

УДК 621.785.532

## ИОННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2021 г. Р. С. Есипов<sup>1</sup>, Р. А. Абдуллин<sup>1</sup>, \* Ю. Г. Хусаинов<sup>1</sup>, А. А. Николаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет,  
Уфа, 450103 Россия

\*e-mail: ravab98@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2020 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Исследован перспективный способ повышения трибологических характеристик поверхности конструкционных высоколегированных сталей с ультрамелкозернистой структурой методом низкотемпературного ионного азотирования в многокомпонентной плазме тлеющего разряда низкого давления. Показано влияние обработки методом интенсивной пластической деформации кручения на структуру и механические свойства поверхности конструкционных материалов. Проанализированы особенности ионного азотирования таких материалов после их измельчения. Проведено сравнение характеристик поверхности образцов с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурами после химико-термической обработки при различной температуре выдерживания. Исследован структурно-фазовый состав поверхности материалов после насыщения азотом при низкой температуре. Показан и определен механизм изнашивания поверхности образцов после деформационной обработки и последующего азотирования в тлеющем разряде низкого давления.

**Ключевые слова:** легированные стали, низкотемпературное ионное азотирование, ультрамелкозернистая структура, износостокость, твердость, диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096021100058

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в машиностроительной отрасли промышленности растет интерес к конструкционным материалам, которые получены методом интенсивной пластической деформации. Металлы и сплавы после интенсивной пластической деформации имеют ультрамелкозернистую структуру, размер зерен составляет от 100 до 500 нм. Такие материалы показывают высокие значения прочности по сравнению с крупнозернистыми аналогами [1, 2].

Несмотря на высокие физико-механические свойства конструкционных сталей с ультрамелкозернистой структурой, поверхность деталей, работающих в условиях контактных нагрузок, по-прежнему подвергается интенсивному изнашиванию. Поэтому с целью повышения эксплуатационных характеристик такие детали подвергают поверхностной упрочняющей химико-термической обработке. Большое распространение получило азотирование в тлеющем разряде (ионное азотирование) благодаря ряду преимуществ: возможности управления структурно-фазовым составом азотированных слоев, низкому расходу

рабочего газа и экологической чистоте процесса обработки [3, 4].

Известно, что эффективное повышение эксплуатационных характеристик поверхности конструкционных сталей происходит при температурах азотирования 550–600°C и длительном выдерживании (до 36 ч) [5]. Однако нагрев сталей, подвергнутых интенсивной пластической деформации до температур свыше 450–500°C, приводит к рекристаллизации и росту зерен структуры, что в свою очередь приводит к снижению механических свойств материала. Следовательно, для повышения эксплуатационных характеристик и сохранения заданных механических свойств основы материала ионное азотирование стали с ультрамелкозернистой структурой необходимо осуществлять в области низких температур (до ~450°C) [6–9]. Поэтому разработка новой технологии низкотемпературного ионного азотирования изделий из конструкционных сталей аустенитного (12X18H10T) и мартенситного (13X11H2B2MФ-Ш) классов с ультрамелкозернистой структурой является весьма актуальной задачей.

