 820–950°C обеспечивает формирование на поверхности диффузионных слоёв, структура которых представлена тремя зонами: коркой твёрдых карбонитридов на поверхности, зазетктоидной зоной с твёрдорастворной матрицей и включениями карбонитридов под коркой и переходной зоной, включающей твёрдый раствор, обогащённый углеродом и азотом, с зёрнами основного металла.

Микротвёрдость нитроцементованных слоёв на стали 20X13 после закалки с 1050°C в масле и отпуска при 600°C достигает H_μ 750–800 на поверхности и достаточно плавно уменьшается по глубине нитроцементованного слоя. Глубина нитроцементованных слоёв с повышенной микротвёрдостью (более H_μ 400), в зависимости от длительности обработки, может достигать ~0,5 (860°C, 6 часов).

Заключение. Нитроцементация высокохромистой стали 20X13 при 820–880°C в активной сажево-карбонатной пасте с добавкой железосинеродистого калия приводит к повышению твёрдости поверхностных слоёв примерно в 4 раза больше твёрдости основы, что в сочетании с высокими механическими свойствами основы позволит значительно увеличить срок службы деталей из высокохромистых нержавеющей сталей типа X13, работающих в условиях высоких контактных нагрузок.

Ключевые слова: высокохромистая нержавеющая сталь; высокотемпературная нитроцементация; сажево-карбонатная паста; диффузионный слой; карбониты; микротвёрдость.

© Колмыков Д. В., Воробьёв Ю. С., Колмыков В. И., Трусова Е. В., 2024

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Исследование особенностей формирования диффузионных слоёв при нитроцементации высокохромистых сталей в сажево-карбонатной среде / Д. В. Колмыков, Ю. С. Воробьев, В. И. Колмыков, Е. В. Трусова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 1. С. 30–45. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-30-45>.

Поступила в редакцию 18.01.2024

Подписана в печать 26.02.2024

Опубликована 26.03.2024

Investigation of the Features of the Formation of Diffusion Layers During Nitrocementation of High-Chromium Steels in a Carbon Black Medium

Denis V. Kolmykov^{1✉}, Yunis S. Vorobyev², Valery I. Kolmykov², Elena V. Trusova¹

¹ Kursk State University
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

² Southwestern State University
50 let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: kodan@mail.ru

Abstract

The purpose of the work is to establish the regularities of the formation of the structure and phase composition of surface (modified) layers on 20X13 chromium stainless steel under intense saturation with carbon and nitrogen and, on this basis, to substantiate the possibility of surface hardening of parts made of high-chromium steels by nitrocementation.

Methods. The studies were carried out on samples made of high-chromium steel 20X13, which were subjected to high-temperature nitrocementation in a paste-like medium including fine soot, sodium carbonate and potassium ferrous oxide (paste-forming agent is an aqueous solution of carbomethylcellulose).

The microstructure was studied using an optical metallographic microscope OLIMPUS OX 51 and a scanning electron microscope Qanta FEG-650 with an X-ray microanalysis system EDAX. The microhardness was determined on the Duramit-5 microhardometer, the phase composition on the XRD-7000S X-ray diffractometer.

Results. Nitrocementation of high chromium steel 20X13 in the temperature range of 820–950°C provides the formation of diffusion layers on the surface, the structure of which is represented by three zones: a crust of solid carbonitrides on the surface, an eutectoid zone with a solid matrix and inclusions of carbonitrides under the crust and a transition zone including a solid solution enriched in carbon and nitrogen with grains of the base metal.

The microhardness of the nitrocemented layers on 20X13 steel after quenching from 1050°C in oil and tempering at 600°C reaches Nm 750–800 on the surface and decreases smoothly enough in depth of the nitrocemented layer. The depth of nitrocemented layers with increased microhardness (more than 400 Nm), depending on the duration of treatment, can reach ~ 0.5 (860°C, 6 hours).

Conclusion. Nitrocementation of high-chromium steel 20X13 at 820–880°C in an active carbon black paste with the addition of potassium ferrocyanide leads to an increase in the hardness of the surface layers by about 4 times the hardness of the base, which, combined with the high mechanical properties of the base, will significantly increase the service life of parts made of high-chromium stainless steels of type X13 operating under high contact conditions loads.

Keywords: high-chromium stainless steel; high-temperature nitrocementation; carbon black-carbonate paste; diffusion layer; carbonitrides; microhardness.

Conflict of interest: The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Kolmykov D. V., Vorobyev Y. S., Kolmykov V. I., Trusova E. V. Investigation of the Features of the Formation of Diffusion Layers During Nitrocementation of High-Chromium Steels in a Carbon Black Medium. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024; 14(1): 30–45. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-30-45>

Received 18.01.2024

Accepted 26.02.2024

Published 26.03.2024

Введение

Нержавеющие хромистые стали широко применяются в промышленности в качестве конструкционных и инструментальных материалов благодаря гармоничному сочетанию комплекса механических и антикоррозионных свойств.

В последнее время нержавеющие стали начали использоваться зарубежными фирмами, такими как AGCO Corporation, New Holland, John Deere и др., для изготовления высококачественных деталей тракторов и сельскохозяйственных машин. Высокой популярностью пользуются такие стали, как AISI 420 и AISI 430 (отечественные аналоги 20X13 и 12X17), поскольку они имеют небольшую стоимость, а также повышенную прочность и ударную вязкость наряду с высокой коррозионной стойкостью. Детали из нержавеющих сталей, как показано в работе [1], имеют значительно большие сроки службы, чем детали из «черных» или даже более дорогих сталей.

С другой стороны, нержавеющие высокохромистые стали, как правило, отличаются невысокой твёрдостью, что не позволяет им эффективно сопротивляться контактному нагрузкам. Это ограничивает диапазон использования таких сталей, в частности для деталей, работающих в условиях интенсивного трения. Поэтому для улучшения поверхностных свойств деталей из нержавеющих сталей их целесообразно подвергать химико-термической обработке для создания на поверхности модифицированных слоёв. Причём такие слои должны иметь двухфазную структуру с большим количеством твёр-

дых включений, поскольку такая структура обеспечивает этим слоям повышенные твёрдость и износостойкость [2].

