



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОДНОВРЕМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ СТАЛИ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ

Бегатов Ж. М.², Платошина М. М.^{1,a}, Эграшев М. С.²

¹Ташкентский международный университет Кимё

²Совместный Белорусско-Узбекский межотраслевой институт прикладных технических квалификаций в городе Ташкенте

Author Emails

^{a)} e-mail: malika.malich.dzhalilova@gmail.com

***Аннотация.** В статье рассматривается технологическая особенность процессов насыщения стали азотом и углеродом при помощи применения широкого интервала температур насыщения. В зависимости от температурных интервалов насыщения различают высокотемпературные, среднетемпературные, низкотемпературные процессы нитроцементации. Однако применение газовой нитроцементации в условиях одиночного и мелкосерийного производства ведет к удорожанию процесса. В ходе исследований было установлено, что карбоазотирование в вакуумной среде позволило резко сократить время насыщения поверхности, стали азотом и углеродом. Достоинством метода является также технологическая чистота процесса и возможность точного регулирования глубины насыщения.*

***Ключевые слова:** нитроцементация, цианит, карбонитриды, микротвердость, карбонитрация, азот, углерод, насыщение, температура.*

Технологической особенностью процессов насыщения стали азотом и углеродом является возможность применения широкого интервала температур насыщения [1.2.]. В зависимости от температурных интервалов насыщения различают высокотемпературные,

среднетемпературные, низкотемпературные процессы нитроцементации. Цианирование стали осуществляется в расплавленных солях, состоящих из цианистого натрия или цианистого калия. Температурный интервал насыщения составляет 900-950°C при высокотемпературном цианировании, 820-870°C – при среднетемпературном цианировании. Оба эти процесса являются достаточно токсическими и нарушают экологическую безопасность. Кроме этого, в процессах сложно осуществлять регулирование глубины насыщения и концентрацию атомов азота и углерода в насыщаемых слоях. Поэтому основное применение в промышленности получил процесс газовой нитроцементации. Газовая нитроцементация осуществляется путем подачи в пространство печи смеси природного газа и аммиака или смеси метана и аммиака (эндогаз). Вместе с тем этот процесс имеет и недостатки:

- отсутствие точных данных по добавке аммиака, т.е. в каждом отдельном случае проводится предварительный расчет, включающий в себя данные о размерах печи, температуры процесса, количеству пропускаемого газа;
- изменение содержания недиссоциированного аммиака в различных конструкциях печей, влияющее на результаты нитроцементации.

Достаточно хорошие и стабильные результаты процессов нитроцементации получаются при неизменных установленных параметрах процесса, что возможно только в условиях массового производства, с использованием агрегатов непрерывного действия для определенной конструкции детали [3]. При этих условиях возможно осуществление автоматизации технологического процесса нитроцементации, что является основным экономическим преимуществом данного процесса.

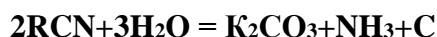
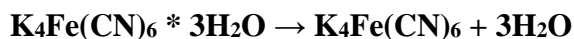
Однако применение газовой нитроцементации в условиях одиночного и мелкосерийного производства ведет к удорожанию процесса из-за выше указанных недостатков. В последнее время применение в промышленности получила технология низкотемпературной нитроцементации. Процесс ведется в расплаве, содержащим 50% цианида + 50 % цианида щелочных металлов и имеет название «тенифер» процесс [4]. Процесс ведется при температурах 560-580°C в специальном титановом тигле с длительностью от 1,5 до 3 часов. В результате диффузионных процессов в поверхности стали образуется карбонитриды $Fe(N,C)$; $Fe_3(N,C)$; $Fe_4(N,C)$. Диффундирует преимущественно азот, и микротвердость поверхности достигает значений (700-800HV), глубина слоя при этом небольшая 15-25 мкм [5.6.7.8]. Обычно процесс низкотемпературной нитроцементации является заключительной операцией и проводится после соответствующей механической обработки. Отрицательным моментом