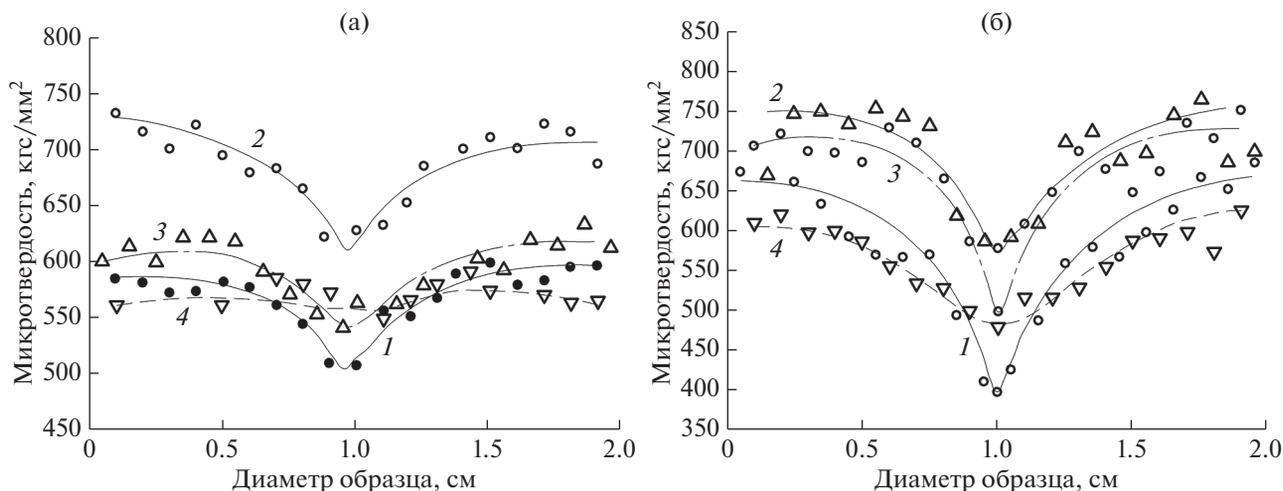


Рис. 1. Распределение поверхностной микротвердости по диаметру образцов сталей 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б) с ультрамелкозернистой структурой до и после ионного азотирования при различных температурах ( $U = 430\text{--}470$  В,  $P = 150$  Па,  $t = 6$  ч): 1 – после интенсивной пластической деформации кручения; 2 – 450; 3 – 500; 4 – 550°C.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований были подготовлены образцы конструкционных сталей аустенитного (12X18H10T) и мартенситного (13X11H2B2MФ-Ш) классов, вырезанные из калиброванных термообработанных прутков диаметром 20 мм. Термообработку стали 12X18H10T осуществляли путем закалки от 1050°C, а стали 13X11H2B2MФ-Ш – в ходе закалки от 1050°C с последующим отжигом при 800°C в течение 1 ч. Образцы с ультрамелкозернистой структурой получали на установке для интенсивной пластической деформации кручения СКРУДЖ-200 Института физики перспективных материалов при температуре 300°C, квазистатическом давлении 6 ГПа и количестве оборотов  $n = 10$ . Термическую стабильность сталей после деформации устанавливали методом отжига образцов при температурах 400, 450, 500, 550, 600°C в течение 1 ч.

Ионное азотирование проводили на модернизированной установке ЭЛУ-5М [10] при давлении 150 Па в многокомпонентной атмосфере, содержащей аргон, азот и водород. Диффузионное насыщение осуществляли при температурах 450, 500 и 550°C в течение 6 ч. Микротвердость измеряли методом Виккерса на приборе Struers Duhamin-1/-2 при нагрузке 9.8 Н (100 г) и выдерживании в течение 10 с. Испытания поверхности образцов на износостойкость проводили методом “шар по диску” на трибометре Nanovea в режиме сухого трения, в качестве контртела выступал шарик из стали ШХ-15 при нормально направленной к поверхности образца нагрузке 4 Н. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После термообработки сталь 12X18H10T в исходном состоянии была однофазной – структура представляла собой зерна  $\gamma$ -Fe с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, средний размер которых составил 3–4 мкм. Сталь 13X11H2B2MФ-Ш в исходном состоянии имела структуру  $\alpha$ -Fe с размером зерен 1–1.5 мкм с однородно распределенными по объему частицами карбидов, размер которых составил 150 нм. Исследования в просвечивающем электронном микроскопе образцов сталей, прошедших интенсивную пластическую деформацию кручения, показали, что в результате деформации на поверхности стали 12X18H10T средний размер кристаллитов  $\gamma$ -Fe уменьшился до 150–180 нм. Произошло деформационно-индуцированное мартенситное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , о чем свидетельствует появление рефлексов  $\alpha'$ -фазы. На поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш после интенсивной пластической деформации кручения размер кристаллитов  $\alpha$ -Fe и карбидов составил около 150–190 нм. В результате анализа полученных данных установлено, что после деформации образцы исследуемых сталей имеют ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен 150–90 нм. На рис. 1 приведены результаты радиального измерения поверхностной микротвердости образцов сталей с ультрамелкозернистой структурой, прошедших ионное азотирование в интервале температур 450–550°C.