В условиях промышленных предприятий наиболее доступными методами химико-термической обработки является азотирование и цементация. Однако эти процессы не могут быть использованы для модифицирования нержавеющих сталей по ряду причин.

Азотирование нержавеющих сталей в газовой атмосфере на основе аммиака обеспечивает получение тонких упрочнённых слоёв (50...100 мкм) за весьма длительное время (20 часов и более). Во многих случаях столь тонкий слой недостаточен для упрочнения деталей автотранспортной и сельскохозяйственной техники, допустимые износы которых намного превышают толщину азотированных слоёв. Традиционная газовая цементация, как и твёрдая цементация в древесно-угольном карбюризаторе, не может быть рекомендована для поверхностного упрочнения высокохромистых сталей, т. к. хром значительно уменьшает коэффициент диффузии углерода в стали (замедляет цементацию), а углеродный потенциал насыщающей среды (0,8...1,2%С) недостаточен для образования избыточных карбидных фаз в диффузионном слое [3].

Насыщение поверхностных слоёв стальных изделий, в том числе из легированных сталей, углеродом до эвтектических (~4%) и даже до заэвтектических концентраций возможно при использовании высокоактивных карбюризаторов на основе сажи, наносимых на цементуемые поверхности в виде густой пасты [4]. Высокая активность таких карбюризаторов

обуславливается чрезвычайно развитой реакционной поверхностью сажевых частиц (более 1000 м²/г), где генерируются активные атомы углерода. Благодаря тому, что сажевое покрытие находится непосредственно на поверхности стали, активные атомы углерода тут же усваиваются сталью, что обеспечивает очень быстрое её науглероживание. Кроме сажи, в состав таких карбюризаторов входят активизирующие добавки в виде карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также азотосодержащие компоненты, ускоряющие диффузию углерода в стали [5]. По сути, обработка стальных деталей в названных карбюризаторах представляет собой не чистую цементацию, а нитроцементацию, проводимую при пониженных температурах и при меньшей энергоёмкости, чем цементация.

При обработке (нитроцементации) в таких карбюризаторах на поверхности некоторых легированных сталей образуются диффузионные слои с содержанием до 90% твёрдых карбонитридных включений, изоморфных с цементитом. Эти слои обладают очень высокой износостойкостью при работе в самых тяжёлых условиях. Однако до настоящего времени закономерности образования таких слоёв (модифицированных слоёв) на поверхности высокохромистых сталей при их нитроцементации в активной сажево-карбонатной среде недостаточно ясны и требуют специального исследования.

Материалы и методы

Для исследования была выбрана высокохромистая нержавеющая сталь 20X13, которая широко применяется в промышленности, имеет относительно невысокую стоимость (цена ~200 тыс. руб./т) и выпускается в больших количествах как в Российской Федерации (по ГОСТ 5632-204), так и за рубежом (марка AISI 420). Сталь 20X13 обладает весьма высокой

прочностью в сочетании с высокой ударной вязкостью: после закалки с 1050°С и отпуска при 200...600°С предел прочности составляет $\sigma_b = 1020...1600$ МПа, предел текучести $\sigma_t = 920...1300$ МПа и ударная вязкость КСИ = 71...81 Дж/см². Такие характеристики делают сталь 20X13 весьма привлекательным конструкционным материалом, пригодным для изготовления самых тяжело нагруженных деталей. В отожжённом состоянии сталь 20X12 достаточно мягкая (~НВ 200) и весьма пластичная ($\delta = 21\%$, $\psi = 66\%$) и поэтому пригодна для обработки пластическим деформированием как в горячем, так и в холодном состоянии. Следовательно, из этой стали можно получать изделия штамповкой с минимальной дорогостоящей механической обработкой. Такие технологические свойства нержавеющей стали 20X13 также подчёркивают её перспективность [6].

Образцы для исследования изготавливались из прутка названной стали и подвергались предварительному отжигу. Химический состав образцов определяется на эмиссионном спектрографе в струе аргона: 0,18% С; 0,53% Мn; 0,58% Si; 13,21% Cr; 0,51% Ni; 0,12% Ti; 0,019% S; 0,022% P; основа Fe.

Для поверхностного упрочнения обработки образцов из стали 20X13 была использована высокотемпературная нитроцементация в активной среде, которая проводилась после отжига, сформировавшего стабильную исходную структуру стали [7]. Насыщающая среда представляла собой пастообразное углеродно-азотистое покрытие на основе сажи, имеющее повышенную активность по углероду, что способствует значительному науглероживанию поверхностных слоёв стали и образованию в них большого количества избыточных карбидов.

Состав нитроцементующей пасты следующий, % мас.: аморфный углерод (сажа ДГ100) – 55–60; углеродистый

натрий (кальцинированная сода Na_2CO_3) – 8–10; железосинеродистый калий (жёлтая кровяная соль $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$) – 8–10; карбоксиметилцеллюлоза (клей КЦМ) – 12–30.

Реакционная способность углеродистых материалов, как известно, определяется их удельной поверхностью, на которой происходит генерирование активной окиси углерода, выполняющей функцию транспортирования атомов углерода с поверхности сажи и поверхности стали. Удельная поверхность частиц газовой сажи (ДГ100) составляет 99...110 $\text{м}^2/\text{г}$, что на три порядка и более превышает такую поверхность у частиц древесного угля, который традиционно применяется для твёрдой цементации. По данным [8], замена стандартного древесного карбюризатора карбюризатором на основе сажи ускоряет цементацию в 5–10 раз и более. Поэтому при высокотемпературной нитроцементации нержавеющей стали представляется правомерным использование повышенной реактивной способности сажи [9].

Углекислый натрий в составе нитроцементующей среды представляет активизирующую добавку, которая при нагревании разлагается с выделением двуокиси углерода, восстанавливающейся на поверхности углерода до активной окиси углерода. Последняя на поверхности стали отдаёт активный атом углерода, осуществляя науглероживание поверхностного слоя.

Железосинеродистый калий при температуре выше 600°C диссоциирует с выделением активных атомов азота, который также усваивается поверхностью стали и диффундирует в глубину совместно с углеродом. При этом увеличивается коэффициент диффузии углерода, что позволяет ускорить процесс науглероживания стали или снизить температуру этого процесса [10]. В последнем случае замедляет рост аустенитного зерна цементуемой стали, что благоприятно сказывается на её прочности [11].

