

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТИРОВАНИЯ



Москва "Металлургия" 1991

Ю.М. Лактин, Я.Д. Коган (СССР), Г.И. Шпис, З. Бемер (ФРГ)

УДК 621.785

Теория и технология азотирования/Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.-И., Бёмер 3. – М.: Металлургия, 1991, 320 с.

Издание подготовлено совместно советскими и немецкими специалистами. Даны физико-химические основы процесса, принципы математического моделированяя структуры и свойств азотирования приемся. Побобщены исследования по применению процесса азотирования для ипроцения пирокой номенклатуры азотируемых деталей и машии, и совершенстворания процесса. Рассмотрены природа проиности азотирования о совершенстворания процесса. Рассмотрены природа проиности азотирования совершенстворавания процесса. Рассмотрены природа проиности азотированного споя и его связь с основными критериями качества: износостойкостью, выносливостью, сопротивлением контактной усталости и коррозмонной стойкостью. Даны технопогические режимы азотирования конструкционных и инструментальных сталей. Рассмотрены дефекты азотирования на различных конструкционных материалах, и способы предупраения эток дефектования на различных конструкционных материалах, и способы предупраения этока.

Для инженерно-технических работников и специалистов предприятий и организаций металлургической и машиностроительной промышленности. Ил. 213. Табл. 46. Библиотр. список 133 назв.

Совместное издание издательства "Металлургия", Москва и издательства "VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustric", Лейшин

Рекомендовано к изданию Международным обществом по гермической обработке и покрытиям материалов (МОТОМ)

 $T \frac{2608000000 - 039}{040 (01) - 91} \quad 53 - 90$

ISBN 5-229-00515-7

© Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.-И., Бёмер З., издательство "Металлургия", 1991 г.

оглавление

Введение
Глява1. Оборудование для азотирования
1. Азоткрукщие среды
2. Оборудование для газового азотирования
3. Оборудование для азотирования в жидких средах
4. Оборудование для азотнорвания в тлеющем разряде
5. Вспомогательное оборудование
6. Автоматизация оборудования для азотирования
Г в в в 2. Метолы взотирования
1. Классификация процессов азотирования
 Технопотия азотирования 1. Технопотия азотирования
3. Экономические критерии для сравнения методов азотирования 106
1 лава 5. чизико-химические основы азотирования
1. диаграммы равновесия
2. Физико-химические реакции между металлическими материалами и ис-
ТОЧНИКАМИ АЗОТА
3. Кинетика роста азотированного слоя
4. Формирование азотированного слоя
5. моделирование процесса азотирования 183
 Влияние энектростатических полей и газовых разрядов на кинетику
формирования азотированного слоя
7. Регулирование строения слоя при азотировании
Глава4. Азотвруемые конструкционные материалы
1. Способность конструкционных материалов к азотированию 233
 Азотируемые материалы и режимы азотирования стали и чугуна 237
 Режимы азотирования деталей машин и инструмента
4. Свойства азотированных материалов и изделий
5. Дефекты азотирования и их предупреждение
Приложение
Библиографический слисок. 314
Successfully reached and and a second s

введение

Азотирование – это процесс диффузионного насышения поверхностного споя сталей и сллаюв азотом при нагревании в соответствующей среде. Азотирование чаще проводится при 500 – 600°C (низкотемпературное азотирование) в α-фазе, азотирование жаропрочных сталей, сплавов и тугоплавких металлов (Ті, Мо, Nb, V и др.) при 600 – 1200°C (высокотемпературное азотирование).

Азотированию можно подвергать любые стали перлитного, ферритного и аустенитного классов, а также чугуны. Азотированные материалы имеют высокую поверхностную прочность, не изменяющуюся при магреве до 400 – 450°С; высокую износостойкость и низкую склонность к задирам; высокое сопротивление кавитации и коррозии в атмосфере, пресной воде и паре. Деформация изделий при азотировании минимальна, азотированный слой хорошо шлифуется и полируется.

Процесс низкотемпературного азотирования проводится в газовых, жидких и порошковых средах. Для газового азотирования используются атмосферы частично диссоциированного аммиака, аммиака и азота, аммиака и углеродослержаниях газов (природного, эндогаза, экзогаза, продана, продуктов пиролиза жидких карбюризаторов: керосина, синтина, спирта и др.). Для жидкого азотирования примениют расплавы цианил-цианатных и цианатных солей.

При высокотемпературном азотировании процесс проводится в атмосферах аммиака или азота, а также в разбавленных водородом или аргоном атмосферах на основе аммиака или азота. При низкотемпературном азотировании независимо от того, в какой среде проводитси обработка, происходит преимущественное насыщение стали азотом. Улгерод (киспород) в основном участвует только в формировании поверхностной нитридной зоны, которая в углерод (киспород)-содержащих атмосферах становится карбонитридной или оксикарбонитридной.

Азотирование используется в различных отраслях машиностроения для повышения надежности и долговечности широкого ассортимента деталей машин и инструмента. По данным международного общества по термической обработке и покрытиям материалов (МОТОМ), азотирование является одним из основных методов поверхностного упрочнения, применение которого в промышленно развитых странах будет непрерывно увеличиваться и к 2000 году составит 25 – 30 % от общего объема изделий, упрочненных химико-термической обработкой.

Теоретические основы процесса разработаны в начале века, чему способствовали работы Н.П.Чижевского, впервые исследовавшего критические точки в системе железо – азот. Н.П.Чижевский дал технологические рекомендации по созданию промышленного процесса азоти-4 рования. Внедрение процесса в производство началось 60 лет назад, когда немецкий инженер А.Фри предложил специальные азотируемые стали (нитроллои), имеющие после насыщения высокую поверхностную твердость.

В настоящее время во всех промышленно развитых странах применяется процесс азотирования для повышения твердости, износостойкости, задиростойкости, сопротивления усталости и коррозии сталей и сплавов. Налажен серийный выпуск большой гаммы промышленного оборудования, что позволяет удовлетворить разнообразные запросы производства.

Разработаны технологические варианты процесса, предложены ресурсосберегающие малоотходные технологии, основанные на применении: безгенераторных атмосфер, разбавленных азотом, воздухом; низкотемпературной плазмы тлеющего разряда, вакуума; циклической импульсной подачи насыщающих компонентов и др. Широко применяются процессы жидкого азотирования с использованием нетоксичных ванн на основе тиомочевины (карбамида), кратковременные процессы газового азотирования. Значительно расширился ассортимент обрабатываемых материалов (жаропрочные, коррозионностойкие, мартенситостареющие стали, спеченные плавы и др.) и изделий (гиллы цилинадов, коленчатые и распределительные валы, зубчатые колеса механизма газораспределения, детали турбин, штамповый, режущий и измерительный инструменты и т.д.).

В съязи с разработкой автоматизированных процессов во многих странах мира создаются промышленные варианты технологий и оборудования, оснащенные автоматизированными системами с ЭВМ в контуре управления. Такие системы позволиют проводить регулируемые процессы, обеспечивая получение заданного строения и свойств споя для различных условий эксплуатации. Компьютерная техника потребовала серьезного математического обеспечения технологией, соответствующими математическими моделями.

В книге обобщен отечественный и зарубежный опыт по теории, оборудованию и технологии азотирования сплавов. Книга подготовлена к изданию коллективом авторов СССР и ФРГ.

Гл. I, III, IV (п. 2, 3 и 5), Приложение (п. 2, 4 и 5) написаны Ю.М.Лахтиным и Я.Д.Коганом.

Гл. IV (п. 1 и 4), Приложение (п. 1, 3 и 6) написаны Г.-И.Шписом и З.Бёмером.

Гл. II написана совместно: п. 3 — Ю.М.Лахтиным и Я.Д.Коганом, п. 1 — Г.-И.Шписом и З.Бёмером, п. 2 совместно,

Авторы выражают глубокую признательность научному сотруднику Е.Я.Тимошенко за большую помощь при подготовке рукописи к изданию.

Глава 1. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ АЗОТИРОВАНИЯ

1. АЗОТИРУЮЩИЕ СРЕДЫ

Газовые атмосферы

Азотирование проводится в атмосфере частично диссоциированного аммиака со степенью диссоциации $\alpha \approx 20 \div 60$ %. В последнее время распространение получили атмосферы, содержащие кроме аммиака зог, предварителью диссоциированный аммиак, кислород и разнообразные углеродсодержащие газы. В зависимости от состава насыщающей атмосферы поверхностный слой изделий наряду с азотом обогащается углеродом, кислородом и водородом.

Для снижения хрупкости азотированного слоя и экономии аммиака рекомендуется азотирование в аммиаке, разбавленном азотом (азотным газом $N_2 + 4$ % H_2) до 70 – 80 %. Введение в аммиачно-водородную атмосферу кислорода, воздуха, углекислого газа и их смесей ускоряет процесс азотирования. Оптимальное количество кислорода составляет 1 – 6 л на 10 л аммиака, чаще 4 л на 100 л.

Широкое распространение получили атмосферы, содержащие аммиак в смеси с пропаном и эндогазом (1:1), эндогаз – 20 % CO; 40 % N_2 ; 40 % H₂. В США этот процесс получил название нитемпер, в ФРГ – никоткрование, в Японии – найтемпер. Фирма "Айзелин" (ФРГ) применяет процесс нитрок. В этом случае атмосфера состоит из амминака и экзогаза (90 % N_2 + 10 % CO₂). Отношение экзогаза к_амминаку в смеси равно 2. В Болгарии разработан процесс "карбонит" на основе атмосферы аммиака и углекислого газа.

Для повышения задиростойкости в атмосферу печи добавляют серусодержащие компоненты, в частности сероводород в количестве 0,1 – 1 % или пары серы [1].

Расплавы и растворы для азотирования в жидких средах

Расплавы солей, применяемые для азотирования, должны удовлетворять следующим требованиям: хорощая жидкотекучесть и легкоплавкость при температуре азотирования; высокий азотный потенциал; стабильность химического состава расплава в процессе насыщения, обеспечивающая высокую активность ванны по азоту во времени.

Для азотирования применяют азотнокислые соли NaNO₃, KNO₃, Na₂NO₂, KNO₂, соли, содержащие цианистую группу "CN": цианистый калий KCN, цианистый нагрий NaCN, железистосинеродистый капий (желтая кровяная соль) K₄Fe(CN)₆, цианистый кальщий CA(CN)₂ и целочные цианаты, например цианат калия KNCO, получаемый при сплавлении карбамида (мочевины) (NH₂)₂CO и поташа K₂CO₄.

Азотирование может проводиться и в нейтральных солях, например в хлоридах бария, кальция и натрия, с продувкой аммиаком и в вод-6

Название процесса	Состав важны э момент загрузки, %	Рабочий состав ваниы, %	Режим старения	Температура устойчивой работы, ⁰ С	Состав регене- рирузощей смеси, %	Примечание
Тенифер- процесс	85 % соли NS1 (40КСПО и 60NaCN) + + 15 % Na ₂ CO ₃ iNa ₂ CN ₂	42 — 48 КСNO и NaCN + 50NaCN и КСN + остальное Na ₂ CO ₃	Минимум 48 ч (обычно 70 – 80 ч) при 570°С, продувка воз- духом	570	75 NaCN + 25KC	
Тенифер- процесс	-	38 - 42 NaCN + + $43 - 47$ KCNO + + $2 - 6$ Na ₂ CO ₃ + + $10 - 14$ K ₂ CO ₃	-	560 - 575	44 – 49 KCN или 41 – 56 NaCN	Тигель тятановый, расплав продувает ся воздухом
Тафтрайдинг- процесс	~	6 - 18 NaCN + + 30 - 42 NaCNO + + остальное хло- риды		570	-	-
Тафтрайдинг- процесс	25 – 40 КСНО или NaCNO + +50КСN илиNaCN, остальное карбо- нат	45 NaCN + + 32 KCNO + + 23 Na ₂ CO ₃		500 - 600	-	Аэрация ванны воздухом
Жидкое 230- гирование	-	44 – 46 NaCN + + 42 – 45 KCNO, остальное Na ₂ CO ₃	-	500 - 600	~	Тигель титановый, ванна аэрируется воздухом

Таблица 1. Шмамыд-цианатные везимы

7

ных растворах азотсодержащих веществ. В зависимости от состава азотсодержащего расплава имеются следующие разновидности процесса:

азотирование в цианид-цианатных расплавах; в составе исходных солей содержатся цианиды и цианаты щелочных и щелочноземельных металлов (тенифер-процесс, тайтрайдинг-процесс и т.д.);

азотирование в цианистых ваннах (цианидных), в исходном составе которых азотсодержащими солями являются цианиды или ферроцианиды щелочных или щелочноземельных металлов, а также ванны на основе кемтой кровяной соли*:

азотирование в ваннах на основе карбамида;

азотирование в нитрит-натриевых ваннах и водных растворах.

Составы азотирующих расплавов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Высокоцианатные ванны на	основе мочевины (карбамида).
Температура работы S	560 – 580 ⁰ C

Состав ванны в исходном состоянии (в момент за- грузки), % (по массе)	Рабочни состав ванны, % (по массе)	Состав регенерирующей смеси, %
55 (NH ₂) ₂ CO + 45 K ₂ CO ₃	65 — 75 КСNO + 25 — 35 К ₂ CO ₃ + до 1 КСN	45 K ₂ CO ₃ + 55 (NH ₂) ₂ CO + + освежение проводят при 350 – 360 ⁰ C
55 (NH ₂) ₂ CO + 45 Na ₂ CO ₃	20 – 40 NaCNO + 12 – 20 NaCN + 50 –60 Na ₂ CO ₃	15 свежей смеси $(NH_2)_2 CO$ и Na ₂ CO ₃ в соотношении 55:45 или 10 КСNО через каждые 8 ч работы) или 4 $(NH_2)_2 CO$ через каждые 2 ч работы
40 (NH ₂) ₂ CO + 48 Na ₂ CO ₃ + + 12 NaCl	-	4 (NH ₂) ₂ CO или 3 KCNO через каждые 2 ч работы
(25 - 35) NaCNO + + (28 - 40) KC1 + + (25 - 35) Na ₂ CO ₃	-	-
(60 - 75) KCNO + + $(25 - 40)$ K ₂ CO ₃	60 – 75 КСNO + 25 – 40 К ₂ CO ₃ + до 1 КСN	-

^{*} Эти ванны высокотоксичны и не рекомендуются для применения.

Порошковые компоненты для азотирования

Для азотирования при 470 — 560°С могут применяться азотсодержащие порошки. Цаще применяют древесный уголь в смеси с желтой кровяной солью или цианамид кальция с добавками активаторов. Процесс проводится яналогично цементации твердым карбюризатором.

Для азотирования в твердых порошковых смесях в контейнерах типа цементационных могут быть использованы [2] цианаты щелочных металлов и цианамидные соединения (табл. 3).

Смесь	Количество, %	Режим азотирования		
Древесный уголь Железистосинеродистый калий {K ₄ Fe(CN) ₆]	60 - 80 калий 20 - 40	550 ⁰ С 2—8 ч		
Древесный уголь Железистосинеродистый калий Карбонат калия (К ₂ CO ₃) (поташ)	60 30 10	550 ⁰ C	2 – 4 ч	
Древесный уголь Мелем (С ₆ Н ₆ Н ₁₀) Карбонат калия (К ₄ СО ₃)	70 10 20	560 ⁰ C	2 – 5 ч	

Таблица 3. Составы порошковых смесей для азотирования (Д.А.Прокошкин)

Порошковые вещества, например карбамид (NH₂)₂CO, могут использоваться и для газовых процессов азотирования за счет пиролиза (сублимации) его в муфеле печи (специальном испарителе) с образованием атомарного азота и углерода. При добавке к карбамиду порошка серы происходит совместное насыщение поверхностных слоев азотом, углеродом и серой.

В.П.Деевым и другими предложены комбинированные составы порошковых смесей для проведения газовых процессов азотнурования на основе карбамида с добавками 0,1 – 10 % (по массе) карбоната аммония и добавками 1 – 3 % (по массе) тиоциановокислого аммония.

2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЗОВОГО АЗОТИРОВАНИЯ

Установки [1] для газового азотирования состоят из герметичной рабочей камеры, нагревательной печи, системы газообеспечения (аммиаком или смесью аммиака с азотом, воздухом, углеродсодержащими



Рис. 1. Принципиальная схема установки для азотирования: l = баллоны с жидким аммиаком; 2 = фильтры; 3 = испарители; 4 = отстойники для очистки тазообразного аммиака; 5 = фильтр тойкой очистки и осушитель; 6 = ротаметр; 7 = термонара; 8 = печь азотирования; 9 = диссоциометр;10 = манометр; 11 = гидиралический затвор

газами), системы контроля и регулирования температуры, давления и степени диссоциации аммиака в рабочем пространстве печи (рис. 1).

При небольшом расходе аммиака (< 0,5 кг/ч) газ из баллонов через систему очистки и осушки 4 поступает в рабочее пространство печи, где диссоциирует при нагреве с выделением атомарного азота. Расход газа измеряется рогаметром 5. Газ редуцируют при помощи вентилей и автоматических регуляторов таким образом, чтобы на входе в печь давление оставляло 1,004 – 1,012)10⁵ Па.

Степень диссоциации аммиака измеряется диссоциометром 9, установленным на выходной газовой магистрали, а давление в печи – манометром 8. Давление в печи регулируется уровнем жидкости (масло, вода) в барботере 10, через который осуществляется эвакуация отработанных газов.

Азотирование проводится в печах периодического и непрерывного действия. К печам периодического действия относятся шахтные муфельные, безмуфельные и камерные печи. К печам, работающим по непрерывному циклу, – топкательные и карусельные печи [2 – 4]. Во всех шахтных печах осуществляется принудительная циркуляция газа в рабочем пространстве и разделение электрической мощности по зонам, что обеспечивает высокую равномерность температуры (± 5°C) и состава атмосферы по сечению и высоте рабочего пространства.

Печи поставляются в комплекте с газовыми щитами и блоками управления температурой. Шахтные муфельные печи выпускаются двух модификаций: с двумя сменными муфелями или с одним стационарным. Печа экономичны, удобны в эксплуатации и универсальны. Расход газа в муфельных печах составляет ~ 40 – 50 г/кг, а в безмуфельных – 150 – 250 г/кг садки, расход электрознергии от 0,40 до 1,1 кВт. ч/кг [3, 4].

Печи с двумя муфелями рассчитаны на полунепрерывную работу. В то время как один муфель с обрабатываемыми деталями после изотермической выдеряки вынимается из печи и охлаждается на воздухе или в охладительном колодце, в печь загружается второй муфель с деталями. Таким образом, шахта печи не охлаждается, увеличивается коэффициент использования оборудования и сокращается удельный расход электроэнергии. Весь цикл азотирования, включая нагрев, выдержу и охлаждение до 150 – 250°С, проводится при непрерывной подаче аммиака. Обрабатываемые детали либо подвешиваются на приспособления к крышке, либо в специальных корзинах устаналиваются.



Рис. 2. Шахтная муфельная печь. США-8.12/6-J11: I — каркас печи; 2 — венглиятор; 3 — крышка; 4 — муфель; 5 — футеровка; 6 — нагреватели; 7 — крестовина; 8 — направляющий экран ся на рещетку пода лечи. Конструкция одной из типичных шахтных муфельных печей [3] США-8.12/6-Л1 показана на рис. 2.

Герметичность печей достигается резиновыми водоохлаждаемыми уплотнениями между муфелем и крышкой и сальниковыми водоохлаждаемыми уплотнителями вала вентилятора. Между крышкой и шахтой печи уплотнителем является песочный затвор.

Для контроля процесса по расходу, давлению и степени диссоциации аммиака печи серии США-3,2 4,8/6; США-5,7,5/6, США-8.12/6 комллектуются двухпозиционным газовым щитом типа ОКБ-306Л, позволяющим контролировать процесс одновременно в двух муфелях.

Для повышения эффективности процесса в печах с двумя муфелями может применяться последовательно-параллельная схема включений печей, при которой аммиак последовательно используется в виде защитной среды в период охлаждения в одном муфеле и как насыщенный газ в процессе азотирования в другом [3 – 5]. Такая схема позволяет снизить расход аммиака на 20 %.

При кратковременных процессах азотирования (например, антикоррозионном) для обеспечения непрерывной работы установки число муфелей может быть увеличено до трех: в печи, на охлаждении и на загрузке [3]. Равномерное насыщение при времени цикла 0,5 – 3 ч достигается периодическим изменением направления подачи аммиака в контейнере через 10 – 12 мин [3].



Рис. 3. Общий вид двухретортной шахтной печи для газового оксиазотирования (по В.Лерхе)

На рис. З показана двухретортная шахтная печь для оксиазотирования, применяемая в ФРГ. Охлаждаемые водой реторты для азотированкя имеют следующий полезкый объем: диаметр 820 мм, высота 1300 мм, масса садки 1500 кг. Между крышкой реторты и газонаправляющим циликиром помещен вентилятор производительностью около 3600 м³/ч.

В крышке находятся следующие устройства: газовый холодильних с подключением охлаждающей воды для отделения водяного пара из азотврующего газа при оксиезотирования; в отверстия крышки вставлены трубки для подвода свежего газа, азота, выпуска отработанного газа, териоэлементов (передаитаемых по высоте); свечи зажигания, предназначенные для случая, когда в конце азотирования происходит выгорание газа; контактное устройство для сигнализации. Работа контрольно-регулирующей аппаратуры для этой печи описана в п. 5.

При азотировании крупногабаритных изделий и большой массе садки более экономичны печи с одним стационарным муфелем и безмуфельные лечи (рис. 4). Махтиые муфельные электропечи большого диаметра не надежны в эксплуатации из-за сильного коробления, развития трещик и разрывов муфеля [3, 4].

Основкые параметры отечественных безмуфельных печей конструкции ВНИИТВЧ им.В.Вологдина даны в табл. 1. Шахта печи выполнена в виде герметичного каркаса. Уплотнение между щахтой и футерованной крышкой обеспечивается двойным рудным затвором. В безмуфельных печах азотирующая атмосфера находится в прямом кон-



Рис. 4. Шахтная безмуфельная электропечь сопротивления типа ОКБ-3210: 1 – каркае шахты; 2 – нагревятели; 3 – вентилятор; 4 – механизм подъема и и передажения крыписи; 5 – футеровка шахты; 6 – крыписа

такте с нагревателями и кирпичной кладкой. Нагреватели изготавливают из хромоникселевого сплава X20H80, а футеровку — из стандартных огнеупоров и теплоизоляционных материадов с инэкой увлажияющей способностью [3]. Отхолящие из печи газы в начале процесса содержат большое количество влаги, которая конденсируется и образует водяные пробки в газопроводах. Поэтому на выходных магистралях безмуфельных лечей предусматриваются конденсационные отстойники с водяным охлаждением.

В безмуфельных печах возможно значительное колебание степени лиссоциации аммиака на начальных этапах процесса. Направленный поток газов в камере создается направляющим цилиндром 7, установленным на подине печи, и диффузором, укрепленным в крышке. Вход и выход газа осуществляется через коллекторы, расположенные в верхней и нижней зонах циахты.

Равномерность распределения температуры и состава атмосферы в печи достигается интенсивной направленной циркуляцией газа и правильным расположением нагревателей. Кроме того, в печах предусмотрен периодический реверс подачи и выхода газа и реверс вращения вентилятора и, следовательно, периодическое изменсние направления циркулирующего потока газа. Обрабатываемые изделия либо подвешиваются на специальном приспособлении и азотнруются вертикалько, либо устанавливаются на подовую решетку.

Применение печей со стационарным муфелем и безмуфельных печей наиболее эффективно в сочетании с системами ускоренного охлаждения садки после окончания процесса. В таких комбинированных установках время охлаждения садки сокращается в 3 – 5 раз и составляет 12 – 17 ч вместо 40 – 50 ч при охлаждении вместе с печью [3 – 5].

Форсированное охлаждение садки достигается обдувом муфеля холодным воздухом, поступающим из заводской сети или от специального вентилятора. В безмуфельных печах система ускоренного охлаждения решена по принципу циркуляции насыщенного газа в замкнутом объеме. Азотирующий газ, выходящий из муфеля, продувают по системе водоохлаждаемых труб и охлажденным вводлят вновь в муфель.

На рис. 5, а дан разрез шахтной печи со стационарным муфелем типа США-8.24/6-ЛЗ, а на рис. 5, б – разрез шахтной безмуфельной печи, снабженных системами ускоренного охлаждения [3, 5]. В печи США-8.24/6-ЛЗ охлаждающий воздух подается вентилятором 2 через шибер 1 и трубопровод 12 под муфель 6, установленный на подставке 13. Нагретый воздух отводится через коллектор 3 в верхней части шахты. В процессе охлаждения кроме нагнетающего вентилятора 2 работает вентилятор крышки печи 10.

На рис. 5, б дана схема шахтной безмуфельной печи, снабженной системой ускоренного охлаждения из подвижного шибера 72 и охлаж-



Рис. 5. Шахтная печь с ускоренным охлаждением садки: *а* – муфельная печь типа США-8.24/6-ЛЗ:

1 -шибер; 2 – вентилитор; 3 – труба для отвода воздуха; 4 – шахта; 5 – направляющий цилиндр; 6 – муфель; 7 – подвеска; 8 – диффузор; 9 – мезакизи подъема к поворота крышки; 10 – крышка с вентилятором; 11 – каркас; 12 – канал для подачк воздуха; 13 – подставка; 14 – нагреватель; 6 – безмуфельная печь (см. стр. 16):

1 – плита подовая; 2 – каркас; 3 – нагреватель; 4 – футеровка; 5 – затвор; 6 – крышка; 7 – механизм подьема и передвижения крышки; 8 – механизм подьема шихбера; 9 – верхние экраны; 10 – вентилитор; 11 – шток; 12 – шибер; 13 – кондический экран; 14 – охлаждающие трубы; 15 – боковые экраны; 16 – каналы



Продолжение рис. 5

дающих труб 14. В процессе азотирования (нагрев и изотермическая выдержка) шибер 12 перекрывает вход в охлаждающие каналы 16, при этом газ движется от вентилятора в пространство между направляющим экраном 15 и футеровкой, затем поступает в рабочее пространство и всасывается вентилятором.

На стадии охлаждения изделий шибер открывает каналы 16 и перекрывает проход газа в пространство между направляющим экраном 15 и футеровкой. Рабочий газ при эгом непрерывно циркулирует от вентилятора по охлаждающим каналам 16, в которых установлены эмеевики 14 с водяным или воздушным охлаждением, в рабочее пространство печи и, двигаясь снизу вверх, охлаждает изделия и всасывается вентилятором.

Возможна иная схема охлаждения безмуфельных печей (типа США-20.22,4/6), которые снабжены дополнительным нагнстающим центробежным вентилятором, расположенным под основанием печи. В период нагрева и выдержки этот вентилятор не работает и перекрывается циибером. В период охлаждения шибер открывается и работают два вентилятора, установленные в основании и в крышке печи. При этом часть циркулирующего газа отбирается из печи подовым вентилятром и прогоняется через водоохлаждаемые каналы, после чего вводится в верхнюю часть шахты, смешивается с основным потоком газа, снижая его температуру.

16

Достоинством рассмотренных систем форсированного охлаждения является сохранение футеровкой части аккумулированного печью тепла, что улучшает экономические показатели термообработки.

Камерные печи. Для азотирования могут применяться универсальные камерные печи. Широкое распространение иолучили камерные печи для процессов кратковременного газового азотирования в атмосфере аммиака и углеродсодержащих газов (никотрирование, нитрок, нитемпер и т.д.). Эти печи (рис. 6) представляют собой механизированные агрегаты, состоящие из печной и закалочных камер, которые разделены внутренней засловкой 3. В печной безмуфельной камере осуществляется нагрев в насыщающей атмосфере, циркуляция которых осуществляется осевыми вентиляторами 2. После окончания изотермической выдержки подцон с деталями по внутреннему конвейеру передается в закалочную камеру на стол 4, при опускании которого в закалочный бак 6 происходит бысгрое охлаждение салки. В печи и закалочный камере поздерживается избыточное давление, а выходящие из печи и закалочной камере тазы сжимаются в свече.

Для азотирования крупногабаритных деталей (коленчатые валы, гильзы цилиндров и др.) применяются печи с передвижной камерой полунепрерывного действия (рис. 7). Печи состоят из передвижной нагревательной камеры 1, двух стендов 3, каждый из которых снаб-



Рис. 6. Камерная печь для азотирования: 1 — загрузочное устройство; 2 — внугренняя заслонка; 4 — вентилитор; 5 закалочный бак; 6 — камера охлаждения цепи механизма выгрузки



Рис. 7. Двухстендовая печь для азотирования с передвижной камерой (тип CHA-13.45.16/6M) [1]: - переплетите история 2

1 - передвижная камера; 2 - муфель; 3 - стенд

жен одним или двумя муфелями и механизмом передвижения камеры [3 - 5].

Азотирование проводится по полунепрерывному циклу. В то время как на одном стенде проводится азотирование, на втором под током газа происходит охлаждение садики, разгерметизация муфеля, разгрузка изделий и подготовка стенда к очередному циклу. После окончания процесса на первом стенде нагревательная камера нацвигается на муфеля, установленный на втором стенде, и цикл периодически повторяется на каждом стенде. Передвижная камера представляет собой каркас П-образной формы с подъемными дверцами в торцевых проемах. В поду установлены вентиляторы и трубки для явода аммиака. Герметизация муфеля осуществляется рудными затворами.

Перемещение нагревательной камеры от стенда к стенду осуществляется стационарным электроприводом при поднятых дверцах.

Малогабаритные печи с передвижной камерой (типа CHA 6,5 22.10/6) применяются для азотирования гильз, небольших коленчатых валов и других деталей. Крупногабаритные печи (типа OKE 3116, CHA 13.45 16/6м и др.) применяются для одновременного азотирования 3 – 8 коленчатых валов длиной от 2,2 до 4,2 м [3].

В печи СНА-6,5 22.10/16 коленчатые валы устанавливаются на опоры, расположенные на поду печи. Зазоры между опорой и валом уст-18



Рас. 8. Стенд электропечи типа СНА-16.67.16/6 для азотнрования крупных коленчатых валов [1]:

– муфель; 2 – стойка передняя с механизмом вращеняя; 3 – опорная плита
 4 – стойка задняя; 5 – вентилятор; 6 – механизм передвижения камеры

раняются регулируемыми по высоте призмами или прокладками. В печах ОКБ-3116; СНА-13,45/16/6М, СНА-13,67 16/6М предусмотрено непрерывное вращение вала со скоростью 1 – 2 об/мин. При обработке в печи одновременно 3 – 8 валов вращение передается каждому валу от механизма, расположенного под стендом. При увеличении числа валов до 20 – применяется пакетное вращение. На рис. 8 показан стенд электропечи типа СНА-16,67.16/6 для азотирования крупных коленчатых валов. Вращение позволяет свести к минимуму коробление валов.

При массовом производстве, если конструкция вала допускает обработку в подвешенном состоянии, рекомендуется проводить азотирование не в камерных, а в шахтных печах большой емкости, типа США-20.30/6-Л2, рассчитанную на одновременную обработку 40 валов.

Печи непрерывного действия. Печи непрерывного действия легко встраиваются в поточные линии. Для азотирования тильз и коленчатых валов разработана ВНИИТВЧ им.В.Вологдина толкательная печь СТА-12.5 90.6/6, мощностью 100 кВт (рис. 9). Производительность печи – 90 кг/ч, размеры рабочей камеры 1250 Х 8649 Х 600 мм. Изделия загружаются в печь на поддонах, которые перемещаются толкателем. Темп толкания задается в соответствии с продолжительность стью получения требуемой толщины диффузионного слоя. Равномерная циркуляция насыщающей атмосферы достигается вентиляторами, установленными в своде печи.

Для процессов кратковременного азотирования фирмой "Ипсен" (США) разработаны серии проходных печей для массового производства, оснащенных закалочными баками (рис. 10). Муфели изготовля-







Рис. 10. Схема толкательной установки для кратковременного азотирования (Нитрок процесс) фирмы Айхелин:

1 — загрузочный стол; 2 — камера предварительного подогрева; 3 — входной шлюз; 4 — генератор зашитного газа; 5 — шечь; 6 — бак охлаждения; 7 — моечная мащина; 8 — ролк-ган поздарата в од подоков 9 — подоко

ют из муллита [6], так как карборунд взаимодействует с насыщающей атмосферой при 500 – 600°C и разрушается.

На рис. 10 показана схема установки фирмы "Айхелин" (ФРГ) для азотирования коленчатых валов по способу Нитрок, которая состоит из устройств загрузки и выпрузки поддонов 1, 8, камеры предварительного подогрева 2, генератора защитного газа 4, печи 5, бака для охлаждения 6 и моечной камеры 7. Валы укладываются на поддоны в горизонтальном положении и транспортируются в камеру предварительного нагрева, в которой в воздушной атмосфере детали нагреваются до 350 – 400°С. Далее поддоны перемещаются во входной шлюз 3, который отделен герметичными заслонками от камеры предварительного нагрева и печи азотирования. В момент загрузки деталей в шлюз автоматически происходит заполнение его защитным газом, что предотвращает попадание воздуха в печь при дальнейшем движении поддонов.

В печи циркулирует азотирующая атмосфера аммиака и экзогаза: расход экзогаза 60 – 70 м³/ч, аммиака 12 – 14 м³/ч. В комплект печи входит экзогенератор. Нагрев печи осуществляется электрическими нагревателями. Закалочная камера позволяет охлаждать детали либо в атмосфере защитного газа, либо в масле.

Так как при азотировании в аммнаке, аммиаке с добавками углеродсодержащих газов образующийся при диссоциации водородсодержащих газов водород при температурах ниже 750°C не сторает, при соединении его с кислородом могут образовываться взрывоопасные смеси. Кроме того, отработанный газ содержит нерасщепленный аммиак, который образует при применении углеродсодержащих добазок угольную и синильную кислоту. Для обеспечения защиты окружаюцей среды необходим надежный отсос отходящих газов из зоны печи и их пцательное разложение или утилизация на выходе в атмосферу.

Для обеспечения взрывобезопасности установок для аэотпрования рекомендуется поддерживать избыточное давление в рабочей камере печи на протяжении всего цикла обработки, что исключает подсос воздуха в рабочую зону печи. При нагреве и охлаждении целесообразно промывать реторту нейтральным газом. Газы, выходящие из рабочей камеры, должны отсасываться вентилятором и поджигаться на выходе, т.е. на входе и на выходе печи должны быть предусмотрены пламенные заслоны.

При применении эндогаза для азотирования предложена следующая последовательность мер безопасности: создание пламенного заслона у загрузочных заслонок, предварительный нагрев печи до 800°С, подача насыциающей атмосферы (эндогаза и аммиака), снижение температуры до 620°С, продувка в течение 3 ч рабочим газом, загрузка печи деталями при 620°С, нагрев до 750°С и проведение насыщения по технологическому режиму. При непрерывной работе печи предварительный нагрев до 800°С не требуется.

3. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ АЗОТИРОВАНИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Оборудование для азотирования в жидких расплавах состонт из комплекта вани для предварительного подогрева, азотирования, охлаждения и промывки деталей (рис. 11). Выпускаются установки открытого и закрытого типа. В установках закрытого типа все ванны размещены под общим вентиляционным кожухом, который защищает обслуживающий персонал от геплового излучения и токсичных паров цианадных солей. Такие установки легко автоматизируются при оснащении автоматическими загрузочными устройствами и могут встраиваться в поточные плини мсханической обработки. Установки открытого типа монтируются в специальных помещениях термических цехов. В этих установках закрываются только закалочные ванны, в которых при охлаждении деталей происходит интенсивное парообразование.

Для предварительного нагрева деталей до 300 – 450⁰С применяют ванну с интенсивной циркуляцией воздуха. Печь для азотирования выполняется в виде аэрируемой тигельной печи-ванны с электрическим или газовым нагревом и бортовыми вентиляционными отсосами. Тигель азотирующей ванны и аэратор изготавливают из титана, что уменьшает количество шлама в расплаве и улучшает свойства диффузионного слоя. Для повышения долговечности итанового





Рис. 11. Схема установки Тенифер (a) и ваниа Тенифер с газовым (б) и электрическим (б) подогревом:

1 — печь предварительного подогрева; 2 — ванна азотирования; 3 — резервуар для охлаждения на воздухе; 4 — ванна с холодной водой; 5 — ванна с горячей водой; 6 — компрессор; 7 — ротаметр; 8 — манометр; 9 — азрационная труба; 10 — подъемник; 11 — кожух; 12 — вытяжная вентилиция

тигля печи-ванны снабжены двумя тиглями: наружным из жаропрочной сталк и внутренним из титана (толщина листа 6 – 8 мм). Между тиглями устанавливается специальное кольцо, предотвращающее попадание солей в полость, образованную стенками тиглей.

Азрация ванны осуществляется специальным устройством, состоящям из мембранного компрессора, ротаметра для измерения расхода воздуха, манометра для измерения давления воздуха, азратора, изгоговленного из титана в виде кольцевой трубы с отверстиями и распределительных шлангов. В отдельных случаях азрационную систему подключают к заводской пневмосети при тщательной очистке воздуха от масла, воды и пыли. Расход воздуха дозируется в соответствии с условиями эксплуатации ванны. Установки обычно комплектуются двумя распределительными трубами.

В печах с электрическим обогревом аэрационные устройства смонтированы в специальном шкафу, а в печах с газовым обогревом располагаются открыто рядом с ванной.

Установка для жидкого азотирования комплектуется ваннами (или участком) для воздушного охлаждения, для охлаждения с холодной или горячей водой или маслом и ваннами с горячей водой для промывки деталей от налипших солей.

При азотировании в цианид-цианатных средах в комплект установки входит также автоматическое или полуавтоматическое устройство для нейтрализации промывочной воды и отходов. Цианид-цианатные расплавы солей содержат ядовитые цианиды, поэтому необходимо исключить непосредственный контакт обслуживающего персонала с расплавленными и отработанными солями и промывочными водами. Ванны должны быть оснащены надежной вентиляцией. Приспособления*, применяемые в цианид-цианатных ваннах, не должны использоваться в других солевых средах, в особенности содержащих нитраты, при контакте с которыми возможен вэрыв. Детали и приспособления, загружаемые в ванну, должны быть чистыми сухими.

Отработанные соли и детали обезвоживают смесью железного купороса и гашеной извести, горячую промывочную воду нейтрализуют 5 – 6 %-ным раствором железного купороса.

В ФРГ созданы автоматизированные установки для нейтрализации промывочных вод от отходов цианид-цианатных ванн, основанные на окислении цианидов гипохлоритом натрия (NaClO). Необходимое количество окислителя дозируется в соответствии с автоматически измеряемой концентрацией цианидов в сточной воде.

4. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ АЗОТИРОВАНИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Сущность азотирования в тлеющем разряде заключается в следующем. В разреженной зоотсодержащей атмосфере между катодом (деталью) и аводом возбуждается глеющий разряд и ионы газа, бомбардируя поверхность катода, нагревают ее до температуры насышения. Температура азотирования 470 – 580°С, разрежение (1,33 – 13)10° Па, рабочее напряжение колеблется от 400 до 1100 В, продолжительность процесса составляет от нескольких минут до 24 ч [7].

Оборудование для ионного азотирования должно обеспечивать регулирование и стабильное поддержание электрических и вакуумных характеристик разряда.

Приспособления должны изготавливаться из сплощного материала, использование труб запрещено.



Рис. 12. Схема установки для азотирования в тлеющем разряде [8]: 1 — газобаллонная станция; 2 — газоприготовительная установка; 3 — теплозашитный внутренный зкран; 4 — водоохлаждаемая комера; 5 — подвеска; 6 — азотируемые детани; 7 — водоохлажидаемая комера; 8 — термопара; 9 потенциометр; 10 — вакуумметр; 11 — пульт управления; 12 — регулятор температуры; 13 — блок стабилизации разряда; 14 — регулятор напржения; 15 высоковоольтный трансформатор; 16 — высоковольтный выпрамитель; 17 — изоправный пасовс

Установка [7] для азотирования в тлеющем разряде состоит из шести функциональных систем: анодной и катодной систем, электропитания, вакуума, газоснабжения, измерения и регулирования температуры. Анодная система (рис. 12) состоит из водоохлаждаемой камеры 7, водоохлаждаемой крышки 4; катодная система – из изолированного центрального токоввода 17 и подвески 5 с азотируемыми деталями 6.

Электропитание состоит из высоковольтного трансформатора 15, высоковольтного выпрямителя 16 и регулятора напряжения 13. Вакуумная система содержит форвакуумный насос 18, вакуумметр 10, электромагнитные или ручные вентили на линии камера – насос. Газ подается из газоприготовительной установки 2 с газобаллонной станцией 1.