низкотемпературной нитроцементации в расплаве цианидов является высокая токсичность ванны и соответственно низкая экологическая безопасность процесса. Токсичность жидкостного процесса нитроцементации привела к разработке технологических процессов цианирования в твердом карбюризаторе. Твердое цианирование выполняют в смеси желтой кровяной соли $K_4Fe(C,N)_6$ и древесного угля [9.10.]. Желтая кровяная соль в твердом состоянии не является токсичной, что и предопределило её применение в процессах нитроцементации.

Обычно в бескислородной среде происходит диссоциация железисто сородистого калия.

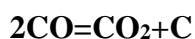
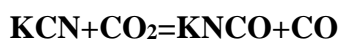


Если нагрев желтой кровяной соли проходит в районе 600-650°C и выше, то происходит отщепление воды



т.е. образуется карбонат и аммиак, которые насыщают поверхность стали азотом. Широкое применение нашел состав для низкотемпературной нитроцементации, состоящий из смеси 60% древесного угля и 40% желтой кровяной соли. Температура нагрева 550°C. Время выдержки 2-4 часа, при этом древесный уголь реагирует с кислородом $C + O_2 = CO_2$, $CO_2 + C = 2CO$.

Далее происходит окисление цианида калия:



Карбонитрация при таком составе дает возможность образования активных атомов азота и углерода.

Достоинством этой схемы является то обстоятельство, что весь процесс насыщения происходит без образования расплава солей, т.е. в твердом состоянии. Были проведены исследования по упрочнению быстрорежущей стали Р18. Образцы стали были подвергнуты закалке и трехразовому часовому отпуску при 550°C. Затем образцы были упакованы в железный контейнер с засыпкой, состоящей из 60-80% древесного угля и 20-40% железистосионеродистого калия (желтая кровяная соль). Контейнеры нагревали до температуры 550°C с выдержкой от 2 до 6 часов, затем охлаждали на воздухе. В результате на поверхности образцов с помощью микроструктурного анализа был зафиксирован слой карбонитридной фазы, под которым располагалась темнотравящаяся зона.

Рентгенофазовой анализ показал наличие двух фаз, фазы карбида железа Fe_3C и ϵ - фазы гексагонального нитрида железа. При низкотемпературной нитроцементации стали X12M при рентгеноструктурном анализе были также зафиксированы две фазы в поверхностном слое: одна-цементитная, вторая – гексагональный карбид хрома $[(Cr,Fe)_7C_3]$. Темноотравающаяся зона, располагающаяся под слоем корбонитридов, представляет собой дисперсные выделения нитридов и карбидов, образовавшихся во время нагрева и охлаждения стали. Было установлено, что при варьировании процентного состава желтой кровяной соли от 20до 40% глубина получаемого диффузионного слоя практически не меняется. Изменение касается только интенсивности процесса, с увеличением процентного содержания желтой кровяной соли интенсивность насыщения возрастает. Общая глубина диффузионного слоя при низкотемпературной нитроцементации для легированных инструментальных сталей примерно одинакова (при одинаковой выдержке). Значение микротвердости варьируются от HV 1000 до 1280. Образующиеся нитриды и карбиды хрома коагулируют быстрее нитридов и карбидов вольфрама ванадия, но имеют несколько меньшую твердость и теплостойкость.

Большое технологическое преимущество получили способы низкотемпературной нитроцементации в пастах. Был представлен следующий состав.