Надо отметить, что при высокотемпературных процессах термодинамическая активность углерода значительно превышает таковую у азота и углеродистые фазы намного более устойчивы по сравнению с азотистыми [12]. Поэтому при высокотемпературной нитроцементации усвоение сталью азота незначительно (не более 0,3% N) и результаты высокотемпературной нитроцементации практически не отличаются от результатов «чистой» цементации [13].

Карбоксиметилцеллюлоза (светло-бежевый кристаллический порошок) добавляется в нитроцементующую смесь в качестве загустителя и пастообразователя, удерживающего нитроцементующее покрытие на поверхности стали. Использование карбоксиметилцеллюлозы (клея КМЦ стоимостью ~100 руб/кг) позволяло при добавлении к смеси порошков воды, в том или ином количестве, получать пастообразующую насыщенную среду (карбюризатор) любой консистенции. Такой карбюризатор в пастообразном состоянии сохраняется 2–3 суток при комнатной температуре, после чего затвердевает.

Порошкообразные компоненты в сухом виде тщательно перемешивались и разбавлялись водой до концентрации густой пасты. Эта паста наносилась на поверхности образцов слоем 5...6 мм и высушивалась при температуре 90...100 $^\circ\text{C}$ в течение одного часа. В результате на образцах получалось твёрдое и достаточно прочное нитроцементующее покрытие. При температуре нитроцементации (выше 800 $^\circ\text{C}$) в результате разложения коллоидного раствора КМЦ, окружающего частицы компонентов нитроцементующего покрытия, и кипения выделяющейся жидкости, покрытие превращается в пористую массу, пронизанную доступными для CO_2 и CO микропорами (микрочаналами), по которым циркулируют эти газы, осуществляя науглероживание стали. По-

сколькx генерирование активного углерода происходит в непосредственной близости от поверхности, где он тут же поглощается сталью, процесс проходит в кинетическом режиме (зависит только от адсорбции и диффузии элементов внедрения). При этом обеспечивается высокая скорость и равномерность нитроцементации, сравнимая с нитроцементацией в расплавленных цианистых солях.

Представленная выше нитроцементующая среда не содержит дефицитных компонентов – сажа, сода и желтая кровяная соль (отход газопереработки) весьма дешёвы и нетоксичны.

Образцы с нитроцементующим покрытием на поверхности упаковывались в герметичный контейнер (по типу твердой нитроцементации) вплотную друг к другу, а небольшие пустые пространства между ними заполнялись нейтральным наполнителем (смесью песка и сажи) для вытеснения воздуха из внутреннего объёма контейнера. Плотная упаковка изделий в контейнер имеет существенные преимущества перед традиционной упаковкой (с промежутками в 2...3 см), поскольку позволяет проводить одновременную обработку большого количества изделий и заметно (в разы) сократить время на прогрев упакованного контейнера.

Нитроцементацию проводили в камерной электропечи СНО-3,5.8.3,5/11 с автоматической регулировкой температуры. Насыщение проводили в интервале температур 820...950°C, время насыщения изменяли от 2 до 8 часов. Нагрев под закалку и отпуск нитроцементованных образцов проводили в той же печи в воздушной атмосфере.

Микроструктуру нитроцементованных образцов изучали с использованием оптического микроскопа OLYMPUS GX 51 и сканирующего электронного микро-

скопа Qanta FEG-650. Микротвёрдость образцов измеряли на микротвердомере Duramit-5 с компьютером и программным обеспечением. Фазовый состав модифицированных слоёв на нитроцементованных образцах определяли с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000S в хромовом K_{α} -излучении. Расшифровку дифрактограмм проводили по стандартной методике [14].

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по исследованию нитроцементации нержавеющей стали 20X13 показали, что высокоактивная сажево-карбонатная среда обеспечивает образование модифицированных слоёв на поверхности во всём диапазоне исследованных температур (рис. 1). При этом видно, что повышение температуры нитроцементации очень сильно влияет на глубину диффузионных слоёв на высокохромистой стали.

Нитроцементованные слои на поверхности стали имеют сложное строение и состоят из трёх зон, отчётливо различимых под микроскопом. Непосредственно на поверхности видна светлая нетравящаяся полоса, которая, по-видимому, представляет собой практически сплошную «корку» карбонитридов. Под этой коркой находится довольно глубокая заэвтектидная зона, в которой частицы карбонитридов расположены в твёрдорастворной матрице. Ниже просматривается обширная переходная зона, в которой появляются зёрна основного металла.

Карбонитридная корка на поверхности нитроцементованной стали 20X13 также имеет сложное строение. При большом увеличении ($\times 12000$) видно, что она состоит из большого количества округлых включений, отделённых друг от друга тонкими границами (рис. 2).