Система измерения и регулирования температуры включает термопару 8, потенциометр 9, регулятор температуры 12 и пульт управления 11. Для стабилизации разряда применяется дугогасящее устройство. При срыве тлеющего разряда в дуговой подается импульс на тиристоры, которые запираются. При этом уменьшается напряжение, подводимое к электродам, и исключается переход аномального тлеющего разряда в дуговой. Гашение дуги в разрядной камере обеспечивается за 15 мс, что полностью исключает повреждение поверхности изделия. Температура измеряется хромель-алюмелевой термопарой с контрольного образца. Автоматическое регулирование осуществляется через исполнительный механизм (электродвигатель с редуктором), воздействующий на токосъемник автотрансформатора.

Датчиками измерения температуры наряду с термопарами могут быть термоэлементы, реагирующие на тепловое излучение поверхности обрабатываемых деталей. Сигнал от термоэлемента при изменении степени радиации подается на термопреобразователь, регулирующий вводимую в установку мощность.

При контроле температуры термопарами необходимо исключить влияние электрического поля разряда на показания термопары. Спай термопары или зачеканивают в глухое отверстие контрольного образца (вспомогательной детали), или вставляют в отверстие в кварцевом чехле, который обеспечивает отсутствие контакта термопары с поверхностью детали.

При азотировании партии идентичных деталей регулирование процесса можно вести по давлению и напряжению, выбранным при обработке контрольного образца. Для чего в серии предварительных опытов на контрольных деталях измеряют напряжение разряда, соответствующее заданной рабочей температуре поверхности и постоянному разрежению в камере.

Анодом может быть контейнер или специальные профилированные аноды, располагающиеся над деталями или вокруг них. Специальные аноды необходимо предусматривать при азотировании отверстий меньше 10 мм. В зависимости от того, как располагаются изделия (подвешиваются или ставятся на подставку – катод), анод монтируется в верхней или нижней части контейнера.

Так как падение напряжения в разряде возникает непосредственно около поверхности детали, расстояние между деталью – катодом и стенками контейнера – анодом не влияет на результаты азотирования. Считается, что оптимальное расстояние между деталями и анодом составляет 40 – 50 мм. Возможия установка в камере всломогательных катодов из обрабатываемого материала, электрически соединенных с изделием и расположенных вблизи них.

Водоохлаждаемая вакуумная камера (контейнер) выполнена из коррозионностойкой стали и оснащена гидравлическим приводом, обеспечивающим плавный подъем и опускание контейнера.

В рабочем контейнере имеется смотровое окно для визуального контроля процесса по свечению тлеющего разряда. Для обработки длинномерных деталей с помощью съемных колец высота камеры может быть увеличена.

Форма и размеры рабочей камеры определяются габаритами обрабатываемых изделий. Применяя сменные контейнеры, на одной установке можно обрабатывать детали различных размеров.

Тип электропечи для монного ззотирования	Установ- ленная	Размеры рабочего пространства, мм		Число на- греватель-	Масса сад- ки, кг	Напряже- ние пита-
	мость, кВт	днаметр	высота	мер		ния, кВ
нгв-6.6/6-и1	67	600	600	1	50	0.38
НШВ-9.18/6-И2	250	900	1800, 2400	2	1000	0,38
ныв-20.24/6-и1	650	2000	2400	1	2500	6 - 10
ншв-28.7/6-И1	\$50	2800	700	2	1000	6 - 10

Таблица 4. Установки для номного азотирования, выпускаемые в СССР

В СССР во ВНИИЭТО разработаны промышленные установки пяти типоразмеров, технические характеристики которых приведены в табл.4.

На рис. 13 представлена двухкамерная печь для ионного азотирования ОКБ-1566 конструкции ВНИИЭТО. Вакуумные нагревательные камеры работают поочередно от общих источников питания и системы подачи газа. Высота камер равна 1200 мм и может быть увеличена до 2400 мм за счет установки дополнительных секций.

Серийное изготовление установок для ионного азотирования на-



Ржс. 13. Принципиальная схема установки ОКБ-1566 для азотирования в тлеющем разряде [9]:

I. 2 – нагревательные камеры; 3 – подвеска с деталями; 4 – термопара; 5 – обрабатываемые детали; 6, 7 – разъединители; 8 – тиристорный источник питания; 9 – блок измерения и регулирования температуры; 10 – газоприготовительная установка; 11 – форвакуумный насос

Технические данные	ИОН-15	ИОН-50	ИОН-100	ИОН-200	ИОН-400
Мощность тлеющего разряда, кВт	15	50	100	200	400
Максимальное напря-					
жение тлеющего раз- ряда, В	800	800	800	800	800
Номинальная сила тока разряда, А	17	60	120	240	480
Объем рабочей ка- меры, м ³	0,1	0,65 - 1	1.2 - 2	4 - 8	10 - 15
Максимальная масса					
обрабатываемых де- талей, кг	20	600	2000	5000	15000
Рабочее давление га- зов. Па · 10 ²	0,1 - 10	0,1 ~ 10	0,1 - 10	0,1 - 10	0,1 - 10
Максимальный рас- ход рабочих газов на 1 м ³ объема ра-	20	20	20	20	20

Таблица 5. Установки для конного азотирования, выпускаемые в Болгарии*

*Рабочие газы - аммиак, азот, водород, метан, аргон.

лажено в Болгарии, где выпускается оборудование мощностью от 15 до 400 кВт. Технические характеристики установок Республики Болгария даны в табл. 5.

Первые установки для ионного азотирования были созданы фирмой "Клокнер Ионен" в г. Кельне (ОРГ), которая в середине 60-х годов впервые внедрила в промышленную эксплуатацию технологический процесс азотирования деталей в глеющем разряде.

В ФРГ выпускается оборудование мощностью от 35 до 150 кВт, имеющие контейнеры диаметром 500 – 2000 мм и высотой 500 – 12000 мм. Единовременная загрузка контейнеров максимальной емкости может составлять до 15 г.

Для обработки длинномерных деталей (трубы, шнеки и т.д.) разработаны комбинированные установки типа К (рис. 14), шахтные установки типа S (рис. 14) и колпаковые установки типа H. В комбинированных установках детали подвешиваются или устанавливаются на основание камеры. В крышке и стенках камеры вмонтированы иллюминаторы. Корпус установки водоохлаждаем. Диаметр рабочей камеры 750 мм, высота камеры 750 мм и может быть увеличена до 1500 мм, 3000 мм дополнительными вакуумплотными цилиндрами.



Рис. 14. Схема установок для азотирования (ФРГ)

В установках шахтного типа детали обрабатываются в вертикальном положении и подвешиваются к крышке печи, что уменьшает коробление в процессе азотирования; высота камеры 3000, 4500 и 6000 мм.

Для обработки зубчатых колес, корпусов и других компактных дсталей применяют установки с контейнерами колокольного типа (рис. 14).

Некоторые параметры установок фирмы "Клокнер Ионен" (ФРГ) даны в табл. 6.

Тип установки	Размеры рабочего пространства, мм		Тип установки	Размеры рабочего пространства, мм	
	диаметр	высота		диаметр	высота
K 750/1500	750	1500	T 1250/3000	1250	3000
K 750/3000	750	3000	T 1250/4500	1250	4500
KT 1250/1500	1250	1500	T 1250/6000	1250	6000
KT 1250/3000	1250	3000	T 1250/7500	1250	7500
750/3000	750	3000	н 750/1500	750	1500
150/4500	750	4500	H 1250/1500	1250	1500
750/6000	750	6000	H 1250/2500	1250	2500
750/7500	750	7500	H 2000/2500	2000	2500

Таблица 6. Установки для ночного азотирования, выпускаемые в ФРГ



Рис. 15. Вид цехового оборудования для азотирования в тлеющем разряде (Болгария)

Выпускаются установки с контейнером диаметром 1800 мм, высотой 2000 мм. Колпак установки при загрузке и выгрузке садки, перемещается по боковым напревляющим. Для контроля процесса в крышке и стенке камеры предусмотрены водоохлаждаемые чллюминаторы (рис. 15, a, 6).

Для азотирования мелких деталей и инструмента созданы компактные автоматические установки, в частности для азотирования шариков для авторучек, производительностью 2 млн. штук в сутки.

Контроль процесса в установках указанных выще серий производится только во время нагрева деталей до рабочей гемпературы, а сам процесс и его выключение осуществляются автоматически по заданной программе.

5. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Техника доставки насыщающих сред*

Участки газового азотирования оснащены комплексом вспомогательного оборудования, предназначенного для: хранения жидкого аммиака; получения газообразного аммиака и редуцирования его давления до необходимой величины; обеспечения постоянства давления

^{*} Авторы - Г.-И.Шпис и З.Бемер.

ПОДВОДИМОГО К ПЕЧИ ГАЗА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО РЕГУЛИРОВАНИЯ В ПЕЧИ На разных стадиях процесса (нагрея, выдержка, охлаждение); очистки аммиака от примесей и осущки; для сбора и спива конденсата на выходе газа от печк; контроля к регулирования степени диссоциации аммиака; определения расхода и визуального контроля за движением газа через печь; производства газа-разбавителя; ввода в печь депассиваторов; ускоренного охлаждения садки [3].

Для азотирования используют аммиак первого сорта по ГОСТ 6221-70, который поставляется и хранится в жидком виде в баллонах, в железнодорожных цистернах и в автоцистернах. При больших расходах газа, превышающих 40 – 50 кг/ч, используют аммиак в цистернах.

Баллоны с аммиаком должны устанавливаться в отдельном помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей двукратный приток и троекратную вытяжку, и имеющим аварийную вытяжную вентиляцию с пусковой аппаратурой, расположенной внутри и снаружи помещения. Все трубопроводы для подачи аммиака должны выполняться высокогерметичными. В качестве запорной и регулирующей арматуры применяются специальные аммиачные вентили. Исключается использование на аммиачных линиях деталей из медя и медных сплавов.



Рак. 16. Схема кспарения и подачи к печам аммиака при небольших расходах [3]: *i* – баллон с аммиаком; *2* – регулирукций вентиль; *3* – коллектор; *4* – манометр аммизачный

Рес. 57. Схема испарения амминака при больших расходах [3]: l = манометр амминачный; 2 = вентиль запорный; 3 = фильтр метаплокерамический; 4 = баллон с амминаком; 5 = регулятор уровня; 6 = испаритель; 7 =клапан предохранительный; 8, 9 = манометры амминачные; 10 = эмеевик парозого оботрева; 11 = электроподогреватель К печам азотирования аммиак подается в газообразном виде. При испарении жидкого аммиака происходит понижение температуры и замораживание баллонов и трубопроводов, поэтому лишь при небольших расходах газа $(0,5 - 1 \text{ м}^3/4)$ аммиак испаряют непосредтвенно из баллонов за счет обогрева теплом окружающей среды (рис. 16). В этом случае между баллонами и печью устанавливают коллектор (емкость) для газообразного аммиака, что позволяет несколько стабилизировать давление газа в подводящих к печи трубопроводах. К коллектору через вентили присоединяют нем менед двух-трех баллонов, с тем чтобы менять их без нарушения технологического режима. На линии, отводящей газ от коллектора к печи, устанавливают регулирующий вентиль, а также два манометра (до вентиля и после него), что поэволяет следить за давлением и изменять его в необходимых пределах.

При больших расходах аммиака баллоны обогревают проточной водой. Вода, нагретая до 40⁰C, подается на баллон в виде душа через_установленное на верхней его половине полое кольцо с отверстиями.

При значительных расходах газа целесообразно жидкий аммиак переливать из баллона в специальные устройства-испарители (рис. 17).

Жидкий аммиак под давлением (8 – 9)10⁵ Па поступает в испарители через отверстия в днище и заполняет 1/2 – 2/3 его объема. Уровень жидкого аммиака поддерживается в этих пределах автоматичским регулятором уровня. Испарители выполняются с паровым и электрическим обогревом и устройствами для автоматического контроля и регулирования температуры (25 – 30°С) и давления газообразного аммиака. При повышении давления газа выше 13 · 10⁵ Па через предохранительный клапан происходит стравливание газообразного аммиака в атмосферу.

Аммиак, поставляемый в баллонах, очищают от механических примесей и тяжелых фракций масла через металлокерамические фильтры. Периодическая регенерация фильтров осуществляется подачей бензина или другого растворителя. Для очистки газообразного аммиака от легких фракций масла за испарителем устанавливаются маслоотделители. Масло, конденсирующееся в маслоотделителе, стекает в маслосборник, откуда периодически сливается.

Аммиак, используемый в печах азотирования, должен поставляться с точкой росы от $-40 \ \mathrm{go} -50^{\circ}\mathrm{C}$. В случае, если газ перед подачей в печь имеет большую влажность, необходимо его осушивать (силикагелем, алюмосиликагелем и др.). В зависимости от адсорбента точка росы газа может быть снижена соответственно до $-52, -70^{\circ}\mathrm{C}$.

Для регенерации адсорбента периодически через него пропускают горячий воздух.

Давление очищенного газообразного аммиака редуцируют и поддерживают постоянным при подаче аммиака в печь за счет последовательно включенных двух регуляторов давления с диапазонами настройки $(1 - 2,5)10^5$ Па и $(0,1 - 1)10^5$ Па. Комбинированное действие двух регуляторов позволяет редушировать давление от $(2 - 4)10^5$ Па и поддерживать это давление в магистрали, ведущей к газовому щиту, постоянным. Через газовый шит осуществляется ручное или автоматическое регулирование подачи газа, контроль расхода, давления газа и степени диссоциации аммиака (рис. 18) [3].

Аммиак проходит через запорный 1 и регулирующий 2 вентили, ротаметр 3 в печь. С помощью вентиля 2 устанавливается рабочее давление и расход газа. Из печи газ поступает обратно на щит (рис. 18)



Рис. 18. Схема газового щита (ОКБ-3291): 1 – вентиль запорный; 2 – вентиль регулирукощий; 3 – ротаметр; 4 – бублер; 5 – бакок водонапорный; 6 – кран одноходовой; 7 – писсоциометр; 8 – манометр; 9 – пекь

и через бачок 4, заполненный маслом (бублер), удаляется в атмосферу. Бублер 4 позволяет создать избыточное давление в печи и осуществить визуальный контроль процесса. Для утилизации аммиака в отходящих из печи газах их пропускают через бак, заполненный водой. Аммиак растворяется в воде, и получаемая аммиачная вода и нашатырный спирт используются для технических целей.

Периодически контролируют расход газа, а также давление и степень диссоциации аммиака в печи. Для этого на щите имеются кроме ротаметра U-образный манометр, диссоциометр и водонапорный бачок. При использовании печей полунепрерывного действия аммиак подается одновременно в два муфеля, причем каждый из них должен иметь индивидуальные линии подачи и выхода газа.

На щите при этом устанавливаются по два регулирующих и запорных вентиля, два ротаметра, два бублера, а также диссоциометр с водонапорным бачком и манометр, которые посредством вентилей могут подключаться к той или другой линии выхода газа.

2 - 928

33

При азотировании в комбинированных атмосферах аммиака, разбавленного продуктами его предварительной диссоциации, азотом, азотным газом (N_2 + 5 % H_2), углеродсодержащими газами, воздухом, печи для азотирования комплектуются устройствами для регулирования соотноцения аммиак/газ-разбавитель.

Наиболее просто разбавление аммиака азото-водородными смссями осуществляется при азотировании "из печи в печь". При этом параллельно работают две печи и уходящая из одной из них аммиачноазотно-водородная смесь поступает во вторую [1]. На рис. 19 представлена схема последовательной подачи газа к печам.



Рис. 19. Схема последовательно-параплельной подачи газа к печам [3]: l = 8 – вентили; 1 и II – печи, III – газовый пит

Она позволяет осуществить раздельную подачу газа в каждую печь самостоятельно и последовательную подачу газа из одной печи в другую [3].

Например, при последовательном прохождении газа из печи в печь и подаче 100 % NH₃ в первую газ проходит через вентиль 2, печь 1, вентили 8 и 4, печь 11, вентиль 6 и далее на контроль. Одновременно часть газа, уходящего из печь 1, поступает через вентиль 1 сразу на контроль. Вентили 3, 5 и 7 при этом закрыты. Если в одной из печей происходит азотирование, а в другой охлаждение изделий, то газ таким же образом подается последовательно из одной печи в другую, причем сначала в охлаждающуся [3].

Для дозирования состава атмосфер применяются непрерывные и дискретные устройства. В непрерывных устройствах соотношение компонентов задается изменением проходного счения регулируемого дросселя при постоянном перепаде давления или изменением перепада давления на постоянном дросселе. Широко распространена скема задания состава газовой атмосферы с помощью ротаметров (рис. 20). Уменьщением или увеличением проходного сечения трубопроводов при поРмс. 20. Схема непрерывного дозирования газовых смесей по ротаметрам (а) и протарированными дроссельными шайбами (б):

1 – дроссель; 2 – ротаметр;
 3 – регулятор давления; 4 – манометр; 5 – шайба



мощи дросселей 1 изменяется объемный расход смешиваемых компонентов, который измеряется ротаметрами 2. Соотношение объемных расходов эквивалентно объемному составу атмосферы. При таком способе гочность состава газовой атмосферы не выше ± 2,5 %.

Непрерывным устройством дозирования является применение калиброванных протарированных дроссельных шайб 5 (рис. 20). Изменение давления перед дроссельной шайбой 5 при помоши редуктора 3 или другого аналогичного устройства приводит к изменению объемного расхода. Давление измеряется манометром 4. Соотношение компонентов в атмосфере задается отношением объемных расходов, величина которых определяется по тарировочным кривым, построенным для каждой дроссельной шайбы и для определенного газа. При постоянном составе атмосферы калиброванные шайбы позволяют по сравнению с ротаметрами повысить точность состава атмосферы. Недостатком этого устройства является необходимость иметь для различных атмосфер набор пибо шайб, пибо тарировочных кривых.

Недостатком непрерывных систем газосмешения является сложность аппаратурного оформления регулирования состава газовых атмосфер. Дискретные устройства регулирования составов многокомпонентных газовых атмосфер менее сложны.

В дискретных устройствах каждый газовый компонент подается отдельными порциями, а соотношение газов задается давлением или временным законом управления дискретной подачей.

На рис. 21 показана схема устройства, при котором газовые компоненты подаются в течение определенного времени поочередно. Соотношение газов в этом случае задается соотношением времени подачи газовых компонентов.

Газ из баллонов 1, через газоприготовительное устройство 2 подается к распределителю 3, осуществляющему соединение соответствующей линии с выходом, которое происходит при подаче управляющих сигналов с временного задатчика 4 к распределителю 3. Преимуществом этого способа является простоа программного управления составом атмосфер, в особенности для химически однотипных газов.


Рис. 21. Схема дискретного дозирования соотношения газов в смеси аммиака и диссоциированного аммиака:

1 – баллон с газом; 2 – газоприготовительная система; 3 – распределитель; 4 – задатчик времени; 5 – диссоциатор

Эта схема применена для регулирования состава атмосферы, содержащей аммиак и продукты его предварительной диссоциации. В распределителе 3 под действием управляющих импульсов, поступающих от задатчика времени 4, аммиак подается в течение определенного времени или непосредственно в рабочую печь, или через диссоциатор 5, в котором происходит крекинг аммиака с образованием водорода и азота. При установке задатчика учитывается увеличение объема в 2 раза при реакции разпожения аммиака. В этой схеме регулирования используется электромагнитный клапанный двухпозиционный распределитель.

Недостатком устройства является необходимость поддержания равенства средних скоростей газов, проходящих через распределитель в период времени, равный сумме времени подачи каждого газового компонента. В противном случае соотношение газов в атмосфере не будет коррелировать с соотношением времени их поочередной подачи.

Для многокомпонентных атмосфер, содержащих различные газы, целесообразно применение устройства, в котором состояние газов не влияло бы на композиционные соотношения смеси, что достигается равенством давления в выходных линиях (рис. 22, а). Каждый газовый компонент подается под определенным давлением, измеряемым дифференциальным манометром *1*, в камеру 2, которая поочередно соединяется то с входной, то с выходной линиями при помощи клапанов 3 и 4, управляемых генератором 5. Одновременное соединение камеры 2 с входной и выходной линиями исключается за счет применения нормально-замкнутых и нормально-разомкнутых клапанов. Обязательное равенство давлений в выходных линиях достигается установкой смесительной камеры 6 на выходе. Установление в камере 2 входного давления достигается, когда клапан 3 замкнут, и выходного давления, когда клапан 4 замкнут. Дифференциальный манометр 1 показывает разность входного и выходного давлений (в смесительной камере б).

Устройство (рис. 22, б) позволяет регулировать состав многокомпонентной атмосферы тремя способами [1]: давлением, измеряемым манометром *l*, объемом камеры 2 и частотой генератора 5 [10]. При этом отношение регулируемого параметра в различных линиях равно объемному отношению газовых компонентов в атмосфере. При регуРмс. 22. Схемы дискретного дозирования газов в многокомпонентной смесх регулированием частотой а и давлением б



лировании объемного состава атмосферы объемом камеры 2 или давлением частота генератора 5 должна быть постоянна. Регулирование частотой удобко при программном управлении, так как в этом случае устройство может легко войти в общую схему программного управления процессом химико-термической обработки.

Состав газов не влияет на объемный состав атмосферы. Погрешность метода низка и определяется отклонением реального газа от идеального для применяемых диапазонов (для азота и кислорода в диапазоне давлений 0 – 294,3 кПа погрешность не превышает 0,3 %, а водорода в том же диапазоне не более 0,4 %), поэтому точность регулирования состава газовой атмосферы будет определяться точностью применяемых приборов и может быть меньше 1 %.

Дискретные системы позволяют легко осуществлять обратную связь за счет регулирования либо времени подачи, либо частоты генератора. Это значктельно проще по сравнению с регулированием по давлению или расходу за счет изменения проходного сечения регулируемого дросселя, изготовление которого связано с высокими технологическими требованиями.

Использование дискретных устройств для регулирования состава газовой атмосферы несколько снижает однородность состава атмосферы, то есть постоянство состава атмосферы в любой части объема печи. Уменьшение периода подачи и увеличение частоты способствуют приближению течения газа к непрерывному, т.е. обеспечивают однородный состав атмосферы. Для дозирования при азотировании в тлеющем разряде, в вакуме могут использоваться устройства пневматического типа [1].

Следует отметить, что для ведения регулируемых процессов азотирования можно использовать газовые баллоны с оптимальным составом насыщающих компонентов, подготовленных на заводе-изготовителе. Однако сложность организации снабжения термических цехов многокомпонентными емкостями с различными соотношениями компонентов, трудности в закачке баллонов сложными смесями при различных давлениях, ограничение режимов регулирования процесов азотирования узкой номенклатурой составов поставляемых смесей позволяет рекомендовать комплектование всех установок для азотирования системами для дозирования многокомпонентных насыщающих атмосфер.

Движение газа к печам и от них осуществляется по газопроводам, которые должны отвечать следующим требованиям:

газопроводы должны иметь уклон не менее 0,003 и снабжаться устройствами для спуска конденсата;

диаметры труб, подводящих газ к печи, должны рассчитываться из условия, что скорость газа в них не должна превышать 10 – 20 м/с:

диаметры труб, отводящих газ от печи, должны быть рассчитаны таким образом, чтобы перепад давлений газа в них был не более (6,5 – 19,5) 10² Па.

При азотировании с добавками жидких или порошковых карбюризаторов печи для азотирования снабжаются соответствующими порошковыми дозаторами и устройствами для предварительного пиролиза. В частности, для газового сульфоазотирования (сульфодианирования) применяется питатель-дозатор шнекового типа (рис. 23).

Смесь порошков карбамида (NH2)2CO и серы загружается в бун-



кер 3 через патрубок 6. Смесь в печь подается через входной патрубок 1 с помощью шнека 2, движение которого осуществляется электродвигателем 7.

Бункер питателя емкостью 20 кг рабочей смеси достаточен для обработки одной садки печи типа Ц-105 в течение 3 – 5 ч. При азотировании коррозионностойких сталей для депассивации часто используется четыреххлористый углерод [СС14]. Необходимое количество

Рис. 23. Питатель-дозатор для подачи в печь азотирования карбамида и серы [1]:

входной патрубок; 2 – шнек питателя;
бункер; 4 – вал шнека; 5 – засытной патрубок; 6 – крышка засытного патрубка;
7 – электродвигатель

ССІ₄ заливается в герметичный бак, через который барботируется часть аммиака, подаваемого в печь.

Образующийся при взаимодействии CCl₄ и аммиака хлористый аммоний при температуре ниже 300°C осаждается в виде плотных белых хлопьев, забивает трубопроводы, отводящие газ из муфеля. Поэтому печи снабжают дополнительными трубопроводами, по которым газ движется в период подачи CCl₄, минуя газовый щит. Для периодической очистки трубопровода часть его, примыкающая к печи, выполняется съемной.

При использовании шахтных печей полунепрерывного действия на участке рядом с печью помещается охладительный колодец. Колодец должен обеспечивать свободное равномерное омывание поверхности муфеля воздухом. Возможно принудительное охлаждение муфеля сжатым воздухом либо воздухом, полаваемым от специального вентилятора, а стенок колодца – проточной водой. Участки для азотирования также оснащены цитами для контроля и регулирования температуры и для упраления механизмами печи [3].

Приборы контроля и регулирования процесса и качества азотированного слоя*

Контроль и регулирование процесса азотирования осуществляются по температуре, продолжительности, составу насыщающей атмосферы, степени диссоциации аммияка. Контроль и регулирование температуры проводятся обычными способами, принятыми в промышленных термических печах, и в данном разделе не рассматриваются. Контроль степени диссоциации аммиака в отходящих из печи газах проводится ручными или автоматическими диссоциометрами. Автоматические диссоциометры, основанные на применении газового объемно-вискозиметрического и газового термо-кондуктометрического методов анализа (типа СЗПИ-2, СЗПИ-3, СЗПИ-4, ТКГ-4), подробноописаны в работе [1]. Ручной диссоциометр основан на практически полной растворимости аммиака и нерастворимости продуктов его диссошиации (азота и водерода) в воде.

Разработка регулируемых процессов азотирования, использующих многокомпонентные атмосферы, потребовала создания новых методов контроля потенциала насышающей среды. При азотировании необходимо контролировать количество газа, иметь его анализ в холодном состояния при входе в печь; контролировать насыщающий потенциал среды (азотный, кислородный, углеродный) в объеме печи или отходящих газов.

При азотировании в аммиаке, в азотоводородных аммиачных атмо-

^{*} Авторы - Г.-И.Шпис и З.Бёмер.

сферах в результате термических и каталитических воздействий на диссоциацию аммиака образуется газовая атмосфера, состоящая из переменного количества NH₃, N₂, H₂, а также из изменяющегося содержания водяных паров.

На основании известных закономерностей достаточно установить количественное содержание одного из компонентов, чтобы определить с большой точностью работоспособность атмосферы по соотношению парциальных давлений $P_{NH_*}/P_{H_*}^{3/2} = \pi_N$.

Для таких сред наряду со степенью диссоциации аммиака в качестве регулирующей величины можно использовать количество водорода. Разработана аппаратура, оценивающая концентрацию водорода по теплопроводности, которая надежно работает в течение длительного времени. Возможно определение содержания аммиака по инфракрасной абсорбщии.

Требования к измерительной технике усложняются в тех случаях, когда в азотсодержащую атмосферу вводят какой-либо дополнительный газ. Надо отметить, что добавка кислорода не вызывает особой проблемы при использовании твердых электролитов для оценки кислородного потенциала в азотсодержащих атмосферах путем непосредственного (прямого) замера P_{O2}. Созданные на этом принципе приборы открыли новые перспективы в управлении процессом азотирования с помощью измерительной и регулирующей аппаратуры.

Более сложной является проблема измерения потенциала при азотировании в аммиаке с углеродсодержащими добавками. Газовые анализаторы, используемые обычно, в данном случае неприемлемы, поскольку образование СО₂ в соединении с аммиаком и водляными парами неизбежно приводит к получению карбонатов аммония, которые затрудняют регулировку. Непрерывное определение отношения парциальных давлений *P*_{СО}/*P*_{СО} в настоящее время затруднительно. Использование твердого электролита позволяет определить значения углеродного погенциала только совместно с кислородным, в виде давления кислорода в атмосфере. Разработка измерительной техники для определения газовых составляющих по углеродному потенциалу в дальнейщем позволит более надежно и экономно регулировать процесс, а также его совершенствовать.

Ниже будут рассмотрены некоторые способы контроля газовых атмосфер, базирующиеся на определении физических характеристик газов; предпосылками служат различия в свойствах рабочего и исходного газов.

Комплексное газоанализаторное устройство состоит обычно из собственно анализатора, фильтра, водоотделителя, подкачивающего газового насоса, регуляторов давления и количества газа, разделительного устройства, переключателя газа, индикаторных и регулярующих приборов. Аппаратура может быть выполнена в взрывобезопасном исполнении.

Определение водорода в отработанном газе. Принцип действия основан на теплопроводности газов, которая меняется в зависимости от температуры и оказывает влияние на электрическое сопротивление катущек сопротивления, подогретых током. Схема анализатора приведена на рис. 24. Анализирусмый газ протекает через катушки

Рис. 24. Принцип анализа водорода на базе теплопроводности газа [15]: 1, 2 – натреваемые измерительные катушки; 3, 4 – нагреваемые каушки для сравнения; 5 – ввод измеряемого газа; 6 – вход измеряемого газа; 7 – блок питания от сетк; 8 – индикаторный прибор



1 и 2, которые присоединены к мостику Уитстона. Катушки 3 и 4 (проверочные) находятся в проходящем или неповижном газе. Изменение теплопроводности при различных концентрациях проверяемого газа влияет на электросопротивление катушек и тем самым напряжение мостика Уитстона, которое записывается на самописце.

Проверочные катушки служат для компенсации колебаний температуры и напряжения. Блок питания обеспечивает напряжение 7. Анализ требует расчета. Можно анализировать бинарные или квазибинарные газовые смеси.

Анализ аммиака в поступающем газе. Принцип измерений основан на абсорбции инфракрасного излучения многоатомного газа. На рис. 25 показана установка шля определения содержания аммиака. Полученное инфракрасное излучение 1 не адсорбируется газом, заключен-

Рис. 25. Принцип измерения концентрация аммиака на базе абсорбшия инфракрасного клучения: I - проволочные катушки; 2 сравнятельные кюветы; 3 - измерительные кюветы; 4 - камерадля сравнения; 5 - измерительная камера; 6 - конденсагорнаямембрана; 7 - усялитель и выпрямител; 8 - индикаторный прибор; 9 - роторное колесо с заглушками



ным в эталонной измерительной камере (трубке) 2, в то время как в измерительной трубке 3 происходит характеристическая абсорбцяя излучения анализируемым газом. Излучение проникает за камеры, например в емкостно-пневматический газовый приемник, в котором наиболее существенными деталями являются газонаполненные камеры 4 и 5 и находящаяся между ними конденсаторная мембрана 6. Газнаполнитель в измерительной камере может быть идентичным с измеряемым газом и в определенной спектральной области адсорбировать инфракрасное излучение. Обусловленный адсорбированным излучением нагрев вызвает повышение давления в камере.

Чем больше абсорбщия в измерительной грубке 3, тем она меньше в камере 5, так же как и вызванное нагреванием газа давление. Так как в камере 4 абсорбируется излучение, то давление в ней повышается. Понижение интенсивности излучения в трубке 3 вызывает, таким образом, прогиб конденсаторной мембраны 6 и тем самым изменяет емкость конденсатора. Вращающаяся диафрагма 9 периодически прерывает оба потока излучения, вследствие чего периодически меняется емкость, амплитуда которой является мерой концентрации измеряемых компонентов в камере 3. Изменение емкости в виде усиленных и выпрямленных значений напряжения передается в регистрирующие и записывающие приборы.

Определение кислорода в поступающем газе. Принцип замера основан на парамагнетнэме молекул кислорода. На рис. 26 (в качестве примера) приведено расположение основных деталей прибора. Источник напряжения 1 питает мостик Уитстона 2. Составными частими мостика служат две катушки из платиновой проволоки, которые можно нагревать независимо друг от друга. Горизонтальная стеклянная трубочка 3 соединяет обе стороны кольцеобразной измерительной камеры 4. Левая катушка находится в поле действия постоянного магнита. Парамагнитные молекулы кислорода притягиваются из газовой среды магнитным полем катушки. В результате в стеклянной трубке возникает поток, пропорциональный концентрации кислорода, слева направо. Протекающий газ изменяет температуру платиновой катушки, которая включена в мостик в качестве переменного сопротивления.



Рис. 26. Анализ кислорода на базе термомагнитного эффекта:

I – источник напряжения; 2 – мостик Унтстойа с постоянными сопротивленнями в виде двухллатиновых проволочных катушек, заключенных в стеклянных трубках; 3 – стеклянные трубки; 4 – кольцеобразная камерательная камера

42

Дмагональное напряжение разбалансированного измерительного мостика передается через усилитель в регистрирующее устройство с цифровой индикацией.

Газовый анализ холодного, исходного газа хроматографическим методом. Газовая хроматография работает на основе применения раздепительной колонны, в которой происходит отделение сопровождающих компонентов, что позволяет определить как физические, так и количественные характеристики компонентов в газе-носителе (инертном газе). Определение состава азотсодержащего газа осуществляется на базе сопоставления его свойств со свойствами эталонного газа [12]. Хроматографический метод требует повышенных затрат, связанных с подготовкой газа перед определением его компонентов. Путем комбинаций разделительных колонн и детекторов можно получить шкрокий спектр сведению о составе газовых смесей с аммиаком.

Контроль газовых атмосфер газовыми потенциометрами с твердозмектролитными концентрационными цепями. В международной практике для определения кислорода в различных средах широко применяются кислородно-ионные твердые электролиты с оксидом щиркония, позволяющие также определить соотношение парциальных давлений водяных паров к водороду в различных газовых смесях.

Чувствительные элементы такого типа опробованы в последнее время для исследования атмосфер на основе аммиака. Давление кислорода в реакционном (рабочем) газе создает соответствующие напряжения по закону Нернста на электронах. Требуемый баланс возникает достаточно быстро только при условии, если превышена минимальная температура. Это ограничение имеет значение, в особенности для изкотоемпературных процессов азотирования.

На рис. 27 представлена принципиальная схема измерения отноше-



Рис. 27. Схема газопотенциометрического измерения с помощью ZrO₂ – твердого злектролита:

I – печк; 2 – твердоэлектролитная измерительная ячейка; 3 – кислородный зонд (PH₂O/P₄); 4 – зонд для измерения градиента (PNH₂/P₁); 5 – контакт к аппарату для дасшенления аммиака; 6 – пермолит; 7 – мескалит ний парциальных давлений $P_{\rm H_2}O/P_{\rm H_2}$ и $P_{\rm NH_2}/P_{\rm H_2}$ с помощью кислородно-ионного управляемого твердого электролита⁴. При газовом азотировании выявлена зависимость между состоянием аппаратуры, составом смеси и случайным соотношением парциальных давлений $P_{\rm H_2}O/P_{\rm H_2}$. При постоянном количестве водяных наров можно управляять степенью распада аммиака, изменяя количество водорода. В процесса оксиазотирования можно регулировать отношение $P_{\rm H_2}O/P_{\rm H_2}$, добавками воздуха, кислорода или водяного тара.

Промышленные измерительные устройства могут быть вмонтированы как в рабочем пространстве печи, так и на крышке печи. Помещенные на печах чувствительные элементы подогреваются, а газ, поступающий из печи, остается горячим. Измерения достаточно надежны до 500°C [13, 14].

Контроль за газовой атмосферой – методом замера физических процессов в реакторе (печи). Пля контроля азотсодержащих атмосфер опробован принцип замера электропроводности газа, при этом установлена связь измеряемых величин со степенью распада аммиака.

На рис. 28 приведена схема блока такого анализатора, получившего название ионный диссоциометр.

Если к электродам 5, 6 подвести ток напряжением 70 - 350 В от источника тока 3, то в рабочем пространстве печи за счет образова-



ния ионов при распаде насыщающих газов между электродами возникает электрический ток, сила которого пропорциональна электропроводности, а следовательно, и степени диссоциации газов, в частности иммиака.

Рис. 28. Схема измерятельной аппаратуры на базе электропроводимости частично диссоциярованного аммиака (понный диссоционетр): 1 — регистрирующий индикатор; 2 — усилитель постоянного тока; 3 — источник постоянного напряжения; 4 — печное пространство; 5 — катод; 6 – анод

^{*}Патенты ФРГ: WPG 01N/2528513; WPG 01N/2528505; WPG 01N/2528490.

После усиления в усилителе постоянного тока 2 сигнал регистри. руется или записывается *1*. Тарировка производится в зависимости от технологических параметров — температуры, степени диссоциации газов (амикака), пропускной способности газопроводов и т.д.

Контроль за ростом слоя в рабочем пространстве печи. В настоящее время опробована на практике только одна методика измерения. Принцип работы заключается в замере изменяющихся в процессе азотированкя электромагнитных характеристик образцов, помещенных в индукционных катушках. На рис. 29, а похазана схема такого датчика, состоящего из изолящконного слоя и катушки, в которой помещен образец.

Общее устройство так называемого токовихревого анализатора приведено на скеме (рис. 29, б). Генератор 2 зызывает высокочастотные колебания в контуре индуктивного датчика *l*, которые проникают на глубину 1 – 5 мкм. Эти колебания регистрируются по амплитуде и частоте и записываются самописцем в виде измененкия сопротивлекия. Изменение физических свойств поверхностного слоя (электрои магнитопроводность) чувствительно по отношению к частоте и аминитуде "затухающего" тока.

Регистрирующий прибор похазывает суммарные изменения электрической и магнитной проводимости. Изменения физических величин соответствуют структурным изменениям в слое. Вызывает затруднения при применении датчиков, работающих в печах с азотсодержащими газами, их недолговечность. Измерение электромагнитных характеристик образцов с помощью токовихревого анализатора целесообразко для оценки толщины и структуры слоя и на холодных образцах. При построения соответствующих корреляционных зависимостей



Рис. 29. Токовихревой датчик:

a — вімерительная головка анадклатора переменного тока (l — образец; 2 — изоляциюнный слой; 3 — токовая обмотка; 4 — каркає катушки); 5 — анализатор переменного тока по схеме МАДИ — амплитуда — частота [16] (l — датчик; 2 — генератор; 3 — частотный дискриминатор; 4 — амплитудлый детектор; 5 — регистрирующее устройство — инщикатор) этот метод можно использовать для оценки качества азотированного слоя при выходном контроле готовой продукции.

Контроль азотированных слоев можно осуществлять прямыми и косвенными методами. Прямые методы контроля (металлографические, рентгенографические, измерение твердости и т.д.) используются при оценке упрочнения на готовых изделиях и образдах-свидетелях. Информация о различных электрофизических параметрах (электромагнитной индукции, электросопротивлении и др.), а также изменения массы представляют косвенные методы неразрушающего контроля. Эти методы могут быть использованы как для непосредственного контроля процесса, что важно при разработке автоматизированных систем управления со сбором информации о процессе в вычислительном комплексе ЭВМ, так и для контроля качества упрочнения на готовых изделиях.

Для регулирования состава атмосфер применяются различные непрерывные или дискретные дозирующие устройства, схемы которых описань ранее.

Пример использования контрольно-регулировочной аппаратуры для процессов азотирования в комбинированных атмосферах (в частности для оксиазотирования в двухретортной шахтной печи по данным В.Лерхе) показан на рис. 30. Каждая реторта имеет отдельный подвод газа, что позволяет подключить каждую из них к общей системе анализаторов рабочей смеси и отработанных газов с соответствующими приборами. Так как рабочий газ при оксиазотировании содержит кислород, полученный из воздуха, его количество определяется непрерывно твердоэлектролитными датчиками и поддерживается постоянным в соответствии с требованием технологического процесса. Путем замера количества водорода в отработанном газе с помощью прибора, фиксирующего теплопроводность, определяется интенсивность протекания (потока) аммиака через реторту (по времени), а также соот-ношение парциальных давлений $P_{\rm NH}$ / $P_{\rm M}^{3/2}$, которые идентифицируют азотирующую способность среды. В случае необходимости это соотношение поддерживается постоянным. Температура азотирования и количество аммиака поддерживается системой автоматического регу. лирования.

Наряду с измерительно-регулировочными операциями, вызванными технологическими гребованиями, одновременно определяется избыточное давление, граничные количества аммиака и воздуха и содержание киспорода в продувочном газе, которые используют в качестве исходных параметров для соблюдения требований техники безопасности.

Таким образом, в процессе азотирования непрерывно совместно задействованы системы управления, измерения, регулирования и сигнализации. Управление запланировано поэтапное, каждый из этих этапов (например, продувка, нагрев) можно выполнять вручную,





1 — регорта; 2 — печь; 5 — оклаждение крышки реторты; 4 — газоанализатор кислорода; 5 — смесительная камера; 6 — ротаметр

Предварительным условием для начала каждого этапа служит окончание предыдущего и выполнение всех требуемых условий: например, при продувке должен быть включен вентилятор, открыт газовый клапан.