В результате анализа полученных данных (рис. 1) установлено, что после деформации распределение микротвердости образцов неоднородно. На середине радиуса образцов твердость достигает максимальных значений: в случае

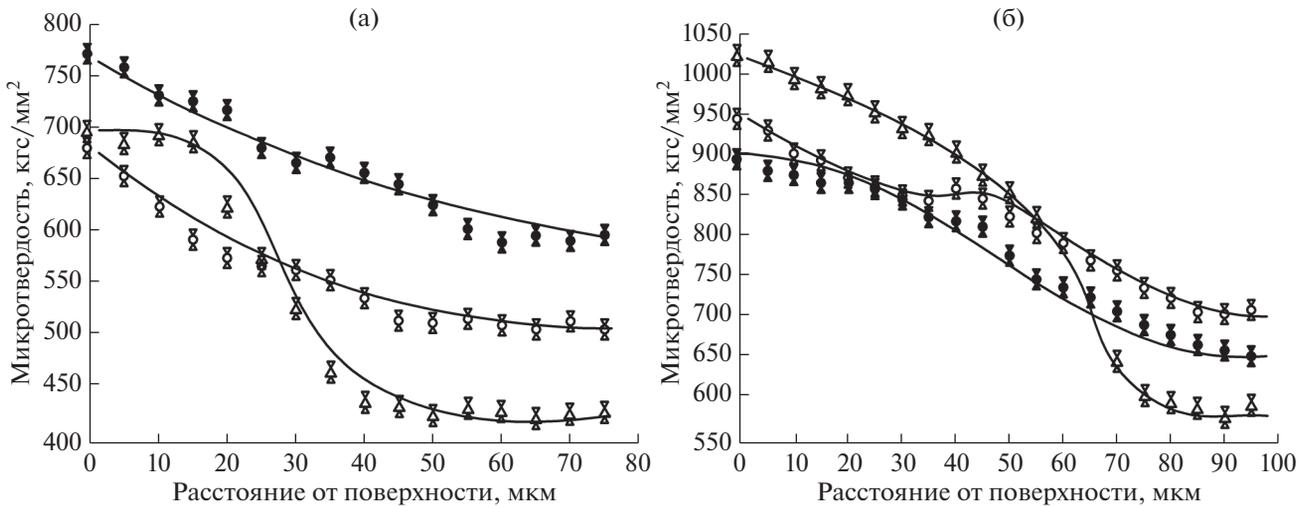


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя стали 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ (б) с ультрамелкозернистой структурой после азотирования при различных температурах: 1 – 450; 2 – 500; 3 – 550°C.

стали 12X18H10T – около 580 кгс/мм<sup>2</sup>, в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш – около 650 кгс/мм<sup>2</sup>. Максимальная степень упрочнения (22–25%) получена на образцах, прошедших азотирование при температуре 450°C. При увеличении температуры обработки до 500 и 550°C неоднородность распределения микротвердости уменьшается, а поверхностная твердость снижается вследствие начала процессов рекристаллизации ультрамелкозернистых сталей.

На рис. 2 приведены результаты измерения микротвердости по глубине образцов сталей с ультрамелкозернистой структурой после ионного азотирования в интервале температур 450–550°C. Установлено, что на поверхности образцов, прошедших ионное азотирование при температуре 450°C, глубина упрочненного слоя составляет ~70 мкм в случае стали 12X18H10T (рис. 2а) и ~90 мкм в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш (рис. 2б). По мере проникновения вглубь материала микротвердость плавно снижается до исходного значения. При температуре 500°C микротвердость стали также плавно 12X18H10T уменьшается, а на поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш микротвердость увеличивается вследствие выделения карбидов из твердого раствора  $\alpha$ -Fe, которые выступают в качестве упрочняющей фазы. При температуре 550°C распределение микротвердости по глубине образцов приобретает вид, соответствующий сталям с крупнозернистой структурой.