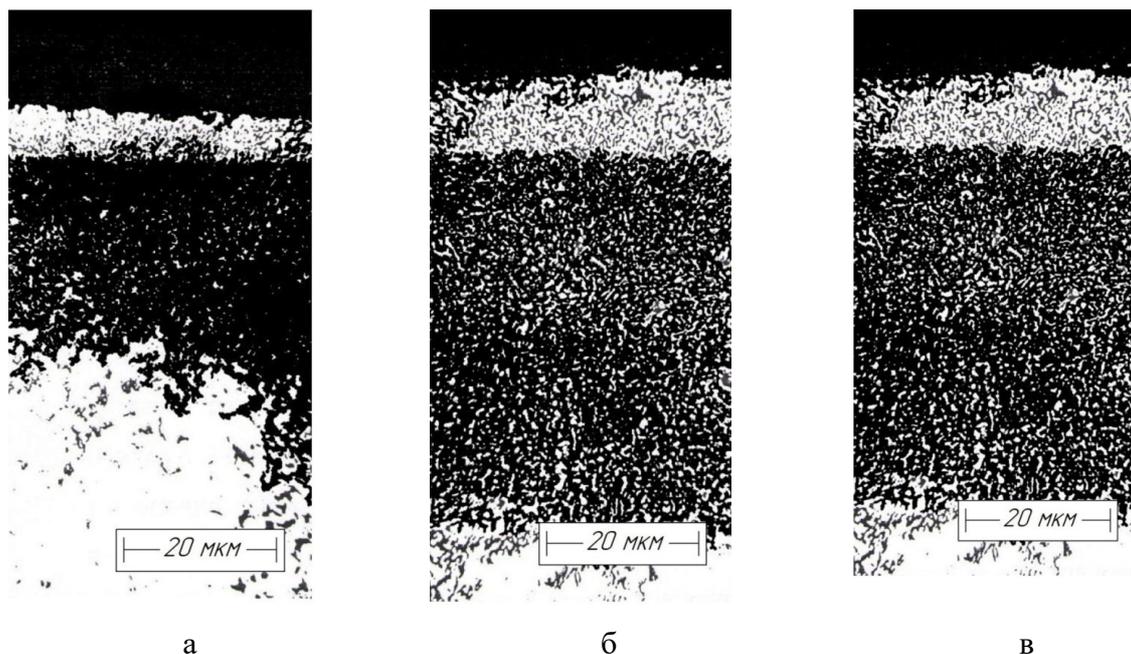


Рис. 1. Микроструктуры диффузионных слоёв на стали 20X13, полученных в результате нитроцементации в высокоактивной среде при разных температурах (длительность 4 часа): а – 800°C; б – 840°C; в – 880°C

Fig. 1. Microstructures of diffusion layers on 20X13 steel obtained as a result of nitro-cementation in a highly active medium at different temperatures (duration 4 hours): а – 800°C; б – 840°C; в – 880°C

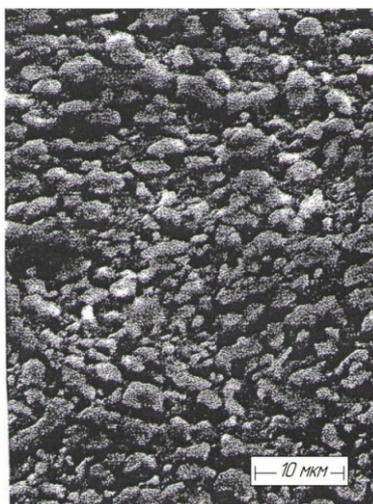


Рис. 2. Микроструктура поверхностной зоны диффузионного слоя на стали 20X13, нитроцементованной в высокоактивной среде

Fig. 2. Microstructure of the surface zone of the diffusion layer on 20X13 steel, nitro-cemented in a highly active medium

Рентгенограмма, снятая с поверхности диффузионного слоя нитроцементованной (880°C, 4 ч) стали 20X13, показывает, что преобладающей фазой в зоне карбонитридной корки является карбо-

нитрид, изоморфный с цементитом. Кроме того, в этой зоне имеется фаза, соответствующая α – Fe, и следы карбонитрида, изоморфного карбиду хрома Cr_7C_3 (рис. 3).

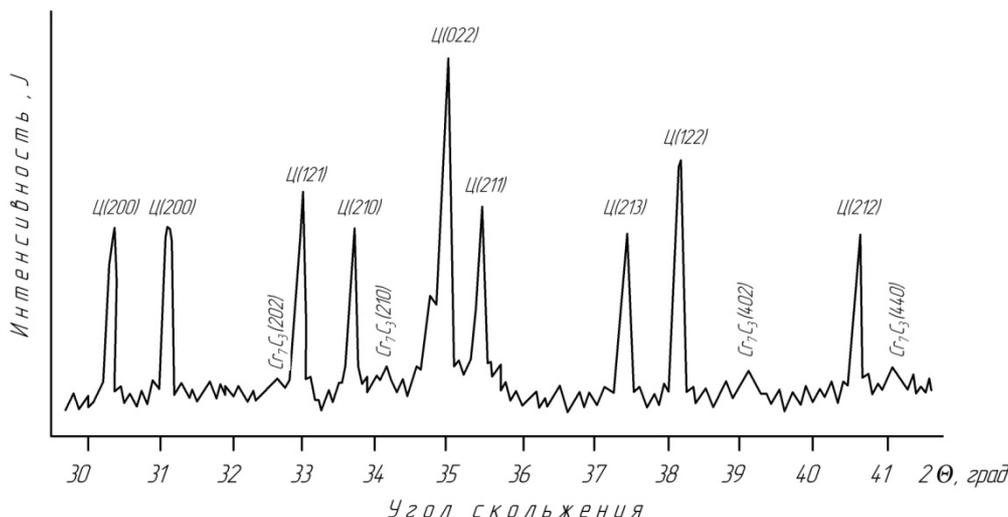


Рис. 3. Диффрактограмма, снятая с поверхности диффузионного слоя в зоне сплошных карбидов, стали 20X13, нитроцементованной в высокоактивной среде

Fig. 3. Diffractogram taken from the surface of the diffusion layer, in the zone of solid carbides, steel 20X13, nitrocemented in a highly active medium

В работе [15] показано, что имеющаяся на поверхности нитроцементованного слоя фаза является не «чистым» карбидом железа, карбонитридом с решёткой цементита. Химический микроанализ электролитически выделенной из нитроцементованного слоя фазы, изоморфной с цементитом, показал наличие в этой фазе, наряду с углеродом, достаточно большого количества азота. Например, в карбонитриде, полученном нитроцементацией при 820°C, содержится 2,5 ат. % азота. При повышении температуры нитроцементации азота в карбонитриде, изоморфном с цементитом, количество атомарного азота снижается (при 840°C содержание азота составляет 2,1 ат. %). При этом надо отметить, что сумма атомных долей углерода и азота и даже доля самого углерода в карбонитриде цементованного типа больше, чем у чистого цементита. Если состав цементита очень точно соответствует стехиометрической формуле Fe_3C , т. е. содержит 25 ат. % углерода, то карбонитрид цементитного типа, полученный при 820°C, содержит 26,7 ат. % углерода и 2,5 ат. % азота (в сумме 2,9 ат. % C+N) [16].