Кроме определения количества кислорода и водорода в рабочем и отработанном газах, предполагается замерять давление на различных

участках. Показания приборов фиксируются в местах замеров и в шкафу комплектного распределительного устройства.

Все газопроводы, измерительная аппаратура и приборы для обеспечения безопасности, а также газовые анализаторы смонтированы на специальной монтажной станине. Это позволяет избежать опасного скопления газов в помещении и создает беспрепятственный доступ для технического обслуживания и эксплуатации.

Сигнальная система реагирует на все отклонения показателей от нормативных и сообщает об этом с помощью звонка или сирены. В случае аварии предусмотрено принудительное заполнение печной установки азотом. К опасным моментам, требующим включения защитной системы относятся: падение давления в реторте ниже допустимого, давление аммиака ниже допустимого, содержание кислорода в рабочем газе выши допустимого и утечка охлаждающей воды.

Выбранная конструкция и эксплуатационные характеристики измерительно-регулирующих систем позволяют выполнять следующие функции:

установить требуемые параметры азотирования — температуру, продолжительность, состав атмосферы ($P_{NH_3}/P_{H_3}^3$), поддерживать их постоянными или изменять в соответствии с заданной программой; при этом получают воспроизводимые результаты;

получать различные варианты, стадии нагрева и охлаждения;

выполнять частичную автоматизацию путем автоматического контроля и программированного переключения на некоторых этапах процесса.

Газ в двухретортную печную установку подводится из баллонов. В зависимости от условий хранения и часового расхода аммиака устанавливают три или более баллонов средней емкостью 20 кг, соединенных в батарею. В соответствии со схемой (рис. 30) каждый баллон батареи снабжен манометром с нажимным контактом, который соединен с защитным переключателем. Одну часть батареи на другую можно переключать вручную после светового или звукового сигнала или автоматически магнитным клапаном.

При оксинитрировании кислород, добавляемый в аммиак, поступает из воздуха и его получение не вызывает проблем. Воздух должен быть очищен от масла и воды. В качестве защитного и продувочного газа рекомендуется азот. Азот, как правило, помещен в баллоны, сгруппированные в две батареи, каждая из которой снабжена предохранительным клапаном, позволяющим переключать подачу газа, как это было уже описано при снабжении аммиаком. О перерыве в снабжении газами в результате перерасхода или понижения давления в баллонах немедленно сообщается сигналом. Отработанный газ направляется в соответствующую горелку, чтобы обезвредить его для окружающей среды. Поскольку отработанный газ после его сгорания мо жет использоваться в качестве добавочного газа в рабочей атмосфере по экономическим соображениям, необходимо предусмотреть специальное оборудование для процесса его сгорания.

Отвод отработанных газов через крышу здания в настоящее время непригоден из-за загрязнения окружающей среды.

6. АВТОМАТИЗАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ АЗОТИРОВАНИЯ

В современном термическом производстве используют следующие виды автоматизации процессов химико-термической обработки (XTO):

автоматический контроль и автоматическое регулирование различных технологических параметров (температуры, давления, состава насыщающих сред и др.);

автоматический контроль качества деталей после химико-термической обработки;

автоматическое управление механизмами и транспортными устройствами (толкателями, шнеками, рольгангами, конвейерами, дверцами печей и др.) [17].

Автоматизация процессов азотирования осуществляется с целью автоматического контроля и регулирования технологическими параметрами процесса для получения заданного строения, фазового состава, топлийны и твердости азотированного слоя, а также с целью поспедовательного выполнения различных операций технологического процесса, автомагизации загрузки и выгрузки деталей с помощью промышленных роботов [17].

В настоящее время разработаны системы контроля процесса и регулирования состава атмосфер, которые позволили создать автоматизированные системы управления процесса азотирования (ACV TII) [18]. Эти системы управления решают следующие задачи:

управление процессами с целью получения заданных эксплуатационных характеристик изделий (оптимизация по заданным критериям качества);

интенсификация процессов, т.е. достижение заданных критериев качества в кратчайшие сроки (оптимизация по времени).

Автоматизированные системы управления применительно к технологическим процессам можно разделить на три группы:

 Информационно-измерительные системы, предназначенные для получения информации от датчиков технологического процесса и выдачи их оператору в оперативной форме – дисплей, табло, перфолента, перфокарта и т.д.

 Системы программного управления, позволяющие автоматически отслеживать и стабилизировать технологический режим процесса в соответствии с заданной оператором или ЗВМ программой.

3. Оптимизирующие автоматические системы управления, произ-

водящие оперативную переработку информации для оптимизации процесса, в соответствии с заданными критериями качества, полученными на основе экспериментальных данных и математических моделей процесса.

Системы программного регулирования являются в настоящее время наиболее целесообразными для автоматизации процессов химико-термической обработки. Они обеспечивают ведение процесса по заданному режиму в зависимости от требований к диффузионному спою, а также контроль параметров технологического процесса. Программы ведения процесса определяются технологами и задаются в программатор оператором. Интенсификация процесса и оптимизация его по качеству покрытий осуществляется за счет повышения точности про ведения технологического цикла, новых конструкторских решений и внедрения новых технологических режимов, реализация которых требует программного управления.

В настоящее время система программного управления разработана для процесса азотирования. Для создания такой системы необходимо установить детерминированные зависимости между параметрами процесса и эксплуатационными свойствами азотированных деталей, разработать методы автоматического измерения характеристик процесса и методы управления. Процесс газового азотирования управляется такими параметрами, как составы атмосферы, температура, давление, расход газовой смеси и т.д., а процесс ионного азотирования — энергетическими параметрами (напряжением, подводимой мощностью, а также составом атмосферы, давлением и т.д.).

Установки с программным управлением технологическим циклом являются качественно новым типом оборудования для XTO. Анализ процессов XTO показал, что при существующих скоростях технологии процессов азотирования человек не всегда в состояния в нужный момент использовать получаемую информацию систем контроля процессов и своевременно принять решение; при этом управляющие воздействия осуществляются с опозданием, качество азотирования ухудшается и снижается производительность установок химико-термической обработки. Необходимо передать функции управления процессом быстродействующим автоматическим устройствам, т.е. создать автоматическую систему управления (АСУ) технологическим процессом.

Для каждого упрочняемого материала азотирование должно проводиться по индивидуальной программе с целью получения оптимальных свойств диффузионного слоя в конкретных условиях эксплуатации изделий. Исходными данными для составления программы являногся следующие технологические параметры: температура процесса, изменение состава насышающей атмосферы во времени, продолжительность процесса и отдельных его стадий и т.д. Управляющие технологические программы составляются технологом в зависимости от требуемой толщины, пвердости и фазового состава слоя. Время для получения заданной толщины слоя выбирается в соответствии с кинетикой его роста. Азотный потенциал атмосферы для формирования заданного строения слоя определяется по диаграммам фазового равновесия (рис. 63 – 68). Соответствующий насышающему потенциалу состав атмосферы по степени диссоциации и содержанию аммиака в смеси с газами-разбавителями, в частности в смеси с продуктами его предварительной диссоциации, выбирается по диаграммам рис. 63, а, б. в.

Созданы установки для азотирования с системой автоматического программного управления процессом, которая позволяет собирать и обрабатывать информацию о кинетике роста диффузионного слоя непосредственно во время насыщения и вести обработку более эффективно.

АСУ оснащена следующими техническими средствами: набором датчиков для получения информации о состоянии исследуемого объекта (ИО); набором вторичных приборов для преобразования информации; специализированным вычислительным устройством (СВУ) с вводом программы, исполнительными органами, регулирующими параметры в соответствии с управляющими командами, вырабатываемыми СВУ; табло для визуального контроля за процессом; пультом ручного управления (ПРУ) (рис. 31).

Данные о кинетике роста и фазовом составе слоя могут быть получены при помощи анализаторов, помещенных в муфель печи.

Состав и активность насыщающей атмосферы определяются при помощи датчиков, типа ионизационного диссоциометра. При использовании АСУ процессами ХТО необходимым условием является высокая стабильность температурного режима в гечение всего технологического цикла. Контроль азотного потенциала осуществляется датчиком, имеющим обратную связь со смесеприготовительной системой. АСУ ХТО металлов позволяет автоматизировать всеь технологический цикл по заранее заданной программе, снижает грудоемкость процесса и повышает качество обрабатываемых изделий.

В ФРГ внедрены автоматизированные процессы азотирования в аммиаке с добавками киспорода или воздуха. Регулирование состава атмосферы проводится по концентрации киспорода на входе в лечь и содержанию водорода в газах, отходящих из печи (рис. 32). В СССР разработаны промышленные варианты автоматических систем управления процесса азотирования (рис. 33). На рис. 34 показан участок для упрочнения инструмента, оснащенный печами с программным управлением.

Описанные структуры программного управления относятся к классу логико-программных автоматизированных систем управления тех-



Рис. 31. Функционально-структурная схема АСУ ТП азотирования

Рис. 32. Схема автоматизированного процесса азотирования в аммиаке с добавками кислорода



нологическими процессами (АСУ, ТП), функциями которых являются управление покальными регуляторами или прямое цифровое управление по жесткой программе.

Основняя функция таких АСУ ТП – логические операции по выполнению нескольких программ (в частном случае одной). Такие АСУ ТП позволяют исключить влияние ошибок человека при ведении технологического цикла, что особенно важно при таком длигельном процессе, как азотирование. Однако АСУ ТП такого вида обладают существенными недостатками: не оптимизирует технологический режим по критериям качества; не учитывает взаимовлияние технологических параметров при одноконтурном регулировании отдельных параметров; не позволяет сделать выводы из получаемой информации.



Рис. 33. Система программного регулирования процесса азотирования СПР-901



Рис. 34. Участок азотирования инструмента, оснащенный печами с программным управлением

Для решения этих задач требуется переход к созданию АСУ ТП, решающих вышеуказанные задачи оптимизации на основе накопленной информации об объекте, принятой математической модели объекта и выдающей управляющие воздействия либо прямо на регуляторы, либо в виде советов оператору. Задача состоит в том, чтобы по полученной от объекта информации прогнозировать ход технологического процесса, а также разработать такие технологические режимы, чтобы в определенные моменты времени состояние азотируемого изделия удовлетворяло определенным критериям качества.

Решение этой задачи возможно на базе математической модели,

54

которая позволяет прогнозяровать ход технологического процесса и выработать соответствующие технологические режимы с помощью ЗВМ, реализующей алгоритмы получения, обработки информации и выдачи управляющих воздействий.

В настоящее время задача применения ЭВМ в термической обработке значительно облегчается серийным выпуском ЭВМ среднего класса, предназначенных для регулирования сложных технологических процессов.

Нанболее доступны для оснащения термического оборудования микро-ЗВМ, построенные на основе микропроцессоров, предназначенных для сбора, предварятельной обработки информации и выработки регулирующих воздействий в системах управления технологическими процессами.

В связи с понижением цен на элементы автоматики возможна полная автоматизация процесса с применением микропроцессорной техники для регулирования температуры и насыщающего потенцияла атмосферы, управления механизмами и сигнализации о неполадках и регистрации изменения параметров режима.

При регулировании процесса все входные сигналы обрабатываются микропроцессором Значения насыщающего потенциала, концентрация азота и распределение его по голщине слоя обрабатываемого материала рассчитываются микропроцессором на основе входных параметров в соответствии с известными термодинамическими соотношеняями.

При этом облегчается реализация сложных температурно-временных режимов работы печей периодического действия. Упрощается управление работой механизмов загрузки и выгрузки деталей, их автоматизация, перемещения поддонов в печах непрерывного действия.

Расширяется возможность систем сигнализации о неполадках и регистрации изменений параметров процесса. Своевременная информация отклонений параметров процесса от заданных нозволяет гарантировать качественные показатели технологии. Применение микропроцессоров в контуре управления является перспективой термической и химико-термической обработки и, в частности, азотирования.

Глава II. МЕТОДЫ АЗОТИРОВАНИЯ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ АЗОТИРОВАНИЯ

Азотирование широко применяется для упрочнения разнообразных сталей и сплавов, деталей машин и инструментов, работающих в различных условиях эксплуатации. В настоящее время разработано множество технологических вариантов процесса. Процессы азотирования классифицируют по:

составу среды на азотирование в газах, жидких и твердых средах (в пастах или порошках);

температуре процесса t – низкотемпературные ($t < A_1$ в системе железо – азот); среднетемпературные ($t > A_1$ в системе железо – азот, но $t < A_1$ в системе железо – углерод); высокотемпературные (высокотемпературное азотирование, карбонитириование, нитроцементация) ($t > A_1$ в системе железо – углерод);

лиффундирующему элементу – азотирование, карбоазотирование*, оксиазотирование, оксикарбоазотирование**, сульфоазотирование;

давлению в реакторе – азотирование при повышенном, пониженном и пульсирующем давлении;

способу подвода энергии — нагрев за счет конвекции, излучения, низкотемпературной плазмы, индукционного электронного и лазерного нагрева;

типу печного устройства – азотирование в камерных, шахтных, тигельных и других печах;

структуре получаемых слоев на железе и стали – азотирование с получением композиционного слоя (нитридная зона ϵ - и γ' -фазы, и диффузионный подслой, состоящий из α-фазы, избыточной γ' -фазы, специальных нитридов и карбилов (карбонитридов) – зона внутреннего азотирования; внутреннее азотирование (только диффузионный подслой – $\alpha + \gamma' + MN(M_2N)$ фазы + карбиды (карбонитриды); антикоррозионное азотирование (беспористая плотная поверхностная интридная ϵ -фаза или оксикарбонитридная зона (Fe, M) (N, C, O);

комбинациям технологических процессов – азотирование + закалка (азотирование, карбоазотирование); азотирование + закалка при нагреве ТВЧ, лазерным излучателем; азотирование + механическое упрочнение ППД; азотирование + оксидирование; цементация + азотирование.

Процессы азотирования классифицированы по температурным режимам и составу поверхностного слоя (табл. 7). При заданной газовой атмосфере температурный режим определяет состав и структуру

^{*} Углеродоззотирование.

^{**} Оксиуглеродоазотирование



получаемого слоя. Так, при "низких" температурах ($t < A_1$) в системе железо – азот образуется поверхностный слой внутреннего азотирования (металлическая матрица, обогащенная азотом с γ' -нитридными выделениями или нитридами легирующих элементов) и в больщинстве случаев с поверхностной нитридной зоной (ϵ - и γ' -нитриды железа).

"Среднетемпературное" азотирование ($t > A_1$ в системе железо – азот) приводит к образованию под нигридным слоем аустенитной прослойки. В процессе охлаждения аустенит переходит в мартенсит или продукты эвтектоидного превращения (браунит), а также смесь этих структур с аустенитом.

При высокотемпературном процессе ($t > A_1$ система железо – углерод) в поверхностном слое образуется аустенитная структура, обогащенная углеродом и азотом. Основной материал и поверхностный слой упрочинется закалкой⁸.

Широко используются низкотемпературные процессы азотирования, поскольку при этом снижается деформация деталей, объем последующих (отделочных) работ, а также расход энергии. Все большее распространение получают гибкие регулируемые процессы газового азотирования и азотирования в плеющем разряде.

Процесс азотирования имеет много технологических вариантов и выбор того или иного процесса определяется технологичностью, возможностью регулирования строения слоя, скоростью насыщения, временем подготовительных стадий, автоматизацией, стоимостью, наличием оборудования, соблюдением требований по охране окружающей среды и т.д.

Широко применяются процессы азотирования в жидких средах. Однако, несмотря на совершенствование этих процессов, их все более вытесняет газовое азотирование. Это объясняется большей технологической гибкостью газовых процессов за счет широкого ассортимента оборудования, большого числа вариантов газовых сред и температур обработки, меньшей токсячностью газовых сред.

Повышение температуры газового азотирования до 570 – 620°С (температуры ванны жидкого азотирования) позволило создать серию кратковременных газовых процессов азотирования конкурентоспособным технологиям в жидких средах.

В результате применения вакуума, тлеющего разряда, а также проведения процессов под давлением, импульсной подачи насыщающих сред, разбавления аммиака азотом, азото-водородными смесями, воздухом и др. разработана серия ресурсосберегающих гехнологий.

Процесс высокотемпературной нитроцементации в данной книге не рассматривается.

В промышленных кратковременных технологиях азотирования получяли распространение регулируемые процессы на базе атмосфер аммиака, разбавленных диссоциированным аммиаком, углерод- и кислородсодержащими газами (карбо- и оксиазотирование), сульфоазотирование и др.

Определенные успехи достигнуты в области оптимизации термических режимов, а также снижения энергии за счет сокращения времени обработки.

Газовое азотирование располагает установками непрерывного и прерывистого действия различных размеров и конструкций. Азотирование в тлеющем разряде, так же как и в соляных вазнах, может осуществляться только путем одноразовкой загрузки садки.

Процессы регулируемого азотирования позволяют осуществлять контроль за счет специальной подготовки газовой смеси и определения степени диссоциации аммиака в отработанном газе.

В настоящее время появилась возможность вести процессы на базе информации, получаемой непосредственно из реактора. В печах для газового азотирования (утперодоазотнрования и др.) стало возможно получать любые газовые смеси, что открывает пути для гибких "контроляруемых" процессов, на основе которых можно получать требуемые поверхностные слои на самых различных материалах и деталях. Это создает условия для высокопродуктивных специальных технологических процессов, а также многочисленных их вариантов.

Данные, приведенные в табл. 7, характеризуют процессы азотярования, хорошо зарекомендовавшие себя в настоящее время и перспективные в будущем. Традиционные процессы – в солякой ванне и в газовой среде (в аммиаке) создают вполне определенный тип слоя (*е*-интриды). Однако они не в состоянии удовлетворить конкретные требования, предъявляемые к строенню слоев в зависнмости от условий работы деталей.

Вероятно, в будущем возрастут требования к подбору материалов в зависимости от поверхностных свойств, диффузионного слоя к сечения деталей и будут в основном применятскя газовые регулируемые процессы в многокомпонентных атмосферах, ресурсосберегающие, вакуумные, ионные и другие технологии. Закалка сердцевины деталей и получение улучшенной структуры остаются в настоящее время актуальными, так же как различные комбинации диффундируюцих элементов в нитридных споях. В развитии процессов азотирования рещающим фактором будет измерительная техника и автоматическое управление процессом во всех печных установках, начиная с методических и кончая печами с псевдоожиженным слоем на основе точных научных данных о происходящих реакциях.

Обычные процессы азотирования, которые характеризуются специально подобранными газовыми смесями, в дальнейшем могут ока-



заться только вариантами универсального, контролируемого процесся, при котором можно будет получать различные азотсодержащие спок с помощью управления газовыми смесями. Таким образом, гибкие автоматизированные процессы (ГАП) можно будет применять для широкого спектра деталей при использовании производительното к рацконального оборудования. Автоматическое ведение процессов будет опираться на информацию, получаемую непосредственно из рабочей атмосферы (твердоэлектролитиыми датчиками и др.).

С развитием техники будут снижены расходы газа и энергии. В поспеднее время наблюдаются признаки снижения степени распада амминака на внутрекних поверхностях оборудования и промышленное использование отряботанных газов.

В табл. 8 сведены все параметры, которые характеризуют процесс азотирования, в частности газовый. Схема процесса описывает связь между состоянием деталей до азотирования и после него, а также технологические факторы, вызывающие эти изменения. Режимы азотирования могут быть определены эмпирически по принципу "черного ящика" либо на основе достоверных данных о внутренних процессах, произходящих во время обработки.

На процесс азотирования оказывают влияние различные управляемые параметры, а также последующие технологические процессы. Кроме того, результаты азотирования зависят от состояния поверхкости деталей до насыщения; количества неконтролируемых загрязнений в насыщающей атмосфере; отношения объема садки к общему объему печи; состояния нагреваемых внутренних поверхностей оборудования.

Эти факторы могут оказывать влияние на конечные результаты – так, например, рост слоя может происходить неравномерно, в отдельных случаях замедленно и даже отсутствовать вообще и т.д.

Таким образом, ограничиваться управлением только основных параметров-температуры, времени, состава атмосферы, не всегда целесообразно. В том случае, когда требуется повыщенная точность и воспроизводимость результатов на всех поверхностях деталей, необходимо учитывать все факторы, оказывающие влияние на процесс.

Так как процесс азотирования может быть реализован в многочисленных вариантах, далее приведены технологические особенности наиболее широко применяемых в промышленности методов азотирования.

2. ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТИРОВАНИЯ

Технологический процесс изготовления азотируемых изделий включает следующие этапы: предварительная термическая обработка; механическая обработка, включая шлифование; защита мест, не подлежащих азотированию; азотирование; окончательное шлифование или

61

доводка изделия в соответствие с заданными допусками. Схема технологического процесса изготовления азотированных деталей, изготовленных, из хромомолибденовых сталей показана на рис, 35.

Собственно процесс азотирования включает три стадии (рис. 36): 1. Начальный период, включающий нагрев деталей (садки) после загрузки до получения постоянной температуры и состава атмосферы (среды) и создания требуемых концентрационных соотнощений по насыщающему потенциалу среды на поверхности деталей.

 Выдержка при заданной температуре, при которой поддерживаются необходимые условия для протекания соответствующих реакций. На поверхности изделий устанавливается состояние, близкое к

Горячая

TOUNUER 5-7 MM

Грубая обдирка

припуск 3-Знн

Улучшение

Отжиг

механическая обработка.





Рис. 35. Схема технологического процесса изготовления азотированных деталей

Рис. 36. Стации процессов злотирования в жидких и газовых средах: I – загрузка садки; II – выдержка; III – охлаждение, выгрузка садки; π N – зотный потенциал; $P_{H_1}/P_{H_2}^{P_1}$ – параметр зоткрования; π_0 – кислородный потенциал; P_{H_2}/P_{H_1} – параметр оксидирования; % СNO – насъщающий потенциал жилких сред 3. Охлаждение, выгрузка садки.

После азотирования в соляной ванне возможны различные способы охлаждения деталей – в воде, на воздухе или в расплаве солей. Газовое азотирование в аммиаке, в аммиаке с углерод- и кислородсодержащими газами (карбоннтрирование и оксинитрирование) может заканчиваться охлаждением в воде, в масле, на воздухе. Охлаждение деталей после газового азотирования в шахтных печах, так же как и после ионного азотирования осуществляется в печи или реторте, но может проводиться и в атмосфере водяного пара.

В камерных печах, печах непрерывного действия, оснащенных за калочными устройствами, возможно применять различные охлаждающие среды.

По окончании азотирования детали могут либо непосредственно направляться на сборку, либо подвергаться последующей обработке например, очистке от солей в случае жидкого азотирования, дополкителькому оксидированию или притирке.

Схема (рис. 37) показывает зависимость результатов азотирования (в частности, голщины слоя) от исходных параметров процесса и обрабатываемого материала для газового азотирования (карбонитрирования) [19]. Требуемое качество упрочнения (голщину слоя, твердость и т.д.) можно получить многочисленными комбинациями параметров процесса азотирования (температурой, временем, азотным потенциалом), но при этом необходимо учитывать зависимость



Рис. 37. Связь выходных параметров процессов (толщина, свойства слоя и детали) от параметров процесса и обрабатываемого материала [19]



Рис. 38. Влияние кратности смены атмосферы в течение часа (газообмена) в печи на толщину карбонитридной зоны стали 15, $t = 570^{\circ}$ С, 2 ч [20]:

¹ - asortupobanuc B NH₃ (70 % NH₃); NH₃ + + H₂ (54 % NH₃); NH₃ + 3 H DOTA3 (42 % NH₃); NH₃ + N₂ + CO₂ (42 % NH₃); 2 - of Shuthati Of Meth at Mood pepts Ib are a 5 y Husep constraint news

получаемых результатов от каталитической активности обрабатываемой поверхности, массы материала и массы оснастки, давления, скорости потока и кратности обмена атмосферы, скорости нагрева и охлаждения и т.д.

В частности, кратность обмена атмосферы для различных процессов азотирования должна составлять 5 – 10. При таком газообмене достигаются стабильные результаты [20] по формированию диффузионного слоя (рис. 38).

Предварительная термическая обработка*

Предварительная термообработка — закалка и высокий отпуск обычно проводится в заготовках. При проведении термообработки хроммолибденалюмникевых сталей гипа 38Х2ИЮА необходимо учитывать, что они обладают больщой склонностью к обезуглероживанию. Вследствие этого заготовки должны иметь достаточные припуски на обработку (2,0 — 2,5 мм), которые гарантировали бы полное удаление обезуглероженного слоя. Наличие на деталях, подвергаемых азотированию, обезуглероженных поверхностей, недопустимо, так как это влечет за собой резкое увеличение хрупкости азотированного слоя, а иногда его "шелушение".

Предварительная обработка практически не оказывает влияния на качество азотированного слоя стали З8Х2МЮА. В сталях без алюминия твердость азотированного слоя зависят от исходной твердости сердцевины: чем выше твердость сердцевины (ниже температура от пуска), тем больше твердость азотированного слоя по всей толщине.

Во всех случаях, отпуск после закалки должен на 40 - 70°С пре-

^{*} Авторы ~ Ю.М.Лахтин и Я.Д.Коган,

вышать температуру азотирования, чтобы исключить влияние фазовых превращений сердцевнию деталей на качество азотирования.

Для ответственных вэделий со сложной конфигурацией перед шлифованием рекомендуется производить стабилизирующий отпуск для снятия внутренних напряжений, которые неизбежно возникают в изделии при резании и могут быть источником повышенных деформаций при азотировании. Стабилизирующий отпуск рекомендуется проводить при 550 – 600°С в течение 3 – 10 ч с последующим медленным одлакидением (пець, воздух).

Защита стали от азотирования*

При азотирования часто из конструктивных или технологических соображений оказывается необходимым отдельные части изделия предохранить от насыщения азотом. Наибольшее распространение получил метод гальванического покрытия оловом мест, не подлежащих азотированию.

При температуре азотирования опово расплавляется и удерживается на поверхности стати за счет поверхностного натяжения в виде тонкой, непроняцаемой для азота пленки. Толицина опованного покрытиня должна состаялять 6 — 8 мкм. Однам из недостатков метода защияты от азотврования путем лужения детали является растекание опова в процессе насыщения стали азотом на места, подлежащие азотврование. Этот недостаток может быть устранен путем предварительного фосфатирования деталей, предложенного С.Ф.Юрьевым. Жидкое олово не смечивает поверкности, покрытые фосфатной пленкой, и поэтому при азотирования даже случайное попадание олова на эти поверхности не сопровождается образованием мятиха пятен.

Удобным к простым методом защиты от азотнрования (особенно для предохрамения внутренких резьб, отверстий, галтелей и г.п.) является применение защитных обмазок. Вполне удовлетворительные результаты дает обмазка, состоящая из трех частей порошка олова, одной части порошка свянца и одной части хрома. Мелкоистертая смесь разбавляется хлорястым цинком до удобной для наложения тоёнким слоем консистенция.

Для местной защиты от азотирования коррозионностойких сталей применяют химическое (топщина 8 – 10 мкм) или гальваническое (до 30 мкм) никелирование. Для гарантированной защиты необходимо иметь плотный и мелкозернистый слой никеля толщиной не менее 30 мкм. Крупнозернистые осадки не обеспечивают надежной защиты.

3 - 928

^{*} Авторы – Ю.М.Лахтин и Я.Д.Коган.

При высокотемпературном (750 – 800°С) азотировании аустенитных высокомарганцовистых дисперсионно-упрочияемых сталей, изоляция мест, не подлежащих азотированию оловом, хороших результагов не дает – олово легко стекает. В этом случае для местной защиты от азотирования В.А.Рудманом и Е.В.Труниной предложен метод окисления. Нагрев (12 ч) в твердом карбюризаторе или пиролизиом газе при 650 – 750°С позволяет получить плотную пленку, непроняцаемую для азота.

Так как олово дефицитно и дорого, когда не требуется иметь резкой границы между азотированной и неазотированной поверхностью, применяют жилкое стекло. Перед покрытием детали обезжириваются, промываются горячей водой, после чего их окунают в жилкое стекло. Затем детали просушиваются при 90 – 120°С в течение 1,5 ч. Пленка жидкого стекла должна быть прозрачной, стекловидной, без просветов и механических повреждений.

Подготовка изделий к азотированию*

Перед азотированием поверхность изделий должна быть обезжирена электрохномическим методом или промывкой в бензине или в каких-либо других растворителях для удаления масла, эмульсии и других загрязнений. Коррозионностойкие стали перед азотированием требуют предварительной обработки поверхностей, подлежащих азотированию, с помощью которой должна быть удалена пленка окисла, препятствующая диффузии азота в металл. Азотирование высокохромистых сталей без предварительной депассивации приводит не только к снижению толщины слоя, но и к неравномерности ее по поверхности и "пятнистой" твердоги. Пленка удаляется травлением в водных растворах кислой или чаще введением в рабочее пространство печи хлористого аммония или четыреххлористого упперода.

В частности, предварительно обезжиренные изделия из коррозионностойких хромистых сталей подвергаются травлению в растворе, состоящем из: 750 см³ соляной кислоты; 5 г ингибитора ПБ5; 250 см³ воды.

Температура раствора 40 — 50°С, время выдержки 15 мин. Травление продолжают до приобретения поверхностью изделий матово-серебристого оттенка.

После травления изделия из коррозионностойких сталей необходимо промыть шетками вначале горячей водой при 40 – 50°С, затем холодной проточной водой до исчезновения темного налега, появляющегося при травлении, после чего просущить при 100 – 110°С или обдуть горячим воздухом. В некоторых случаях для удаления оксил-

^{*} Авторы – Ю.М.Лахтин и Я.Д.Коган.

кой пленки ограничиваются обдувкой деталей песком. Основной недостаток этик методов — возможность возвратной пассивации перед азотированием или в процессе азотирования. Разрыв во времени между травлением и загрузкой в печь на азотирование не должен быть больше 3 ч.

Сопротивление коррозии на азотированных поверхностях деталей яз коррозионностойких сталей понижается и должно быть учтено в случае изготовления изделий, работающих в агрессивных средах (кислотах органических к неорганических). Для изделий из сталей 40X14H14B2M, 25X18H8B2, работающих в воде, необходимо предусмотреть снятие припуска на азотируемых поверхностях в 0,02 – 0,03 мм. При азотировании конструкционных сталей, склонных к образованию в поверхностном слое хрупких, легко выкращивающихся фаз, необходимо предусматривать припуск в пределах 0,05 – 0,1 мм.

Газовое азотирование в аммиаке*

Схемы некоторых процессов азотирования, в том числе газового, показаны на рис. 39. Азотирование в аммиаке осуществляется при подаче газообразного аммиака из баллонов или аммиачной станции в рабочее пространство печи со скоростью, гарантирующей получение задакной степени диссоциации аммиака – азотного потенциала атмосферы. Основное и вспомогательное оборудование для процесса описаны в гл. 1.

Подготовленные для азотирования изделия загружают в печь таким образом, чтобы они не соприкасались между собой и чтобы продукты разложения аммиака свободно омывали поверхности, подлежащие азоткрованию. Одновременно с изделиями загружают контрольные образцы, изготовленные из тех же сталей, что и изделия. После загрузки изделий печь герметически закрывают и присоединяют резиновые шпанти для подачи и отвода аммиака. После этого включают подачу аммиака в муфель печи и продувают муфель до полного удаления из него воздуха, что устанавливается по диссоциометру (полное заполнение диссоциометра водой показывает на отсутствие воздуха в лечи).

В начале процесса, в отводящем трубопроводе конденсируется влага, которую следует удалять во избежание повышения давления в муфеле печи.

Перед загрузкой при азотировании деталей из высокохромистых сталей (не подвергнутых травлению) на дно муфеля помещают смесь просушенного хлористого аммония с предварительно прокаленным леском. Песок добавляется для замедления выноса хлористого ам-

^{*} Авторы ~ Ю.М.Лахтин и Я.Д.Коган.



Рис. 39. Схемы процессов азотирования:

 $a - одноступенчатые в NH₃; <math>\delta - двухступенчатое в NH₃; <math>e - антикоррозион$ нос; <math>e - с последующей закалкой; $\partial - в$ аммиаке с добавками углеродсодержащих газов; e - в вакуме; x - жилкое

моння. Количество клористого аммония берется из расчета 100 — 150 г на 1 м³ объема муфеля.

Денассивация прокоходит и при воздействии других галогенидов На Fa, HBr, HI, поэтому в качестве денассиватора может быть использовано любое соединение, при диссоциации которого образуется галоген.

Пля разрушения оксидной пленкк на высокохромистых сталях может использоваться четырехилористый уллерод ССІ., Пля этого в гечение первых 1,5 — 2 ч в муфель нечи подаются пары ССІ, получаемые пропускавиема аммедака через слой жодкого ССІ. Совместные действия киюра в водорода разрушают оксидную пленку. Удаление оксидкой пленки дает корошие результаты и при заотноровании обычных сталей. Динтельность процесся сокращается на 25 %.

Выбор температуры и продолжительности процесса определяются требованиемые к толщине, твердости и свойствам слоя и изделия. Рекомендуемые режимы азотирования стали и чугуна и изделий различного назначения даны в гл. IV.

Перепад температур в рабочей зоне печи допускается но более ± 5°C. После выкода на температурный режем устанавливается рекомендусмая степень диссоциация выкелака, которая для детатей из конструкционных сталей при 500 - 520°C составляет 20 - 40 %, при 520 -540°C составляет 30 - 50 % м при 540 - 560°C - 40 - 60 %.

Скорость протежания анынкака должна быть такой, чтобы диссоциацияя акыккака, измерляная диссоциометром, была в требуемых прелялах. Если диссоциация аммивака мала, то подачу его следует уменьшиять, если велика – узеличить. Следует отметить, что увеличение стелеям диссоциация аммиваха, при данной температуре азотирования, до 60 – 65 % не отражается отрицательно на твердости и толцине слоя. Пря увеличения степени диссоциация аммиака получает меньшее развитие е фаза и уменьщается хрупкость споя на нитроллоях. Время выдержки отсчитывается с момента достижения в печи заданной темперетуры и назначается в зависимости от требуемой толщины слоя и температуры процесса взотирования.

Для получения оптимальных свойств не следует стремиться к большой толшике слоя. При большой толщине слоя не только снижается предел Выносливости, но и возрастает деформация (коробление) детали. Обычно деястся значительный припуск на азотируемые детали для устранения возникающих изменений размеров и формы, что жельзя прязнать правыльным. При рациональной укладке изделий в печа, манимальной температуре и толщине слоя коробление и деформащим невлика.

Цля сняжения хрупкости азотированного слоя и экономии аммиака реконсендуется азотирование в аммиаке, разбавленном азотом (аргоном) до 70 – 80 %. Сняжение хрупкости применительно к стали 38Х2МЮА связано с уменьшением концентрации азота в є-фазе и меньшем ее развитии. Толщина диффузионного подслоя (зоны внутреннего азотирования) при этом сохраняется такой же или несколько увеличивается по сравнению с азотированием в чистом аммиаке. Введение в атмосферу до 80 — 90 % азота или аргона делает насыщенную смесь менее взрывоопасной [1].

Для снижения хрупкости в некоторых случаях применяют деазотирование для удаления избыточного (не связанного с легирующими элементами) азота нагревом азотированных изделий в течение некоторого времени при 520 – 560°С. Деазотирование проводится в атмосфере полностью диссоциированного аммиака при 520 – 560°С и приводит к уменьшению концентрации азота из поверхностных слоев за счет его взаимодействия с водородом и диффузии в глубь материала.

Температуру деазотирования рекомендуется устанавливать не выше максимальной температуры, принятой при азотировании, во избежание повышенных деформаций.

Продолжительность деазотирования составляет 3 – 10 ч. При использования шахтных печей детали после азотирования охлаждают вместе с печью до 200°С, не прекращая подачи аммиака. Для сокращения периода охлаждения рекомендуется вынимать муфель из печи и охлаждать его на воздухе.

После окончания процесса азотирования детали промывают в течение 30 мин в горячем растворе тринатрийфосфата для удаления жидкого стекла [1]. Повышение температуры азотирования до 560 – 620° С позволяет проводить кратковременное газовое азотирование (1 – 6 ч), являющееся конкурентоспособным процессом жидкому азотированию.

Кратковременное газовое азотирование позволяет получить комплекс физико-механических зарактеристик, идентичных жидкому азотированию: повышенную коррозионную стойкость, износостойкость и сопротивление усталости. Однако при газовом азотировании скорость насыщения ниже, чем при обработке в цианид-цианатных расплавах. Так, например, при 570°С в течение 3 ч при азотировании в аммиаке достигается топцина слоя, полученная при жидкостном варианте процесса за 2 ч [2].

Применительно к низкоуглеродистым сталям азотирование дает наибольший эффект в сочетании с последующей термической обработкой диффузионной зоны, включающей закалку или закалку и от пуск (80 – 300°С). Так, например, максимальное повышение предела выносливости достигается у низкоуглеродистых станей в состоянии пересыщенного азотистого феррита, полученного при закалке слоя непосредственно с температуры насыщения. При азотировании в аммиачной атмосфере можно осуществлять регулируемые процессы, изменяя азотный потенциал за счет разбавлення аммиака азотом. инертным газом, водородом или азото-водородной смесью, полученной при предварительной диссоциации аммиака.

> Азотирование в атмосфере аммиака и углеродсодержащих газов (углеродазотирование)*

Азотярование в аммикачно-науглероживающих атмосферах позволяет заменить процессы азотирования в соляных ваннах при полученим близких по качеству диффузионных слоев. Кроме того, нитридные покрытия, полученные при газовых процессах, содержат значителько меньше пор, чем после жидкого азотирования.

При сравнения с газовым процессом азотирования в аммнаке введение углеродсодержащих газов позволяет увеличить пластичность натридной зоны и сопротивление изнашиванию. Полученная при азотировании в аммнаке є фаза обычно содержит (9 – 11) % N и обладает повышеннюй хрупкостью. Разбавление аммнака углеродсодержащимыя газамя предотвращает пересыщение поверхностного слоя азотом и устраняет хрупкость нитридной зоны. В этом случае образуется карбонитридная є фаза, в которой концентрация азога уменьнивется до 7,5 – 8,5 %, а углерода повышеато до 1 – 3 % (рис. 40, 41). Так как содержание углерода в стали больше его предельной растворяности в дъбруженном подслое, концентрирусь только в предегаоряется в диффузионном подслое, концентрирукъ только в пределах карбонитридной зоны.

Азотирование в смеся аммиака и науглероживающих газов было исследовано м внедрено в СССР в 1964 — 1966 гг. Для азотирования использовались атмосферы аммиака в смеся с продуктами пиролиза грязтаноламина или природного газа (30 — 40 % аммиака и 60 — 70 %-июго природного газа) [1].

В США с 1970 г. применяется процесс азотирования (низкотемпературной нятроцементации) в смеси 50 % аммиака и 50 % пропана или эндогаза (фирма "Ипсен"). Этот метод в США известен под назаванием, "интемпер", в ФРГ "инкотрирование", в Японии "найтемпер". Точка росы зндогаза 0°С. Эндотермическая атмосфера не регулируется по точке росы и содержанию СО₂. Фирма 'Айхелин" (ФРГ) разработала процесс нитрок в смесн аммиака и экзогаза (90 % N₂ и 10 % СО₂) [1].

Некоторые составы атмосфер для процессов азотирования в различных газовых смесях даны в табл. 9.

Строение диффузионного слоя и его состав при газовых процессах аналогичны получаемым при азотировании в жидких средах. На поверхности формируется карбонитридная [Fe₂₋₃(N, C)] или окси-

^{*} Низкотемпературная нитроцементация, карбонитрирование.


Рис. 40. Распределение азота и углерода по толщине карбонитридной зоны на стали 45 при различных процессах азотирования в атмосфере аммиака и углеродсодержащих газов: $a) t = 570^{\circ}C, 2 \leq [20];$

I = 380 си з 1(2), I = 300 си з 1(2), I = 300 гирование в NH₃ + N₂ ; 3 = нитроцементация в NH₃ + N₂ + CO₂; 6/I = 580°C, атмосфера [39]: I - NH₃ + эндогаз (1:1), CO - 7 %; II - NH₃ + эндогаз/экзогаз; III - NH₃ +

+ экзогаз (1:1); CO = 1 ÷ 2 %

карбонитридная [Fe2-3(N, C, O)] зона толщиной 7 - 25 мкм с расположенной под ней зоной внутреннего азотирования (твердый раствор азота в железе, его нитриды и нитриды легирующих элементов).