В результате исследования микроструктуры образца стали 13X11H2B2MФ-Ш с крупнозернистой структурой, прошедшего низкотемпературное ионное азотирование, установлено, что на поверхности образца появляется модифицированный слой толщиной 35–40 мкм. На поверхности образца с ультрамелкозернистой структурой

толщина модифицированного слоя составляет 20–30 мкм в центре и 60–65 мкм на расстоянии ~9 мм от центральной оси образца. Поскольку на периферии образца структура ультрамелкозернистая, интенсификация процесса диффузии азота происходит именно в этой области. В результате анализа полученных данных установлено, что на поверхностях сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой скорость роста модифицированного слоя при ионном азотировании при 450°C в 2–2.5 раза выше, чем в случае стали с крупнозернистой структурой. С ростом температуры ионного азотирования до 500, 550°C скорость роста диффузионного слоя на поверхностях образцов с ультрамелкозернистой и крупнозернистой структурой примерно одинакова. Приведенные данные не различаются и в случае стали 12X18H10T с ультрамелкозернистой структурой. Рост диффузии азота обусловлен наличием в структуре стали, прошедшей интенсивную пластическую деформацию кручения, множества дефектов (вакансий, дислокаций и их скоплений и субзерен). Эти дефекты приводят к низкой энергии активации диффузии азота, что способствует повышению коэффициента диффузии [8, 9, 11].

Результаты структурно-фазового анализа поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой после ионного азотирования при температуре 450°C приведены на рис. 3. Рентгеноструктурные исследования показали, что низкотемпературное ионное азотирование приводит к формированию на поверхности аустенитной стали 12X18H10T нитридов  $\epsilon$ -фазы ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), азотистого твердого раствора  $\gamma$ -Fe<sub>[N]</sub> с ГЦК-решеткой, CrN и мартенситной  $\alpha'$ -фазы; на поверхности мартенситной стали

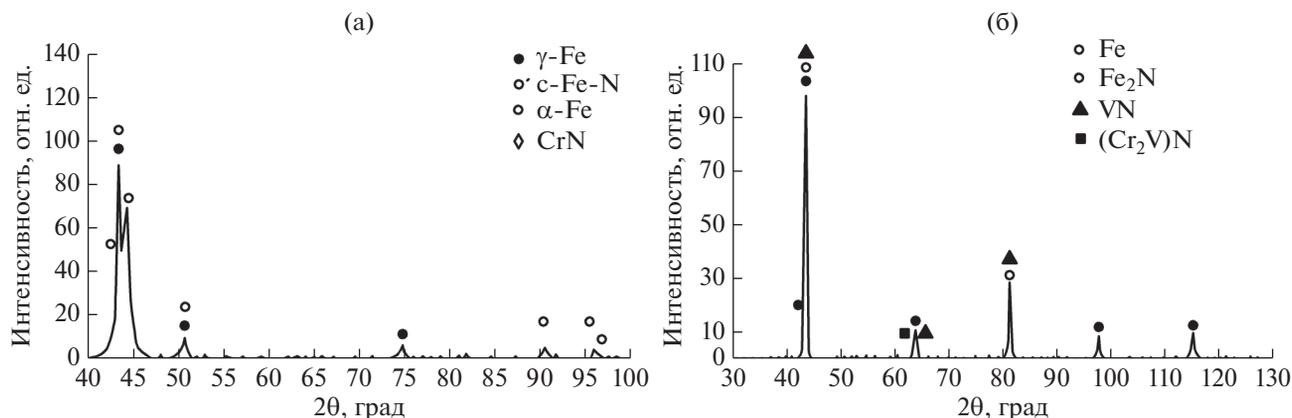


Рис. 3. Дифрактограммы образцов сталей 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б) с ультрамелкозернистой структурой после ионного азотирования при температуре 450°C.

13X11H2B2MФ – нитридов  $\epsilon$ -фазы и легирующих элементов Cr, V(N). Поскольку обрабатываемая сталь имеет ультрамелкозернистую структуру, образующиеся фазы, предположительно, мелкодисперсные и выделяются в основном на границах зерен [12, 13]. С увеличением температуры до 500 и 550°C в случае стали 12X18H10T наблюдалось увеличение интенсивности пиков  $\epsilon$ -фазы в 1.5 раза. Происходил распад мартенситной фазы и ее превращение в твердый раствор  $\gamma$ -Fe, о чем свидетельствует уменьшение пиков  $\alpha'$ -фазы в два–три раза. В случае стали 13X11H2B2MФ-Ш с ростом температуры обработки до 500 и 550°C увеличивалась интенсивность пиков  $\epsilon$ -фазы и нитрида хрома CrN в 2–2.5 раза.