Азот, размер атома которого примерно на 20% меньше размера атома углерода (0,56 нм против 0,67 нм), внедряясь в решётку цементита, по-видимому, занимает некоторые промежуточные положения, недоступные для углерода. При этом решётка деформируется, что позволяет атомам углерода занять новые вакантные междоузлия. В результате повышается верхняя граница гомогенности данной фазы [17].

Диффрактограмма, снятая с нитроцементованных образцов после удаления поверхностной корки карбонитридов, т. е. с заэвтектоидной зоны (рис. 4), показывает, что её фазовый состав такой же, как на поверхности, только значительно увеличивается интенсивность линий железа и уменьшается активность линий цементита [18]. Кроме того, несколько увеличиваются пики, соответствующие карбиду хрома Cr_7C_3 . Это свидетельствует о том, что перед фронтом диффузии углерода из пересыщенного твёрдого раствора в первую очередь выделяются карбиды хрома, на которых по мере поступления углерода формируются зёрна карбидов цементитного типа.

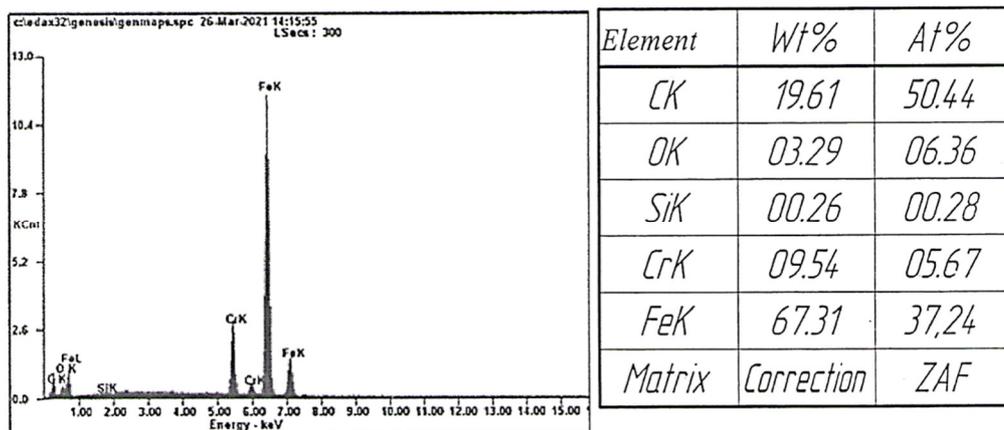


Рис. 5. Рентгеновский спектр, снятый с поверхности стали 20X13, нитроцементованной при температуре 820°C, 4 ч

Fig. 5. X-ray spectrum taken from the surface of 20X13 steel, nitrocemented at a temperature of 820°C, 4 h



Рис. 6. Микроструктура поверхностного слоя стали 20X13, нитроцементованной при 950°C, 4 часа (травление реактивом Мураками – (950°C) водным раствором 10% $K_4Fe(CN)_6$ + 10% KOH)

Fig. 6. Microstructure of the surface layer of 20X13 steel, nitrocemented at 950 °C, 4 hours (etching with Murakami reagent – (950°C) with an aqueous solution of 10% $K_4Fe(CN)_6$ + 10% CON)

Микрорентгеноспектральный анализ дефектных зон на нитроцементованных сталях (рис. 7) показывает, что их элементный состав отличается от состава бездефектных зон, полученных при пониженных температурах нитроцементации (820...880°C).

В дефектных зонах содержание углерода примерно в 2 раза меньше, чем в бездефектных (~10% против ~20% C), содержание хрома, напротив, повышенное (~17% против ~9% Cr), содержание железа составляет ~54% Fe. Главной особенностью

элементного состава дефектных зон является высокое содержание кислорода – около 10%. Очевидно, что «тёмная составляющая» в дефектных зонах на поверхности высокохромистой стали 20X13, нитроцементованной при повышенных температурах (например, в режиме традиционной нитроцементации), представляет собой окислы хрома и железа. Светлые включения в дефектной зоне – это, по-видимому, неокисленные остатки карбонитридов цементитного типа.

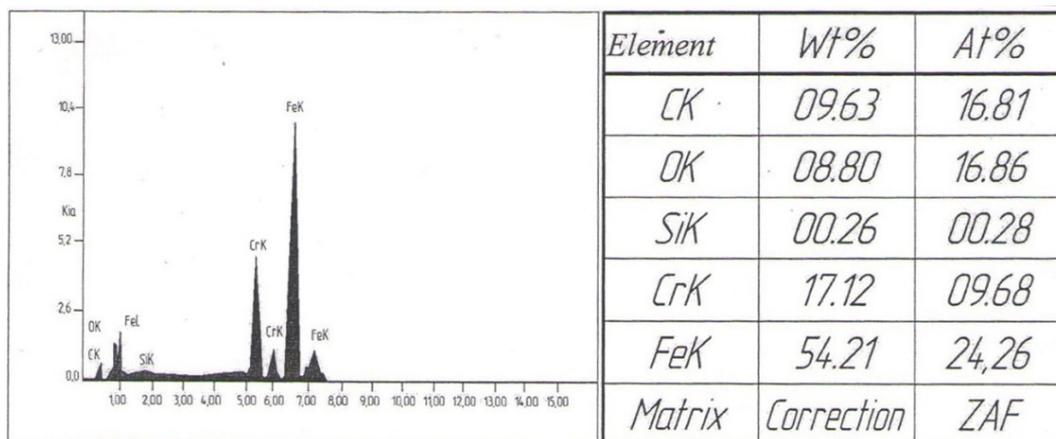


Рис. 7. Спектрограмма поверхности стали 20X13, нитроцементованной при температуре 950 °С, 4 часа

Fig. 7. Spectrogram of the surface of 20X13 steel, nitrocemented at a temperature of 950 °C, 4 hours

Известно [15], что при цементации хромистых сталей в атмосферах, содержащих CO, CO₂ и H₂O, каковой является газовая атмосфера, образующаяся в сажево-карбонатной среде, возможно не только формирование карбидов, но и их окисление. В результате окисления карбонитридов Fe₃C, (Fe, Cr)₃C и (Cr, Fe)₇C₃ в среде CO – CO₂ на первом этапе образуются отдельные фазы Cr₂O₃ и FeO, которые немедленно взаимодействуют друг с другом, образуя сложный окисел FeCr₂O₄ со структурой шпинели (типа AB₂X₄) [20]. При этом хром оказывается прочно связан с кислородом, поскольку он активнее железа, а железо вытесняется из решётки шпинели и, реагируя с кислородом, образует чистый магнетит Fe₃O₄.