$K_4Fe(CN)_6$ – 70%

$CaCO_3$ -5%

Na_2CO_3 -5%

Сажа – 20%

В качестве наполнителя использовался состав:

Кварцевый песок – 70%

Сажа – 20%

Угольная зола – 10%

Цианирование в пастах проводят в стальных ящиках куда укладываются детали или инструменты покрываемые предварительно слоем пасты – 2 мм. Паста изготавливается путём смешивания компонентов в порошковом состоянии и разведится крахмальным клейстером до густой консистенции. Покрытые пастой детали перед загрузкой в контейнер сушат в сушильном шкафу при температуре 80-100°C. Для изоляции деталей друг от друга их пересыпают наполнителем, являющимся затвором в контейнере ящика, который удерживает продукты распада от выхода из контейнера. Герметизированный контейнер помещают в предварительно разогретую печь до температуры цианирования,

выдерживают заданное время и после извлечения деталей из контейнера проводят закалку цианированной поверхности.

В результате на поверхности деталей образуется слой карбонитридов толщиной до 0,4 мм с микротвердостью 880 HV. В работах [62.62.63.64] показана возможность замены цианистых солей на карбамид CO (NH₂)₂ - мочевины, которую в массовом количестве получают на химических предприятиях и широко используют в сельском хозяйстве в качестве азотистого удобрения.

Нужно отметить, что наличие легирующих элементов встали оказывает большое влияние на структуры и свойства карбонитридов. Наиболее активным элементом, оказывающим влияние на формирование упрочненного слоя, является хром. Обладая химическим сродством к углероду и азоту, он активно участвует в образовании карбонитридного слоя, связывая углерод и азот на поверхности стали, тем самым повышая их концентрацию в ε – фазе.

Установлено, что увеличение содержания хрома в стали от 2,0 до 3,0% ведет к резкому повышению микротвердости поверхности предварительно термически обработанной стали. Проведенные исследования по износостойкости при сухом трении и трении со смазкой показали, что карбонитридный слой обладает малым коэффициентом трения и высоким сопротивлением износу. Таким образом хром как легирующий элемент в стали, предназначенной для карбонитризации, является наиболее предпочтительным. Установлено, что карбонитридный слой при трении обладает более высокой износостойкостью по сравнению с цементованным слоем. Из всех рассмотренных видов карбюризаторов, пастообразный наиболее отвечает требованиям инструментального производства, это:

- эффективное упрочнение сталей при низких температурах нитроцементации;
- универсальность способа, позволяющая упрочнять различные формы и типа размеры инструментов;
- отсутствие дефицитных компонентов и возможность применения стандартного печного оборудования;
- отсутствия токсичности насыщающей среды.

В работе были проведены исследования процесса нитроцементации сталей путем создания обмазки следующего состава: лак НЦ – 222 – 30%, сажа ДГ – 100 – 40%, желтая кровяная соль – 30%. Сажа и желтая кровяная соль разводились лаком для получения пасты, которая затем наносилась на образцы стали. Образцы затем высушивались в печи. После сушки образцы загружались в контейнер с наполнителем в виде чугуновой стружки, и

контейнер помещался в печь с температурой в диапазоне 550-850°C. После процесса нитроцементации образцы проходили анализ на содержание углерода и азота. По результатам анализа было установлено, что при температуре нитроцементации до 600°C происходят преобладающие насыщения азотом, а выше, 600°C – углеродом. При низких температурах азот легче диффундирует в решетку α - железа. Углерод в основном диффундирует в аустените т.е. в решетку γ – железа, но при более высокой температуре. При высоких температурах насыщения в основном диффундирует углерод. Было установлено, что наиболее максимальное содержание азота и углерода достигается при температуре насыщения 650°C, а образующиеся карбонитридные соединения имеют формулу $Fe_3(Co_6, No_4)$. При температуре 750°C начинается процесс снижения углерода и азота, и сплошная карбонитридная корка меняется на дисперсные включения, также происходит рост фазы азотистого аустенита.