Анализ зависимости коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов (рис. 4) показал, что до азотирования стали 12X18H10T средний коэффициент трения  $K_f = 0.5$ ; в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш  $K_f = 0.85$ . Длительность этапа приработки для сталей составила примерно 0.25 мин. После низкотемпературного ионного азотирования стали 12X18H10T средний коэффициент трения  $K_f = 0.4$ , а в случае стали 13X11H2B2MФ-Ш  $K_f = 0.85$ . Длительность этапа приработки для сталей с ультрамелкозернистой структурой, прошедших ионное азотирование, составила около 1 мин. Увеличение времени приработки объясняется образованием азотированного слоя повышенной твердости [14].

Результаты исследования треков износа с помощью оптического микроскопа показали, что основным механизмом изнашивания поверхности стали 12X18H10T с ультрамелкозернистой структурой является адгезионный износ, поскольку на поверхности наблюдались наплывы и вырывы материала. Преимущественным механизмом износа стали 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой также является адге-

зионный износ. Подробные исследования в атомно-силовом микроскопе треков износа образцов, прошедших низкотемпературное ионное азотирование, показали, что основным механизмом изнашивания является абразивный износ, о чем свидетельствует множество царапин. Абразивными частицами являются нитриды  $\epsilon$ -фазы и нитриды легирующих элементов [15].

На рис. 5 представлены диаграммы убыли массы образцов после испытания на износ в зависимости от состояния и вида обработки стали. Анализ диаграмм показал, что низкотемпературное ионное азотирование ( $T = 450^\circ\text{C}$ ) приводит к повышению износостойкости стали 12X18H10T в 1.5, а стали 13X11H2B2MФ-Ш – в 1.2 раза. Повышение износостойкости вызвано образованием азотированного слоя, в состав которого входят нитриды  $\epsilon$ -фазы и нитрида хрома CrN. При повышении температуры азотирования наблюдается также увеличение износостойкости поверхности образцов. Однако, как было указано ранее, при температурах свыше 450°C происходит деградация ультрамелкозернистой структуры материала и снижение механических свойств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый способ низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде при температуре 450°C, позволяющий повысить износостойкость поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой до 1.2–1.5 раз. Установлено, что при увеличении содержания аргона от 10 до 70% температура катода растет экспоненциально, а напряжение между электродами уменьшается линейно. Выявлено, что рабочая газовая среда с концентрацией водорода более 15% способствует образованию в диффузионной зоне микротрещин по границам зерен основы. Однако наибольшее увеличение