Что касается азота, то он поступает в сталь в небольших количествах и практически не участвует в формировании структуры диффузионных слоёв. Его положительная роль состоит в ускорении диффузии углерода, что позволяет понизить температуру упрочняющей обработки хромистой стали и, таким образом, предопределяет возможность нитроцементации высокохромистой стали без интенсивного поверхностного окисления.

Изменение длительности нитроцементации стали 20X13 влияет на глубину диффузионных (модифицированных) слоёв, о чём свидетельствует распределение микротвёрдости по сечению образцов, представленное на рисунке 8. Микротвёрдость измерялась на образцах, нитроцементованных при температуре 860 °С с выдержками 2, 4 и 6 часов. После нитроцементации все образцы подвергались стандартной для данной стали закалке с 1050 °С в масле и отпуску при 600 °С.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что скорость нитроцементации стали 20X13 в высокоактивной сажево-карбонатной среде (по изменению микротвёрдости) равна 0,1 мм/час. Заданную глубину модифицированного слоя можно получить, назначая соответствующую длительность обработки. При этом надо отметить, что изменение длительности нитроцементации не влияет на фазовый состав диффузионных слоёв – во всех случаях они имеют три зоны, показанные на рисунке 1 (карбонитридная, диффузионная и переходная).

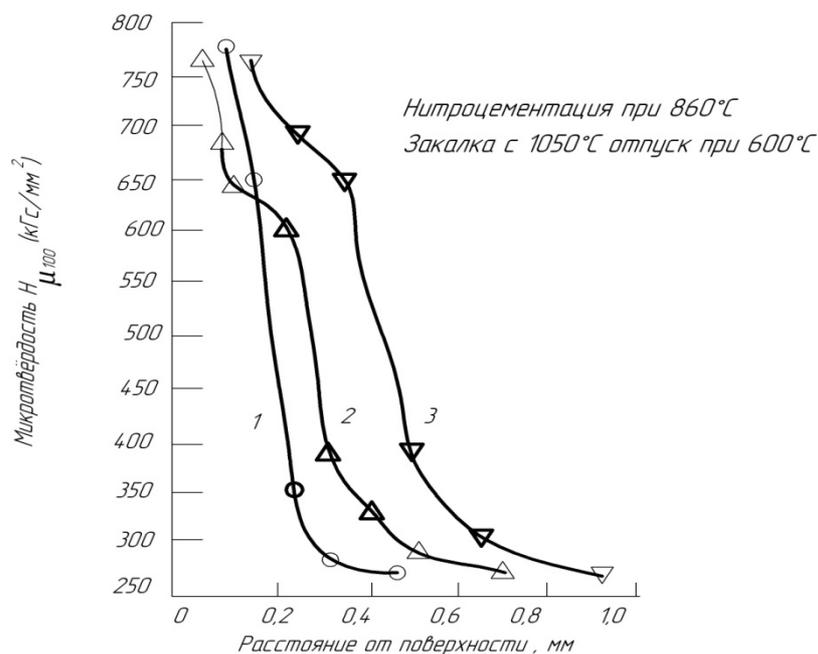


Рис. 8. Распределение микротвердости по сечению диффузионных слоёв на стали 20X13, нитроцементованной в высокоактивной сажево-карбонатной среде при температуре 860°C и с различными выдержками: 1 – 2 часа; 2 – 4 часа; 3 – 6 часов

Fig. 8. Distribution of microhardness over the cross section of diffusion layers on 20X13 steel, nitrocemented in a highly active carbon black carbonate medium at a temperature of 860°C and various exposures: 1-2 hours; 2-4 hours; 3-6 hours

Кривые распределения по сечению нитроцементованной стали, как можно судить по рисунку 8, имеют достаточно сложный характер (значительно отличающийся от монотонности). Это объясняет особенности структуры диффузионных слоёв. Максимальная твёрдость (H_{μ} 720...760) соответствует тонкой зоне сплошных карбонитридов на поверхности стали, участок снижения микротвердости (до H_{μ} 600...650) соответствует диффузионной зоне, содержащей твёрдый раствор и относительно редкие включения карбонитридов. Наконец, резкое снижение микротвердости на кривых её распределения (ниже H_{μ} 600) соответствует переходной зоне, сформированной твёрдым раствором с повышенным содержанием углерода и азота и исходными зёрнами основного металла без избыточных карбонитридов.

Выводы

Подводя итоги проведённой работы, можно сделать вывод, что нитроцементация нержавеющей высокохромистой стали при температурах 820...880°C в активной сажево-карбонатной среде с добавкой железосинеродистого калия приводит к значительному улучшению поверхностных слоёв. Твёрдость таких слоёв примерно в 4 раза превышает твёрдость основы, а глубина модифицированных слоёв может быть получена любой, необходимой для упрочнения конкретной детали, за счёт простого изменения длительности процесса.

Учитывая высокую скорость нитроцементации и экологическую безопасность используемых материалов, а также удобство использования нитроцементующей пасты в условиях как массового, так и мелкосерийного производства, можно считать представленный процесс весьма

перспективным. Повышенная твёрдость модифицированных слоёв позволит использовать нержавеющую сталь 20X13, а также ей подобные, для самых тяжело нагруженных деталей, работающих в условиях интенсивного трения. В сочетании с высокими механическими свой-

ствами высокохромистых сталей и их коррозионной стойкостью наличие модифицированных слоёв на поверхности деталей из таких сталей позволит значительно увеличить срок их службы и обеспечить высокую надёжность машин с нитроцементованными деталями из нержавеющих сталей.