Дальнейшее увеличение температуры процесса ведет к снижению углерода и азота в нитроцементированном слое и увеличению глубины диффузии углерода. Исследовали также влияние длительности процесса нитроцементации на процентное содержание углерода и азота в диффузионном слое при температуре 650°C. Исследованиями было установлено, что максимальная интенсивность диффузии углерода и азота происходит в течение первого часа процесса. Максимум – содержание азота достигается через 1,5 часа, затем содержания азота начинает постепенно падать, содержание углерода постепенно увеличивается с увеличением времени процесса нитроцементации. Таким образом, процесс нитроцементации с обмазкой можно разделить на две стадии. Первая стадия характеризуется процессом интенсивной диффузии атомов азота при умеренном насыщении атомами углерода, вторая – увеличением интенсивности диффузии углерода, при снижении интенсивности диффузии азота. Диффузия азота и углерода приводит в начале к образованию твердых растворов внедрения, так как оба элемента имеют одинаковые механизм растворимости. Различие по интенсивности процессов объясняется активностью насыщающей среды, на которую преобладающее влияние имеет температура. В ходе исследований было установлено, что у поверхности образцов содержание азота – 3%N, на глубине от – 0,025мм до 0,05мм увеличивается до– 4,5%N, структура представляет собой карбонитридный слой. Содержание углерода в карбонитридном слое от 3,5% до 2,5% C по глубине. За карбонитридной зоной содержание углерода падает до марочного состава. Из новых технологий необходимо отметить развитие процессов карбоазотирования в вакуумной среде. Эти технологические процессы позволили резко сократить время насыщения поверхности стали азотом и углеродом. Достоинством метода является также

технологическая чистота процесса и возможность точного регулирования глубины насыщения. Недостатками является повышенная энергоёмкость процесса (необходимо создание плазменной среде в вакууме), низкая производительность (ограниченное пространство вакуумной камеры), высокая стоимость оборудования.

Литература

1. Тихонов А.К., Палагин Ю.М. Методы азотирования, применяемые в ОАО «АВТОВАЗ» МиТОМ, 2011 – №2 – С. 34-38.
2. Федулов В.Н. Оптимизация температурного режима закалки для повышения теплостойкости инструментальной стали 4Х5МФ1С в различных заготовках. Выбор режима закалки стали 4Х5МФ1С для повышения твердости и теплостойкости после отпуска// Литье и металлургия 2017. – №3. –С.70-77.
3. Трусова Е.В. Твердость и внутренние напряжения в нитроцементованных слоях наплавленного металла штамповых сталей [Текст]/ Трусова Е.В., Костин Н.А. //Металлургия машиностроения. 2011. № 6. С. 44-49
4. Ворошнин, Л.Г. Теория и технология химико - термической обработки [Текст]/ Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин // Минск: БИТУ, 2006. – 198 с
5. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Мир, 2005. -156 с.
6. В. И. Грызунов., Е. Ю. Приймак И.В. Фирсова Т.В. Емельянков. Кинетические аспекты формирования карбонитридного слоя. Журнал МиТОМ, 2017№3 – С 54-57
7. Гадалов В.Н. Исследование влияния комбинированной обработки на инструменты из быстрорежущих сталей. Материалы для электрофизического нанесения покрытий [Текст] / В.Н. Гадалов, Ю.В. Болдырев, СБ. Григорьев и др. // Материалы и упрочняющие технологии Курск: КГТУ. 2007. – С. 55-73.
8. Гадалов В.Н. и др. Перспективы применения цианирования для улучшения структуры и свойств конструкционных сталей. // Ремонт восстановление. Модернизация, 2012. – №7. - С. 37-40.
9. Зеленцова, Н.Ф. Комбинированная упрочняющая обработка инструментов из быстрорежущих сталей Текст. / Н.Ф. Зеленцова, А.А. Митрофанов// СТИН, 2005. – №1 – С. 25 - 27.
10. Иванов, С.Г. Диффузионное насыщение сталей из насыщающих обмазок/ Иванов С.Г., Гурьев А.М., Кошелева Е.А., Бруль Т.А. // Фундаментальные исследования 2007- №4. – С. 37-38.