Азотирование в смеси аммиака и метана природного газа, аммиака и пропана. При азотировании в атмосфере аммиака и природного газа

Рис. 68. Блияние продолжательности азотирования в апмосферах амениака, разбавленного апро-и эксогазания на концентрацию углерода в карбонатридной зоме стали 45, t = 580°C [21]



лучшие результаты получены при следующих технологических параметрах: температура 550 - 570°С, продолжительность 2 - 10 ч, соотношение газов: амынака 30 %, природного газа 70 %; Р_{NH₃}/P³H₃ = 8,7. Так как степень диссоциации метана мало зависит от расхода газа, процесс контролизуется по стелени диссоциании амунака.

При применения пропана рекомендуется следующее соотношение газов в насыщенной атмосфере: 50 % амминака и 50 % пропана. Лучшую работоспособность имеют слоя, состоящие из карбонитрядной зоны голщиной 7 – 15 мкм и зоны внутреннего азотирования толшяной 0,1 – 0,6 мм [1].

При азотировании изделия загружают в нагретую до рабочей температуры печь. Печь герметизируют и в период подогрева через конгейнер пропускают наутлероживающий газ. При достижении температуры процесса в рабочее пространство печи одновременно подают амымкак и углеродсодержащий газ в заданной пропорции. После выдержки подачу амычкака прекращают и охлаждение ведут при пропускваныя ваутлерождвающего газа.

Поверхность стали после азотнрования в смеси аммиака и природмого газа ммеет синий или красный оттенок. Для уменьшения содержания водорода в стали после азотирования рекомендуется проволить дополнательный отпуск при 180 – 200°С в течение 1,5 – 2 ч [1].

Азотирование в смеси аммиака и эндогаза. Процессы азотирования в смеси аммиака и эндогаза, известные за рубежом как "нитемшер" – "шекотрирование", проводят при 560 – 580°С в течение 0,5 – 5 ч в атмосфере 50 % аммиака и 50 % эндогаза. Эндогаз вырабатывается эндогенераторами с точкой росы 0°С и содержит 60 % N₂, 20 % $\mathbb{H}_2 \cong 20 \% \mathbb{C0}^{\circ}$

* Такая атмосфера названа зидогазом условно.

Процесс	Температура, ^О С	Среда	Разработчик
Азотирование	450 - 570 450 - 570	100 % NH3 10 - 30 NH3/90 - 70 %	CCCP
	600 - 800 600 - 800	$(N_2 + H_2)$ 100 % NH, 20 % NH, + 80 %	Германия СССР
	530 - 560	$(N_2 + H_2)$ 20 % NH ₂ + 80 % N ₂	CCCP
Оксиазотирование	540 - 580 450 - 650	NH ₃ + 1 - 10 % O ₂ NH ₃ + 0.5 - 5 % воздух	Германця Германня Сша
	550 - 750	NH ₃ + 0,1 - 1 $\%$ O ₂ NH ₃ + 5 - 50 $\%$ BO3 <i>JJY</i> 2 NH ₃ + 0,2 - 10 $\%$ O ₂ NH ₃ + 0,5 - 15 $\%$ H ₂ O (map	Сша Германия))
	450 - 650	I ступень NH ₃ + 10 % O ₂ II ступень NH ₃ + 10 % O ₂	США
Оксиуглеродо- азотирование	570	NH ₃ /экзогаз в соотноше-	Германия
	570	$NH_{3} + CH_{4} + O_{2}^{*}$ $CH_{4}/NH_{3} = 1$ $CH_{4} + NH_{4}(02 - 25 - 20)$	СЩА
	570 - 680 500 - 600	$H_{3} + 5 - 20 \% CO_{2}$ $H_{3} + 5 - 20 \% CO_{2}$ $40 - 50 \% NH_{3} + 40 - 50 \% CH_{4} + 1 - 10 \% CO_{2}$	Болгария СССР
Углеродоазоти- рование (низ- котемператур- ная нитроце- ментация)	570 540 - 620 570 - 660 570 570 600 - 700 570	$50 \% NH_3 + 50 \%$ эндогаза $50 \% NH_4 + 50 \%$ эндогаза $50 \% NH_5 + 50 \% с_3 H_3$ $50 \% NH_3 + 70 \% CH_4$ $70 \% NH_3 + 70 \% CH_4$ $50 \% NH_3 + 50 \%$ эндогаза 1 ступень – NH ₃ ; II ступень – NH ₃ ;	Германия Япония Чехо-Сповакия СССР СССР Германия Германия

Таблица 9. Процессы газового азотирования и инзкотемпературной интроцементации

* Процентное соотношение в описании отсутствует.

Степень диссоциации аммиака составляет 30 – 60 % и регулируется в процессе азотирования. Углеродный потенциал атмосферы не контролируется. Сажа при обработке не образуется, и детали имеют светлую поверхность. После окончания изотермической выдержки детали охлаждают в потоке защитного газа или закаливают в масле.

При азотировании образуется малопористая карбонитридная зона



Рис. 42. Рост интридной зоны *а* и эффективной толщины слоя *б* при углеродоазотврования [21]

толщиной 2,5 – 25 мкм. Рост карбонитридной зоны и эффективной толщины слоя при 580°С при углеродазотировании показаны на рис. 42 [21]. Размеры деталей увеличиваются на 10 мкм для конструкциониой, низколегированной стали и на 9 – 15 мкм для чугуна вне зависимости от габаритов изделия. Величина микронеровностей поверхкости возрастает с 4,2 до 6,3 мкм.

Процесс проводят в герметичных шахтных, камерных и проходных печах с интенсивной принудительной циркуляцией газа. Охлаждение происходит в печи, ускоренное холодным отработанным газом или в масле (универсальные печи), или в газоохлаждаемых камерах (проходные печи), а также продувкой газом в реторте (шахтная печь).

В отношении атмосферы в печи необходимо, наряду с поддержа-

нием постоянного состава смеси, провести мероприятия по изменению состава при загрузке и выгрузке сапки. Если сапка нагревается с печью, то эндогаз может быть подогретым до 450°С, при более высокой температуре можно половину газа заменить аммиаком. Смена атмосферы возможна как при температуре азотирования, так и при загрузке печи. Охлаждение можно проводить как в азотирующей атмосфере, так и в эндогазе при гемпературе СС.

Для обеспечения защиты окружающей среды предусматривается надежный отсос отходящих газов из зоны печи и кх разложение или уплизация на выходе в атмосферу [1]. Для обеспечения вэрывобезопасности рекомендуется поддерживать избыточное давление в рабочей камере печи для исключения подосса воздуха. При нагреве и охлаждении целесообразно промывать реторту нейтральным газом и на выходе печи должны быть предусмотрены пламенные засловы, то есть необходимо, чтобы газы, поступающие в печь, воспламенялись, а выходящие из печи – отсасывались вентилятором и поджигались на выходя.

В начале процесса печь рекомендуется сначала нагреть до 800°С, затем ввести насыщающую атмосферу (эндогаз и аммиак), далее снязить температуру до 620°С, продуть в течение 3 ч рабочим газом, за грузить детали при этой температуре. Затем печь охлаждают до рабочей гемпературы (например, 570°С) и детали обрабатывают по технологическому режиму. При непрерывной работе печи предварительный нагрев до 800 – 620°С не требуется.

Азотирование с применением эндогаза в 2 раза дешевле жидкого азотирования. Для печи с рабочей камерой 1200 X 750 X 500 мм расход аммиака и эндогаза составляет 5 м³/ч, для обработки ~ 0,5 г деталей требуется ~ 8 кг аммиака [1].

Азотирование с применением продуктов пиролиза тризтаноламина [C2H₅O]₃N проводится в среде продуктов пиролиза тризтаноламимина с добавками или без добавок аммиака. Возможно проведение процесса при непосредственной подаче тризтаноламина в печь без предзарительного пиролиза. По этой схеме тризтаноламин вводится в печь через водоохлажденный дозатор. При этом рекомендуемое количество тризтаноламина при обработке инструментальной стали составляет две капли в 1 мин на 1 л объема печи, при азотировании конструкционных сталей 60 – 80 капель в 1 мин для муфеля d = 800 мм, H = = 1200 мм при избыточном давлении 3,9 – 6,5 · 10⁰ Па.

Выше 500°С триэтаноламин диссоциирует по реакции:

$$[C_2H_5O]_3N \rightarrow 2CH_4 + HCN + 3CO + 3H_2.$$

$$\underbrace{H + N + C}_{Me}$$
(2.1)

При подаче тризтаноламина непосредственно в рабочее пространство печи процесс проводят при 600°С в течение 6 – 7 ч [6], ниже 550 – 590°С образуется большое количество смол, закупоривающих входной грубопровод.

Азотпрование при $t < 600^{\circ}$ С можно проводить при минимальной подаче тризтаноламина в печь ~ 2 капли/мин на 1 л объема печи. При таком расходе активность среды уменьшается и смолистые вещества не образуются. Так как активность атмосферы низка, карбонитридивый слой не образуется, что позволяет применять низка, карбонитридивы для упрочнения быстрорежущих сталей. При 560°С в течение 1 – 4 ч на сталях Р9, РбМ5 образуется зона внутреннего азотирования толщиной 15 – 70 мкм с микротвердостью 10000 – 10800 МПа без поверхностной натридной зоны.

Для упрочнення конструкционных низколегированных сталей азотирование проводят при 600°С в течение 4 – 6 ч, при этом образуется диффузионный слой с поверхностной карбонитридной зоной толцияной 3 – 10 мкм.

Применение предварительного высокотемпературного пиролиза триэтаколамина позволяет проводить процесс в более широком интервале температур, уменьшает образование смолистых соединений.

Широлиз тризтаноламина проводят в отдельной печи при 900 – 910°C с образованием атмосферы следующего состава: ~ 33 % СО; ~ 11 % СЩ₄, ~ 45 % H₂; ~ 9 % N₂; С_т, H_n, СО₂, O₂ – остальное.

С повыдиением температуры до 700°С толшина слоя растет в соответствия с экспоненциальной зависимостью, выше 700°С толщина карбонатридной зоны уменьшается. При 650 – 700°С образующаяся є фаза имеет повышенную хрупкость.

Оптимальные свойства имеет слой, полученный по режиму: 580 – 600°С в течение 6 – 10 ч. На конструкционных сталях при этом образуется слой толщиной 0,3 – 0,5 мм с карбонитридной зоной толциной 7 – 12 мкм. Твердость на углеродистых сталях составляет 250 – 350, на легированных 500 – 800 HV.

При смешанной атмосфере аммиака и продуктов пиролиза триэтаноламина можно регулировать процесс по насыщающей активности основных диффундирующих компонентов: азота и углерода. Измекля степень диссоциации аммиака можно увеличить поверхностную твердость, например стали 40Х с 400 до 550 НУ. При степени диссоциации аммиака ~ 60 % образуются слои максимальной твердости, работоспособные в условиях повышенных контактных нагрузок. Повышение степени диссоциации аммиака до 80 – 90 % снижает концентрацию азота в слое и его твердость.

При азотировании быстрорежущих сталей аммиак подается в печь голько при температуре процесса, а нагрев и охлаждение проводят голько в продуктах разложения триэтаноламина. При такой схеме

процесса при 560°С в течение 2 ч исключается охрупчивание слоя высоколегированных сталей.

Азотирование в атмосфере аммиака и кислородсодержащих газов*

Введение в аммиачно-водородную атмосферу кнелорода, воздуха, паров воды ускоряет диффузию азота. Образование оксидных пленок, оксикарбидов, оксикарбонятридов способствует повышению износостойкости и коррозионной стойкости азотируемых сталей [22 – 23]. В Германии для оксинитрирования используют кислород воздуха или пары воды. При использовании воздуха он должен быть очицен от масла и воды.

В качестве защитного газа для продувки реторты рекомендуется использовать азот или сухой обработанный газ.

Азотирование можно проводить в ретортных, шахтных, камерных и методических печах.

После загрузки садки в реторту (шахтная печь) или шлюз (камерная печь) проводят герметизацию и продувку азотом или отработанным газом. Далее садку перемещают в нагретую рабочую камеру, где осуществляется нагрев до заданой температуры в насыщающей газовой атмосфере. Состав газовой смеси рассчитывают так, чтобы азотный потенциал атмосферы соответствовал отношению $P_{\rm NH_s}/P_{\rm H_s}^2 > 3$, а содержание кислорода или паров воды было ниже границы окисления железа.

Насыщение азотом начинается одновременно с вводом азотирующей атмосферы. Исходя из требуемого фазового состава слоя $[(\epsilon \, n \, \gamma') - нитряды, \alpha - твердый раствор], регулирование осуществляется отношением <math>P_{\rm NH_3}/P_{\rm H_2}^{\rm a}$, а количество добавляемого кислорода определяется кислородным потенциалом $-P_{\rm H_2O}/P_{\rm H_2}$, при котором еще не происходит окисление железа.

Постоянный состав атмосферы достигается путем контроля как за поступающим (аммиак, кислород), так и за отработанным (водород) газом. Степень диссоциации аммиака устанавливают по показаниям содержания водорода в отработанном газе. Изменение содержания кислорода, водорода и температуры в процессе оксинитрирования показано на рис. 43.

После окончания изотермической выдержки выключается нагрев и реторта (шахтная печь) продувается азотом до тех пор, пока содержание водорода не снизится до < 5 % объема. Для предотвращения подоса воздуха реторты избыточное давление повышается на 0,004 МПа. После чего реторта перемещается в охлаждающий колодец, продува-

^{*} Оксиазотирование, кислородоазотирование, оксинитрирование.



Рас. 63. Изменение состава атмосферы и температуры процесса при оксинитрирования. I – начало азотирования и добавка кислорода

ется азотом. При снижении температуры ниже 200°С садка вытружается.

Возможно охлаждение по иной схеме для формирования оксидной пленки: после перемещения реторты в охлаждающую шахту в реторту подается вода в виде канель при охлаждении до 400°С, после чего вытружается садка.

При азотировании в камерных печах после окончания изотермической выдержки садка перемещается в шлюзовую камеру, где ох*паждается* в атмосфере азота или водяного пара до 200°С в течение 20 – 60 мян. Рост оксинитридной зоны и эффективной голщины слоя при оксинитрировании показан на рис. 44.

Азотнрующая аппаратура оснащена измерительной, регулирующей и сигнализирующей техникой.

Автоматяческий контроль за программированным поэталным включением оборудования обеспечивает полуавтоматическое ведение процесса.

Азотирование в атмосфере аммиака, кислород- и углеродсодержащих газов*

Наиболее широкое распространение получил процесс азотирования в смеси аммиака и неочищенного экзогаза. Процесс разработан в Германим фирмой "Айхелин" и получил название Нитрок [9]. Отноше-

Газовое оксикарболитрирование, кислородоуглеродоазотирование, оксиуглеродогзотирование.



Рис. 44. Влияние продолжительности оксинитрирования на толщину диффузионного слоя при 550°С

ние экзогаза к аммиаку в смеси равно 2. Экзогаз (90 % N_2 н 10 % CO_2) получают при стехиометрическом сгорании природного газа при коэффициенте избытка воздуха 0,95 – 1,05.

Смесь азота и углекислого газа взрывобезопасна, что обеспечивает высокую безопасность технологии и оборудования на основе экзогаза.

При азотировании в смеси $NH_3 - CO_2 - N_2$ протекают реакции, при которых возможно образование атомарного азота и углерода и окисление железа: $NH_3 \rightarrow N_{Fe} + 1,5H_2$; $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$; $2CO \Rightarrow C + CC$; $Fe + CO_2 \rightarrow FeO + CO$.

Таким образом, в смеси с аммиаком углекислый газ является окис-

ляющим и кауглероживающим компонентом, что позволяет проводить оксикарбонатрирование.

Использование экзогаза и аммиака (при отнощении экзогаза к аммиаку равном 2 и при степени диссоциации аммиака 50 %) дает следующий состав атмосферы: 14,3 % NH_3 ; 3,5 % CO; 17,9 % H_2 ; 3,5 % H_2 O; 58,6 % N_2 ; 2,2 % CO₂. Такая атмосфера эмеет спедующие потенциалы по основным насыщающим элементам: $a_N = 1,9$; $a_C = 1,5$; $a_O = 0,6$.

При постоянном соотношении в смеск экзогаза и аммиака активность атмосферы и ее состав для различных температур могут быть рессчитаны и определены по комограммам, построенным для конкретных граначных усповий ведения процесса.

Соотношения азотирующего, науглероживающего и окислительного потенциала атмосферы определяют строение диффузиснного споя.

В соответствик с диаграммой (рис. 45), изменяя гараметры активности атмосферы, можно регулировать строение и фазовый состав



Рыс. 45. Влияные состава азотарующей атмосферы на области устойчивости фаз железа при 570°С [6] (заштрихованкая область обозначаёт рабочий джапазон Натрок процесса)

споя, получая на поверхности или карбонитридную зону є-фазы, или мязшяй нятряд (γ'-фазу), карбяд Fe3C или оксид Fe2O3, либо только зону внутреннего азоткрования – α-твердый раствор [6]. С увеличеняем азотного и углеродного потенциала атмосферы расширяется область устойчивости оксикарбонитридной є-фазы. Повышение науглерожовающей способности атмосферы при постоянном низком азотвом потенциале выклиннявает область существования γ'-фазы и делает возможным образование в слое цементита.

В смеся аммиака и экзогаза происходит ускоренное формированяе диффузионного слоя: так, например, за 2 ч при 570°С на углередистых сталях при нитрок-процессе можно получить малопористый оксяжаоблитридный слой голщиной 10 – 15 мкм.

Процесс может проводиться во всей гамме печей, выпускаемых для азотирования: шахтных, камерных, проходных, конвейерных. Фирмой-разработчиком процесса рекомендуется дифференцированная подача газа во время процесса. При нагреве садки до 400°С в печь подводится только экзогаз, при 400°С дополнительно вводится аммиак в заданном соотношении к экзогазу. Процесс контролируется по содержанию водорода в отходящих газах.

При нарушении герметичности печи и уменьшении давления в муфеле подвод аммиака автоматически прекращается и печь продувается экзогазом.

В зависимости от эксплуатационных требований к обрабатываемым изделиям после окончания процесса садку охлаждают в токе экзогаза, отключая подачу аммиака при 400°С, или проводят закалку с температуры зогирования. При непользовании шахтных печей закалку проводят после интенсивной продувки реторты экзогазом, затем муфель разгерметизируют и переносят садку в закалочную ванну. Такая операция достаточно трудоемка и не исключает окисления поверхности при переносе деталей в закалочный бак.

Более технологичны и производительны для различных вариантов процесса проходные камерные печи и печи непрерывного действия. Проходная камерная печь имеет три зоны в виде загрузочного цлюза, рабочей и закалочных камер. Все камеры имеют автономные системы газоснабжения и разделены герметичными шлюзами. Садку загружают в шлюзовую камеру при 300°С. В загрузочный шлюз непрерывно поступает экзогаз, обеспечивающий содержание остаточного киспорода в шлюзе не более 1 % (объемн.). Такое количество киспорода является в зрывобезопасным. Затем садка подается в рабочую камеру при 570°С с рабочей атмосферой аммиак – экзогаз. Поспе изотермической выдержки детали охлаждают в закалочной камере под током якзогаза или закаливают в масле или водной эмульсии.

Конвейерные печы непрерывного действия (для обработки винтов, болтов, гаек и др.) не имеют шлюзовых камер в зонах загрузки и выгрузки из-за непрерывного движения транспортера. Для обеспечения взрывобезопасности этой группы печей применены газовые затворы в виде интенсивно циркулирующего потока экзогаза на входе и выходе печи.

По данным фирмы "Айхелин", для обработки 1 кг деталей расход газов составляет: в шахтных печах (D = 0,7 м, H = 1 м) 0,02 кг аммиака и 0,06 м³ экзогаза; в камерных проходных печах 0,05 кг аммиака и 0,3 м³ экзогаза; в конвейерных печах – 0,05 кг аммиака и 0,5 м³ экзогаза [6].

Для азотирования можно применять углекислый газ из баллонов. Это рентабельно при применении регортных печей с незначительным расходом газа. Азотирование в атмосфере аммиака и углекислого газа нашло применение в Болгарии [24]. После азотирования стали 40% при 570°C, 3 ч в атмосфере NH₃ – CO₂ концентрация азота и угле рода в карбонитридной зоне достигает 5 % N, 0,8 % С. Кинетические Кривые роста споя показывают близкую скорость насыщения по ме: тоду "Тенифер". Возможно азотирование с добавками углекислого газа проводить при t > 590°С, при этом в слое под карбонитридной зоной образуется зона азотистого аустенита, распадающегося при медленном охлаждении в браунит, а при закалке превращающегося в аустенитно-мартенсиную структуру. Из-за интенсивного окисления и обезуглероживания при t > 700°С данный процесс неприменим для обработки сталей в аустенитной области.

Предложено много модификаций процесса азотирования в азотокарбоокисляющих атмосферах. В США^{#1} рекомендована для оксикарбогытрырования следующая атмосфера: 50 % аммиака, ~ 50 % метана и дополнительное введение 1 % кислорода или аммиака с добавкой до 30 % оксида углерода, 5 – 10 % воздуха. Возможно вместо воздуха применение кислорода (1 – 2 %) в смеси с азотом.

В Румынии*² используется атмосфера аммиака, метана и кислорода при следующем соотношении компонентов: СН₄/NH₃ = 1; СН₄ + + NH₃/O₂ = 25 ÷ 30 при степени диссоциации аммиака 38 – 40 %. По данным З.Колошвари, лучшие результаты в этой атмосфере достигаются при 570°C в течение 1 – 10 ч. Б.Прженосил*³ предложил атмосферу аммиака с добавками 5 – 50 % (объемн.) углеводородов и 0,5 – 15 % (объемн.) водяных паров.

Следует отметить, что контролируемое введение в аммиачную атмосферу кислородсодержащих компонентов (кислорода 1 – 2 %, воздуха 5 – 10 %, водяного пара) требует соблюдения строгих мер техяжки безопасности, рекомендованных для процессов тила нитрок.

Азотирование с добавлением веществ, содержащих серу*4

Зтот процесс применяется для повыщения триботехнических свойств (малый коэффициент трения) за счет обогащения поверхностного слоя серой. Присутствие серы обеспечивает повышение задиростойкости и износостойкости в условиях сухого трения (тормозные барабаны и колодки, фрикционные диски, муфты сцепления) [1, 11, 25, 26].

В промышленности используются как соляные ванны, так и газовые смеси. В качестве активного компонента, содержащего серу, применяют различные вещества (табл. 10) (W. Schröter).

^{*1} Патент США № 3748195, 1971.

^{*&}lt;sup>3</sup> Патент Румынин № 54613, 1970.

^{*3} Патент Чехословакии № 119001, 1965.

^{*&}lt;sup>6</sup> Сульфоазотирование, сульфонитрирование, сульфоуглеродоазотирование, сульфокарбоазотирование.

Тип процесса	Азотосодержащая среда	Серосодержащая среда	Количество серосо- держащей добавки
Газовая смесь	Аммиак	Сероводород Серные пары Двуокись серы	0,1-2% (объемн.)
"Капельная смесь"	Триэтаноламин	Сульфат аммония	1-2% (объемн.)
Газ + "к апель- ная смесь"	Аммиак	Тиокарбамид в водном растворе	0,2-1 г/л
		Тиоционат аммония в спиртовом растворе	0,2-1 r/n

Таблица 10. Серосодержащие составы для газового сульфовзоткрования

Температурные режимы обычно аналогичны карбонитрированию. В соляных ваннах в качестве активной среды применяют тиосульфат натрия, сульфид натрия, (шелочной) алкалибисульфат и др.

Активными составляющими в газовых смесях являются пары серы, сероводород, серинстый углерод и SO₂, а в минеральных маспах – эмульсированная сера и водные растворы тиокарбамида. О происходящих реакциях мало известно.

Сера практически не растворяется в α-и γ-фазах, поэтому в азотированном слое на поверхности зоны ε-фазы образуются сульфиды типа FeS, FeS₂ и др. Возможно и растворение серы в решетке ε-фазы.

На рис. 46, а показано изменение содержания серы при присадке водного раствора тиокарбамида в атмосферу печи в поверхностной зоне с нитридов на фольге с исходным содержанием углерода 0,1 %. Распределение серы по є нитридной зоне сходно с распределением киолорода (рис. 46, б).

Хорошне результаты получают в атмосфере аммиака и природного газа, содержащей сероводород в количестве 0,1 – 1,0 %. Концентрация сероводорода не должна превышать 1 %, так как при высокой концентрации серы в атмосфере на поверхности образуется слой сульфида с концентрацией 30 % S, который имеет высокую хрупкость, шелущится и растрескивается. Компоненты, содержащие серу в количестве допустимых концентраций, не влизию на скорость азогирования.

Для подачи насыщенных компонентов используют различные метопы:

газовый, при подаче в рабочее пространство печи газовой насыщающей смеси, в частности аммиака и сероводорода; аммиака, сероводорода и пропана;

газопорошковый, при котором насыщающая атмосфера создается непосредственно в муфеле печи за счет разложения и сублимации при



Рас. 46. Влижные добавок тиомочезним на концентрацию серы в фольге (0,1 % C) (a) и языевнение содержания наскищающих компонентов по голщине нитридной зоямы при сульфовоготвровения δ , $t = 610^{\circ}$ C, $\tau = 3$, добавка тиомочевным 1 г калактр (c, Сф. со. - кондентрация серы, зоэть, кислоода

рабочей температуре нестабильных твердых веществ, содержащих серу, углерод и азот;

канельный, пры котором в печь подаются растворы или эмульсни, содержащие насыщающие компоненты. При рабочей температуре промсколит испарение подаваемых веществ, количество которых регулиручтся чиспом капель в единицу времени.

Для гезовых процессов в качестве сернистых компонентов использувот H₂S, CS₂, SO₂ и другие вещества, являющиеся токсичными (ПДК H₂S разна 0,1 мг/л), взрывоопасными в смеси с аммиаком и продуктавая его длассоциации и дефицитными [11].

В СССР предножен газопорошковый метод, позволяющий использовать в качестве исходных материалов нетоксичные и вэрывобезопасные вещества: карбамяд (NH₂)₂ CO, являющийся поставщиком азота и утперода, и размологая сера, которые в заданном соотношевше смешляваются в вяде порошковой массы. Для подачи насыщающей смеса в печь разработаны дозаторы шнекового и пистолетного типкя [11]. Дозатор и газоотводное устройство, обеспечивающее зажигамим факсла выходящих из печи отработанных газов, могут быть устаковлены на крышке любой шахтной печи. Печь должна быть снабжева системой управления, осуществляющей по программе или от датчика давления газа подачу в муфель рабочей смеси карбамида и серы. Процес проводится при 580 – 620°С. А.В.Криулин рекомендует следующий режим сульфоцианирования: температура процесса 600 – 620°С, время 3 ч, смесь карбамида с 3 % S при скорости подачи 10 г/л в час. По эффективности этот газовый процесс не уступает жидкому сульфоцианированию. На стали 20 образуется карбонитридная зона толщиной 20 – 28 мкм, содержание на поверхности 3 % S, 1,4 % C, 1,4 % N.

Следует отметить, что введение в газовую атмосферу типа $NH_3 - CO - N_2 - H_2$ серы в количестве более 3 % от массы исходного карбамида приводит к торможению процесса нитридообразования, т.е. к уменьшению голщины карбонитридной зоны и концентрации азота.

С точки зрения рациональной производительности и экономических требований хорошо зарекомендовал себя "капельный" метод подачи компонентов, содержащих серу.

Потенциалы серы, азота, углерода и кислорода регулируют при подготовке насыщающей среды.

Установки для обработки деталей аналогичны используемым для газовых процессов.

Последовательность операций в термическом цехе практически не отличается от описанных выше для других газовых процессов азотирования.

Азотирование в тлеющем разряде (ионное азотирование)

Процесс ионного азотирования широко применяют в СССР, Германии, Швейцарии, Франции, США и др. Ионное азотирование по сравнению с печным имеет спедующие преимущества: большую скорость насыцения; получение диффузионных спосв заданного фазового состава и строения, возможность проведения регулируемых процессов азотирования; незначительные деформации изделий в процесс обработки и высокий класс чистоты поверхности; возможность азотирования пассивирующихся материалов без дополнительной депассивирующей обработки; значительное сокращение общего времени процесса за счет уменьшения времени нагрева и охлаждения садки и исключения промежугочных технологических операций по активации поверхности деталей; большую экономичность процесса, повышение коэффициента использования электроэнертии, сокращение расхода насыщающих газов; процесс не токсичен и отвечает требованиям по защите окружающей среды.

С учетом получения регулируемого строения диффузионного слоя деталь должна поступать на азотирование с окончательными размерами, так как последующая шлифовка может снять нитридную зону.

Детали изготовляют из улучшенной заготовки с припуском 0,5 – 1 мм. После чего их подвергают отпуску для снятия внутренних напряжений. Далее детали из улучшаемых сталей подвергают холодной

правке, шлифовке и черковому полированию⁴. Детали из ферритных и аустенятных сталей могут также правиться в холодном состоянии, а из мартемскитных и лецебуритных — при нагреве. Так как при азотировании увеличение геометрических размеров составляет от 5 до 15 мкм на поверхность (10 — 30 мм на днаметр), размеры изделий перед насыщением должны быть скорректированы на эту величину.

Рекомендуется пригуплять острые кромки и заусенцы, что позволяет избежать при азотвровании перехода тлеющего разряда в дуговой, сопровожденщийся местным перегревом поверхности и образованием макрократеров [1].

При монном азотирования (в отличие от печного) удовлетворительная защита от насыщения достигается путем экранирования поверхности за счет специфических условий формирования диффузионного слоя. Так как в зазоре менее 1 мм тлеющий разряд не образуется к не доступен для насыщающей атмосферы, достаточно применить металлические или дизлектрические экраны с шириной зазора на границе экранирования менее 1 мм. Экранирование достигается применением всиомогательных средств и упорядоченной загрузкой деталей в контейнер, при которой обрабатываемые детали взаимно экранириют друг друга в защищаемых поверхностях.

Вспомогательными средствами являются штифты, винты, трубы, специальные экранирующие устройства в виде ящиков, колпаков, комплектных экранирующих систем. Резьбы защищаются гайками и винтами, высаерленные отверстия – пробками и т.д.

Достоянством такого метода защиты является многократность его мскользования в серийном производстве. Гальванические покрытия применяются в тех случаях, когда азотируются отдельные детали или мелкые серия, для которых экономически невыгодно создавать специальные экранярующие присиособления.

Технологически легко осуществимая защита от азотирования позволяет дифференцировать свойства отдельных участков обрабатывземых изделий. Частичное азотирование позволяет уменьшить и прогмозировать коробление детали и, создавая пластичные зоны разгрузки, обеспечныет качественную холодную правку (рихтовку) длинномерных азотированных деталей и дополнительную обработку резанием при сборочных и подгоночных операциях.

Подготовленные для азотирования детали загружают в контейнер устаковки с учетом получения минимального коробления в процессе азотярования и получения гарантированных свойств упрочненных поверхностей. Длинные детали (например, червяки для экструдеров, трубы, валы) подвешиваются к крышке контейнера на кроках или

^{*} Мероховатость перед азотпрованием не должна превышать 2 мкм.

на специальных приспособлениях, небольшие детали собираются на оправках с учетом взаимного экранирования и могут также поддешиваться к крышке печи или устанавливаться на нижнее основание в установках колокольного типа (шестерия, корпуса насосов и т.д.). Плотность загрузки сравнительно невелика. Крупногабаритные изделия азотируются индивидуально. Строение и свойства упрочненного споя азотируются индивидуально. Строение и свойства упрочненного споя азотируются индивидуально. Строение и свойства упрочненного споя азотируются индивидуально, Строение и свойства упрочненного факторов: напряжения между электродами, состава газовой среды, степени ее разрежения, рабочей температуры, продолжительности процесса, взаимного расположения деталей и электродов.

Температура эзотирования обычно составляет 470 – 580°С, напряжение 400 – 1100 В, разрежение 133 – 1330 Па. Рабочее давление пимитируется свойствами тлеющего разряда. При давлении ниже 133 Ца энергия ионов недостаточна для нагрева обрабатываемой детали до рабочей температуры, при давлении выше 1330 Па нарушается стабильность разряда, тлеющий разряд переходит в дуговой, что сопро вождается появлением на поверхности оплавленных микрократеров.

Увеличение давления в рабочем интервале приводит к увеличению глубины диффузионного слоя; также влияет на глубину слоя и увеличение напряжения [1].

Выбор оптимального давления зависит от сложности конфигурации детали, так как с изменением давления изменяется прогяженность катодной части разряда. С увеличением давления от 133 до 1330 Па область катодной части разряда уменьшается от 10 до 1 мм⁴. Это необходимо учитывать для обеспечения равномерности диффузиолного слоя по периметру изделия. Плотность тока в большая пределах (0,5 – 20 мА/см²) не оказывает влияния на процесс азотирования.

В качестве азотсодержащих газов применяют аммиак, азот и смесь азота с водородом. В азотной плазме присутствие кислорода недопустимо, так как при этом уменьщается активность рабочей атмосферы; водород незначительно влияет на рост слоя. Изменение концентрации водорода в азотно-водородной смеси в пределах от 1.9 до 9.1 не влияет на параметры лиффузионного слоя. Для регулирования состава нитридной зоны по углероду в рабочую атмосферу вводятся углеродсодержащие газы.

В безуглеродистой плазме (NH₃; N₂; N₂ + H₂) образуются γ'-нитриды на зоне внутреннего азотирования (можно получить и нятридный слой с є-фазой, или без нее). При введении углеродсодержащих добавок образуется зона є-карбонитридов. Состав атмосферы должен исключить формирование цементита. Процесс ионного азотироваения

При системах стабилизации разряда на LC- и RC-фильтрах. При игнитронных и тиристорных системах верхний предел давления может быть расширен.

реализуется в две стадин: очистка позерхности катодным распылением к собствение изсыщение.

Электрические и вакуумные параметры разряда при катодном распълнених гаралтируют активацию поверхности и разрушение оксидных иленск, а во второй стадии обеспечивают нагрев поверхности до теклературы джффузки, активность газовой фазы, полдержиние градиента конщентрация азота на поверхности и регулирование процесса по фазовому составу джффузионного слоя. Катодное распыление проводится в течение 5 – 60 ммн при напряжении 1100 – 1400 В и давления 13,3 – 26,6 Па. В процессе катодного распыления темлература поверхности детали не превышает 250°С. Рабочие параметры процесса при собственно насъщених следующие: напряжение 400 – 1100 В, дявлекие 133 – 1330 Па.

Последовательность операции при проведении технологического процесса следующая.

Азотируемые детали устанавливают в камеру, подключая к отрицательному электроду, герметкзируют камеру и откачивают воздух до давления 133 Гла. После заакуации воздуха камеру продувают рабочжи газом в течение 5 – 15 мин при давлении ~ 1330 Гла, затем откачивают камеру⁶ до давления 26,6 – 53,2 Гла, подают на электроды напряжение и возбуждают тлеющий разряд. При напряжении 1100 – 1400 В на этой стадик осуществляется катодное распыление. После 5 - 60-минутной обработки поверхности по режиму катодного распыления напряжение понижают до рабочего, а давление повышают го 1330 Гла. При повышении давлесиия** уменьшается протяженность катодного свечения, которое равномерно распьсяение повы чожно проводить и в водородной атмосфере, применение которой особенно целесообразмо при азотировании аустенитых сталей.

Рабочая температура процесса (470 – 580°С) достигается за 15 – 30 млся, скорость нагрева определяется соотношением поверхности и массы деталей. После изотермической выдержки детали охлаждакотся до комнатной температуры под вакуумом. При этом скорость охлаждения по сравнению с печным нагревом выше, так как при ионной обработке нагреваются изделия, а нагрев стенок контейнера (рабочей камеры) за счет теплоизлучения и конвекции в условиях разрежения незначителен. Проведение процесса требует согласования ретулкруемых параметров напряжения, давления и состава газовой сме-

Возможно операцию удалекия воздуха из камеры с заменой аммиаком проводять многократно (до трех раз), причем аммиак не пропускается через камеру протоком, а камера заполняется аммиаком с последующей его откачкой,

в качестве оптимального режима рекомендуется напряжение 600 – 900 В и дазление 798 – 1064 Па.

си. Для получения слоя требуемого качества подается соответствующая газовая смесь.

Температурный режим регулируется с помощью оптического пырометра, давление – прибором, работающим на принципе теплопороводности отработанных газов. На этом же принципе основано управление составом рабочего газа. Получаемые таким образом показания, а также электрические параметры процесса позволяют автоматически регулировать температурный режим, электрический разряд, подвод газа. Контрольная запись приведена на рис. 47.

Режимы азотирования сталей различных классов и изделий даны в гл. IV. Для всех режимов характерно ускоренное (в 1,5 – 2 раза) формирование диффузионного слоя по сравнению с печным процессом.

Зависимость толщины азотированного слоя конструкционных улучшаемых сталей от продолжительности и температуры процесса при



Рис. 47. Изменение основных параметров ионного азотирования [40] (*J* – сила тока; *U* – напряжение; *T* – температура; *P* – давленые)



Рис. 48. Зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности газового / и ионного 2 азотирования стали З8Х2МЮА при 550°С [1, 7]

ИОННОМ М ГАЗОВОМ АЗОТИРОВАНИЯ ПОКАЗАНА НА рис. 48. С повышением температуры конмого азотирования выше 600°С возможно уменьшение глубины диффузионного слоя вследствие появления термоэлектронной эмиссии на катоде.

Азотирование в тлеющем разряде позволяет проводить насыщение мартеясятно-отареющих сталей при 400°С, совмещая процесс формирования покрытий со старением матрицы. С учетом оптимального состношения прочности и толщины диффузионного слоя температурмый интервал азотирования должен находиться между 430 µ 480°С.

С новышением температуры азотирования твердость уменышается, с увеличением продолжительности азотирования в интервале температур 430 — 480°С уменьшение твердости незначительно.

Практически все коррозионностойкие и кислотостойкие стали могут азотироваться в плазме тлеющего разряда.

Депассивация поверхности при ионном азотировании достигается катодным распылением пассивирующихся оксидных пленок. При катодном распылении полная и равномерная депассивация происходия уже во время нагрева до температуры изотермической выдержки.

При азотировании сложнолегированных сталей проводят дополнительную обработку для депассивации при пониженном давлении и повышенном напряжении на электродах.

Температура ионного азотирования коррозионностойких сталей обычко 530 – 580°С, продолжительность процесса определяется требуемой толшиной слоя и составляет 10 – 24 ч [23]. Характерным для строения диффузионного слоя, полученного при ионном азотированки этих сталей, является отсутствие нитридной зоны – зоны соединений.

Ионным азотированием целесообразно упрочнять высокопрочные чутувы с шаровидным графитом на перлитной основе, легированные молибденом и алюминием [6, 24]. Температура процесса чаще составляет 500 – 570°С. Поверхностная твердость после азотирования повышается до 600 – 800 по Виккерсу при голщине диффузионного споя 0,4 мм и голщине нитридной (карбонитридной зоны) – 4 – 10 мкм [6]. В отличие от газового азотирования, при котором в структуре слоя наблюдается выделение нитридной каймы по периметру графиткых включений, при ионном процессе плотная нитридная пленка фиксируется только на поверхности. Максимум твердости при монном азотировании достигается при более низких температурах, а поверхностная твердость выше твердости, полученной после обычного газового азотирования.

Увеличение размеров (нарашивание) вследствие объемного расширекия при азотировании перлитных чутунов выше, чем у стали [23].

Окончательная обработка изделий после азотирования должна проводиться с учетом сохранения поверхностной нитридной зоны слоя, поэтому для длинномерных изделий необходима прецизномная правка для ликвидации коробления [21]. Для деталей из улучшаемых сталей, азотированных в тлеющем разряде, в особенности со структурой поверхностной зоны, отвечающей оствердому раствору и у фазе, может применяться холодная правка. Для длинномерных деталей из коррозионностойких и жаростойких сталей рекомендуется правка в горячем состоянии.

Биение после правки 0,02 – 0,04 мм/м [23]. После прецизмонной правки поверхность деталей протирается щетками из мяткой проволоки или твердого перлона для устранения шероховатостей от конденсации и напыления и поляруется. Еысота макромеровностей увеличивается после насыщения на 1 – 3 мкм [21]. Ионное азотнрование позволяет сохранить исходную чыстоту поверхности 10 – 12 классов, в то время как печное азотнрованных деталей из жаростойких сти на 1 – 2 класса [23]. Для азотированных деталей из жаростойких и коррознонностойких сталей возможно применить шлифоваение на небольщую глубину, так как азотнрованный слой сталей не имеет интридной зоны регулируемого состава [23].