Список литературы

1. Экспериментальное исследование и математическое моделирование поведения сталей марок Ст3, 20X13 и 08X18H10T в широких диапазонах скоростей деформации и температурах / А. М. Бригов, Л. А. Игумнов, В. Б. Кайдалов, А. Ю. Константинов, Д. А. Лапшин, А. К. Ломунов, Ф. И. Митенков // Прикладная механика и техническая физика. 2015. Т. 56, № 6. С. 51–57.
2. Ивашко В. В. Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 // Вестник БарГУ. Серия: Технические науки. 2015. Т. 3. С. 45–48.
3. Металловедение. Т. 2. Термическая обработка. Сплавы / под ред. В. С. Золоторевского. М.: МИСиС, 2014. 528 с.
4. Костин Н. А., Трусова Е. В. Процесс карбонитрирования инструментальной стали в активной пастообразной среде // Metallurgy машиностроения. 2014. № 2. С. 43–45.
5. Термохимическое исследование образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C / Ф. Р. Капсаламова, С. А. Красиков, А. Ж. Терликбаева, Е. М. Жилина, А. М. Алимжанова // Расплавы. 2023. № 4. С. 414–425.
6. Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоёв / А. О. Волхонский, И. В. Блинков, Ю. В. Левинский, Е. А. Скрылева // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 86–93.
7. Steel and its heat treatment / ed. by T. Holm, P. Olsson, E. Troell. Molndal : Swerea IVF, 2012. 712 p.
8. Steel Heat Treatment Handbook / ed. by G.E. Totten, M. A. N. Howes. Second ed. CRC Press, 2006. 1208 p.
9. Металловедение. Т. 1. Основы металловедения / под ред. В. С. Золоторевского. М.: МИСиС, 2014. 496 с.
10. Герасимов С. А., Лаптева В. Г., Куксенова Л. И. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. 520 с.
11. Наплавка штамповых инструментов с последующей нитроцементацией для их эффективной реставрации / Н. А. Костин, В. И. Колмыков, Е. В. Трусова, Н. Н. Костин // Черные металлы. 2022. № 2. С. 56–61.
12. Особенности формирования микроструктуры при пластической деформации в облученной нейтронами нержавеющей стали 12X18H10T / К. В. Цай, О. П. Максимкин, М. Н. Гусев [и др.] // Вестник НЯЦ РК. 2009. Вып. 4. С. 77–85.
13. Коломийцев Е. В. Коррозионно-усталостная прочность тавровых соединений стали 12X18H10T и методы ее повышения // Автоматическая сварка. 2012. № 12. С. 41–43.
14. Abdul Kareem F. Hassan, Qahtan Adnan Jawad. Estimation of austenitizing and multiple tempering temperatures from the mechanical properties of AISI 410 using artificial neural network // International Journal of Engineering & Technology. 2018. Vol. 7(4.19). P. 778–787. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.19.27997>.
15. Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и твердость сталей типа X13 с различным содержанием углерода / Е. М. Гринберг, С. С. Гончаров, Д. А. Мова, Е. Ю. Кондаурова,

Е. А. Суровцева // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2009. № 3. С. 296–306.

16. Смирнов А. Е. Оптимизация технологических факторов вакуумной нитроцементации комплексно-легированных сталей мартенситного класса // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2019. № 2. С. 13–19. EDN THICRG.

17. Вржач Е. Э. Математическая оптимизация эксперимента при получении качественного диффузионного слоя при нитроцементации стали в электростатическом поле // Приднепровский научный вестник. 2019. Т. 9, № 3. С. 60–64. EDN ADUWTF.

18. Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на фазовый состав сплава 40ХНЮ / Н. А. Попова, Е. Л. Никоненко, Г. У. Ерболатова, А. В. Никоненко // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2019. Т. 21, № 3. С. 24–32. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2019.3.03>. EDN HWJPHC.

19. Грашков С. А., Колмыков В. И. Повышение износостойкости стали ХВГ для деталей топливной аппаратуры дизелей методом нитроцементации // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 1. С. 43–56. EDN TNHSOE.

20. Влияние электролитно-плазменной нитроцементации на структурно-фазовое состояние сталей феррито-перлитного класса / Н. А. Попова, Е. Л. Никоненко, А. В. Никоненко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62, № 10. С. 782–789. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-782-789>. EDN IOXGNG.

Reference

1. Brigov A. M., Igumnov L. A., Kaidalov V. B., Konstantinov A. Yu., Lapshin D. A., Lomunov A. K., Mitenkov F. I. Eksperimental'noe issledovanie i matematicheskoe modelirovanie povedeniya stalei marok St3, 20Kh13 i 08Kh18N10T v shirokikh diapazonakh skorostei difformatsii i temperaturakh [Experimental research and mathematical modeling of the behavior of steels of grades St3, 20X13 and 08X18N10T in wide ranges of deformation rates and temperatures]. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika = Applied Mechanics and technical physics*, 2015, vol. 56, no. 6, pp. 51–57.

2. Ivashko V. V. Issledovanie vliyaniya rezhimov nagreva na strukturu i svoystva nerzhavayushchei stali 20Kh13 [Investigation of the influence of heating modes on the structure and properties of stainless steel 20X13]. *Vestnik BarGU. Seriya: Tekhnicheskie nauki = BARSU Herald. Series Engineering*, 2015, no. 3, pp. 45–48.

3. Metallovedenie. T. 2. Termicheskaya obrabotka. Splavy [Metal science. Vol. 2. Heat treatment. Alloys]; ed. by V. S. Zolotarevsky. Moscow, MISiS Publ., 2014. 528 p.

4. Kostin N. A., Trusova E. V. Protsess karbonitirovaniya instrumental'noi stali v aktivnoi pastoobraznoi srede [The process of carbonitriding of tool steel in an active paste-like medium]. *Metallogiya mashinostroeniya = Metallurgy of mechanical engineering*, 2014, no. 2, pp. 43–45.

5. Kapsalamova F. R., Krasikov S. A., Terlikbaeva A. J., Zhilina E. M., Alimzhanova A. M. Termokhimicheskoe issledovanie obrazovaniya silitsidov, boridov, karbidov v splave Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C [Thermochemical study of the formation of silicides, borides, carbides in Fe-Ni-Cr-Cu alloy-Si-B-C]. *Rasplavy = Melts*, 2023, no. 4, pp. 414–425.