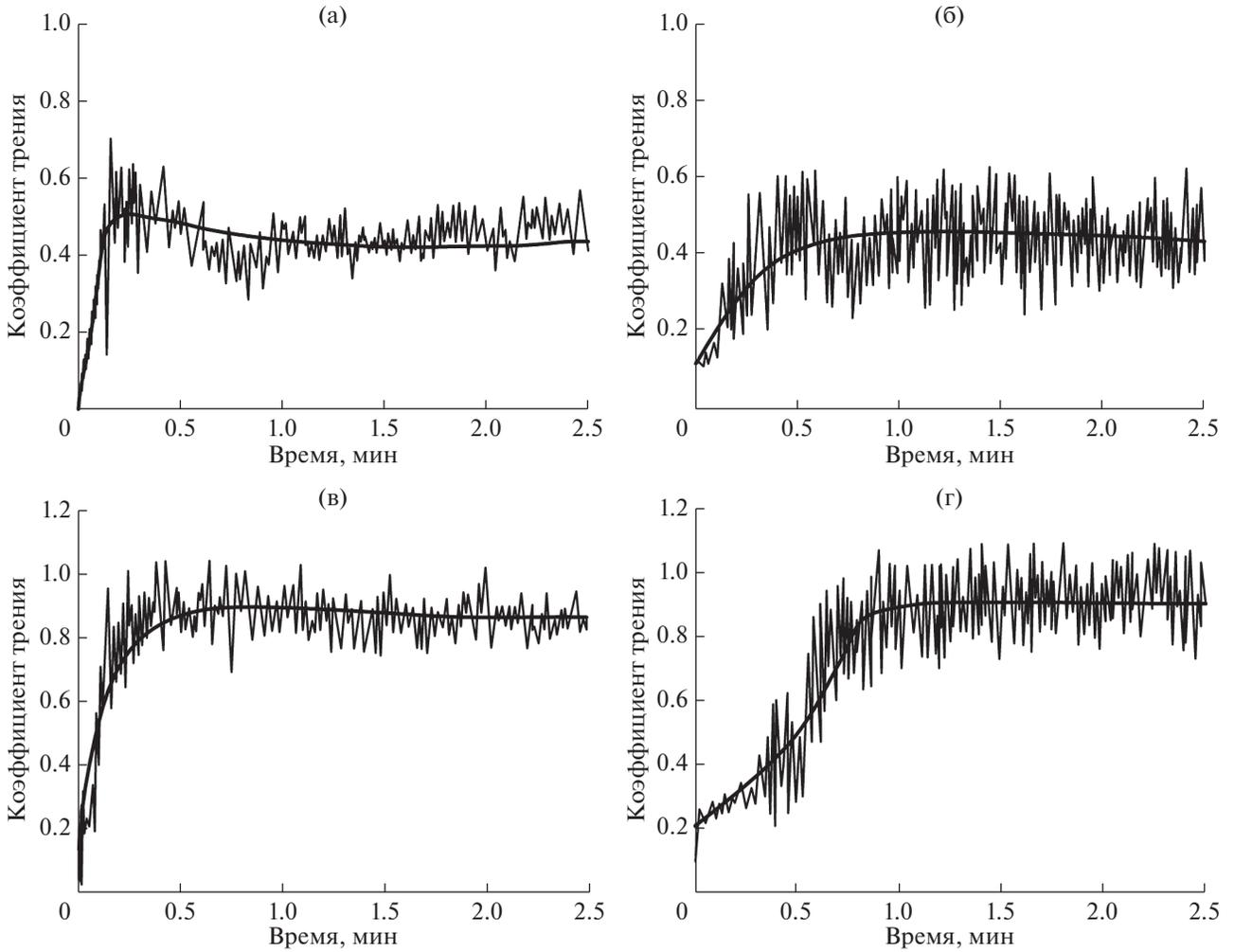


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов стали 12X18H10T (а, б) и 13X11H2B2MФ-Ш (в, г) до (а, в) и после (б, г) ионного азотирования при  $T = 450^{\circ}\text{C}$ .

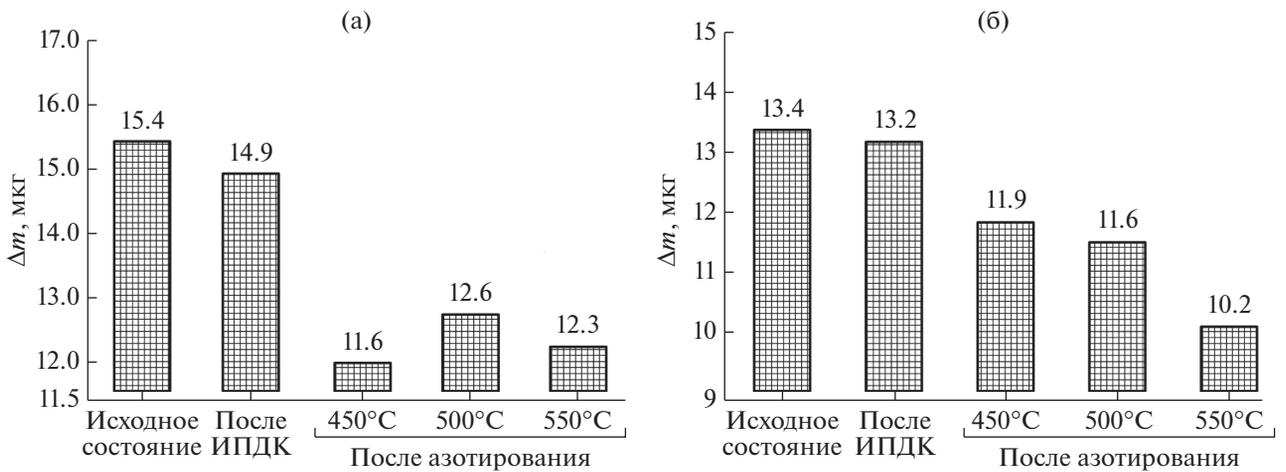


Рис. 5. Убыль массы образцов сталей 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б), прошедших различную обработку, после испытаний на износ. ИПДК – интенсивная пластическая деформация кручения.