Азотирование в кипящем слое

Установки в кипящем слое для азоткрования, карбонитрирования и нигроцементации находят все большее применение, при этом главным образом они заменяют жидкостные процессы в соляных ваннах. Азотирование в "кипящем" слое проводится в печах-заннах с прамым или внешним нагревом, заполненных порошками графита, ацетиленовой сажи, окскда аномяния, псевдоожижаемых аммикаком, азотом, смессью воздуха и аммиака и т.д. Обычно псевдосжижающий газ подается через газопроницаемую перегородку, установленную из дне ванны. При интенсивности газового потока, эквивалентной массе сыпучего наполнителя ванны, частицы переходят во взвешенное состояние при непрерывном турбулентном движения [1].

Скорость теплопередачи в таком "килящем" слое выше, чем в стандартных камерных печах, что позволяет сократить время нагрева до температуры насыщения в 5 – 10 раз.

Интенсификация процессов в "кнпящем" слое объясняется высокой скоростью теплопередачи, активизацией азотированных поверыностей и интенсивным перемещиванием азоткодержащей атмосферы. При использовании оксида алюминия в качестве материала "кмпящего" слоя дополнительное ускорение процесса достигается за счет торможения реакции диссоциации аммиака в "кяпящем" слое, что способствует образованию атомарного азота неносредственно на насащаемой поверхности. Недостатком химико-термической обработки в "кипящем" слое является трудность получения равномерного покрытия на зкранируемых поверхностих. Азотирование в "жилящем" слое частиц оксида алюминия (частицы диаметром 180 мкм) проводится в следующей последовательности: садка загружается в нагретый за счет внешнего источника тепла киплший слой частиц, ожижаемых азотом; изотермическая выдержка проводится в среде аммиака и азота; охлаждение до выгрузки из печи в сухом азоте.

Обработку можно варьнровать, применяя различные газовые смесм, напрямер смесь амкизака с природным газом для карбонитрирования. Введение углеродсодержащего газа может вызвать выделение сажи. Возможен и такой вариант: после нагрева в сухом азоте до азотирования поверхность очицают в течение 30 мин во влажном азоте при 540 - 565°С. После азотнрования и продувки сухим азотом в период охлаждения можно обработать поверхность в течение 30 – 90 мин во влажном азоте, при этом получается различно окрашенный окссидированный слой.

Перед азотнрованием коррозионностойких сталей необходимо провести их предварительную обработку – напрямер, одночасовое активирование подготовленной партии в 6 %-ном растворе азотной кислоты с добавкой менее 1 % соляной киспоты.

По сравнению с традиционным газовым азотированием в кнпящем спое требуется относительно большое количество газа для сохранения стабильности процесса. Скорость газовых потоков значительно выше, чем в обычных печах, например, атмосфера в печи диаметром 355 кнк, глубикой 610 мм за 1 час меняется 316 раз.

В кипящем слое графитовых частиц, ожижаемых смесью воздуха и амыжака, нагрев "кипящего" слоя осуществляют угольными электродами от промышленной сети. Количество аммиака в смеси с воздухом осставляет 30 – 40 % при температуре азотирования 500 – 650°С. Скорость подачи воздуха для получения кипящего слоя 80 – 140 л/мин, аммикака – 30 – 50 л/мин. Состав газовой атмосферы следующий: № : СО₂ : СО = 66 : 23 : 11. При 630°С на конструкционных сталях в теченке 0,5 – 1,5 ч формируется диффузионный слой глубиной 0,4 – 0,5 [27].

Возжожна подача электрического потенциала более отрицательного по отношению к электродам непосредственно на изделия. Между электродами и деталями подается пульсирующее напряжение U = 0,4 кВ, I = 0,9 А, при этом на поверхности детали появляется искровой разряд и процесс азотирования может осуществляться при ожижении чистым азотом. Следует отметить, что методы азотирования в кипящем спое графитовых частиц с подводом к деталям постоянного электрического тока спояжы и малоПроизводительны.

В.И.Муравьев предложил азотирование в вибропсевдоожиженном слое частиц оксида алюминия. При 500 – 650°С в течение 0,5 – 3 ч при степени диссоциации аммиака 18 – 99 % толщина диффузионного слоя на железе составляет 0,03 - 0,6 мм, на стали 30X2HBA 0,1 - 0,45 мм.

В работе [28] предложен процесс азотнрования в виброкипящем и в электротермическом виброкипящем слое углеграфитных материалов. Виброкипящий слой создается в контейнере, заполненном порошком графита, за счет вибрации, передаваемой от вибратора. Вибратор приводится в действие электромотором постоянного тока, насыщающим газом является аммиак, подаваемый в порошок засыпки в направлении азотируемых деталей, находящихся в порошке. Нагрев виброконтейнера с деталями осуществляется радиационным путем от силитовых натревателей.

Диссоциация аммиака при нагреве происходит только на каталитической поверхности деталей. В интервале температур 100 – 700°С только в материале засыпки (корунд, графит, квари) без деталей, поверхность которых является катализатором, диссоциация аммиака не происходит.

Лучшим материалом для кипящего слоя является порошок графита. Скорость азотирования в порошке корунда и кварца мала. Графит в количестве 5 – 10 %, подмециваемый к корунду или кварцу, ускоряет формирование слоя. Слой получается такой же голщины, как в порошке графита. Рост слоя в зависимости от температуры не подчиняется экспоненциальному закону, а характеризуется кривой с максимумом при 600 – 650°С.

Для азотирования [28] в виброкипящем слое штамповых сталей 40Х5МФС и 5Х2МНФ рекомендован следующий режим: частога колебаний 15 Гц, амплитуда колебаний 2,7 мм, 600 – 620°С, расход аммиака, подаваемого под кипящий слой 3,0 л/мин. Материал псевдоожиженного слоя – графит с размером гранул – 0,2 – 0,4 мм.

При указанных условиях за 5 ч образуется слой толщиной 0,23 – 0,25 мм с карбонитридной зоной толщиной 10 – 20 мкм.

При химико-термической обработке в электротермическом виброкипящем слое в герметичный виброконтейнер введены два электрода, которые позволяют нагреть смесь при пропускании постоянного тока с разностью потенциала 11 – 12 В. На деталь может быть также подан отрицательный или положительный потенциал.

При подаче потенциала между частицами псевдоожиженного графита и металлом создаются микродуги с температурой в несколько тысяч градусов. При микроразрядах происходит разложение аммиака с образованием атомарного азота.

При азотировании образуется диффузионный слой с поверхностной зоной, состоящей из є-карбонитрида с гексагональной решеткой и оксида железа Fe₃O₄. Подача положительного или отрицательного потенциала на образец (деталь) сопровождается ускорением процесса по сравнению с неполяризованным образцом. Однако при положительной поляризащии образуется пористый нитридный слой и твердость слоя изэкая. При катодной поляризации получаются плотные слон с высокой твердостью.

Температура насыщающей смеси составляет 450°С, а дополнительный разогрев образца до температуры азотирования достигается изменением плотности тока на образце-катоде.

Рекомендован следующий режим азотирования стали в электротермяческом виброккпящем слое в аммиачной среде: карбюризатор – графят с гранулама 0,1 – 0,4 мм, температура 450°С, частота 15 Гц, амллитура вибрация – 0,2 мм, плотность тока 0,6 А/см², полярность стрящательная. При этом за 0,5 ч на стали Р9 образуется слой толциной ~ 22 мкм с нятридной зоной 1 – 3 мкм, микротвердость поверхвостяются слоя – 14,6 ГПа.

Азотирование в жидких средах

Азотнрование в жидких средах позволяет реализовать следующие прекмущества химико-термической обработки (ХТО) в расплавах: высокую скорость нагрева, уменьшение термических напряжений и коробленыя изделий, регулирование в широких пределах скорости схлаждения после ХТО и т.д. Азотированный слой может быть получен в цианидных, цианид-цианатных, цианатных нитрат-натриевых ваннах и водиных растворах.

В процессе азотирования в жидких средах основным легирующим компокентом является азот, а углерод насыщает преимущественно поверхностный карбонитридный слой. Карбонитрид, получаемый при жадком азотировании, может содержать кислород и является оксикарбонитридом (~ 5 % азота, ~ 4 % углерода, ~ 3 % кислорода). Возможно образование на поверхности карбонитридной зоны оксидов железа: Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Параметры кристаллической решетки карбонатряда (оксикарбонитрида) увеличены по сравнению с чисто нитридкой с фазой Fe₂O₃, получаемой при газовом азотировании.

Поверхностная часть карбонитридного слоя имеет пониженную твердость и содержит поры, полностью или частично заполненные оксидамя железа Fe₂O₃.

При постоянном режиме азотирования пористость слоя зависит от содержания железа, растворенного в насыщающей вание в виде комплексного соединения K₄ [Fe(CN)₆]. При концентрации железа 0,1 % пористость карбонитридной зоны может составить 10 – 20 %, при увеличения концентрации железа до 0,6 % пористость может достивь 70 %.

Наябольшее распространение в промышленности получил процесс азоткрования в цианид-цианатных солях, разработанный в середине 50-ж годов фирмой "Дегусса" (ФРГ) под названием "Тенифер" (мягкое азотирование). В США этот метод известен как Тафтрайдинг. Однако цианид-цианатные расплавы имеют ряд недостатков: высокая токсичность процесса, постояниая опасность отравления окружающей среды, сложность переработки отходов высокоцианистых ванн и закалочных жидкостей, в которых содержатся ядовитые компоненты. Технология азотирования в цианидных и цианид-цианатных ваниах подробно рассмотрена в работе [1].

Для поддержания активности ванн необходимо обновлять их состав, предварительно удаляя часть отработанного расплава, что вызывает значительные трудности. Применение высокоцианистых солей и сложность обезвреживания цианистых отходов потребовали разработки новых малотоксичных составов ванн для жидкого азотирования на основе карбамида (NH₂)₂ CO.

При сплавлении карбамида с содой или поташом образуются цианаты, окисление которых сопровождается выделением углерода (оксида углерода) и атомарного азота по следующим вероятным реакциям;

$$2KCNO + 0.5O_2 \rightarrow K_2CO_3 + C + N;$$
 (2.2)

$$C + O_2 \rightarrow CO. \tag{2.3}$$

В СССР применяются двух- и трехкомпонентные ванны: карбамид (NH₂)₂CO и поташ (K₂CO₃); карбамид и сода (NaCO₃)₃; цианаты натрия и калия (NaCNO, КСNO) в смеся с поташом или содой и хлористым калием (табл. 2).

Для приготовления ванн, содержащих в состоянии загрузки карбамид (первые три состава табл. 2), принята следующая технология наплавления. Компоненты наплавляемого состава просущивают и тигательно смешивают в заданном процентном соотношении. В тигель, нагретый до 300°С, загружают смесь на 3/4 его высоты, поднимают температуру до 380°С, добавляют оставшуюся смесь небольшими порциями и после полного расплавления солей повышают температуру в печи до рабочей (560 - 580°С). Предпочтительно использовать респлавы, состоящие из карбамида и поташа, так как жидкотекучесть и стабильность расплава при замене поташа кальцинированной содой ухудшаются. При сплавлении карбамида и поташа выделяется большое количество аммиака и углекислого газа, поэтому ванна должна быть снабжена надежной системой вентиляции. Первую пробу на химический анализ берут спустя 1 ч после выдержки расплава при 560 --580°С. После расплавления концентрация цианита калия (натрия) в расплаве составляет 98 % [1, 29].

Работоспособность ванны на основе карбамида (55 % карбамида, 45 % соды) показана на рис. 49. Максимальная активность ванны наблюдается после 6 ч работы и сохраняется в течение 8 – 12 ч непрерывной работы ванны. Регенерацию ванны на основе карбамида и соды рекоменцуется проводить, добавляя 4 % карбамида каждые 2 ч работы или 15 % смеси карбамида и соды в соотношения 55.45 кли



Рис. 49. Изменение толщины слоя химического состава ванны и поверхностного слоя образцов стали 15 в зависимости от продолжительности работы ванны, солержащев 55 « карбамида и 45 % соды при 570°C [29]

10 % заранее приготовленного цианата натрия через каждые 8 ч работы ванны [1, 29].

Регенерацию ванны при снижении содержания цианида в расплаве до 40 % проводят добавками свежего цианата калия из расчета, что введение 1 % цианата калия от массы расплава увеличивает его концентрацию в расплаве на 1 %.

Описанная технология (1, 2, 3 составы ванн из табл. 2) основана на приготовлении щелочного цианата непосредственно в ванне для азотврования. Однако цианат хорошо сохраняется в охлажденном состоянии и может быть приготовлен предварительно в специальной ванне при сплавлении карбамида с содой или потащом.

Для приготовления состава № 4 (табл. 2) предварительно получают цианат натрия, для чего карбамид и кальцинированную соду в соотношении 3:2 засыпают в нагретый тигель, и расплавляют смесь при 550 – 570°С. По мере расплавления солей объем расплава уменьшается, поэтому добавляют соль. Вводить в тигель новые порции смеси на расплавлению зеркало ванны и перемешивать расплав до его полного расплавления не разрешается, так как при взаимодействии сухой смеси и расплава происходит выброс солей из ванны.

Для догрузки тигля при полном расплавлении смеси необходимо охладить расплав до образования плотной корки на зеркале ванны, после чего засыпать оставшуюся смесь и довести температуру до 550 – 570°С. После расплавления расплав содержит 86 – 98 % цианата натрия и 1,0 – 1,5 % цианистого натрия. Готовый цианат разливают по противням высотой 30 – 40 мм и дробят на куски размером не более 30 – 40 мм.

4~928

Для приготовления ванны № 4 (табл. 2) оптимального состава (цианат натрия — 32, калий клористый — 38, сода кальцинированная — 30) количество каждого компонента в смеси может быть рассчитано [1] с учетом концентрации NaCNO в выплавленном пианате (N %) и общей массой рабочей смеси (φ)

$$\varphi = \frac{32}{N} \varphi(\text{NaCNO}) + 0.38 \varphi(\text{KCl}) + 0.62 - \frac{32}{N} (\text{Na}_2 \text{CO}_3).$$
(2.4)

Ванна контролируется на содержание цианата натрия, цианида натрия, железа (выборочно хлористого калия и соды) при ежедневной работе ванны – два раза в неделю. При концентрации цианата натрия 25 – 27 % для увеличения вязкости расплава необходимо соблюдать соотношение КСІ : Na₂CO₃ в пределах 1,2 – 1,0. При содержании железа выше 0,08 % расплав нагревают до 630°C для осаждения солей железа и очищают ванну от загрязнений и железосодержащих солей сухой ложкой с отверстиями. Такую операцию необходимо проводить ежедневно.

Ванны на основе карбамида в исходном состоянии не ядовиты, однако в процессе работы в расплаве образуются цианистые соли от 1 до 8 % в зависимости от состава расплава. В составе № 1 (табл. 2) образуется до 4 – 8 % цианистого натрия, в составе № 2 – до 1 % цианистого калия, следовательно при работе с цианатными ваннами необходимо соблюдать правила безопасности при обращении с токсичными веществами. Нейтрализация отработанных солей и сточных вод для ванн на основе карбамида должна проводиться так же тшательно, как и для цианидсодержащих ванн. Для нейтрализации отходов отработанные соли загружают в водный раствор, приготовленный из расчета: 2 кг FeSO₄ на 100 г NaCN или КСN в расплаве. Раствор с обработанными солянии наревают до киленик в течение 3 – 4 ч.

Перед азотированием рекомендуется следующая технология подготовки деталей: обезжирирование в 5 %-ном водном растворе каустической соды в течение нескольких минут; промывка в горячей воде (80°C); просушка горячим воздухом (200 – 300°C) в течение 10 мин; затрузка подогретых изделий в ванну.

При вытрузке деталей их выдерживают над расплавом в течение времени, необходимого для стекания расплава, после чего охлаждают на воздухе, в масле, в воде в зависимости от технологических требований и промывают в горячей воде, которая содержит 3 – 5 % железного купороса для нейтранизации цианидов.

Фирмой "Дегусса" (ФРГ) созданы неядовитые в исходном состоянии ванны на основе цианатов и карбонатов с добавлением регенератора (*REG*1), который восстанавливает накапливающиеся в ванне карбонаты в цианат и предотвращает выпадение железистых осадков [30]. Рабочний дляльзон ванны 36 ± 1 % цианата при постоянном соотношения калия и натрия, при более высоком содержании цианата (> 40 %) образуется оксид железа Fe3O4, при более низких концентр ациях расшлав начинает густеть. При формировании ванны применяют соль TF1, которая содержит заданную концентрацию расплава. Соли такого состава расплавляются в тигле при 580°С, затем их подогревают до 650°С и выдерживают в течение одного часа, после чего вновь устанавливается рабочая температура 580°С и включается продувка воздухом (на тигли емкостью 100 кг соли около 100 л/ч воздужа, а на тигель в 1000 кг солк 400 л/ч). В процессе насыщения контролируют состав ванны.

Первый анализ проводят на быстрозастывшей соляной пробе (СМи СМО^{*} – титрование с калием и нитратом серебра). Кроме такого химического анализа обычно применяют контроль ванны с помощъю фольти из армко-железа или из нелегированной малоуглеродистой стали.

Соль TF1 используется и для поддержания требуемого уровня расплава в вание при восполнении соли, вынесенной деталями и приспособлениями. Достоинством новой ванны является работа без замены старых солей для поддержания постоянно высокой активности расплава.

Регенератор (*REG*1) является органическим соединением, содержащим азот, углерод и водород, состав которого запатентован фирмой к не раскрывается.

Во время работы концентрация цианата в расплаве уменьшается в зависямости от загрузки (рис. 50), при этом возрастает количество карбоната, который восстанавливается вновь в цианат за счет введеная регенернрукоших добавок. При уменьшении содержания цианата на 1 % необходимое количество регенератора составляет 0,6 % емкости ванны. Следует отметить, что добавка регенератора не сопровождается повышением уровия ванны.

Соль TF1 поставляется в виде брикетов, а регенератор в виде по-

Рис. \$0. Влияние продолжительности работы цианатной ванны Тенифер на соцержание цианата (570 - 580°С)



рошка. Они не содержат цианидов и не ядовиты, однако в процессе работы ванны при взаимодействии поверхности стальных деталей с цианатом образуются цианиды, количество которых составляет при нормальной эксплуатации 0,5 – 3 (5) %.

Количество цианидов зависит от степени загрузки ванны, то есть от размеров и поверхности обрабатываемых деталей, и увелячивается с ростом содержания шлама; причем при более высоком содержании цианидов цлам получается крупнозеринстым, что упрощает его удаление из ванны.

В цианат-карбонатных ваннах практически не образуются комплексные соединения железа Na [Fe(CN)₆], повышающие порообразование в карбонитридной зоне. В отличие от обычного жидисствого азотирования для нового процесса требуется повышение температуры на 10°C (до 580°C).

Азотный потенциал в новых вамнах Тенифер выше, а углеродный – ниже, чем цианид-цианатных. Влияние концентрации цианата, температуры и продолжительности процесса на азотную активность расплава показано на рис. 51, *a*, *б*, *в*. Азотный потенциал определялся по соцержанию азота в фольге мапоутлеродистой стали (0,1 % C).



Рис. 51. Влияние концентрации цианата (a), температуры (б) и продолжительности (a) на содержание вота в фольте стали (0,1 % C) при взотврование в цжанатнов вание Тенифер ($t = 570^{\circ}$ C); а, $\delta -$ время – 40 мын, охлаждение в воде (пунктир – с продувкой воздухом, сплошная ликия – без продувкх)



Рес. \$2. Влияние продолжительности азотирования в циалатной ванне Теммфер на топщину карбонятридной зоны (a) и эффективную топщину слоя $t = 580^{\circ}\mathrm{C}$ (d) [31]

Высокая активность новой ванны позволяет получить при одинаковых режкимах обработки более глубокие слои, чем в старых цианидцианатных составах (рис. 52, *a*, *б*). Причем глубина зон внутреннего азотврования практически не изменяется для обоох процессов, в то

Экс. \$3. Влияние температуры процесса в цианатной ванне Тенифер на состав позерхностной карбонитридной зоны



же время голщина нитридной зоны в цианатных ваннах выше [37]. Колебания состава ванны по содержанию КСКО в интервале 36 – 39 % практически не влияют на глубину диффузионного подслоя, несколько увеличивая глубину поверхностной карбонитридной зоны. Фазовый состав карбонитридной зоны зависит от температуры процесса и концентрации СКО (рис. 53).

Основной карбоннтридной составляющей слоя является є фаза; толшина которой зависит от температуры и концентрации цианата и носит экстремальный характер. Максимальное количество карбонитрида (є фаза) образуется при 570 – 580°С. С повышением температуры в слое возрастает содержание низщего нитрида Fe₄N, с повышением температуры слой окисляется с образованием окисла Fe₃O₄. Аналогичный характер имеет зависимость фазового состава нитридного слоя и от состава ванны.

Известно, что при химико-термической обработке в цианид-цианатных средах, особенно на нелегированных мало- и среднеуглеродистых сталях, с увеличением продолжительности насыщения наблюдается активное порообразование в поверхностной нитридной зоне. В новой ванне фирмы "Дегусса" интенсивность порообразования ниже. Зависимость толщины распространения пористости в карбонитридной зоне от температуры и продолжительности насышения (рис. 85) являются своеобразными диаграммами преимущественных режимов обработки, позволяющими выбрать параметры процесса для получения слоя с максимальной плотностью интридной зонь.

Новый малотоксичный процесс "Тенифер" не требует создания спещиализированного оборудования и проводится в стандартных, оснашенных вытяжной вентиляцией печах-ваннах, применяемых для жидкого азотирования. Тигель рабочих печей рекомендуется изготавливать из тигана, что обеспечивает высокий срок службы ванны. Для повышения азотного потецициала расплав азрируется воздухом, что позволяет увеличить (незначительно) глубину нитридного слоя и получать равномерные покрытия во всех зонах печи. При высоте тигля больше 80 см азращия расплава обязательна, в противном случае при глубине погружения изделий ниже 80 см толшина слоя снижается. Следует отметить, что расход воздуха в новой ванне в два раза ниже, чем при азотировании в цианид-цианатысы ваннах.

Контроль ванны и удаление шлама проводятся ежедневно. Шлам удаляется при рабочей температуре без предварительного высокотемпературного нагрева. Такое упрощение технологии оказалось возможным при отсутствии в расплаве комплексных соединений железа. Количество регенератора, необходимое для восстановления расплава в процессе работы, рассчитывается по анализу расплава и вводится в ванну с периодичностью один раз в 24 ч или один раз в 8 ч (по 1/3 необходичного количества). Регенератор реатирует с расплавом на поверхности ванны в течение нескольких минут. Потребность в регенераторе зависят от размера вазны и количества обрабатываемых деталей. При колостом ходе добавки регенератора минимальны. Возмещение потерь основной соли TF1, выносимой из ванны с приспособлениями и деталями, осуществляется периодическим введением в расплав свежих порций TF1, количество которой определяется числом и формой обрабатываемых изделий.

Новый состав расплава сохраняет высокую активность по насыщающим компонентам во времени, поэтому для сохранения длительной работоспособности ванны не требуется вычерпывать часть отработавших солей и заменять их новыми, как это делается в прежнем циания, чикатном процессе. Это является большим преимуществом новых расплавов, значительно улучшающим технологию процесса.

При подготовке деталей удаляют остатки масла, жиров, металлических частиц (стружек), воды путем шлифования, финицирования и электролитической обработки, поскольку эти загрязнения могут привести к увеличению шлама в ванне и "выбросу" горячей соли. Сера, цинк, медь, латунь быстро приводят в негодность ванну, поэтому обрабатываемые изделия не должны содержать эти компоненты.

Приспособления для загрузки деталей изготавливают из нелегированных сталей.

Подогрев обеспечивает контактирование с солями в ванне только сухих деталей. Подогрев садки до 350 – 400°С приводит к снижению гемпературы ванны при загрузке менее чем на 40°С. После загрузки деталей ванна достигает рабочей гемпературы через 20 – 30 мин.

Охлаждение конструкционных деталей и инструмента проводится так же, как и при обычных методах обработки в жидких средах.

Фирмой "Дегусса" (ФРГ) для малоцианистых ванн (1 – 3 % СN) разработана специальная охлаждающая среда, которая обеспечивает скорость охлаждения выше, чем у масла и на уровне горячих нитриткатриевых закалочных ванн. Эта ванна для охлаждения имеет рабочую температуру ~230°С и рекомендуется для охлаждения штампов для горячей деформации и коленчатых валов. При этом достигается значительное снижение короблений. Кроме того, ванна на основе гидроксида нейтрализует цианистые соединения, которые присутствуют в налипших остатках солей на поверхности обрабатываемых деталей. Это позволяет упростить дезактивацию сточных вод после промывки деталей. Вода, используемая для промывки деталей, должна быть только нейтрализована [30].

Сравнительные исследования свойств азотированных деталей, инструментов, обработанных в цианатных и цианид-цианатных ваннах, показали идентичность упрочнения. Коленчатые валы автомобильных фирм "БМВ", "Порше", "Хонда", "Перкинс" обрабатываются новым методом тенифер и после азотирования в течение 90 мин при 580°С имеют предел выносливости, аналогичный валам, обработанным по старой технологии.

Азотирование в течение часа при 580⁰С в цианатной ванне позволяет получить износостойкость стальных кулачковых валов на уровне противозадирных характеристик, достигаемых при 2-часовом упрочении в цианид-цианатных средах.

Для инструмента из быстрорежущих сталей продолжительность азотирования составляет ~ 15 мин, при этом формируется азотированный слой с твердостью 1000 — 1100 НV только на базе зоны внутреннего азотирования без поверхностной карбониторящой пленки.

Инструмент для обработки давлением, штампы для литья под давлением, вытяжные, гибочные штампы и т.д. азотируются более длительно 1 – 3 ч, что позволяет получить на поверхности антиадгезионную зону є фазы, повышающую работоспособность этого вида инструмента.

Азотирование штампов для литья под давлением цинковых, магниевых и алюминиевых сплавов в течение 2 ч увеличивает сопротивление вымыванию и прилипанию расплава и улучшает стойкость инструмента до 300 %.

При литье силумина рекомендуется большая продолжительность процесса (до 4 ч) для получения более глубоких покрытий. Для прессового инструмента при обработке давлением алюминиевых сплавов (при температурах деформации до 500°С) производительность прессования повышается от 2 до 6 раз. Для повышения вязкости слоя и улучшения работоспособности инструмента, работающего в условиях действия кругящих и изгибающих нагрузок, рекомендуется после азотирования проводить отпуск при 300 – 500°С в соляной ване или при 500°С парооксидирование. Тонкая оксидная пленка предотвращает приваривание содящей стружки при резании.

В настоящее время цианатные ванны применяются на машиностроительных заводах СССР, Германии, Японии, Франции и США. Такие преимущества азотирования в цианитных ваннах с применением регенератора, как высокое качество упрочнения изделий, уменьшение деформации, высокая технологичность процесса, не требующая обновления состава ванн, отсутствие ядовитых солей в исходном составе расплава, что позволяет отказаться от дезактивации сточных вод, являются основой для распространения жидкого азотирования в машиностроительном производстве.

Разновидностью тенифер-процесса в цианатных ваннах является *QPQ* процесс, предложенный фирмой "Дегусса" (Германия). Схема процесса дана на рис. 39. При *QPQ*-процессе подготовленные для азогирования детали нагревают на воздухе до 350°С, затем переносят в цианатную ванну для азотирования, где дают изотермическую выдержку при 580°С в течение 30 – 180 мин. После чего детали охлаждают



Рыс. 54. Разрушение цианидов и цианатов в охлаждающей ванне ABI процесса Тенифер QPQ в зависимости от температуры и времени выдержки

в течение 10 — 15 мин в окислительной ванне (AB1)* при 330 — 400⁹С. При этом на деталях образуется плотная коррозионностойкая оксидная пленка и одновременно разрушаются остатки цианидных и цианатных солей на поверхности деталей. На рис. 54 показано влияние температуры и продолжительности выдержки в охлаждающей ванне на разрушение остатков цианидных и цианатных солей.

Если после азотирования требуется высокая чистота поверхности после выдержки в изотермической ванне, проводится механическая обработка (полировка, тонкая шлифовка) с последующей обработкой в окисляющей ванне АВ1 при 400°С. После QPQ-процеса детали из углеродистых и низколегированных сталей имеют темную блестящую поверхность, которая по коррозионной стойкости и износостойкости превосходит гальванические и химические (хромированные, вжесльфосфорные, комбизированные) покрытия [31 – 36].

Добавка в цианатные ванны компонентов, содержащих серу, позволяет проводить процессы сульфоазотирования (сульфоцианировавия). Детально процесс сульфоцианирования исследован и разработан А.В.Криулиным [37].

Сульфоцианирование в нетоксичных цианатных ваннах описано в реботе [38].

Показаны причины накопления ядовитых цианидов в ванне при 560⁰С и возможности уменьшения их концентрации.

В частности, в расплаве цианата натрия идут следующие ракции: $5NaOCN \Rightarrow 3NaCN + Na_2CO_3 + CO_2 + N_2;$ (2.5)

^{*} Состав ванны фирмой запатентован.

 $3NaOCN + O_2 \rightleftharpoons NaCN + Na_2CO_3 + CO_2 + N_2; \qquad (2.6)$

 $NaOCN + Fe \Rightarrow NaCN + FeO.$ (2.7)

В ваннах на базе цианата калия образуется до 1 % цианидов, а на основе цианата натрия до 4 – 8 % цианидов.

В соответствии с реакциями (2.5) – (2.7) барботирование ванны углекислым газом, создание углекислотной атмосферы над зеркалом ванны, предварительное окисление образцов; по принципу Ле-Шателье уменьшает количество цианидов. Для цианирования предложена ванна спедующего состава: 15 % NaOCN, 42,5 % Na₂CO₃, 42,5 % KCI; для сульфощианирования 15 % NaOCN, 42,5 % Na₂CO₃, 42,5 % KCI; для сульфощианирования 15 % NaOCN, 25 % Na₂CO₃, 30 % Na₂SO₄, 15 % NaCl, 15 % KCI. Ванны в процессе работы непрерывно продуваются углекислым газом со скоростью 0,5 – 1 л/мин на каждый килограмм массы солей ванны при относительной влажности углекислого газа 40 – 60 %.

Предварительное окисление деталей позволяет в два раза снизить содержание цианидов в ванне по сравнению с обработкой неокисленных изделий. При этом толщина карбонитридной зоны на окисленных поверхностях на 25 % больше, чем на неокисленных. Содержание цианидов в расплаве не превышает 0,1 %, они отсутствуют в атмосфере над ванной и их содержание в сточных водах значительно ниже прелельно допустимых концентраций по санитарным нормам.

3. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ МЕТОДОВ АЗОТИРОВАНИЯ*

Как правило, в термическом производстве при внедрении нового оборудования и технологии в расчетах необходимо дать сравнительный знализ экономической эффективности процессов; при этом исследуются величина капитальных вложений, себестоимость и нормативные показатели экономической эффективности. Они используются для определения приведенных затрат, на основе которых проводится выбор вариантов технологии и оборудования.

Приведенные затраты определяются по формуле

$$3_{np} = C_i + E_{\mu}K_i, \qquad (2.8)$$

где C_i — себестоимость годового выпуска, руб.; $E_{\rm H}$ — нормативный коэффициент сравнительной экономической эффективности в один год; K_i — калитальные вложения, руб.

С помощью нормативного коэффициента сравнительной экономической эффективности капитальные вложения, измеряемые в рублях,

^{*} По данным В.П.Калинина и Л.П.Караваевой.

приводятся к размерности текущих затрат. Отсюда выражение (2.8) получило канмекование приведенных затрат.

Нормативный коэффициент представляет собой директивную величину, минимум снижения себестоимости на рубль дополнительных капитальных вложений

$$E_{\mu} = C_1 - C_2 / K_2 - K_1, \qquad (2.9)$$

где \mathbb{C}_1 и \mathbb{C}_2 – себестоимость годового выпуска единицы продукции по сравниваемым вариантам, руб.; K_1 и K_2 – капитальные вложения по тем же вариантам, руб.

Обратная величина Е_н представляет собой срок окупаемости дополимтельных капитальных вложений

$$T_{\mu} = 1/E_{\mu} = K_2 - K_1/C_1 - C_2. \qquad (2.10)$$

Нормативный срок окупаемости обозначает максимальный период, в течение которого экономия на синжении себестоимости (прибыль) станет равной дополнительным капитальным вложением, связанным с внедрением новой техники. Вариант новой технологии (техники) может быть осуществлен, если $E_p > E_H$ или $T_p > T_H$.

При определении величины приведенных затрат рассчитывают себестоимость термической обработки и необходимые капитальные вложения.

Себестоимость термической обработки включает следующие статьи затрат: основные материалы (в случае, если новые технологические процессы термической обработки приводят к изменению материала и его расхода, как результат собственно термической обработки); вспомогательные материалы для технологических печей; заработная плата основных производственных рабочих; дополнительная заработная плата; отчисления на социальное страхование; топливо и энергия на технологические цели; расходы на содержание и эксплуатацию оборудования – силовая электроэнергия, заработная плата вспомогательных рабочих; энергетические ресурсы (вода, пар, сжатый воздух); ремонт; технологическая оснастка (приспособления, поддоны, корзины, инструменты, штампы для закалочных прессов и т.д.); расходы по содержанию производственной площади, занятой оборудованием; прочие цеховые расходы.

Методика расчета себестоимости 1 ч (пече-час) работы термического оборудования дана в табл. 11.

Иэложенная методика использовалась при расчетах себестоимости пече-часа следующих процессов термической обработки: азотирование в жидких средах (электрованна СВГ-3018,5), газовое азотирование (СШК-5.7,5/6), ионное азотирование (НГВ-6.6.10-М2).

Результаты расчетов приведены в табл. 12 – 14 и на рис. 55 (а, б). Сравнение различных процессов показывает, что наиболее дорогим 107
Накменование статьи затрат	Формула для расчета			
	Partia	Условные обозначения		
Вспомогательные материалы для технологических целей Свеп	$C_{bcn} = \sum_{i}^{m} g_{bcnij} U_{bcnij}$ $K_{DM} = \frac{k_i}{1} \frac{Q_{ij}}{100} U_{bcnij}$ $C_{bcn} = \sum_{i}^{m} \frac{k_i}{100} \frac{Q_{ij}}{100} U_{bcnij}$	баспії — йорма расхода ітого матернала, т/ч, м ³ /ч; Ц _{аспії} — цена єднівщы ітого матернала; Q ₄₄ — часовая провзводятельность ітого обо- руйования, т. ї — номенклатура используемых вспомогательных матервалов; k ₁ — расход ітого матернала в % от массы обрабатываемой продукций.		
Топливо и энергия на тех- нологические цели: газ Сга	$C_{rr} \approx q_{lr}$ k_{rm} $C_{rr} = N_{yr} k_{r} l l$	\P — среднечасовой расход газа, м ³ ; Ц _г — цена 1 м ³ , руб; N_{Yr} — установленная мощность го- репок, м ³ /ч; k_r — коэффициент использовання мощность горенок		
электроэнергию С _э	$C_{3} = C_{3_{1}} + C_{3_{3}}$ $C_{3_{1}} = \frac{N_{yu} L_{3T}}{F_{go}}$ $C_{3_{2}} = N_{yu} k_{3} L_{3}$	С ₃ – плата за прикоединенную мощность, руб/ч; С ₃ – плата за потребленную мощность, руб/ч; С ₃ – слаза потребленную мощность, руб/ч; С ₄ – установленная мощность нагрева- телей; Ц ³ – годовая плата за 1 кВт • ч присос- диненной мощностк, руб ; k_3 – коэффициент использования установленной мощностку; F_{00} – действительный годовой фояд аремения работы оборудования, ч; Ц ₃ – дополнительная цлата за каждый кВт · ч дотребляемой энергол, руб		
Заработная плата производ- ственных рабочих (основ- аая) L _{осн}	$L_{\text{och}} = \sum_{1}^{\prime} l_{i} R_{i} \alpha$	I _i — часовая тарифияя ставка і-пого рабочего, об- служававощего оборудование, руб ; R _i — число рабочки і-пого разряда; а — нохоффициент, учи- тавающизя премяки в различные доплаты до часо- вого фонда заработной плагы; г — число рабо- чих различных разрядов		
ополнительная заработная лата L _д	$L_{\rm m} = k_{\rm m} L_{\rm OCH}$	k _д – козффицжент, учитывающий дополнитель- ную заработную плату		

Таблица 11. Формулы для расчета себестоя мости пече-часа работы термического оборудования

OPPRIMENTS Na COMPARISOC CTDAXOBAHHE L.

$$L_{cc} = k_{cc} \left(L_{ocm} + L_{g} \right)$$

Расходы на содержание и эксплуатанию оборудованыя: амортизацию оборудования А

силовую электроэнер-THEO Car



заработную плату вспомогательных рабочих с начислениями L вси энергетические ресурсы C_{3p} PEMOHT C

 $L_{\text{BCH}}^{k} k_{\text{BCH}} (L_{\text{OCH}} + L_{\pi} + L_{cc})$



$$C_{\text{pem.M}} = \frac{P \prod_{\text{m}} p_{\text{em.M}}}{F_{\text{no}}}$$

 $C_{an} = q_n H_{an}$

Технологическая оснастка

COCH



h_{ce} - козфрызаеми, учетывающий отонсления на социальное страхование

Кл - белансовая стонность оборунования, руб.; с – годовая норма амортизацие, %; F_{19D} – дейсивательный годовой фонд времени работы оборущования, ч

N_{WM} - установления мощность электроррать-TORER, KBT; Ann - KOMPARIMENT MCHORISOMANNE злектродалателей по мощности; Апт - козффи-ЦЕСНТ ИСНОЛЬЗОВАНИЯ ЗЛЕКТродинителей по врсмени; Щ. - цена за 1 кВт ч активной знергия, учтенной счетчиком, руб ; η - х.п.д. электродангателей

k_{вси} - коэффициент, учитывающий соотношение между заработной платой с начисленнями основных в вспомогательных рабочех

 q_p – расход ресурса, т/ч, м³/ч; Π_p – цена едина-лы ресурса, руб/т, руб/м³

Срем.з., Срам.м - стоямость ремонта соответствелно знектрической и механической части, руб/ч; $\mathbb{P}_3, \mathbb{P}_M$ – число единиц ремонтной сложности соответственно электрической и механаческой части оборудования, сд., Црем.зл. Црем.м - стоямость содержаныя единацы ремонтной сложности собственно электрической и механаческой частей оборудования в год, руб.

q - годовой раскод оснастки (поддонов, преспособленый н т.п.), т; Po - масса реализуемых отходон за год. т; Щоса, Що – цена соответственно тонны оснастки и реализуемых отходов, руб.

Наименование статьи затрат	Формула для расчета	Условные обозначения		
Расходы по содержанию про- изводственной площади, за- нятой оборудованием	$C_{\Pi \pi} = \frac{S \amalg_{\Pi \pi}}{F_{RO}}$	S – площадь, занимаемая оборудованием, м ² ; Ц _{ил} – заграты на содержание 1 м ² производственной площади в год, руб.		
Почрие цеховые расходы при ручном труде и малой степе- ни его механизации при зна- чительной степени механиза- ции и автоматизации труда	$\begin{split} \mathbf{C}_{\mathbf{y}} &= \boldsymbol{L}_{och} \boldsymbol{k}_{Hy} \\ \mathbf{C}_{\mathbf{y}}' &= (\boldsymbol{L}_{och} + \mathbf{A} + \mathbf{C}_{sc} + \mathbf{C}_{sp} + \mathbf{C}_{pem}) \boldsymbol{k}_{Hy}' \end{split}$	$k_{\rm H,Y}$ – коэффициент, учитывающий прочие це- ховые расходы; $k'_{\rm H,Y}$ – коэффициент, учитыва- ющий прочие цеховые расходы по отношению к сумме затрат на заработную плату и расходов на эксплуатацию оборудования		

Таблица 12. Себестонмость ионного азотирования (в числителе - толщина, мм, азотированного слоя, в знаменателе - время, ч)

Оборудование	Себестоимость, руб/кг · ч					
	0,008 - 0,02	0,08 - 0,12	0,2 - 0,25	0,25 - 0,3		
	2,5	4	8	10		
нгв 6/6	0,231	0,37	0,74	0.926		
ОКБ 1566	0,0275	0,044	0,088	0.11		
НШВ-9.18/6	0,0186	0,028	0.056	0.07		

110

Оборудование	Себестонмость, руб/кг · ч					
	<u>0,01 - 0,025</u> 1	$\frac{0,08-0,12}{10}$	0,2 - 0,25			
УДА-901	0,26	0,26	0.39			
CMA-5 CMA-8 CMA-24	0,0037 0,0013 0,0012	0,037 0,0135 0,012	0,056 0,02 0,018			

Таблица 13. Себестоимость газового азотмрования (в числителе – голщина слоя, мм, в знаменателе – время, ч)

Т а б л и ц а 14. Себестоимость азотирования в жидких средах (в числичеле – топщика слоя, мм, в зааменателе – время, ч)

Оборудовение	Себестоммость, руб/кг · ч					
	<u>0,008 - 0,01</u> 0,3	$\frac{0,01-0,025}{1}$	<u>0,08 - 0,12</u> 2	$\frac{0,2-0,25}{3}$		
Ванна "Тенифер" Ванна СВГ-30	0,0042 0,0099	0,014 0.033	0,028 0,066	0,042 0,099		



Рас. 55. Влияние способа азотирования, продолжительности процесса и массы садля на себестоимость процесса при получении диффузионного слоя заданной толщены: а – масса садки для газового азотирования (2) 70 кг; жидкого (3) 60 кг; конного (1) 50 кг; б – масса садки для газового азотирования (3) 1200 кг, жядкого (1) 300 кг, ионного (2) 300 кг

является ионное азотирование. Экономическая эффективность зависит от времени процесса и массы садки, при небольшой загрузке (50 – 70 кг) себестоимости газового и жидкого азотирования идентичны при кратковременных процессах. Увеличение садки до 300 – 1200 кг показывает большую эффективность газового азотирования (рис: 55, б).