6. Volkhonsky A. O., Blinkov I. V., Levinsky Yu. V., Skryleva E. A. Otsenka termicheskoi stabil'nosti mnogoslainnykh nanostrukturnykh pokrytii na osnove analiza diffuzionnoi podvizhnosti komponentov sloev [Assessment of the thermal stability of multilayer nanostructured coatings based on the analysis of the diffusion mobility of layer components]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaya metallogiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of higher educational institutions. Powder metallurgy and functional coatings*, 2016, no. 4, pp. 86–93.

7. Steel and its heat treatment; ed. by T. Holm, P. Olsson, E. Troell. Molndal, Swerea IVF, 2012. 712 p.

8. Steel Heat Treatment Handbook; ed. by G. E. Totten, M. A. H. Howes. Second ed. CRC Press, 2006. 1208 p.

9. Metallovedenie. T. 1. Osnovy metallovedeniya [Metal science. Vol. 1. Fundamentals of Metal Science]; ed. by V. S. Zolotarevsky. Moscow, MISIS Publ., 2014. 496 p.

10. Gerasimov S. A., Lapteva V. G., Kuksenova L. I., Gerasimov S. A. Struktura i iznosostoikost' azotirovannykh konstruktsionnykh stali i splavov [Structure and wear resistance of nitrided structural steels and alloys]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University, 2014. 520 p.

11. Kostin N. A., Kolmykov V. I., Trusova E. V., Kostin N. N. Naplavka shtampovykh instrumentov s posleduyushchei nitrotsementatsiei dlya ikh effektivnoi restavratsii [Surfacing of die tools with subsequent nitrocementation for their effective restoration]. *Chernye metally = Ferrous metals*, 2022, no. 2, pp. 56–61.

12. Tsai K. V., Maksimkin O. P., Gusev M. N., eds. Osobennosti formirovaniya mikrostruktury pri plasticheskoi deformatsii v obluchennoi neitronami nerzhavayushchei stali 12Kh18N10T [Features of microstructure formation during plastic deformation in neutron-irradiated stainless steel 12X18H10T]. *Vestnik NYaTs RK = NNC RK Bulletin*, 2009, is. 4, pp. 77–85.

13. Kolomiytsev E. V. Korroziionno-ustalostnaya prochnost' tavrovyykh soedinenii stali 12Kh18N10T i metody ee povysheniya [Corrosion and fatigue strength of 12X18H10T steel T-bar joints and methods of its improvement]. *Avtomaticheskaya svarka = Automatic welding*, 2012, no. 12, pp. 41–43.

14. Abdul Kareem F. Hassan, Qahtan Adnan Jawad. Estimation of austenitizing and multiple tempering temperatures from the mechanical properties of AISI 410 using artificial neural network. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7(4.19), pp. 778–787. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.19.27997>

15. Grinberg E. M., Goncharov S. S., Mova D. A., Kondaurova E. Yu., Surovtseva E. A. Vliyanie skorosti okhlazhdeniya pri zakalke na strukturu i tverdosť stali tipa X13 s razlichnym sodержaniem ugleroda [The effect of the cooling rate during quenching on the structure and hardness of X13 type steels with different carbon content]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki = Isvestiya Tula State University*, 2009, no. 3, pp. 296–306.

16. Smirnov A. E. Optimizatsiya tekhnologicheskikh faktorov vakuumnoi nitrotsementatsii kompleksno-legirovannykh stali martensitnogo klassa [Optimization of technological factors of vacuum nitrocarburization of complex alloyed martensitic steels]. *Problemy chernoi metallurgii i materialovedeniya = Problems of ferrous metallurgy and materials science*, 2019, no. 2, pp. 13–19. EDN THICRG

17. Vrzhasch E. E. Matematicheskaya optimizatsiya eksperimenta pri poluchenii kachestvennogo difuzionnogo sloya pri nitrotsementatsii stali v elektrostatičeskom pole [Mathematical optimization of the experiment in obtaining a high-quality diffusion layer during nitrocarburization of steel in an electrostatic field]. *Pridneprovskii nauchnyi vestnik = Pridneprovsky Scientific Bulletin*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 60–64. EDN ADUWTF

18. Popova N. A., Nikonenko E. L., Erbolatova G. U., Nikonenko A. V. Vliyanie elektrolitno-plazmennoi nitrotsementatsii na fazovyi sostav splava 40KhNYu [Influence of electrolyte-plasma nitrocarburization on the phase composition of alloy 40XHYU]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie = Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Mechanical engineering, materials science*, 2019, vol. 21, no. 3, pp. 24–32. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2019.3.03>. EDN HWJPHC

19. Grashkov S. A., Kolmykov V. I. Povyshenie iznosostoikosti stali KhVG dlya detalei toplivnoi apparatury dizelei metodom nitrotsementatsii [Increasing the wear resistance of HVG steel for parts of diesel fuel equipment using the method of nitrocarburization]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technology*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 43–56. EDN TNHSEO

20. Popova N. A., Nikonenko E. L., Nikonenko A. V., eds. Vliyanie elektrolitno-plazmennoi nitrotsementatsii na strukturno-fazovoe sostoyanie stali ferrito-perlitnogo klassa [The influence of electrolyte-plasma nitrocarburization on the structural-phase state of steels of the ferrite-pearlite class]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya metallurgiya = News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy*, 2019, vol. 62, no. 10, pp. 782–789. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-10-782-789>. EDN IOXGNG.

Информация об авторах / Information about the Authors

Колмыков Денис Валерьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин и безопасности жизнедеятельности, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5494-534X

Denis V. Kolmykov, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of General Technical Disciplines and Life Safety, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kodan@mail.ru, ORCID: 0000-0001-5494-534X

Воробьев Юнис Сергеевич, аспирант кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: korolev37-31-72@mail.ru

Yunis S. Vorobyov, Post-Graduate Student of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: korolev37-31-72@mail.ru

Колмыков Валерий Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии материалов и транспорта, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: kodan1@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Valery I. Kolmykov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor of the Department of Materials and Transport Technology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: kodan1@mail.ru, ORCID: 0000-0003-4002-6785

Трусова Елена Валентиновна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры общетехнических дисциплин и безопасности жизнедеятельности, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: ev.trusovs@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-1627-8310

Elena V. Trusova, Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of General Technical Disciplines and Life Safety, Kursk State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: ev.trusovs@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-1627-8310