скорости роста упрочненного слоя наблюдается при содержании в рабочем газе 25% водорода, при котором осуществляется эффективное химическое травление оксидной пленки на поверхности сталей. Установлено, что в сталях аустенитного и мартенситного классов с ультрамелкозернистой структурой, полученных методом интенсивной пластической деформации кручения, при низкотемпературном ионном азотировании (450°C) диффузия азота вглубь материала в 2–2.5 раза выше по сравнению с крупнозернистым аналогом. Установлено, что деформационная обработка сталей 12X18H10T и 13X11H2BMФ-Ш методом интенсивной пластической деформации кручения и последующее ионное азотирование приводит к изменению механизма изнашивания поверхности. Изнашивание поверхности стали с ультрамелкозернистой структурой после низкотемпературного ионного азотирования протекает в основном по абразивному механизму по сравнению с исходным состоянием, когда износ происходит по механизму адгезионного типа.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Академии наук Республики Башкортостан (грант № 10-07-00167а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zrník J., Dobatkin S.V., Raab G., Kraus L. // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 654. P. 1223.
2. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Progress Mater. Sci. 2000. V. 45. № 2. P. 103.
3. Рамазанов К.Н. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. № 9. С. 47.
4. Пастух И.М. // Проблемы трибологии. 2001. № 2. С. 93.
5. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 331 с.
6. Tong W.P., Han Z., Wang L.M., Lu J., Lu K. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 20. P. 4957.
7. Laleh M., Kargar F., Velashjerdi M. // J. Mater. Eng. Performance. 2013. V. 22. № 5. P. 1304.
8. Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. № 15. P. 6686.
9. Xi Y., Liu D., Han D. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. № 12. P. 2577.
10. Рамазанов К.Н., Будилов В.В., Вафин Р.К. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 5. С. 39.
11. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шапошников В.Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1976. № 6. С. 2.
12. Лахтин Ю.М., Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.-Й., Бемер З. Теория и технология азотирования. М.: Металлургия, 1991. 320 с.
13. Бутенко О.И., Лахтин Ю.М. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1969. № 6. С. 21.
14. Будилов В.В., Рамазанов К.Н., Хусаинов Ю.Г., Золотов И.В. // Вестн. УГАТУ. 2015. № 2. С. 3.
15. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. М.: Машиностроение, 1979. 224 с.

## Ionic Nitrogening of High-Alloy Structural Steels with Ultrafine-Grained Structure at Different Temperatures

R. S. Esipov<sup>a</sup>, R. A. Abdullin<sup>a,\*</sup>, Yu. G. Husainov<sup>a</sup>, A. A. Nikolaev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ufa State Aviation Technical University, Ufa, 450103 Russia

\*e-mail: ravab98@mail.ru

A promising method for increasing the tribological characteristics of the surface of structural high-alloy steels with an ultrafine-grained structure by low-temperature ion nitriding in a multicomponent low-pressure glow discharge plasma has been investigated. The effect of processing by severe plastic torsional deformation on the structure and mechanical properties of the surface of structural materials is shown. The features of ionic nitriding of such materials after grinding are analyzed. A comparison of the surface characteristics of samples with coarse-grained and ultrafine-grained structures after chemical-thermal treatment at different holding temperatures is carried out. The structural-phase composition of the surface of materials after saturation with nitrogen at a low temperature is studied. The mechanism of wear of the surface of the samples after deformation treatment and subsequent nitriding in a low-pressure glow discharge is shown and determined.

**Keywords:** alloy steels, low temperature ion nitriding, ultrafine-grained structure, wear resistance, hardness, diffusion.