Глава III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЗОТИРОВАНИЯ

1. ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ

Фазы в системе железо – азот

В стабильной системе Fe – N в равновесии находятся α и γ-твердые растворы азота в железе и газообразный азот. Высокоазотистые соединения (нитриды) диссоциируют с выделением азота.

Образующийся азот под высоким давлением скапливается в дефектных местах решетки (дислокациях, границах зерен и т.д.) сначала в атомарном, а затем в молекулярном виде*. Однако, как и в системе Fe – C, наибольшее значение имеет не равновесная, а метастабильная система Fe – N, приведенная на рис. 56. В метастабильной системе железо – азот образуются следующие фазы (рис. 56, 57) [1]: α -фаза представляет собой азотистый феррит с ОШК решеткой (рис. 57) с периодами (в зависимости от содержания азота) – 0,286 – 0,287 нм. Азот занимает поры в решетке α -Fe. Растворимость азота в α -фазе при эвтектоидной температуре не превышает 0,11 %, снижаясь при комнатной температуре до 0,004 % (рис. 56); азотистый феррит ферромагнитен.

 γ -фаза (азотистый аустенит) имеет ГШК решетку с неупорядоченным расположением атомов азота в октаздрических порах**. Периоды решетки γ -фазы в зависимости от содержания азота даны на рис. 58, а. Максимальная растворимость азота в γ -фазе 2.8 % (рис. 56).

При температуре 590°С γ -фаза претерпевает звтектоидный распад $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'.$

В условиях больших переохлаждений γ-фаза претерпевает мартенситное превращение. Азотистый мартенсит (α'фаза) представляет собой пересыщенный твердый раствор азота в α-Fe, образуется из γ-фазы в результате закалки.

Азотистый мартенсит имеет тетрагональную объемно-центрированную решетку (рис. 57). Атомы азота в ней распределены по позици-

^{*} При азотировании это может служить источником пористости, трещин и т.д.

^{**} Азот в α - и у-фазах располагается также в вакансиях, на дислокациях н других несовершенствах решетки.





ям, отвечающим серединам ребер элементарной ячейки, и вызывают деформацию кристаллической решетки железа. Изменение параметров решетки мартенсита даны на рис. 58, б. Тетрагональность азотистого мартенсита при одинаковых атомарных соотношениях несколько меньше, чем углеродистого мартенсита. При распаде (отпуске) а'фазы сначала образуется метастабильная а"фаза, отвечающая нитриду Fei, Ro, a затем образуется нитрид Fei, N. Структура а"-фазы показана на рис. 57 в виде больщой элементарной ячейки и в виде искаженной псевдоаустенитной ГЦК структуры. Как видно из рис. 57, элементарная ячейка а"-фазы.

 γ' -фаза соответствует твердому раствору на базе нитрида Fe4N. Зона гомогенности (рис. 56) при 590°С лежит в пределах 5,30 – 5,75 % N. γ' -фаза кристаллизуется в ГЦК решетке из атомов железа с упорядоченным расположением атомов азота [41, 42] в центрах злементарных кубов (1/2, 1/2, 1/2) (рис. 57); γ' -фаза ферромагнитна, устойчива только до 670°С, при более высокой температуре она превращается в є фазу.

 ϵ фаза является твердым раствором на базе нитрида Fe₂₋₃N, существует в инкроком интервале концентраций 4,55 – 11,0 % N (рис. 56 и 57). Основой ее кристаллического строення является плотная гексагональная упаковка атомов железа. Атомы азота располагаются в порах, образующих подрешетку типа графита. Периоды решетки ϵ фавы в зависимости от содержания азота даны на рис. 58, 6. При 650°C ϵ фаза претерпевает эвтектоидный распад на $\gamma + \gamma'$ фазы. Содержание азота в эвтектоиде 4,5 %, ϵ -фаза ферромагнитна. ξ-фаза (Fe₂N) имеет ромбическую решетку с упорядоченно распределенными атомами азота. Кристаллическую структуру ξ-фазы можно рассматривать как искаженную модификацию решетки є-фазы (псевдогексагональная). Большее количество атомов азота вызывает сдвиг атомов железа. Упаковка атомов азота в ξ-фазе более плотная. Область гомогенности ξ-фазы невелика – 11,07 – 11,18 % азота.

Высшый нитрид железа устойчив в равновесии с аммиаком при температуре до 450°С. При более высоких температурах в атмосфере аммиака он распадается даже при небольшом содержании водорода. е, γ' и с. фазы и продукты их распада обладают невысокой твердостью (100 – 300 HV). Твердость с'фазы составляет 700 – 800 H₅0, е. фаза имеет повышенную сопротивляемость износу и высокую стойкость против коррозии в атмосфере и пресной воде. Электрохимический потенциал е. фазы, определяемый в растворе NaCl по отношению к насыщенкому каломелевому электроду (электрод +, образец –) составляет 0,12 – 0,15. Изменение концентрации азота в пределах софазы не отражается на ее коррозионной устойчивости. В кислотах азоткурованный слой легко растворяется. При высоком содержании азота (10 – 11 %) в е. фазе она обладает хрупкостью.

Фазы в системе железо – азот -- углерод

При азотировании или одновременной диффузии в стали азота и углерода с фаза имеет карбонитридный характер [2, 42].

На рис. 59 приведена проекция диаграммы состояния Fe – C – N. Наибольшее значение имеет гексагональный є карбонитрид Fe₂₋₃(N, C), образующийся при азотнуровании стали или одновременной диффузии в железо (сталь) азота и углерода.

При повышении концентрации углерода в стали параметры решетки є фазы увеличиваются за счет замены части атомов азота ($r_N = 0.071$ вм) большими атомами углерода ($r_C = 0.077$ нм) (рис. 60) [1, 43, 44].

Однако периоды решетки а и с изменяются неодинаково: наиболее актярно увеличивается значение а, благодаря чему отношение с/а для карбонатридной е-фазы уменьшается [43]. Это может служить рентгеноструктурным критерием для идентификации карбонатрадной природы е-фазы. По данным Прженосила [43], отношение С/N в е-фазе в атомных процентах достигает 1,2 – 1,25. Углерод несколько расшивряет область гомогенности е-фазы.

При одновременной диффузии азота и углерода в стали [44] увеличение параметров решетки є фазы менее значительное по сравненико с насыщением стали только азотом (рис. 60) [44]. Поэтому карбонытрыдная є фаза, полученная при одновременной диффузии в стали азота и углерода, по сравнению с чисто азотистой, менее хрупка, обладает повышенной твердостью (400 – 450 HV) и высокой изно-



Рыс. 59. Диаграмма состояния Fe – N – C при различных температурах: штриховая линия – 500°C; сплощиая – 565°C; штрихлунктирная – 565°C

состойкостью. (-фаза растворяет больше углерода и может менять свой состав в пределах от Fe₈ C₃N до Fe₂N [1].

Растворимость углерода в γ'-фазе невелика, и она имеет чисто нитридный характер⁶. γ-Фаза обычко является двойным твердым раствором энедрения азота и углерода. Углерод оказывает влияние на растворимость азота в с-фазе. По данным [1], углерод при прочих равных условиях уменьшает растворимость азота в легированном фероиге.

По давным Прженосила, введение в решетку цементита азота повышает верхнюю границу области гомогенности, что облегчает образование его в диффузионном слое. Карбонитрид с решеткой цементита наблюдается после нитроцементации при 650 – 850°С. Содержание азота в карбонитриде с решеткой цементита, образовавшегосая при витроцементация, достигает 0,65 – 0,8 %. При азотировании стали цементит на поверхности после насыщения азотом превращается в тексагональный е -карбонитрид [1].

В тройной системе Fe – C – N образуется трехфазный эвтектоид Fee + FegC + FegN. Концентрация азота и углерода, обеспечивающая полученке звтектоидной структуры, зависит от гемпературы эвтектоидного превращения. По данным Шейла и др. [1], концентрация



Рыс. 60. Изменение параметров гексагональной решетки е фазы в зависимости от содержания углерода в стали [44]:

а – параметра а; б – параметра с. Азотирование (580°С, 12 ч) в аммиаке 1, в атмосфере 50 % аммиака и 50 % природного газа 2

По данным Джека [1], нагрез у'-фэзы в монооксиде углерода при 500°С в теченке 15 ч вызывает превращение интрида Fe₄N в х-карбид (Fe₃₀C₉) при лолоно отсутствии зогла в продуктих реакции.



Рис. 61. Зависимость между составом эвтектоида и температурой эвтектоидного превращения [1]

N и C в эвтектоиде при 600, 650, 700°C составляет 0,50 % C и 1,33 % N, 0,59 % C и 0,92 % N, 0,73 % C и 0,46 % N соответственно. Несколько иные составы эвтектоида приведены в работе [1]: 0,52 % C и 1,22 % N; 0,64 % C и 0,63 % N; 0,76 % C и 0,18 % N соответственно для 600, 650 и 700°C. На рис. 61, *а*, б представлены диаграммы, показывающие связь между составом эвтектоида по углероду и азоту и температурой эвтектоидного превращения по данным Шейла (рис. 61, *a*) и Будреге (рис. 61, б).

Фазы в системе "железо – азот – легирующий элемент"

При азотировании легирующие элементы стали изменяют растворимость азота в а-фазе, растворяются в є-и γ -фазах, а также образуют самостоятельные нитриды. Переходные элементы вольфрам, молибден, хром, титан, ванадий и, в меньшей степени, цирконий и ниобий, будучи растворены в феррите, повышают растворимость азота в а-фазе [1]. Например, при 550°С и содержания в феррите 1,2 % Мо содержание азота в а-фазе достигает 0,62 %, а при 6,54 % Мо - 0,73. По данным А.В.Белоцкого, азотирование феррита, содержащего 2,39 % V, при 500°С позволяет получить а-фазу с концентрацией в 1,5 % азота, а при содержания % V - 3,0 % азота. Растворимость азота в феррите легированных конструкционных сталей (38X, 30XM, 18X2H4BA, 25X2MФA, 38X2MЮА и др.) составляет 0,2 - 0,5 %, против 0,11 % в техническом железе. В стали 4X13 растворимость в твердом растворе а достигает 1,9 %.

Алюминий и кремный при низких температурах азотирования практически не изменяют растворимости азота в сфазе. Влияние легируюших элементов на растворимость азота в сфазе А.В.Белоцкий свизывает с электронным строеннем их атомов, изменяющих ионизирующий потенциал, создаваемый атомами решетки растворителя в центре октаздрических пор, а также с размерами пор. Увеличение потенциали ионизации и размера пор, зависящих от соотношения атомных радиз сов железа и легирующих элементов, благоприятствует растворению азота. По данным А.В.Белоцкого [1], растворенные атомы азота в легированных сплавах железа могут располагаться в решетке α-фазы упорядочению и занимать положения с координатами [0 0 0,5] и [0,5 0,5 0], вызывая тетрагональные искажения ОЦК решетки. Однако это утверждение требует дальнейшей проверки.

При азотирования сплавов железа в γ' и є фазах часть атомов железа замещается легкрующими элементами. Возникают комплексные нитриды или карбонитридные соединения (Fe, M)₄N; (Fe, M)₉N; (Fe, M)₂(N, C). В γ'фазе в больших количествах растворяется алюминий, кремний и, вероятно, титан, расширяющие область ее гомогенности. Легирование є фазы повышает ее твердость и сопротивление износу. При азотировании легированных сталей возможно образование нитридов легирующих элементов.

В табл. 15 приведены сведения о составе критической структуры и свойствах интридов наиболее важных металлов, используемых для легирования сталей. Большинство нитридов переходных металлов относятся к фазам внедрения и имеют значительную область гомогенностк. Особенно большую область гомогенности имеют нитриды элементов IV и V групп (рис. 61). Нитриды обладают большой твердостью, высокой температурой плавления, но хрупки и не стойки против высокотемпературного окисления.

Устойчивость інитридов, как и карбидов, возрастает в следующей последовательности: Ni \rightarrow Co \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr \rightarrow Mo \rightarrow W \rightarrow Nb \rightarrow V \rightarrow \sim Zr \rightarrow Ti. B этом же порядке облегчается их получение. Если нитриды Fe и Mn можно получить только пори азотпровании в среде диссоциярованного аммикака, когда выделяется атомарный азог, то нитриды металлов IV \sim VI групп образуются при нагреве в среде молекуляряются азота.

Нитриды никеля Ni₃N и кобальта Co₃N(Co₂N) неустойчивы и легко распадаются при сравнительно низких температурах или в вакууме.

Возможно, что нитриды металлов группы железа, в отличие от карбидов этих металлов, стабилизируются при легировании переходными металлами с меньшим атомным номером — хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием. Помимо нитридов переходных металлов большое практическое значение при азотировании стали и чугуна имеют нятряды Al, Si и Mg (табл. 15). Нитрид алюминия AlN обнаружен в сталях, раскисленных алюминием. При высоком содержании азота, зероятно, большая часть алюминиям. находящегося в стали, растворается в γ' и с фазах. Самостоятельные выделения нитрида алюминия обявружены в азотированном слое только при азотировании бинарных сплавов Fe — Al и при содержании в сплаве 8 – 10 % Al. Нитрид AlN устойчив до очень высок.

Карбиды и нитриды переходных металлов со сходными структурамж и почти одинаковыми размерами атомов внедрения обладают зкачительной взаимной растворимостью. В легированных сталях мо-

Нитрид	Кристаллическая	Параметры р	ешетки, нм	Плотность,	Температура	Теплота образова	Микротвер
	Структура	a c		~ r/cm²	ллавления, °С	ния, кДж/моль (при комнатной температуре и дав лении 10 ⁵ Па)	дость, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8
Mg,N,	Кубическая	0.997	_	2 71			
AIN	Гексагональная Г12, вюстит	0,311	0,4975	3,26	-	_ -318,4 (-737,6)	-
Ti, N	Тетрагональная	0.492	0.516		< 1050		
Ti ₂ N (ε)	Тетрагональная	0,49452	0.30342		< 1050	-	-
TiN	Кубическая В1	0.4244	-	5 4 3	2040	326 20	-
ZrN	Кубическая В1	0,4577	-	7.3	2982	-365.36	20000
VN	Кубическая В1	0,414	-	6.1	2050	-303,20	15000
Nb ₂ N	Гексагональная Г12	0,3056 (со стороны Nb) 0,3056 (со стороны N)	0,4957 (со стороны Nb) 0,4995 (со	8,31	2400	-255,64	15200 17200 для NbN _{0,46}
Nb ₁₄ N ₁₁	Тетрагонально искаженная В1	0,4385 (со стороны Nb) 0,4386 (со стороны N)	0,4310 (со стороны Nb) 0,4331 (со стороны N)		-	-	-
OT NBN , , , 10 NbN , , ,	Кубическая В1	0,4381 - 0,4392	-		-	-	-
NEN	Простая гекса- гональная	0,2950 (со стороны Nb) 0,2958 (со стороны N)	0,2772 (со стороны Nb) 0,2779 (со	7,3	2050	-246,86	13960 для NbN _{0,96}
NbN (вторая кодификация	Гексагональ- ная	0,2958	0,5535	7,3	2204	-	14000

(NbN.,,,)

120

Таблица 15. Общая характеристика интридов некоторых металлов

Сг _а N (нитер- вал гомоген- ности неве- лик) (<i>є</i> фаза)	Гексагональ- Ная	0,4759 (со стороны Сг) 0,4805 (со стороны N)	8,4438 (со стороны Сг) 0,4479 (со стороны N)	-	-	~129,7	15703 для CrN _{e, s 7} `
СтN ~Mo ₇ N ₃ (вы- сокотемпера- турная β-фаза)	Кубяческая В1 Гранецентриро- ванная тетраго- нальная	0,4149 0,4188	0,4024	6,1	1500 Стабильна только вы- ще 600°С	-125, 52 -	11000
Mo, N (γ-\$432)	Кубическая Ві	0,4165 (со стороны Мо) С,4169 (со стороны N)	-		Выше 895 ⁰ С разлагается на Mo + N	-81,59	-
MoN (δ.da32)	Гексагональ-	0,5725	0,5608	-	-		
W ₂ N (β-фаза)	Кубическая В1	0,4126	-	-	•	-71,13	
WN	Простая гекса- гональная	0,2893	0,2826	-	-	~.	_
WN ₂	Ромбоздриче- ская	0,289	1,640	-	-	-	-
Мп ₄ N (небольшая)	ГЦК	0,3852 (со сторокы Мп) 0,3868 (со стороны N)	-		-	-126,77	
Мп ₅ N ₂ — Мп ₂ N (широ- кая область гомогенно- сти)	Гексагональная Г12	0,2779 (со стороны Mn) 0,2834 (со стороны N)	0,4529 (со стороны Мп) 0,4537 (со стороны N)	-	Разлагаатся при > 900°С	-201,67	-
Мл ₃ N ₂ (не- большая об- ласть гомо- генности)	ГЦТ (дефект- ная)	0,4202 (со <i>стороны Мп</i>) 0,4215 (со стороны N)	0,4039 (со стороны Мп) 0,4137 (со стороны N)	-	-	-	-

гут образовываться твердые растворы как на базе нитрида M(N, C); Ti(N, C); Zr(N, C) и т.д. или $M_2(N, C)$ ($Mo_2(N, C)$ и др.), так и на базе карбида M(C, N) с близкими периодами рещетки. Изоморфные нитриды металлов VII и VIII групп также обладают взаимной растворимостью [42].

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ИСТОЧНИКАМИ АЗОТА

Реакции между металлами и газами

Азотирование, как и любой другой метод химико-термической обработки, состоит из трех процессов: диссоциации насыцающих компонентов с образованем атомарного азота, адсорбщии и диффузии. Способ нагрева дегалей при азотвровании (радиационный, контактный, ТВЧ, газовые разряды) оказывает существенное влияние на остава атмосферы при XTO.

Длительное время считали, что высокая активность аммнака при химикотермической обработке определяется образованием агомарного азота при термической диссоциации молекул NH, Однако анализ ионного состава атмосферы при азотнровании показал, что термическая диссоциация даже в условиях разнационного нагрева представляет ионизационный процесс, сопроввождающийса образованием ионов в рабочем пространстве печи.

При печном нагреве в слабых электростатических, магнитных и ультразвуковых полях азотный потенциал определяется отрицательными ионами аммиака. В сильтых электрических полях в условяях воздействия искрового, тлеющего и коронного разряда формирование лиффузионного слоя происходит за счет положительных монов аммиака или азота.

Анализ знертетического уровня реакций распада аммиака в условиях радиационного нагрева показывает, что начальная стадия адсорбции реализуется через образование отрицательных конов насышающего газа, як как для диссоцияции аммиака с образованием атомарного азота необходимо затратить энертию 11.2 зВ.

При распаде аммнака с образованием положительного иона необходимо приложить эмергию порядка 10,34 эВ. В то же время адсорбция отрицательного иона аммнака с последующим его распадом на адсорбируемой поверхности требуст значительно мекъще энергии, так как при образовании отрицательного иона NH₄ в результате "принитания" электрона выделяется энергия.

Пры контакте молекулы амминась с поверхностью металла возможен перекод электрона к молекуле газа, для чего величина энергии взаимодействия молекул газа с металлом должна быть экенкалентив арботе выхода электронов. Количество отрицательных ионов амминаха у адсорбируемой поверхности определяется числом электронов с энергией, равной работе выхода.

Энергия, необходимая для выхода электронов и преодоления потенциального барьера [18, 45], складывается из тепловой энергии электронов в металле, кинетической энергия молекулы газа, передлаваемой электрону при соударении молекулы с насыщаемой поверхностью, и энергии сродства молекулы газа к электрону (рис. 62).

При нагреве (металла и газа) и приложении слабых электростатических полей тепловая энергия электронов и кинотическая энергия молекул газа повышается до значений, обеспечивающих при соударении молекулы аммиака с каталитической поверхностью энергетический уровень, достаточный для реализации работы выхода электрона с образованием отридательной молекулы аммиака, которяя при контакте с железом может распадаться по следующему вероятному механкому:

 $NH_{i} \rightarrow N + 3H + e_{i} N + Fe \rightarrow Fs(N).$

Рис. 62. Процессы на поверхности детали при печком востированих (6) на поверхности амода и натода при зоткрования в слабых злемтростатических полях (внодный проростатических полях (внодный пророста (6) и при воздействии гезовых разрядов (6): A_i – сечение можлояния; W_{an} –







Спецует отметных что количество отрицательных ионов аммиака у каталитической поверхности находится в экстремальной зависимости от эмертии элемтронов и соответственно активность насыщающей атмосферы и скорость химико-термической обработки в зависимости от технологических пераметроз, определяющих змергетику подесса, имеют экстремальный харанктер.

При иняком энергетическом балансе число электронов с энергией работы выхода мало, соответственно невелико и количество отрицательных ионов аммивака. С увеличением подводимой энергии к системе растет число электронов с энергией, необходимой для реализации работы выхода. Однако при энергия энектронов, значительно превыцивонией работу выхода, все большее число электронов пролетает мимо нейтральных молекул, не успевая с ними взаимодействовать, что приводит к уменьшению числа отридательных ионов.

Расчет показывает, что при радиационном нагреве максимальное число электронов с энергией работы выхода для окисленной железной поверхностя доститется при зогировании в аммиаке в интервале температур, близких к 700°С. Экспериментально показано, что именно при 700°С наблюдается максимальное развитие высокоазопистых фаз (е фазы) в азотврованном слое. Такая корреляция кинетических параметров и внертетического состава нонов не случайна и отражает связь конного механизма образования активных атомов азота со скоростью формирования диффузионного слоя.

Исходя из описанного механизма образования активных ионов, воздействие на энергетический баланс взаимодействующих компонентов является основой интенсификации химико-термической обработык, что может быть доститнуто повышением температуры процесса, введением в тазовую атмосферу веществ с высоким сродством к электрону, применением электростатических и магнитных полей, нанессимем на обрабатываемую поверхность пленок, уменьшающих работу выхода электронов.

Введение в атмосферу печи кислорода, паров воды, воздуха может быть использовано для ускорения процесса взотирования, так как О, и Н₀ о имсют высоское сродство к электрону, при образовании отрицательных ионов кислорода выделяется энергия – 2,2 эВ, паров воды – 2,1 эВ. Работами ученых ФРГ эксперименталько показано, что при содержания в аммианной атмосфере ~ 4 % O, процесс азотирования ускоряется [1,46]. Аналогичные результаты получены в СССР при азотирования в аммиачно-воздушной атмосфере. При введения до 70 % воздуха (т.е. атмосфера состоит из 30 % NH , и 70 % воздуха) получен максимальный рост зоны внутрениется озатирования [1, 46].

Более результативными могут являться добавки в атмосферу печи хлора и его соединений (для хлора энергия сродства к электрону составляет +3,8 эВ).

Спедует отметить, что хлорсодержащие компоненты (NH, Cl; CCl,) широко применяются при азотировании. Положительное влияние хлора при азотировании конструкционных стакей, вероктию, связано не только с разуршением оксидных пленок, но и с повышением энергин взаимодействующих компонентов, что приводит к интенсивной электронной эмисски с обрабатываемой поверхности и росту числа огрицательных нонов аммиака в зоне адсорбции.

Радикалыным средством ускорения процесса азотирования может явиться нанесение на обрабатываемые поверхности покрытий, понижающих работу выхода электронов, в частности оксида бария, цезия и др. (работа выхода электронов у Fe – BaO составляет 1,72 зВ. у Fe, O₃ – 3 зВ).

С учетом образования отрицательных ионов насыщающего газа приложение дополнительного потенциала к деталям позволит ускорить процесс азотирования за счет электростатического притяжения положительно заряженной поверхности и отрицательного иона NH,.

Увеличению количества отрацательных ионов в поле способствует эмисски электронов с поверхности катода, образование у поверхности катода отрацатепаных моков анимака, которые в силу электростатического отталкивания получают направленное движейкае к азотвуремому аноду. Электроны, ускоряясь в привионном проотрактстве, божбардируют поверхность анода, вызывая вторинную зическию электронов. Все эти процессы способствуют ускоренному формированию отридательных новоз аммиака, легко адсорбируемых положительно заважаению поверхностью (юкс, 6, 6).

Можно рассчитать значения напряженности электростатического поля при разпичных температурах, тврантирующих получение максимального количества электронов с работой выхода и, соответственно, оптимальную азотную из минию активность атмооферы. Следует отметить, что энергия отрицательных ионов аммияка не досляточке для нагрева катализической поверхности при се нонной бомбердировке.

При кимско-термической обработке в сильных электростатических полях тря воддебствии газовых разрядов возрастает знергия электронов и увелячивется часлю быстрых электронов, способных при ударе вызвать ионизацию нейтральной молекулы с отрывом электрона, то есть с получением положительных конов (NE₂, NE₂, N^{*}, N^{*}, N^{*}, Septrax положительных ионов аминаяха (азотв) в усповяях азотвуозения в плеющем (аскровом) разряде достаточна для нагрева дитиль до задявной температуры насыщения (оди. бд. е).

Произссы на поверхности катода при азотировании в атмосфере азота показаны на рис. 62, с. При использовании схемы Эдинхоффера, предполагается следующий механизм формирования слоя в сильных электростатических полях: положительный нон амминака в электростатическом поле ускоряется в направления к катоду (детали). При бомбардировке катода ионами высоких энергий, кинетическая эмергия монов расходуется на нагрев катода (один удар иона повышает температуру поверхности на 80 К), на распыление материала катода в виде электронов и нейтральных атомов. Одновременно ион диссоциирует с образованием атомарного азота по реакции $NH_3^* \rightarrow N + H_2 + H^*$. Атомарный азот, адсорбжруясь поверхностью, диффундирует в металл, образуя твердый раствор азота в железе. Часть адсорбированного азота при бомбардировке очередными жожами NH, распыляется в плазму, где соединяется с распыленными атомами железа с образованием нитридов железа, которые затем конденсируются на поверхности катода в виде равномерного слоя. Напыленный слой нитридов под действлем конной бомбардировки разлагается с получением низших нитридов железа (Fe₂ N \rightarrow Fe₃ N \rightarrow Fe₄ N) и азотистого α -твердого раствора (N_{α}-Fe). Азот, образующыйся при распаде низшего нитрида, диффундирует в поверхностный слой, создавая зону внутреннего азотирования, а железо, обедненное азотом, вновь расныляется в плазму.

Таким образом, при взотяровании железа в сильных электростатических полям при воздействии разряда равновероятны два механизма образования азотястого о-твердого раствора: за счет распада положительного иона аммиака на новерхности катода с получением атомарного азота и его последующей адсорбциям и джффузик в глубь решетки и за счет диссоциации высших нитридов железа, образующихся в плазме разряда из распыленных атомов железа и азота и осаждаемых из трикатоной области на поверхности изделия.

Актявность насыщающей среды при радиационном нагреве оценивается азотным. Потенцкалом среды (тр), величина которого определяется отношением парциальных давлений газовых компонентов по реакциям образования нитридов азотаруемого металла.

Для реакций образования нитридов железа Fe, N (γ') и Fe, N (e-фаза)

$$\gamma' - Fe + NH_3 = Fe_{\gamma'}N + \frac{s}{_3}H_2;$$
 (3.1)

$$\frac{e}{\gamma' - e} = Fe_{\gamma'}N + NH_s = \frac{\gamma'}{\gamma' - e} Fe_{\epsilon}N + \frac{3}{2}H_2; \qquad (3.2)$$

$$NH_3 = \{N\} + \frac{3}{2}H_2,$$
 (3.3)

где γ' и ϵ – величины, равные числу атомов железа в соответствующем нитриде; [N] – раствор азота в железе.

В реакциях под металлом понимается соответствующий твердый раствор Fe_QN или Fe_QC.

Термодинамическими условиями протекания реакции являются соотношения (3.1) – (3.3)

$$\lg \frac{P_{\rm NH_{a}}}{P_{\rm H_{a}}^{\rm MA}} < \frac{\Delta G_{T}(1)(2)}{4,57T};$$
(3.4)

$$\lg \frac{\frac{P_{NH_{\star}}}{a_{N}P_{H_{\star}}^{3/4}} < \frac{\Delta G_{T}^{2}}{4.57T} , \qquad (3.5)$$

где $P_{\rm H_2}$ и $P_{\rm NH_3}$ – царциальные давления $\rm H_2$ и $\rm NH_3;$ $a_{\rm N}$ – активность азота в железе; $\Delta~G_T^{\sigma}$ – изменение свободной энергии реакции в стандартных условнях.

Из уравнёний (3.4) и (3.5) следует, что определяющим параметром газовой фазы, с точки зрения возможности протекания реакций азотирования, является величны а зотного потенциала

$$m_{\rm N} = P_{\rm NH_3} / P_{\rm H_2}^{3/2}$$
.

Используя термодинамические данные, приведенные в работах [47 – 48], получены уравнения, описывающие равновесия одной фазы с другой (табл. 16). Значение азотного потенциала, при котором у'фаза находится в равновесии с сраствором, зависит от температуры

$$\lg \pi_N = (1120/T) - 2.1; \tag{3.6}$$

то же для равновесия у' и є-фаз

$$\lg \pi_{\rm N} = \frac{1900}{T} - 2.3. \tag{3.7}$$

Зависимость концентрации азота в железе [N] в функции температуры и азотноте потенциала среды (в предположении, что $[N] \approx a_N$ для средствора может быть представлена в виде:

$$\lg[N] = \lg \pi_{N} - \frac{2500}{T} + 4,1, \qquad (3.8)$$

для у'-раствора:

$$\lg [N] = \lg \pi_N - \frac{2500}{T} + 4.1.$$
(3.9)

На рис. 63 приведены расчеты фазовых равновесий [1, 49] по уравнениям (3.6) – (3.9). При азотировании в атмосфере аммиака, разбавленного азотом, водородом или азотоводородными смесями, азотный потенциал среды заянсит от степени диссоциации аммиака с, объемной доли №Н, в исходной смеси λ и объемной доли водорода в газе-разбавителе сн.:

$$\pi_{\rm N} = \frac{\lambda (1 - \alpha) (1 + \alpha \lambda)}{\left[e_{\rm H_a} (1 - \lambda) + 1.5 \alpha \lambda \right]^{3/2}}.$$
(3.10)

Разбавление водородом ведет к уменьшению азотного потенциала среды. При одних и тех же значениях λ и ϵ_{H_2} азотирующая способность среды уменьшает-

Penkoza	AGT	AGm=0				
		207-0	*N	$\pi N = f(\alpha, \lambda, e, P_{OBU})$	$\pi_N = f(T)$	$[N]_{Me} = f(\pi_N T)$
$xMe + \frac{1}{2} N_2 =$ = Me _X N $xMe + NH_3 =$ = Me _X N + $\frac{3}{2}$ H ₂	$\Delta G_{\vec{I}} = \Delta G_{\vec{I}}^{h} + RT \ln P_{N_2}^{-1/2}$	$\ln P_{\rm N}^{1/3} = \frac{\Delta G_{\rm T}^0}{RT}$	$\pi_N^{N_3} = {}_{N_3}^{p_1/3}$	$\pi_{N}^{N_{s}} = \sqrt{\lambda P_{O5111}},$ rgg $\lambda = P_{N_{s}}/P_{O5111}$	-	-
$\begin{split} \gamma' Fe + NH_3 &= \\ &= Fe_{\gamma'}N + \frac{3}{2}H_2 \\ &\frac{e}{\gamma' - e} - Fe_{\gamma'}N + \\ &+ NH_3 = \\ &= -\frac{\gamma'}{\gamma' - e} - Fe_eN + \end{split}$	$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \frac{\frac{F_{H_a}^{o/2}}{P_{\rm NH_a}}$	$\ln \frac{P_{\rm NH_3}}{P_{\rm H_3}^{3/4}} = \frac{\Delta G_T^0}{RT}$	$\pi_{N}^{NH_{3}} = \frac{P_{NH_{3}}}{P_{H_{2}}^{3/2}}$	$\pi_{N}^{NH_{3}} = \frac{\lambda(1-\alpha) X}{[e_{H_{2}}(1-\lambda) + \frac{(1-\alpha)^{3/2}}{(1-\lambda)^{3/2}} + \frac{(1+\alpha)^{3/2}}{(1+\alpha)^{3/2} P_{-1/3}^{-1/2}}$	$\ln \pi_{\rm N} = \frac{1120}{T} - 2,$ $\log \pi_{\rm N} = \frac{1990}{T} - 2,3$	-
$+\frac{3}{2}H_{2}$ NH ₃ = [N] _{Fe} + $+\frac{3}{2}H_{2}$		$\ln \frac{P_{\rm NH_3}}{a_{\rm N} P_{\rm H_2}^{3/2}} = \frac{\Delta G_{\rm T}^{0}}{RT}$				$le [N]_{\alpha} Fe^{\alpha}$ $= lg\pi_{N} - \frac{4460}{T} + 5.1$ $le [N]_{\gamma} Fe^{\alpha} = lg\pi_{N} - \frac{2500}{T} + 4.1$

Т с 5 л и ц с 16. Териодливникоские перемотры реакций вооткропении менеза в смышенко 43070-водородных стисоферек

Примечание. α – степень диссоциации аммиака; *a*_N – активность 230та; λ – объемная доля NH₃ в газовой смеси; е_{H₂} – объемная доля H₃ в газе-разбавителе (для диссоциярованного вамиака е_{H₂} = ³/₂), *a*_N – активность 230та. ся с увеличением λ, что, очевидно, связано с нелинейностью уравнения (3.10) относительно содержания водорода.

Комбинацией рисунков 63, *а* и 63, *б* построена диаграмма фазового равновески при азотнровании железа в NH₃ в зависимости от температуры и параметров газовей фазы (рис. 63, е). При добавлении к аммиаку ултеродсодержащих газов (метана, пропана, эндогаза и др.) возможно образование или цементита Fe₃C, или твердого раствора углерода в железе.

Величиной, определяющей способность среды к наутлероживанию, является утлеродный потенциал лс БО]. При добавлении в газовую фазу метана возможно протекание реакции

$$3Fe + CH_4 = Fe_3C + 2H_2$$
. (3.11)



Рис. 63. Фазоные равновесия в системе Fe – N при азотировании в аммиаке (a); влияние состава азотсолержащей атмоферы и степени диссоциации аммиака на азотный потенциял атмосферы (d):

I = 25 %; 2 = 50 % NH₃; 3 = 75 % NH₃; сплошная линия = 0 % H₂ в смеси с любым газом, не содержащим водород, пунктирная = 40 % H₂ в газоразбавителе

По данным [1] и [50], углеродный потенциал среды, необходимый для образования цементита

$$\lg \pi_{\rm C} = \lg \frac{P_{\rm CH_4}}{P_{\rm H_2}^2} = -3.3 + \frac{2760}{T} \,. \tag{3.12}$$

Углеродный потенциал аммиачной атмосферы в смеси с метаном зависит от степени диссоциации аммиака (а) и его разбавителя (λ)

$$\pi_C = \frac{(1-\lambda)(1+\alpha\lambda)}{(1,5\alpha\lambda)^4} .$$
(3.13)

По данным, приведенным в работе [1], по растворимости углерода в феррите можно показать, что концентрация углерода в α -Fe (в предположении, что $|C| \approx a_C$ при науглероживании в CH₄) зависит от π_C среды и температуры следующим образом:

$$\lg [C] = \lg \pi_C + 7.9 - \frac{8560}{T}$$
 (3.14)

В случае разбавления пропаном C₃ H₈ возможно протекание реакции

$$9Fe + C_3H_8 = 3Fe_3C + 4H_2.$$
 (3.15)

При науглороживании в смеси с эндогэзом (40 % N_2 + 40 % H_2 + 20 % CO), а также эндо-экзогазом (60 % N_2 + 20 % H_2 + 20 % CO) возможно протекание следующей суммарной реакции:

$$3Fe + CO + H_2 = Fe_3C + H_2O.$$
 (3.16)

При этом направление реакции (4.16) зависит от содержания паров воды єн₂ о в разбавителе, оксида углерода є СО и водорода єн₄. В этом случае

$$\pi_{\rm C} = \frac{P_{\rm CO}^{P} H_4}{P_{\rm H_2 O}} = \frac{\epsilon_{\rm CO}^{0} [\epsilon_{\rm H_2} (1-\lambda) + 1.5 \alpha \lambda]}{\epsilon_{\rm H_2 O} (1+\alpha \lambda)} \,. \tag{3.17}$$

При добавлении к аммиаку экзогаза. (90 % N₂ + 10 % CO₂) возможно протекание реакции:

$$3Fe + CO_2 + 2H_2 = Fe_3C + 2H_2O_1$$
 (3.18)

Науглероживание в продуктах пиролиза триэтаноламина (15 % CH₄ + 30 % CO + 45 % H + 10 % N₂) в смеси с NH₃ протекает по суммарной реакции

 $\mathbf{6Fe} + \mathbf{CH}_4 + \mathbf{CO} = \mathbf{2Fe}_3\mathbf{C} + \mathbf{H}_2\mathbf{O} + \mathbf{H}_2.$

Здесь є сн., ; є со – объемные доли СН, и СО в продуктах пиролиза триэтаноламина.

При азотировании аммиака с добавками углекислого газа идут следующие реакции:

 $2NH_3 \approx 2N + 3H_2$; $CO_2 + H_2 \approx CO + H_2O$; $2CO \rightarrow CO_2 + C$.

Образующиеся атомарные азот и углерод диффундируют в металл.

Термодинамические данные для различных углеродоаммиачных атмосфер приведены в табл. 17.

На рис. 64 приведены зависимости пс от параметров газовой фазы – степени диссоциации NH₃ и объемной доли углеродсодержащего газа и его состава.

На рис. 65 показаны диаграммы фазовых равновесий в системе Fe – С при химико-термической обработке в различных углеродсодержащих газах, аналогичные диаграмме фазовых равновесий в системе Fe – N.

Для прогнозирования фазового состава слоя, образующегося при насыщении жеза азотом и углеродом из различных газовых смессё, фазовая диаграмма образования Fe₂ C наложена на фазовую диаграмму образования интридов.

На рис. 66 приведены фазовые днаграммы при азотировании в смесях с раз-

5 - 928

129

(3.19)

Газ	Ревкция	ΔGT	#C
Метан СН _е	Науглероживание 3Fe + $CH_4 = Fe_3C + 2H_2$ Обезуглероживание	$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_{\rm H_2}^2}{P_{\rm CH_4}}$	$\pi_{C}^{CH_{\bullet}} = \frac{P_{CH_{\bullet}}}{P_{H_{a}}^{2}}$
Пропан С ₃ Н ₈	$9Fe + C_3H_8 = 3Fe_3C + 4H_2$	$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_{H_0}^4}{P_{C_2} H_0}$	$\pi_{C}^{C_{3}H_{\delta}} = \frac{P_{C_{\delta}H_{\delta}}}{P_{H_{\delta}}^{4}}$
Эндогаз [40 % N ₂ + 40 % H ₂ + + 20 % CO + H ₂ O}	3 Fe + CO+ $H_2 = Fe_3C + H_2O$	$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_4}P_{CO}}$	$\pi_{C}^{3H,OTa3} = \frac{P_{CO}P_{H_{2}}}{P_{H_{2}}O}$
Э́кэогаз 190 %N ₂ + 10 % CO ₂ + H ₂ O]	$3Fe + CQ_2 + 2H_2 = Fe_3C + 2H_2O$	$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{CO_2}}$	$\pi_{\rm C}^{3 \text{K} 3 \text{O} \text{F} \text{a} 3} = \frac{P_{\rm CO_2} P_{\rm H_2}^2}{P_{\rm H_2}^2}$
Продукты пиролиза триэтанола- мина [15 % CH ₄ + 30 % CO + + 45 % H ₂ + 10 % N ₂]	$6Fe + CH_{4} + CO = 2Fe_{3}C + H_{2}O + H_{3}$	$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{P_{H_2} O^P H_3}{P_{CH_4} P_{CO}}$	$\pi_{\rm C}^{\rm TPH \text{o} \rm T} = \frac{P_{\rm CH_4} P_{\rm CO}}{P_{\rm H_2O} P_{\rm H_2}}$
$\pi_{\rm C} = f(\alpha, \lambda, \epsilon)$	$\pi_{\rm C} = f(T)$	$\lg [C]_{\alpha-\text{Fe}} = f(\pi_C, \mathcal{T})$	
$r_{C}^{CH_{4}} = \frac{(1-\lambda)(1+\alpha\lambda)}{(1,5\alpha\lambda)^{2}} P_{offin}^{-1}$	$\lg \pi_{\rm C} = -3.3 + \frac{2760}{T}$	$\lg [C] = \lg \pi_C + 7,9 - \frac{8560}{T}$	
$C_{3}H_{8} = \frac{(1-\lambda)(1+\alpha\lambda)}{(1,5\alpha\lambda)^{4}}P_{o}^{-3}$	$\lg \pi_{\rm C} = 20.1 + \frac{10300}{T}$	$\lg [C] = \lg \pi_C + 24.7 - \frac{16100}{T}$	
${}^{3H,H}_{C} = \frac{\epsilon_{CO}[\epsilon_{H_2}(1-\lambda)+1,5\alpha\lambda]}{\epsilon_{H_2O}(1+\alpha\lambda)} \times$	$kg \pi_{\rm C} = 6.7 - \frac{6200}{T}$	$\lg[C] = \lg \pi_C - 1,95 + \frac{440}{T}$	
Poter			

Таблица 17. Термодинамические параметры реакций азотирования железа в азотонауглероживающих атмосферах

бавлением эндо- и экзогазами, природным газом и пропаном, а также продуктами триэтаноламина.

Ведение в аминачијко атмосферу углеродсодержащих газов делает термодинамически вероятным образование цементита (Fe₂C) наряду с азотсодержащими фазами системы женезо – азот. Увеличение концентрации углеродсодержащих компонентов расширает области существования цементита и е фазаь. В этих зогах в диапазоне исследованных температур возможно также образование нитрокарбидных или карбонитридных фаз типа Fe₂(CN) или Fe₂(NC) вследствие взаимной растворимости е нитряда и цементита.

Для атмосфер аммиака с пропаном, экдогазом, эндо-экзогазом и продуктами пиролиза тризтаноламина (пары воды ~ 0.5 %) получены качественно аналогичные диаграммы (рис. 66) с небольшим набором структур, полученных при различных параметрах процесса, и небольшим диапазоном регулирования.

Болышие возможности для регулируемых процессов азотирования открываются при использования атмосферы аммиака с природным газом (метаном) и язсогазом (рас. 66, 6). При азотирования в смеся аммиака и метана (рис. 66, 6), аммиака и продуктов пиролиза триэтаноламина с большой концентрацией паров воды (~ 6 %) (рис. 66, г, d) при высоких степенях диссоциации аммиака возможно получение однофазного диффузионного слоя на базе высокоазотистого аствердого раствора с сохранением высокой скорости формирования покрытий.

Эти атмосферы являются предпочтительными лля проведения регупируемых процессов азотирования, позволяя при параметрах XTO, соответствующих областям существования о(7) твердых растворов, создавать при кратковременных выдержках зоны внутреннего азотврования с последующей оптимизацией поверхностных нитридных (карбонитридных) зои при уменьшении степени диссоциации аммизака или изменении концентрационного соотношения исающают заоъв.

Примечаиие. се – степеньдиссоциации амминаса; А – доля взотирующего газавистодной смеси (NH₃ + N₃ + H₃); او [C] = او مر + 1,55 – ا · ⁶ H₁ O¹ ⁶ CO ^И Т.Д. - доля водорода, перов, воды, CO и т.д. в науглерозона акощем газа 3070 $e_{H_2O} \left[e_{H_3} \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) + 1, 5\alpha\lambda \right]^{lg} \pi_C = 3, 1$ *CH4 *CO (1 - 1) C TPM3T ÷

1810

g [C] = او شر + 0,02 –

3960

H₁, O (1 + λα) (1 – λ)

^eCO. (1,5 al)³

______ ______ _______ ________

ь



 π_{c} 2.4 2,0 Fe₃C 1.6 1,2 e.C 0.8 a Fe₃C 0.4 α п 500 550 650 700 500 550 600 650 700 500 550 600 600 650 t.°C

Рис. 65. Фазовые равновесия в системе Fe – С при химико-термической обработке в метане (a), экзогазе (б) и в продуктах пиролиза тризтаноламина (e)

При азотировании в аммиаке с добавками кислорода условный азотный потенциал атмосферы выражается формулой

$$\pi_{\rm N} \approx \frac{\lambda(1-\alpha) \left[0, 5\left(1+\lambda\right)+\alpha\lambda\right]^{1/2}}{\left[\frac{3}{2}, \alpha\lambda-0, 5\left(1-\lambda\right)\right]^{3/2}},$$
(3.20)

Где а – степень диссоциации аммиака; λ – доля аммиака в смеси с кислородом. С увеличением содержания О₃ (при этом λ уменьшается) пу растет, что связано с фиксированием водорода по реакции.

$$0.5 H_1 + O_2 \rightarrow H_2 O_1$$
 (3.21)

Увеличение степени диссоциации при $\lambda = \text{const}$ ведет к уменьшению π_N . При разбавлении NH₃ кислородом образуется H₂O, окисляющая железо по реакция

$$\frac{1}{2}$$
 Fe + 2H₂O = 0,5Fe, O₄ + 2H₂, (3.22)

при этом окиспительный потенциал $\pi_{O} = \frac{P_{H_{2}O}^{2}}{P_{K_{2}}^{2}} = \frac{1}{K}$

$$HRK \pi_{O} = \frac{1}{[1, 5 \alpha \frac{\lambda}{1-\chi} - 0, 5]^{2}}.$$
(3.23)

В соответствии с $\pi_{O} = f(\lambda, \alpha)$ зависимость π_{O} от параметров газовой фазы показана на рис. 67. При α = cosnt увеличение содержания O₂ (уменьщение λ)



Рис. 66. Фазовые равновесия в системе Fe – N – O [49] при азотировании в смеся амминака с пропаном (a), эндо-экзогазом (b), экзогазом (a), метаном (z), продуктами пикропказ признаноламина (d, e):

I = 0,5 % (об.) паров воды в экзогазе; II = 5 % (об.) паров воды в экзогазе; I = 25 % (об.); 2 = 50 % (об.); 3 = 75 % (об.)



Рис. 67. Фазовые равновесни в системе Fe – N – О при азотирования в смеси аммиака и кислорода:

 $\begin{array}{l} I - \lambda = 0.85 \ (15 \ \% \ O_2; \ 85 \ \% \ NH_3); \ 2 - \\ \lambda = 0.90 \ (10 \ \% \ O_2; \ 90 \ \% \ NH_3); \ 3 - \\ \lambda = 0.95 \ (5 \ \% \ O_2; \ 95 \ \% \ NH_3) \end{array}$

приводит к увеличению ло. С повышением стенени диссоциации растет количество H₄, что сопровождается уменьшением окислительной способности атмосферы.

Из обобщенной диаграммы (рис. 67) следует, что оитниальное содержание $O_2 \approx 5$ %, при этом еще не образуется Fe₂O₄ (при $\alpha > 30$ %), но тр повышается. В случае добавок 10 % O₂ возможно образование Fe₂O₄ при 500 – 520°C, $\alpha = 45 - 50$ %



Рис. 68. Номограмма для определения парциального давления кислорода в азотирующей атмосфере Р_{О,} и парциального давления вопорода Р_Н в отходящах из печи газах при азотврования в аммиачной атмосфере с добавкамя кислорода [46]

Повышение азотного потенциана при введении О₂ позволяет интенсифицировать процесс насыщения [1, 46].

Введение в печь кислорода не должно вызвать окисления обрабатываемых мэделий при дамной температуре. Это имеет место при определенных соотношениях парцияльных давлений $P_{\rm H_2}O/P_{\rm H_2}$. Киспород увеличивает значение $P_{\rm H_2}O$ и уменьщият - $P_{\rm H_2}$ в тикосфере печи.

Метлан перимензаная деальная и на от н

Реакции между материалами и солями в ваннах

Ванны на основе цианистых соединений щелочных и щелочноземельных металлов (цианистые ванны и цианид-цианатные ванны). В процессе азотнуоравния в распляве протекают ревакция окисления и пуиссоциации шанистых солей, в результате которых образуются активные атомы азота и углерода. В ванне, содержащей цианистый натрий, распад цианистых солей осуществляется по следуюциям вероятным реакциям.

В процессе расплавления цианистого натрия на поверхности ванны происходит его окисление кислородом воздуха

 $2NaCN + Q_{i} = 2NaNCO. \qquad (3.24)$

Образующийся цианат натрия частично окисляется у поверхности по реакции $2NaCNO + O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + CO + 2N$, (3.25)

а частично диссоциирует

$$4N_{2}CNO \rightarrow N_{2}, CO_{1} + 2N_{3}CN + CO + 2N,$$
 (3.26)

Оксая углерода разлагается с выделением атомарного углерода и диоксида углерода, который в свою очередь окисляет цианид до цианата

$$200 = 00_2 + C;$$
 (3.27)

 $NaCN + CQ \approx CO + NaCNO.$ (3.28)

Возможен также распад цианатов в результате их термической диссоциации при температурах азотмрования. Эта реакция ускоряется в присутствии железа и наяболее интенсивно протекает на поверхности обрабатываемых в вание деталей

$$NaNCO \Rightarrow Na + N + CO.$$
 (3.29)

Атомарные азот и утперод, выделяющиеся в ходе химических реакций в активном состоянии, адсорбируются железом с образованием комплексцианистых солств возможна реакция цианидов с железом с образованием комплексного цианида целочного метапла Na, [Fe(CN)₄]. Так как железоселиверодистый натряй способствует появлению пористости на поверхности обрабатываемых деталей, содержание его в ванне для азотирования регламентируется и не должно превыциять 0,2 %. Сода вступает в реакцию с комплексным цианидом натрия с образованием цианида к цианата по реакции:

$$Na_2CO_3 + Na_4|Fe(CN)_4| \approx 5NaCN + Fe + NaCNO + CO_2.$$
(3.30)

В ванке, содержащей цианистый калий КСN, протекают реакций, аналогичиме приведсимым выше для расплавов с NaCN. Анализ возможных реакций при азотнеровании показывает, что процесс насыщения в цианистых ванных процессдат в основном путем окколения цианидов в цианаты и диссоциации цианатов с выделением активных атомов зоота и углерода [1]. При разложении цианатов в ванне образуется утлежислый натрый, количество которого увеличивается в процессе эксплуатация. Так как температура лиссоциация карбонатов щелочных металлов выше температуры азотирования, в вание увеличивается концентрация карбонатов, что приводит к снижению ее насыщающей активности в процессе месплуатации (истощение вания) и требует постоятного освежения ванны.

Выделение азота и углерода в цианистых ваннах происходит через образование промежуточного процукта реакции — цианата натрия, поэтому для стабипизации процесса необходимо иметь в вание определение количество цианата. Свежепритотволенная ванна недостаточно активна и для накопления цианата и его равномерного распределения по объему требуется выдержка (старение) ванны в расплавленном состоянии. Этот процесс может быть ускорен перемешиванием расплава, продукой его кислородом, воздухом или аммиаком и введением в расплава, продукой его кислородом, воздухом или аммиаком и введением в расплав компонентов, содержащих кислород (например, окносов).

Ванны на основе мочевины (карбамида). Щелочные цианаты, являющиеся активной частью азотирующих вани, могут быть получены при взаимодействии мочевины (карбамида) с содой или поташем. Композиция на основе мочевины в исходном состоянии не токсичны, однако после расплавления в вание появляются ядовитые цианицы. Образование цианатов происходит в интервале 380 – 400°С и атмосферном давлении при сплавлении карбамида с содой или поташом по спедующей реакции:

$$2(NH_2)_2CO + K_2CO_3 = 2KCNO + 2NH_3 + CO_2 + H_2O;$$
(3.31)

$$(NH_2)_2 CO + Na_2 CO_3 \neq 2NaCNO + 2NH_3 + CO_2 + H_2O.$$
 (3.32)

Щепочной циднат можно готовить непосредственно в вашне для азотирования при 380 — 400°С или в специальной вание с последующим виедением полученвых компонентов в ваших для азотирования. Активные компоненты (азот и утлерод) получаются при окислении и разложении цианатов аналогично процессам, происходящим в высокоцианистых ванная по реакциям (3.31), (3.32).

Образование цианидов в высокоцианатных ваннах на основе мочевины может происходить за счет разложения цианатов по реакции

$$4KNCO \approx K_2 CO_3 + CO + 2N + 2KCN$$
 (3.33)

и при термической диссоциации цианатов с образованием металлического калия возможно также восстановление цианида из цианата {1}: КNCO = K + N + CO-

$$2KNCO + 2K \neq 2KCN + K, O. \tag{3.34}$$

Ванны на основе бесцианистых солей. Азотнокиспые соли (нитриты) могут быть применены для азоткрования. Так, папример, нитрит аммония при 500 – 600° Сразлатается с образованием атомарного азота по реакция

 $NH_NO_3 \rightarrow 2N + 2H_NO_1$

(3.35)

(3.38)

Скорость выделения активного азота можно регулировать введением хлористого аммония. В расплаве NaNO₃ и NH₆CI суммарная реакция азотирования спедующая:

$$NH_4 Cl + NaNO_2 \rightarrow 2N + NaCl + 2H_2O.$$
 (3.36)

Реакции при газовом азотировании из порошковых смесей

При введении порошка карбамида (NH₄)₂CO в печь для азотирования при 580 – 620°C он разлагается по следующей реакции:

$$(NH_2)_2 CO \rightarrow NH_3 + CO + 0.5N_2 + 0.5H_2.$$
 (3.37)

В начальный момент при подаче карбамида возможна его изомеризация в цианат аммония, который разлагается на аммиак и циановую кислоту

 $(NH_2)_2 CO \rightarrow NH_0 OCN;$

 $NH_0CN \rightarrow NH_s + HNCO.$

Циановая кислота с карбамидом образует биурет

$$(NH_2)_2 CO + HNCO \rightarrow (H_2 NCO)_2 NH.$$
 (3.40)

При полаче в рабочее пространство печи паров серы происходит сероазотирозание (сульфоцианирование). В этом случае реакция между железом и насыпакошким веществами может быть представлена в следующем виле [11]:

 $(NH_2)_2 CO + 0.5S_1 + 7Fe \rightarrow Fe_2 N + Fe_3 C + FeS + FeO + NH_3 + 0.5H_2.$ (3.41)

Реакции при азотировании в твердых средах

При обработке в смеси древесного угля и железистосинеродистого калия происходит диссоциация железистосинеродистого калия

$$K_4 \operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_6 \to 4\operatorname{KCN} + \operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_2. \tag{3.42}$$

Древесный уголь реагирует с остаточным кислородом (C + $O_4 = CO_2$), который в свою очередь взаимодействует с углеродом по реакции

$$CO_2 + C = 2CO.$$
 (3.43)

Цианид калия, получающийся по реакции (3.42), окисляется в цианат по двум возможным схемам [2]

$$2KCN + O_2 \neq 2KNCO; \tag{3.44}$$

$$KCN + CO_2 \rightleftharpoons KNCO + CO. \tag{3.45}$$

При окислении цианата образуются активные азот и углерод, которые адсорбируются на поверхности обрабатываемого металла:

$$2KNCO + O_{s} = K_{2}CO_{s} + CO + 2N_{ar};$$
(3.46)

$$2CO = CO_{2} + C_{ar}.$$
(3.47)

При азотвровании в смеси древесного угля, железистосниеродистого калия и карбоната наряду с описанными реакциями для двойной смеси древесного угля и К₄Fe(CN)₆ развиваются дополнительные реакции.

Цнанид железа, образующийся по реакции (3.42), может взаимодействовать с карбонатом

$$Fe(CN)_2 + K_2CO_3 = 2KCN + FeCO_3,$$
 (3.48)

последний диссоциирует с образованием железа

 $FeCO_3 \approx FeO + CO_3; \qquad (3.49)$ $FeO + CO = Fe + CO_2. \qquad (3.50)$

Карбонат калия может диссоциировать с образованием диоксида углерода $K_2CO_3 = K_2O + CO_2$. (3.51)

Образование СО, ускоряет окисление цианида в цианат по реакции (3.45). При обработке в смеси древесного угля, металла и карбоната возможно следующе [2]:

$$C_6H_6N_{10} + 4K_2CO_3 = 8KNCO + 2CO_2 + 2NH_3;$$
 (3.52)

аммиак диссоциирует с образованием атомарного азота, а цианат калия взаимодействует с диоксидом углерода

$$2KNCO + 2CQ = K_2CO_3 + 3CO + 2N, \qquad (3.53)$$

т.е. происходит дополнительное образование атомарного азота, а при диссоциации оксида углерода образуется атомарный углерод

$$2CO = CO_2 + C_{aT}$$
 (3.54)

137

(3.39)

3. КИНЕТИКА РОСТА АЗОТИРОВАННОГО СЛОЯ

Образующийся при азотировании железа и его сплавов диффузионный слой состоит из поверхностной зоны нитридов ($\epsilon - \gamma'$ фазы) и диффузионного подслоя (твердого раствора азота на базе α - или γ -железа) — зоны внутреннего азотирования. При насыщения азотом формирование слоя подчиняется общему правилу, согласно которому дифузия между двумя компонентами приводит к образованию однофазы монофазным областям диаграммы состояния Me – N, пересекаемым изотермой при температуре насыщения. Дифузионные области на диаграмме состояния.

Фаза	Коэффициент диффузии, см² /с	Диапазон темпера- тур, ^О С	Автор
α	$1,5 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-19100 \pm 500}{RT}\right)$	500 - 1150	K.Bohnchamp
	$1,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-17700}{RT}\right)$	20 - 600	C.A.Wert, C.Zenner
	$2,2 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-18000 \pm 200}{RT}\right)$	100 - 650	X.Imai
	$4,67 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-17950}{RT}\right)$	400 - 600	Ю.М.Лахтин
	$7.8 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-18900}{RT}\right)$	20 - 700	B.Crieveson
	$1,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-17770}{RT}\right)$	100 - 450	C.A.Wert
	$6,6 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-18600}{RT}\right)$	20 - 600	G.D.Fast
γʻ	$D^* = 3.2 \cdot 10^{-12}$ $D^* = 7.9 \cdot 10^{-12}$	504 554	K.Schwerdtfeger, P.Grieveson, E.Turndogan
e	$4,43 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-27050}{RT}\right)$	580 - 730	B. Prenosil
	$0,277 \exp(\frac{-35250}{RT})$	400 - 700	Ю.М.Лахтин

Т	a	б	л	И	Ц	a	18.	Коз	ффят	нент	дифф	/ЗИН В	фазах
		a	30	T	ŧp	ÔĒ	зани	юго	слоя	жез	1638		

Примечание. Для у дан коэффициент самодиффузни азота в у фазе.



Рас. 69. Температура зависимости козффициента диффузии азота в различных фазах системы Fe – N [1]

Скорость роста каждой фазы зависит от интенсивности диффузионных процессов как ниже, так и вышележащей зоны. Температурные зависямости козффициентов диффузии азота (см²/с) в железе и его натридах по данным разпичных исследователей представлены в табл. 18 и на рис. 69. Кинетические законы роста диффузионного споя зависят от соотношения скоростей диффузии азота во всех фазах, формакрующих диффузионную зону.

Из пряведенных данных наглядно выявляется общая для всех переходямих метаплов закономерность, обусловленная максимальной диффузионной подвижностью азота в твердом растворе и замедлением лаффузия 20 та в нитрядных фазах.

Наглядной сравнительной характеристикой соотношения скоростей



Рыс. 70. Зависнмость отношения D^{N}_{Me}/D^{N}_{MeN} от температуры для фаз системы Fe – N



Рис. 71. Влияние содержания углерода в стали на коэффициент диффузии азота в «фазе (a) и є-фазе (b) [1]

диффузионной подвижности азота в твердом растворе и в нитридах может дать отношение D_{Me}^{N}/D_{MeN}^{N} , являющееся своеобразным кинетическим параметром, оценивающим скоростные характеристики фаз, формирующих лиффузионный слой (рис. 70). Данные по отношению D_{Me}^{N}/D_{MeN}^{N} свядетельствуют о инжой кинетической подвижности азота в шитридах железа, образование которых в диффузионном ствердом растворс.

С увеличением содержания углерода коэффициент диффузии азога в а-фазе и е-фазе уменьшается (рис. 71). При введении легирующих элементов коэффициент диффузии изменяется за счет того, что предэкспоненциальный множитель D₀ и энерича активации Q являются функциями концентрации легирующих элементов.

В работе [51] сделан расчет влияния легирующих элементов на коэффициент диффузии ззота в легированном феррите и с фазе и выведены расчетные зависимости, позволяющие рассчитать коэффициент диффузии ззота в различных сталях.

Влияние легирующих элементов на коэффициент диффузии азота учитывается коэффициентом легирования $(\eta_{n_i}^{D_N})$, при этом коэффициент диффузии азота при легировании одним элементом может быть представлен в виде $D_N^{n_i} = \eta_{n_i}^{D_N} D_N$, а при легировании несколькими элементами в виде:

$$D_{\rm N}^{\rm n} = \eta_1^{\rm D} {\rm N} \ \eta_2^{\rm D} {\rm N} \ \dots \ \eta_n^{\rm D} {\rm N} \ D_{\rm N} \ , \tag{3.55}$$

где Du - козффициент диффузии азота в чистом железе. Коэффициент легирования определяется из выражений

$$\eta_{n_j}^{D_N} = D_N^{n_j} / D_N$$
 или in $\eta_{n_j}^{D_N} = \ln (D_N^{n_j} / D_N)$

и в зависимости от концентрации легирующих элементов представляется в выле

$$\ln \eta_{\pi_{i}}^{D_{N}} = \frac{\beta (\% \pi_{3})^{n}}{r}, \qquad (3.56)$$

где *В* - постоянный козффициент.

На основе данных, полученных при азотировании двойных сплавов женеза рассчитаны коэффициенты легирования, которые иллюстрируются рис. 72 и 73. Полученные зависимости позволяют по химическому составу стали рассчитать козффициент диффузия авота пля заданной температуры в прогнозировать величину диффузионного слоя для заданных температурно-временных условый процесса азотирования.

Влияние температуры при азотировании в частично диссоциированном аммиаке на рост различных зон дяффузионного слоя на техническом железе показано на рис. 74. Углерод в стали уменьшает диффузнонную подвижность азота в ϵ - и α -фазах (вис. 75, a, b).



N для диффузии азота в α-фа-Рис. 72. Зависимость коэффициентов легирования n_{π}^{-N} лля диффузии азота в α -фа-зе от концентрация легирующих элементов при $t = 550^{\circ}$ С (без учета влияния легирующих элементов на растворимость азота в афазе (51, 53); Аї - данные Ю.М.Лахтина; А?" - данные фузки

N для диффузии азота в Рыс. 73. Зависимость козфонциентов легирования $n_{11}^{'N}$ для диффу ϵ -фазе от концентрации легирующих элементов при $t = 550^{\circ}$ C (51, 53)



Рис. 74. Кинетика роста фаз в азотированном слое технического железа в зависимости от температуры насыщения [1]



Рис. 75. Кинетика роста слоя є фазы (а) и общей толщины слоя (б) в сталях с различным содержанием углерода [1]

142



Рас. 76. Влияние легирующих элементов на толщину нитридной зоны (a) и зоны внутреннего азотмрования (б). Режимы азоткрования 550°С, 24 ч [1]

Аналогичное влияние оказывают на голшину слоя легирующие элементы (ркс. 76, а, б). Легирующие элементы [43] уменьшают и эффективную толщину диффузионного слоя, определяемую по глубине расположения зоны с минимальной заданной твердостью (рис. 77) [43].

На рис. 78, а, б, в показано влияние температуры и продолжительности газового азотирования в аммикаке на голщиму риффузионного слоя. С повышенмем темперетуры общая толшина азотмрованного сноя непрерывно возрастает, однако толщина высокоазотястой зоны є фазы с ростом температуры выше 700 – 800°С уменьшается. Стали, имеющие при температуры насыщения ГЦК решетку (у-фазы), азотируются хуже, чем стали с ОЦК решеткой (а-фазы). Азотирование аустенитыы



Ржс. 77. Вляяние сумамарного содержания летирующих элементов на ффективную голщину взотированного слоя до заданной таердости при различном содержаним утлерода в стани. Азотирование при 55°C, 32 ч [52]


сталей не позволяет получить слой толщиной более 0,12 – 0,15 мм. Снижение концентрации углерода в ферритных и аустенитных коррозионностойких сталях повышает, а увеличение концентрации легирующих элементов уменьшает толщину слоя.

4. ФОРМИРОВАНИЕ АЗОТИРОВАННОГО СЛОЯ

Строение азотированного слоя

Строение поверхностной нитридной зоны. При азотировании материалов, образующих два и более нитрида, на реакционной поверхности формируется диффузионный слой, состоящий из последовательно расположенных нитридных фаз. При насыщении азотом железа и его сплавов на поверхности образуется ε-фаза (Fe₂₋₃N) и далее γ'-фаза (Fe₄N).

В зависимости от состава сплава соотношение и состав нитридных 144 фаз изменяется. Большинство легирующих элементов (Mn, Cr, Mo и т.д.) за исключением Al, Si, Ti, растворяясь в є фазе (Fe, M)₂₋₃(N, C), уменьшают в ней содержание азота и ее толщину.

Алюминий, титан и кремний способствуют развитию γ -фазы с образованием (Fe, M)₄N в виде сплошного слоя или игл (пластин), расположенных по плоскостям скольжения и границам зерен на значительную глубину. Это нередко вызывает хрупкость диффузионного слоя (рис. 79): чем больше в стали нитридообразующих элементов, тем мельче блочная структура є фазы (рис. 80).



При большой концентрации азота в нитридном слое возникает хрупкая ξ -фаза (Fe₂N), образующаяся при охлаждении в тех областях є фазы, в которых концентрация азота составляет 11 – 11,32 % (по массе). При азотирования стали в аммиачной атмосфере, а также при насьщении в средах, содержащих кислород и углерод, образуется карбонитрид Fe₂₋₃(N, C) или оксикарбонитрид Fe₂₋₃(N, C, O). При азотировании стали в аммиаке происходит интенсивная диффузия углерода из основы к поверхности и обогащение є -фазы углеродом (рис. 81) [54].

Азотирование в атмосфере с высоким азотным потенциалом может сопровождаться охрупчиванием поверхности и появлением пор (рис. 82). Низкая пластичность нитридной зоны нередко приводит к образованию трещин и разрушению слоя.

Образование поверхностной пористости связано с метастабильно-



Рис. 80. Блочная структура поверхности є фазы на α-Fe (a), сплаве Fc — 0,48 % Ai (d) и сплаве Fe — 1 % Ai (a); азотирование при 620⁰C, 1 ч (a), при 500⁰C. 1 ч (d, e). × 15000 (Ю.М.Лахтин, Н.В.Силина)





Рис. 60. Колжчественное распределение азота и углерода в є-сное на стали 10 (азоткрование в NH, при 580°С)

Рвс. 82. Строение язотврованного слоя на стали 40X после азотврования при 570°С, $\tau=2$ ч, \times 3300



Рас. 83. Распределение фаз в азотнрованном слое на стали 45 (a) н стали 40X (б). Азотнрованное при 580°C в частично диссоциированном аммиаке [54]

стью нитридных фаз. На дислокациях, границах зерен и в развитых пустотах образуются объемы газообразного азота, находящегося под высоким давлением сначала в атомарном, а затем в молекулярном состоянии, что приводит к зарождению пор [42].

По данным работы [55] пористость образуется в зоне є фазы, при концентрации больше 8,15 %. После охлаждения эта часть слоя остается монофазной. При концентрации зота 6,1 – 7,15 % в слое є фазы пористость отсутствует, после медленного охлаждения в этой зоне выделяется избыточная у фаза.

С повышением длительности азотирования толщина зоны ($\epsilon + \gamma'$) фаз не изменяется, возрастает только толщина пористой ϵ фазы (рис. 83). По данным G.Alisch (Германия) толщина пористой зоны узеллитивается с ростом ϵ фазы, причем узеличение содержания углерода в стали резко повышает толщину поверхностного пористого слоя (рис. 84). Стенки пор нередко окислены. Окисление происходит в процессе охлаждения деталей на воздухе (Б.Прженосил). Пористые пленки можно оксидировать и сульфидировать.

При возникновении пористости твердость, предел выносливости при изгибе и контактная усталостная прочность снижаются. При азотировании в жидких средах пористость нитридной зоны зависит от режима насыщения и содержания в вание K₄Fe(CN)₆(≤0,6%).

Пористость может быть локальной в виде отдельных точечных пор, а может быть представлена в виде системы пор, связанных между собой каналами. Образование сплошной пористости приводит к глубокому растравливанию поверхности и легко наблюдается при небольших увеличениях (рис. 82).

Регулируя активность насыщающей среды и температурно-временной режим, можно оптимизировать плотность, строение и толцину карбонитридного покрытия. В зависимости от температуры и продолжительности азотирования качество карбонитридного слоя можно определить по диаграммам преимущественных режимов. На рис.



Рис. 84. Влияние концентрация Углерода в стали на голщину пористой зоны ϵ -фазы (G.Alisch): I -сталь 15; 2 -сталь 45 и сталь 60



Рис. 85. Влияние продолжительности при $t = 580^{\circ}C$ (a) и температуры при продолжительности 90 мин (b) азотирования в цианатной вание (36 – 39 % CNO) на толщину распространения пористости в карбонитридной зоне малоуглеродистой стали (~0,15 % C):

і – пористая зона; ІІ – беспористая зона

85 приведены соответствующие диаграммы для цианатных вани Тенифер процесса применительно к конструкционным сталям [33]. С повыщением температуры и длительности процесса выше оптимальных, характеризующих зону *I* на диаграмме, образуются карбонитридные слои с развитой пористостью. При испытании на гиб с перегибом наблюдается отслаивание таких слоев параллельно поверхности.

Наличие отдельных точечных пор не влияет на твердость, пластичность, прочность сцепления карбонитридной зоны с металлической матрицей и улучшает прирабатываемость поверхности за счет аккумуляции смазки в поверхностных порах. Развитие карбонитридного слоя тормозится в легированных сталях, поэтому с увеличением степени легирования интервал преимущественных режимов азотирования расширяется.

При азотировании в цианатных ваннах интенсивность порообразования ниже, чем в цианид-цианатных ваннах, что объясняется низкой концентрацией комплексных соединений железа в расплаве цианатных вани.

При температурах процесса жидкого азотирования ниже 550°С в карбонитридной зоне возможно появление у'-фазы, которая фиксируется рентгеноструктурным анализом. Присутствие у'-фазы повышает поверхностичую хрупкость. При температуре более 550°С на поверхности не образуется у'-фаза.

При азотировании чугуна в различных средах образуется гетерофазная нитридная зона, содержащая графитные выделения матрицы. Морфология графита в неметаллической основе чугуна сохраняется при образовании нитридного слоя, что нередко является причиной выкрашиваний высокоазотистой зоны (рис. 86).

Строение зоны внутреннего азотирования. Зона внутреннего азотирования представляет собой многофазную область, состоящую из азотистого твердого раствора основного металла, его нитрядов и нитридов легирующих элементов.

По азотной активности легирующего элемента различают зоны внутреннего азотнрования первого и второго рода.

Зоны внутреннего азотирования первого рода образуются в технически чистых металлах и сплавах, содержащих легирующий элемент с меньшей нитридообразующей способностью, чем основной металл. В этом случае зона диффузионного подслоя (зона внутреннего азотирования) состоит из азотистого твердого раствора и включений нитридов основного металла.

Введение легирующего элемента может оказать влияние на скорость процесса азотирования и строение диффузионной зоны, опре-



деляя морфологию нитридных частиц, их дисперсность и расположение.

При азотировании чистых металлов, например железа, нитриды образуются в процессе охлаждения. Так как с увеличением концентрации возрастает количество зародышей, способных к росту, минимальные выделения будут наблюдаться, в приповерхностных объемах и увеличиваться в глубь миффузионного слоя (рис. 87).

Зоны внутреннего азотирования первого рода обладают небольшой твердостью 150 – 300 HV, но повышают предел выносливости стали.

Рис. 86. Строение нитридной зоны на сером чугуне. Азотирование в тлеющем разряде, 630°С, 2 ч. х 1000

Зоны внутреннего азотирования второго рода образуются в сплавах, у которых легирующий элемент имеет большее сродство к азоту, чем основной металл; азот заметно растворяется в сплаве и его диффузионная подвижность больше диффузионной подвижности легирующего элемента.

Диффузмонный подслой, соответствующий зонам внутреннего азотирования второго рода, состоит из азотистого твердого раствора нитрида железа (γ') и летирующих этементов. За счет флуктуации первоначально в твердом растворе образуются кластеры, затем зоны типа Гинье – Престона, после чего происходыт разрыв когерентности и об разование самостоятельной фазы. Образование нитридов сопровождается уменьщением энергии Гиббса, При росте зародыца он приобретает дискообразную, пластинчатую или игольчатую форму. Наибольщее снижение энергии Гиббса наблюдается при сферической (равно-



Рыс. 87. Микроструктура зон внутреннего азотирования:

а – распределение выделения по толщине зоны внутреннего азотирования первого рода на стати 310²¹¹ (0.25 % С), азотирование при 560⁶ С, 1 ч. атмосфера – 20 % (объемн.) NH₃ + 80 % (N₂ + H₂). × 300; б – распределение выделения по толщине зоны внутреннего азотирования первого рода, полученной при охлаждении с температуры насыщения. × 500 [56, 57]; в – распределение выделения по толщине зоны внутреннего зоэтирования второго рода. Азотирование сплава V – (7 – 8 %) Nb – 5 % Ті, при 1400⁶ С; 0.5 ч. аммиак. × 500 весной) форме зародышей. Выделение нитридов сопровождается обеднением твердого раствора как по азоту, так и по нитрообразующему элементу.

Дисперсность и распределение упрочняющих нитридных фаз являются функцией:

концентрации легирующего элемента (чем выше содержание нитридообразующего элемента, тем крупнее выделения нитрядов);

термодинамического потенциала образования нитридов (с возрастанием термодинамического потенциала дисперсность нитридов увеличивается);

диффузионной подвижности легирующего элемента (с повышением коэффициента диффузии дисперсность выделяющихся частиц уменьшается);

влияния легирования на растворимость азота в матрице основного металла (увеличение растворимости азота в $\alpha(\gamma)$ -фазе способствует выделению мелкодисперсных нитридов);

температуры азотирования (с повышением температуры размер частиц увеличивается).

Зоны внутреннего азотирования второго рода образуются в сплавах железа, легированных нитридообразующими элементами: Ti, Cr, V, в интраллоях, в сплавах тугоплавких металлов. При образовании зон внутреннего азотирования второго рода для коагуляция выделиялияхся нитридов необходим диффузионный пригок не только атомов азота, но и легирующих элементов. Этот поток максимален на границе "слой – матрица", поэтому наиболее интенсивное укрупнение выделений наблюдается в конце диффузионного слоя, то есть с увеличением расстояния от поверхности дисперсность нитридов уменьшается (рис. 87).

Структура зоны внутреннего азотирования зависит от режима химико-термической обработки и легирования стали.

Диффузионная зона выявляется по твердости или большей степени травимости (рис. 88).

Тонкая структура диффузионного слоя достаточно подробно исследована для зон внутреннего азотирования второго года, преимущественно для сплавов железа, легированных нитридообразующими элементами [56 – 59]. При легировании железа большинством нитридообразующих элементов (Ti, V, Cr, Mo, W, Nb, Zr) увеличивается растворимость азота в железе.

Так, например, в железе при 500°С растворимость азота равна $\sim 0,1$ %, в сплавах Fe + 10 % V равна 3 %, в сплавах Fe + 15 % (атомн.) Сг равна 1,9 %, в сплавах Fe + 2,5 % (атомн.) Ті равна 1,5 % N (Белоцкий А.В.).

Алюминий мало влияет на растворимость азота в железной матрице, благоприятствуя образованию легированной у'фазы. Кремний умень-



Рис. 88. Микроструктура азотврованных слоев на сталях: a -сталь 38Х2МЮА, $t = 550^{\circ}$ С, $\tau = 6$ ч. × 300; b -сталь 40Г14Т3Ф, $t = 650^{\circ}$ С, $\tau = 12$ ч, атмосфера 20 % NH₃ + 80 % N₃, × 300; b -сталь Р6М, $t = 560^{\circ}$ С, $\tau = 1$ ч. NH₃ – N₃ – H₂. × 300

шает растворимость азога в α-фазе и способствует образованию нятридных γ' и ε-фаз. Цирконий и ниобий незначительно растворяются в α-железе и слабо влияют на растворимость азога в феррите.

В процессе насыщения после достижения предела растворимости азота в α-фазе происходит выделение нитридных фаз.

В зависимости от природы легирующих элементов и их концентрации возможно выделение как нитридов основного металла, так и нитридов легирующих элементов.

В сплавах с малым содержанием легирующих элементов их нитриды не обнаруживаются электронномикроскопическими методами исспедования и избыточными выделениями в гетерофазной зоне внутреннего азотирования являются нитриды железа. Так, например, в сплавах железа, содержащих до 1,01 % V и до 0,6 % Ті, образуются нитриды только на основе нитридов железа Fe₄N и Fe₁₆N₂ [56, 57]. С ростом концентрации легирующих элементов степень дисперсности выделений железных нитридов возрастает и они плохо различают ся при больших увеличениях. При содержании титана более 0,6 %, ванадия более 1 % и хрома более 2 % образуются нитриды легирующих элементов по охеме дисперсионного твердения.

Структурными исследованиями установлено, что в процессе формирования нитридной фазы в зоне внутреннего азотирования наблюдается последовательность структурных сталий, аналогичная последовательности распада пересыщенных твердых растворов в дисперсно-твердеющих сплавах.

На электронограммах, соответствующих начальной стадии формирования структуры, образуются области диффузионного рассеяния в виде стержней вдоль направлений (100) решетки матрицы. Светдопольные изображения имеют характерную "твидовую" структуру. Такая дифракционная картина рассматривается как результат образования по плоскостям {100} матрицы дискообразных кластеров, т.е. смешанных скоплений (зон) растворенных атомов замещения и внедрения или однослойных (по азоту) пластинчатых зародышей нитридной зоны [56, 59]. Плотность зон на электронномикроскопических симимках очень высока и составляет ~ 10¹⁷ см⁻³.

Зародыши нитридной фазы представляют смешанные скопления (кластеры), в которых атомы занимают те же места, какие они зани мают в исходном твердом растворе. В частности, атомы азота расположены в порах ОЦК-решетки матрицы, а атомы нитридообразующего элемента замещают некоторые из железных атомов в кластере, который полностью когерентен с матрицей. Перераспределение легнруюциях элементов в этом случае не сопровождается перестройкой матричной структуры, что приводит к искажению решетки вокруг пластинчатых зон. Это вызывает появление на электронограммах непрерывных диффузионных тяжей вдоль направлений (100) решетки матрицы. Подробно методами электронной микроскопии, электронографии и реитгенографии изучено образование нитридов легирующих элементов в азотированном спое, полученном на сплавах Fe – Cr; Fe – Mo; Fe – Al, а также на сталях 40X и 38X2MIDA [56 – 59]. Во всех случаях при температуре насыщения в с-фазе пронсходит образование интридной фазы со структурой B1 (тила MaCl) – CrN, Mo2N и до.

Образование интрида со структурой В1. даже если стабильный интрид имеет другую решетку, может вызываться кристалло-геометрическими соотношениями. При образовании интридов с ГЦК решеткой оны когерентно связаны с а фазой, что не требует существенной перестройки искодной матрицы в местах зарождения интридов. Когерентность решеток определяет низкое значение поверхностной энергии. поэтому скорость образования нитридов с ГЦК решеткой будет значительно выше, чем скорость интридов с пругой коисталлической структурой. Соотношение ориентировок интридной фазы и матрицы соответствует бейновскому соотношению ориентировок ОШК-и ГШК-структур. При низких температурах азотирования [56 - 59] наблюдается образование тонких (однослойных по азоту) пластинчатых зародыщей нитридов, полностью когерентных с окружающей а фазой. При более высоких температурах (550°С) возникают многослойные, более крупные пластичатые интриды (2 - 4 мм), в которых атомы легируюших элементов образуют структуру В1, а атомы азота занимают октаэдрические поры. Образование таких интридов приводит к частичному нарушению когерентности (по краям пластины), однако по плоскости (001) когерентность нитрида и о-фазы сохраняется. Лальнейшее повышение температуры (выше 550°С) ведет к образованию более крупных имтрядов (10 нм). Азотирование при высоких температурах (550 - 700°C) приводит к нарушению когерентности, коагу-



Рис. 39. Выделение имтрида Fe₁₆ N₂ в силате Fe - 0,62 % V, азотированно-го при 500⁶ С, × 2700 × 2 [57]

ляции и сфероидизации нитридов (рис. 89): установлено, что чем выше содержание легирующих элементов и длительнее процесс азотирования, тем больше образуется нитридов, и чем больше в феррите (стали) содержится легирующего элемента, тем ниже температура образования самостоятельной нитридной фазы.

В настоящее время нет однозначного мнения о природе упрочняющей фазы в азотированных сплавах железа, содержащих алюминий. По данным работ [58, 59] в стали типа 38Х2МЮА образуется метастабильный нитрид алюминия с ГЦК решеткой. Метастабильная фаза AIN с кубической структурой типа NaCl обнаружена в сплаве Fe – AI – N, причем, в зависимости от режима дисперсионного твердения установлено существование нитрида алюминия в различных кристаллических модификациях в метастабильной форме [60].

По данным работы [59], нитрид алюминия стехиомстрического состава зарождается на дислокациях. В деформированных сплавах Fe — Al в интервале температур азотирования 500 — 575°C нитрид алюминия AlN выделяется в местах скопления дислокаций в сплавах, содержащих 0,5 — 2,0 % Al. В отожженном состоянии нитрид алюминия легко образуется в сплаве с 2,0 % Al при азотировании при 575°C. Причем выделение нитрида алюминия инициирует образование дислокаций, что способствует увеличению плотности нитридных высаление. Разоничению плотности нитридных высаление. Разоние в пределах 5 — 15 нм [59].

А.В.Белопкий и Ю.М.Лахтин с сотрудниками считают, что в сплавах Fe – Al (до 6,85 %) нитрид алюминия не образуется, а большая скорость и рост нитридов в системе Fe – Al объясняятся получением нитрида с ГЦК решеткой на железной основе (FeAl)_AN.

Формирование зон внутреннего азотирования сплавов с ГЦК-структурой имеет свои особенности, связанные с кристаллогеометрией соотношения "матрицы – нитрид", снижением скорости диффузии в металлах с ГЦК решеткой и повышением температуры азотирования аустенитных сплавов по сравнению с ферритными. Наряду с выделением нитридов по классическому механизму зарождения и роста (гомогенное зарождение и выделение на дефектах упаковки) в этих сплавах возможно образование модулированной структуры по механизму спинодального распада [59]. Так, например, азотирование коррозионностойкой стали, легированной 25 % Ni, 20 % Cr, ~ 1 % Ti, при 700°C с последующим отжигом слоя дает такую структуру за счет выделения мелкодисперсных нитридов титана (~10 нм) [59].

Азотирование при 700°С аустенитной железоникелевой стали (35 % Ni), легированной 1 – 2 % V, приводит к формированию модулированной структуры с модулящией вдоль направлений [100] решетки матрицы.

Период модуляции является функцией температуры, азотирования, концентрации легирующих элементов и активности насыщающей атмосферы. В сплаве Fe – Ni – V период модуляции более 10 нм не увеличивается, что объясняется большим несоответствием решеток натрида и матрицы (~15 %).

Модулированная структура зафиксирована также в зоне внутренщего азотирования сплава Fe – 35 % Ni, легированного ниобием, азотированного при 600°C в атмосфере с высоким азотным потенциалом [59].

Структура азотированного слоя формируется не только при температуре наскщиения, но и в процессе последующего охлаждения. В период охлаждения после азотирования происходит распад оствердого раствора. В зависимости от скорости охлаждения распад протекает в большей или меньшей степени. При очень медленном охлаждения кроме зериястых нитридов летирующих элементов возможно образование игольчатых нитридов (FeM)₁₆N₂, (FeM)₄N, которые выделяются из сфазы. Азотистый аустения претерневает звтехтоидное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ + (FeM)₄N. Свойства азотированного слоя определяются структурой, которая сформировалась в процессе насыщения стали азотом и превращениями, протекающими в аустените и феррите при охлаждении [1].

Механизм образования нитридов в азотированном слое легированных сталей

В легированных сталях процесс формирования азотированного слоя по твердости определяется образованием азотистого твердого раствора и легированных нитридов на желевной основе или нитрядов легирующих элементов. Формирование нитридов легирующих элементов зависят от колячества нитридообразующих элементов, находящихся в твердом растворе, на связанных в карбиды; от стабильюсти карбидов легирующих элементов в присутствии азота и возможности их преобразования в нитриды; от наложения на нитридообразование процессов отпуска, то есть карбидных превращений при температурах азотвроватая [58, 61]. После закалки конструкционных сталей с обыно присиятых температур и высокого отпуска (550 – 650)^оС легирующие элементы могут находиться в твердом растворе и карбидной фазе (М₄C, М₇C₃, М₃3, C₆ и МС).

Все легирующие элементы [59, 62] могут быть разбиты на три группы (табл. 19):

 титан, цирконий, гафний и другие сильные карбидо- и нитридообразующие элементы после улучшения сосредоточены в карбидах типа МеС. Концентрация их в феррите минимальна (табл. 19);

2) молябден, вольфрам и хром при концентрации менее 2 % посте высокого отпуска растворены как в феррите (50 – 80 %), так и в карбидах М₃С и М₇С₃; (самостоятельных карбидов молибден и Вольфрам в азотируемых хромистых сталях не образуют);

Таблица 19. Классификация легирующих элементов (Ле) по механизму образования нитридов

Группа	Элемент	Карбидь		% Лев а-Fe послевысокого отпуска [#]	[% N] α-Fе при 500°С для пере- хода МеС → MeN	Вероятность перехода MeC → MeN	[% N] α-Fe при 500°С перехода Ме→McN	Вероятность перехода Ме → MeN
I	Ti Zr Hf Nb	Типа МеС	TiC ZrC HfC NbC	10 ⁻⁴ (% Ті) Нет данных	10^{-6} 10^{-9} 10^{-6} 10^{-3}	Zr Si Hf	10 ⁻³ Нет данных	Si V Mn
11	Mo W	Не образ стоятель дов; вхо (Fe, Me), (Сг. Ме).	уют само- ных карби- одят в соста , С или .С.	0,5 - 0,8 [% Mo] B 0,5 - 0,8 [% W]	10 ² – 10 ⁵ переход невозможен [*] 10 ⁴ переход невозможен	V Nb	$10^{-4} - 10^{-5}$ $10^{-2} - 10$	W Cr
111	Cr V	< 6 % > 6 %	(Fe, Cr),(Cr,C, (Fe, Cr,)C Cr,C, VC	2; 0,75 [% Cr] ; 10-1]% V]	Переход невозмо- жен $\operatorname{Cr}_{7}\operatorname{C}_{3} \rightarrow \operatorname{CrN}$ $10^{-1} - 10^{-3}$ $\operatorname{Cr}_{23}\operatorname{C}_{6} \rightarrow \operatorname{CrN}$ $10^{-3} - 10^{-4}$	Mn Cr Fe	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴	Fe

* С учетом предельной растворимости взота в жалезе — 0,1 %, в легированных сталях — (0,5 – 1) %; $\overset{\text{we CMn}}{_{CarFe}} = (0,6 - 0,8) % Mn.$

3) ванадий и хром (при концентрации больше 2 – 6 %) после выского отпуска находятся в карбидах (VC, Cr₂C₃, Cr₂3C₆ х частично в твердом растворе (феррите); концентрация ванадия в феррите не превышает 8 % от его содержения в стали.

Исходя из концентрации легирующих элементов в тех или иных фазах улучшенной стали, выделение интридов (карбонитридов) при азотировании возможно или за счет превращения карбидов в нитриды, илк за счет взаимодействия легирующих элементов, растворенных в феррите, с азотом, которое сопровождается образованием нитридов.

Вероятность этих процессов для тех или иных элементов может прогнозироваться на основе термодинамических расчетов.

При взаимодействии азота, растворенного в феррите, с карбидами, протекает следующая реакция:

$$n[\mathbb{N}] + \frac{m}{a} \operatorname{Me}_{a} C_{b} = \operatorname{Me}_{m} \operatorname{N}_{n} + \frac{mb}{a} [C].$$
(3.57)

Константа равновесия этой реакции

$$K_1 = a_{\rm C}^{\frac{m_a}{2}} / a_{\rm N}^n, \qquad (3.58)$$

где а – активность.

При равновесии углерода в α-Fe с цементитом Fe₃C его активность « С в интервале 500 – 700°C согласно работе [49]

$$\lg a_{\rm C} = -\frac{1380}{T} - 1.3. \tag{3.59}$$

Твердый раствор азота в стали является разбавленным, поэтому

$$a_{\rm N} = \gamma C_{\rm N} , \qquad (3.60)$$

где С_М — концентрация азота, % по массе; у — коэффициент активности.

Величина K_1 определяется изменением свободной стандартной энергии реакции (3.57) ΔG_1^9

$$\lg K_1 = -\frac{\Delta G_1^\circ}{4,57 \mathrm{ T}} , \qquad (3.61)$$

тогда, подставляя в (3.58) выражения (3.59) - (3.61), получим

$$\lg C_{\rm N} = \frac{mb}{na} \left(\frac{1380}{T} - 1.3 \right) + \frac{\Delta G_1^2}{4.57T} - \lg \gamma. \tag{3.62}$$

На рис. 90 приведены зависимости изменения энергии Гиббса при образования нитридов и карбидов основных легирующих элементов стали и железа, рассчитанные по данным работы [1], из которых вычаслена величина ДСВ:

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_{Me_m N_n}^0 - \frac{m}{a} \Delta G_{Me_a C_b}^0$$
(3.63)



Рис. 90. Изменение свободной энергии при образовании карбидов и нитридов металлов в зависимости от температуры

Значения lg γ в зависимости от общего содержания легирующего элемента в стали приведены в работе [51].

Подставляя эти данные в уравнения (3.58) – (3.63), можно вычислить значения равновесной концентрации азота C_N в твердом растворе, характерной для системы карбид – нитрид $Fe_3C \rightarrow Fe_2N$.

Как известно, предельная растворимость азота в с-твердом растворе железа не превыщает 0,1 %. Согласно данным работы [51] в условиях обычного легирования сталей эта величина увеличивается до 0,5 – 1,0 %. Для осуществления протекания той или иной рассматриваемой реакции необходимо, чтобы См было меньше этой величины.

Расчеты показали невозможность протекания реакций по схемам $Fe_3C \rightarrow Fe_4N$; $W_3C \rightarrow WN$; $Mo_2C \rightarrow Mo_2N$ в связи с тем, что для этих реакций требуется концентрация азота значительно выше предела растворимости (табл. 19).

На рис. 91 приведены концентрации, необходимые для протекания реакции образования нитридов железа и марганца, и равновесная концентрация азота в карбидо-нитридных системах в зависимости от температуры и концентрации легирующих элементов.

Из этих рисунков следует, что вероятность переходов карбида в нитрид уменьшается в следующей последовательности:

Zr - Si - Hf - Ti - V - Nb - Mn - Cr - Fe.

Увеличение концентрации легирующих элеменгов понижает активность азота в твердом растворе и увеличивает его стабильность, что ведет к увеличению устойчивости карбидов. В этом же направлении во всех случаях оказывает влияние и повышение температуры. 160



Интерес представляет также возможность образования нитридов легмрующих элементов при их непосредственном взаимодействии с азотом, растворенным в твердом растворе и, в особенности, для элементов, для которых затруджено карбидно-нитридное превращение (Fee, Cr. Mo, W). Протеккающую при этом реакцию можно записать:

$$n[\mathbb{N}] + m[\mathbb{M}e] = \mathbb{M}e_m \mathbb{N}_n . \tag{3.64}$$

Разновесные соотношения концентраций в твердом растворе азо-6 - 928 161 та C_N и легирующето элемента C_{Me} при протекании реакции (3.64) приведены для ограниченного числа элементов [1].

Известно [1], что вольфрам и молибден образуют практически идеальные растворы с ожелезом. Для этих металлов, а также для железа уравнения для определения C_N могут быть получены по методике, предложенной в работе [1]:

$$\lg C_{\rm N}^n C_{\rm Me}^m = -\frac{1530}{T} - 1 + \frac{\Delta G_{\rm MemN_n}^m}{4.57 T}.$$
(3.65)

Величина С_{Ме} в уравнении (3.65) соответствует концентрации металла в срастворе. Согласно известным данным [59, 62], (для основного диапазона температур при отпуске легированных сталей 550 — 650°С). соотношение между общим содержанием элемента в стали (% Ме) и его концентрацией в твердом растворе С_{Ме} составляет:

$$\begin{aligned} &C_{\rm II} = 10^{-4} \ [\% \ {\rm Ti}]; \ C_{\rm V} = 10^{-1} \ [\% \ {\rm V}]; \\ &C_{\rm Cr} = 0.75 \ [\% \ {\rm Cr}]; \ C_{\rm Mo} = (0.5 - 0.8) \ [\% \ {\rm Mo}]; \\ &C_{\rm W} = (0.5 - 0.8) \ [\% \ {\rm W}]; \ C_{\rm Mn} = (0.6 - 0.8) \ [\% \ {\rm Mn}]; \\ &C_{\rm Si} = \ [\% \ {\rm Si}]. \end{aligned}$$

С использованием этих данных по вышеприведенной методике можно рассчитать значения С_N для перехода металл → нитрид. Используя приведенный выше критерий предельной растворимости азота в α-твердом растворе, установлена термодинамическая возможность образования нитридов молибдена и вольфрама по реакции в зоне внутреннего азотирования сталей, а также интридов железа Fe₄N и Fe₂N при температурова хаотирования ниже эвтектоициой.

Как следует из приведенных экспериментальных и расчетных данных, легирующие элементы можно классифицировать на три основные группы по их распределению в фазах и способу образования нитридов:

первая группа — элементы, входящие преимущественно в карбиды, образование нитридов которых происходит по карбидно-нитридному механизму, описанному реакцией (3.57). К ним относятся сильные карбидо- и нитридообразующие элементы Ti, Zr. Hf и др.;

вторая группа – элементы, концентрирующиеся в твердом растворе, образование нитридов которых возможно только путем твердорастворной реакции. Это Мо и W, элементы со слабым сродством к азоту и углероду;

третья группа — элементы, присутствующие как в карбидах, так и в пвердом растворе, для которых образование нитридов возможно по двум рассмотренным механизмам. К ним можно отнести элементы, занимающие промежуточное положение по их сродству к азоту и углероду между первой и второй группами – Сг и V.

Цля образования имтридов элементов первой группы (Ti, Zr, Hf, Mo и т.д.) требуется мижимальное количество азота в твердом растворе ($10^{-2} - 10^{-6}$ % N); для образования интридов элементов второй группы – ($10^{-1} - 10^{-6}$ % N); для элементов третьей группы для хрома по реакции Cr_{2.3}C₆ \rightarrow CrN требуется около 10^{-1} %, по твердорастворному механизаму Cr \rightarrow CrN – (10^{-3} вес. %); для ванадия по реакции VC – VN 10^{-3} %, а по твердорастворному механизаму ст \rightarrow Ст

Таким образом, образование нитридов (карбонитридов) при азотировании возможно по следующим механизмам:

1. Образование митридов легирующих элементов при взаимной диффузики азота и легирующих элементов, полностью не связанных в карбицы. Такой механазам может реализоваться для элементов второй и третвей группы (Сл. Мо, Мл, W и др.). Выделение нитридов происходим при наличики концентрационных флуктуаций по легирующих элементам и, очевидно, наиболее просто реализуется на различных несовершенствах кристаллической решетки. Так как образование кластеров элементов замещения требует затраты времени, этот мехавизм упрочиения является диательным.

 Образование интридов из карбидов легирующих элементов. Этот путь является основным для: элементов первой группы (Тi, Zr, Hf и т.д.), которые присутствуют а стали преимущественно в виде карбидов МеС.

Возможны два варканта такого преобразования карбидной фазы в китридную.

1. Используется так называемый "механизм на месте", в котором вытращ формируется уже на готовом скоплении легирующего элемента карбаща. Этот механизм, не требующий диффузии атомов замещения, форскрован по времени, обеспечиявая ускоренное формирование азотированного слоя по твердости, что, в частности, проиходит при упрочнения быстроазотируемых сталей, легированных ванадием. "Механизм на месте" может быть реализован в результате примой реакции азота с карбидом с образованием соответствующего нигрида и путем растворения азота в карбиде до тех пор, пока за счет вытесенения углерода отдельные частицы карбида (чаще Me₃C) не трансформивруются в нигрид. Кинетика процесса сводится к постепенному замещению углерода азотом:

 $\mathbb{N} + \operatorname{Me}_{\mathfrak{a}} \mathbb{C}_{\mathfrak{b}} \twoheadrightarrow \operatorname{Me}_{\mathfrak{a}} (\mathbb{C}\mathbb{N})_{\mathfrak{b}} \twoheadrightarrow \operatorname{Me}_{\mathfrak{m}}(\mathbb{C}\mathbb{N})_{\mathfrak{n}} \to \operatorname{Me}_{\mathfrak{m}}\mathbb{N}_{\mathfrak{n}}.$

Такой переход карбида в нитрид возможен для Nb, Ti, V, Zr, вследствне однотилности кристаллических решеток и полной взаимной растворимости соответствующих карбидов и нитридов [63].

 Второй вернаят основан на механизме старения в результате образования и роста самостоятельных зародышей нитридов после растворения карбидов (например, Me₃C) в феррите и последующего вы-

деления из азотистого твердого раствора специального нитрида. Это возможно в том случае, если в температурных интервалах азотмрования те или иные карбиды теряют термодинамическую устойчивость по сравнению с нитридами. В частности [49], нитриды Мо, Тi, Ta, V термодинамически устойчивее карбидов в интервале температур 500 – 600° С, в то же время карбиды хрома Cr_3C_2 и Cr_7C_3 стабильнее нитрида CrN (рис. 90).

Наиболее перспективными упрочнителями являются элементы, образующие интриды по "механизму на месте" – это элементы первой который в элементы промежуточной третьей группы, особенно ванадий, который в основном концентрируется в карбиде VC и, следовательно, для него переход VC → VN является основным. Чем выше концентрация легирующего элемента в твердом растворе, тем больше вероятность образования нитридов по твердорастворному механизму и ниже по "механизму на месте".

При образовании нитридов по тому или иному механизму наряду с гарантированной концентрацией азота в твердом растворе необходимо учитывать время для диффузионного перемещения легирующих элементов в кластерах.

Для быстроазотируемых сталей целесообразно легирование элементами первой и третьей групп (Ti, Zr, Hf, V и т.д.), которые обеспечивают ускоренное формирование специальных нитридов по "механизму на месте": MeC → MeN, что не требует дополнительного времени для концентрации легирующих элементов.

После высокого отпуска для элементов второй группы и хрома концентрация их в твердом растворе составляет 50 – 70 %, то есть в карбидах содержится (30 – 50) % легирующих элементов, не участвующих в упрочнении при последующем азотировании. Снижение температуры отпуска при улучшении до 500°С, в особенности, для молибдена и вольфрама позволяет сохранить эти элементы в твердом растворе и, следовательно, более эффективно их использовать при последующем азотировании.

Как следует из перечисленных схем нитридообразования, при азотировании одним из ответственных процессов формирования высокопрочной структуры слоя является превращение карбидов легируюших элементов в нитриды. Такой механизм формирования азотированного слоя подтверждается экспериментальными данными. В частности, при азотировании стали 25X18Н8В2 по режиму 560°С, т = 48 ч [64]. В исходном состоянии структура стали состоит из аустенита и карбида Cr_{3.3}C₆ (~ 4,2 %). При азотировании образуется азотистый твердый раствор, пограничные выделения нитрида (Fe, Cr, Ni, W) (NC) и нитрид CrN, легированный Fe, Ni, W. Количество нитрида Cr N составляет (14,4 - 20,3 %) в различных зонах слоя. Карбмд хрома Cr_{2.3}C₆ имффузионной зоне отсутствует. Учитывая разницу в количестве интридной и карбидной фазы, можно заключить, что в соответствии с термоджнамическими расчетами происходит превращеиме карбида Сг ₂ С в имтрид СтN. Кроме того, дополнительное количество интрида хрома образуется за счет выделения из твердого раствора.

Следует отметить, что вольфрам не образует самостоятельных карбидов и нитридов, а находится в хромистом карбиде (CrW)₂₃C₆, когорый переходит в ыхтрид (CrW)N.

При взотировании стали (состава 0,34 % С; 0,96 % Si; 0,9 % Мл; 2,9 % Мо; 0,98 % V) 30ХЗМФ1 при 560°С и содержании азога в пердом растворе вышие 0,03 % в зоне твердого раствора присутствует только нилурид ванадая VN. При ксицентрации азога меньше 0,03 % появляется VC. Это позволяет предположить, что выше 0,03 % азота ванадий весь связан в интриды по двум возможным механизмам, а инке 0,03 % – только по твердорастворяему механизму. Согласно работе [51], для этой стали 1g γ = -1,65. Подствяляя эту величину в уравление (б), получим, что при 560°С менимальная комцентрация азота, необходимаят для карбидо-интридного превращемия составляет 0,02 %, что соответствует экспериментальным данным.

Спедует отменить, что "механизм на месте" перехода карбида в ижтрыд предполагает наличие в исходной структуре достаточно дисперсных карбидов. В противном случае реакция карбид-нитрид осуществляется в длятельном диффузионном режиме и требует больших временных затрат. Именно поэтому [1] в сталях с титаном лучшие свойства по твердости достигались при отношении 6,4 < Ті/С < 9,5; то есть при концентрации титана выше его стехнометрического содержания в карбиде ТіС [1]. Исходя из рассматриваемой схемы процесся, повышение твердости азотированного слоя должно наблюдаться и при Ti/C < 4, т.е. в случае полного связывания титана в карбиды, что и отмечается в работе [1]. Очевидно, неправильная предварительная термообработка (низкая температура закалки ~ 1000°С) не приводила к растворению первичных крупных карбидов ТіС, сформированных в стали при кристаллизации, что при последующем азотирование затрудияло переход карбида в нитрид и сопровождалось незначытельным повышением твердости слоя.

Взаимосвязь структуры и свойств азотированных сталей

Твердость поверхностной нитридной зоны. Распределение твердости по топшине азотированного слоя показано на рис. 92. Твердость имтрацяной зоны при газовом и жидком азотировании зависиг от концентрации азота, степения петирования и структуры. Как видно из рис. 93, в., при азотирования технического железа твердость є-фазы невелика – 230 – 300 НУ.



Рис. 93. Твердость фаз в системе Fe - N (a) и влияние легирующих элементов на твердость є фазы (б)

С увеличением в є фазе азота (особенно в легированных сталях) возрастает ее хрупкость, образуется пористость, снижающая твердость и износостойкость. Легирование є фазы углеродом уменьшает в ней содержание азота, повышает сопротивление хрупкому разрушению, но несколько снижает твердость.

По данным работы [66] твердость є фазы снижается как с повышением содержания углерода в сталях, так и при увеличении концентрации углеродсодержащих газов в азотирующих атмосферах. Следует отметить, что твердость двухфазной области нитридной зоны (є + + у'), получаемой при концентрации азота менее 8,15 % в соответствии с диаграммой состояния Fe - N, составляет 8000 - 12000 MIla вне зависимости от содержания углерода в стали и в атмосфере.

В легированных сталях твердость є фазы зависит от характера ле-166



Here. 94. Fractipedanetime Makpothepdocth go tonlinke Hatpunhoù Johli ajotupo-Bahmoro enos crank 45 (a) κ стали 33822MKOA (6, e, e) (раднационный нагрев): $J - NH_{2}$, J u; 2 - 30 % (o6.) $NH_{2} + 70$ % (o5.) $(N_{2} + H_{2})$, 3 u; $3 - [NH_{3} + C_{2}H_{2}OHN]$, 3 u; $4 - [NH_{3} + C_{3}H_{2}OHN]$, 3 u; $7 - [NH_{3} + 9u]$

гирования. Нитридообразующие элементы, растворяясь в ϵ -фазе (Fe, M)₂₋₃N, повышают ее твердость (рис. 93, δ).

Нитрид Fe₄N (γ'-фаза) обладает более высокой твердостью, чем с-фаза. Легирование у'-фазы гитаном (Fe, Ti)₄N и особенно алюминием (Fe, Al)₄N позволяет повысить ее твердость до 1100 – 1200 HV.

В случае кратковременного газового азотнрования при 570°С в бездефектной имтрядной зоне слоя наблюдается плавное снижение твердости в направлении изменения содержания азота от поверхности к сердневине (рис. 94). С повышением концентрации углерода наблюдается уменьшение твердости в поверхностной зоне карбонитряда [59, 66].

На рис. 95, а, б показано влияние температуры и продолжительности процесса на твердость интридной зоны (твердость на поверхности) конструкционных легированных сталей, а на рис. 95, в показама поверхностная твердость легированных сталей при нагрузке 30 HV. Повышение степени диссоциации аммиака до 60 – 70 % при данной температуре не вляяет на поверхностную твердость, но уменьшает голщиму изтридной зоны. При азотировании в тлеющем разряде разбавление аммиака а ргоном (вплоть до 90 %) мало влияет на твердость китридной зоны. При содержаних в смеси более 90 % аргона нитридиам во образуется, введение в аммиачную плазму углеродсодержащих газов влю влияет на твердость нитридной зоны.



Рис. 95. Влияние продолжительности азотирования (a), температуры процесса (б) на поверхностную твердость карбонитридной зоны легированных сталей, а также продолжительности азотирования на поверхностную твердость сталм при нагрузке 30 HV (a):

Обозначение I Марки стали 40XM	II 18хгт	III 40Х2МФ	IV 38Х2МЮА	V 25 X 3 M	VI 25X5M
Содержание хрома, % 0,95 Нитридообра-	1,15	1,75	1,50	3,2	5,0
зующие добав- ки, %1,7	2,18	2,95	3,05	4,25	6,0

Твердость зоны внутреннего азопирования. Природа твердости (прочности) зон внутреннего азопирования. Твердость зон внутреннего азотирования зависит от концентрации азота в твердом растворе, а так-

же пряроды и морфологии распределения упрочияющих нитридных фаз. На технически чистых металлах твердость зон внутреннего азотирования позышается незначительно, так как в нелегированных металлах концентрация азота в твердом растворе мала, а выделяющиеся в процессе охлаждения нитриды основного металла – крупнодисперсны.

Високая прочность зон внутреннего азотирования достигается у сплавов, легжрованных интридообразующими элементами. Повышение твердости связано с выделением из твердых растворов дисперсных нитридов легирующих элементов, затрудняющих пластическую деформация (двяжение диспокаций).

Варыкрованые температуры и продолжительности азотирования позволяет фиксировать в диффузионной зоне различные стадии процесса выделенияя и, сперовательно, разный уровень прочности. Максимальное упрочиения и, сперовательно, разный уровень прочности. Максимальное упрочиения конструкционных сталей достигается в случае азоти рования при визких температурах (500 – 520°C), когда в процессе насыщения в ск-фазе образуются однослойные по азоту предвыделения, полностью когерентные с решеткой твердого раствора. При повышения температуры азотирования 550 – 580°C твердость снижается вспедствие коагуляции нитридов и частичного нарушения когерентности.

Насышение при 600 – 650°С, когда частицы нитридов укрупняются и когерентность нарушается, приводит к заметному понижению твердостя. Высокая твердость азотированного слоя обязава не только процессам предвыделенкя и образованию нитридов в процессе азотированняя, но и большей растворимости азота в феррите, легированном переходнымы металлами. Растворимость азота в легированном феррите может достигать 1 – 3 %. Растворимый азот приводит к развитию высокого уровня микронапряжений, релаксация которых ниже порога рекристаллизация затруднена. Чем выше степень насыщения феррита заутом, тем больше его твердость.

Следует отметить, что при последующем охлаждении азотированной стали получается пересыщенный твердый раствор, склонный к старению. Старение в процессе охлаждения связано с образованием нитридов летирующих элементов, что заметно повышает твердость.

Легирование стали несколькими элементами приводит к большему повыщению твердости азоткрованного споя, чем при легировании однями элементом. Большое практическое значение имеет характер распределения твердости по топцике азотированного споя.

На рис. 96 приведены кривые распределения твердости по толщине азотированносто слоя, полученного на конструкционных легированных сталях при разных температурах и продолжительности процесса [1]. Чем зыше температура азотирования, тем больше при прочих разных условиях толщина диффузионного слоя и более равно-



мерно падение твердости по толщине слоя. Повышение степены диссоциации до 60 % не влияет на характер распределения твердости по толщине зоны внутреннего азотирования.

Наиболее равномерное падение твердости отмечается в сталях, содержащих повышенное количество хрома и ванадия. Это позволяет при прочих равных условиях получить большую эффективную толцину слоя (рис. 96, б). Эту группу сталей можно азотировать при повышенных температурах (560 – 580°C), получая достаточно высокую твердость (900 – 950 HV).

При высоком содержании в стали легирующих элементов (хрома, титана и др.) твердость по толщине диффузионного слоя почти не изменяется. Это можно илпюстрировать (рмс. 96, в) на примере высокохроммстых станей 08Х13, 12Х13, 20Х13, 30Х13, 40Х13, 08Х17Т, 12Х17 и мартенситностарежщиях (000Х12НЭД2ТМ, Н18КУМ5Т и др.). Аналогичную крязкую распределения твердости дают стали с высоким содержаннем титама (30ХТ2, 30ХТ2НЗЮ). В аустенитных сталях такой площадкки на кривых HV=f(y) не наблюдается, несмотря на высокое содержание крома, или она выраженае менее реако. Распределение твердости в зоне внутрениего заотироватия можно регулировать, изменяя азотный потенцкал атмосферы и температру на различных этапах процесса, го есть проводя комбикированные циклы насыщения ним используя отжит в нейтральной атмосфере (аргоне) на заключителькой стадик азотирования.

Расчет твердости азотированного слоя

Величину твердости азотированного слоя в зависимости от состава азотируемой стали и температуры насьщения можно прогнозировать без проведения предварительных экспериментальных работ [1, 67].

Твердость азотнрованного слоя сталей определяется концентрацией азота в твердом растворе, количеством и дисперсностью выделивцияхся нятридов легирующих элементов. При достаточно большом времени азотнрования достигается термодинамическое равновесие между поглощенным азотом и выделяющимися нитридами, образование которых происходит по реакции

$$y \operatorname{Fe}[\mathbb{N}] + x \mathbb{M} \to \mathbb{M}_{x} \mathbb{N}_{y}, \qquad (3.66)$$

где М — легирующий элемент; Fe [N] — азот в твердом растворе железа.

В зтях условиях одним из параметров, определяющих полноту протекавня реакция (3.66), является изменение энергии Гиббса ΔG, значение которой может явиться критерием упрочнения слоя за счет нитрадных выделений. Чем больше сродство легирующих элементов к азоту, тем выше растворимость азота в легированном феррите. Следовательно, ΔG₀ является одновременно и косвенной характеристикой, позволяющей оценить величину твердорастворного упрочнения азотированного слоя легированной стали. Значения ΔG₀ образования Штридов легкрующих элементов приведены в работе [1].

 Для соответствующих количественных оценок упрочнения азотированной стали удобнее пользоваться не величиной ΔG_0 , а безразмерным комплексом

$$g = \Delta G_0 / RT. \tag{3.67}$$

Для сталей, легированных несколькими нитридообразующими элементами, этот параметр g может быть записан так:

$$g_{\rm C} = \Sigma \frac{N_i}{x_i} g_i \,. \tag{3.68}$$

где N_i – молярная доля *і* того легирующего элемента; x_i – стехнометрический коэффициент в реакции (3.68).

Молярная доля N_i связана с концентрацией *i*-того элемента C_i по формуле:

$$N_{i} = \frac{C}{100 \sum_{i} C_{j} (M_{\rm Fe}/M_{i})},$$
 (3.69)

где М – молекулярная масса.

Для малых содержаний легирующих элементов (меньше 5 – 10 %) в стали

$$N_i \approx \frac{M_{\rm Fe}}{100 M_i} C_i = \frac{0.56}{M_i} C_i$$
 (3.70)

В соответствии с известной зависимостью [68] $\Delta G_0 = a + bT$ параметр g_i может быть представлен в виде двучлена:

$$g_i = a_i + b_i / T. \tag{3.71}$$

Значения *a*_i и *b*_i, рассчитанные для различных нитридов по данным работы [1], приведены в табл. 20.

Нитрид	×i	<i>ai</i>	-b _i	Нитрид	x _i	<i>a</i> ₁	-b _i
CrN	1	8,4	12800	NbN	1	10,1	28400
Mo ₂ N	2	6,9	8000	AIN	1	12,3	38350
W ₂ N	2	10,1	8500	Si, N,	3	38.2	87250
VN	1	9,9	20850	Mn, Ñ,	3	16.7	22450
TiN	1	11,2	40000			-1	

Таблица 20. Значения расчетных коэффициентов а и b

Знание величины g_c позволяет определить поверхностную твердость азотированной стали.

На рис. 97 приведена зависимость $\Delta HV = HV_{\pi} - HV_{0}$ (твердость поверхности HV_{π} и основы HV_{0} стали соответственно) от величины параметра g_{e} , рассчитанного для марок конструкционных и киструментальных сталей.

Как следует из рис. 97, существует зависимость между Δ НУ н g_c, причем стали можно сгруппировать по количеству углерода на две группы: 0,2 – 0,45 % С и 0,8 – 1,5 % С. При одном и том же значе-



нии g_c значение Δ HV для второй группы меньше, чем обусловлено большим связыванием легирующих элементов углеродом и обеднением сътвердого раствора, ведущему к уменьшению количества выделяющихся нитридов и понижению твердости. Необходимо отметить, что независимо от температуры азотирования зависимость Δ HV – g_c описывается одной кривой, что дает возможность прогнозировать поверхностную твердость азотированного слоя при различных температурах.

В табл. 21 приведены расчеты поверхностной твердости азотированного слоя в сопоставлении с экспериментальными данными некоторых сталей в зависимости от температуры азотирования.

Как следует из табл. 21, расчетный метод дает хорошее совпадение с экспериментальными результатами и может быть использован в производственной практике и в экспериментальных работах для прогнозирования твердости стали при различных режимах азотирования.

Механические свойства азотированных железа и сталей при комнатной температуре. Азотированный спой, упрочняя поверхность, вли-

Марка стали	Темпера- тура азо- тирова-	НV ₀ , МПа·10 ⁻²	- s c	∆HV, МПа · 10 ⁻²	Поверхностная твердость, МПа · 10 ⁻²		
	ния, °С				расчетная	эксперимен- тальная	
40X@A	550	(23 ~ 24)	0,25	28 - 30 240 - 260	51 - 54 47 50	53 - 55	
30X3BA	550	(28 – 30)	0,4	46 - 47	47 = 30 74 = 77	46 - 48 74 - 76	
X12@1	550	68 - 70	1,27	40 - 42 51 - 52	68 - 72 119 - 112	73 <i>-</i> 74 115 - 120	

` a 6	лица	21.	Расчет	пове	рхностной	твердости	азоти	рованных	сталей
-------	------	-----	--------	------	-----------	-----------	-------	----------	--------

яет на механические свойства изделия в целом, которые могут изменяться в широких пределах в зависимости от химического состава, структуры стали и строения диффузионного слоя.

Для технического железа и конструкционных сталей кралковременное азотирование повышает прочность ($a_{\rm B}$, $a_{0,2}$) и синжает пластичность (δ %, ψ %). После азотирования в атмосфере аммяака (α = = 30 %) в течение 3 ч при 570°С пределы прочности и текучести повышаются на 50 %.

Аналогичные данные по влиянию азотирования на прочностные характеристики мало- и среднеуглеродистых сталей получены при азотировании в жидких средах [1]. С увеличением продолжительности азотирования δ , ψ и $a_{\rm H}$ непрерывно уменьшаются, а $\sigma_{\rm B}$ и $\sigma_{0,2}$ вначале возрастают, затем синжаются.

В высоколегированных сталях азотирование сопровождается сылжением не только пластичности при комнатной температуре, но к прочности. В частности, мартенситво-стареющая сталь Н18КУМ5Т после закалки и старения имеет $\sigma_{\rm B}=2120, \ \sigma_{0,2}=2030$ МПа, $a_{\rm H}=40$ Дж/см², после закалки и зотирования при 500°С – 24 ч, $\sigma_{\rm B}=2000, \ \sigma_{0,2}=1890$ МПа, $a_{\rm H}=28$ Дж/см² [1].

Пластичность азотированного слоя. Исходя из современных пред-



Рис. 98. Диаграммы вдавливания (a) и влияние фазового состава интридной зоные на пластичность поверхностного слоя (б)

ставлений о природе трения и изнашивания, одним из основных факторов, обеспечквающих максимальную износостойкость трущейся поверхности, является пластичность поверхностной зоны, имеющей пониженную прочность на сдвиг, и создание положительного градиента механических свойств по сечению.

При оценке пластичкостк хорошие результаты [59, 69] можно получить при анализе диаграмм нагрузка – глубина внедрения, записываемой при внедрении индентора микротвердомера в испытываемую гозерхиость (рис. 98, а).

На рис. 98, б показана пластичность поверхностной нитридной зоны на глубяже до 5 – 7 мкм. Минимальной пластичностью обладают покрытия высокоазотистого иктрида Fe₂N. Высокая пластичность характерна пля малоазотистых нитридных фаз Fe₃N, Fe₄N и покрытий смещанного карбонитридного состава типа Fe₃(N, C), Fe₂(N, C).

У сталей 45 и 38Х2МЮА высокую пластичность имеют нитридные зоны Fe₃N, Fe₄N, получаемые при кратковременных процессах азотирования 1 – 2 ч при 570°С в аммиаке со степенью диссоциации $\alpha =$ 30 %. При этом формируется пластичная фаза Fe₃N с концентрацией азота на нижнёй границе растворимости.

Относительная пластичность такой фазы на сталях 45 и 38Х2МЮА составляет 83 — 84 %. Увеличение концентрации азога в с фазе, а также образование на поверхности высокоазотистых нитридных фаз типа Fe₂N резко снижает пластичность (η до 61 — 67 % рля стали 45).

При азотировании в тлеющем разряде максимальная пластичность достигается при получения зон внутреннего азотирования без поверхностной ичтридной зоны. Анализ пластичности слоев стали 38Х2МЮА позволяет рекомендовать для пар трения, изготовляемых из нитроллосев, покрытия на основе зой внутреннего азотирования.

Следует отметить, что повышение температуры процесса с 520 до 650°С сопровождается улучшением антифрикционных характеристик, что, очевидно, связано с уменьшением в є фазе концентрации азота.

Современные высокочувствительные установки для испытаний на изгиб позволяют по моменту появления первых поверхностных трещин оценить пластичность всего диффузионного слоя.

При азотирования в тлеющем разряде максимальная пластичность получена для азотированного слоя, сформированного в смешанной углеродсодержащей плазме. Введение углеродсодержащего газа в атмосферу⁴ аммиака приводит к образованию большого количества карбовытридных выделений по границам зерна, которые охрупчивают слой.

Азотирование в чисто аммиачной плазме уменьшает пограничные выделения карбонитридов в зоне внутреннего азотирования и повышает пластичность (угол изгиба при появлении первой трещины). Для тех же условий азотирования в аммиачной плазме он составляет для стали 38Х2МЮА – 6⁰, для стали 40Х – 4⁰.

Максимальная пластичность достигается при формировании односпойного покрытия на базе зон внутреннего азотнрования без поверхностной нитридной зоны, которые образуются в аммизачко-аргонной плазме. Такой слой не имеет карбонитридных выделений по граныцам бывших аустенитных зерен вследствие обезулгероживающего действия аммизачно-аргонной плазмы в режиме катодного распыленмя и характеризуется максимальными значениями угла изгиба до появления первой трещины, который составляет для стали 38Х2МКОА — 16° и стали 40Х – 9°.

Высокая пластичность такого покрытия гарантирует его высокое сопротивление ударным, изгибающим и знакопеременным нагрузкам и обеспечивает проведение значительной правки изделий после азотирования без образования трещим.

Сопротивление изнашиванию. Спожные условия работы современных пар трейня определили разнообразие гребований к применяемым материалы и методам упрочивлющих обработок.

Природа нитридных фаз оптимального состава, способных локализовать пластические деформации, возникающие в процессе взаимодействия с контактирующей поверхностью и препятствовать разви-



Рис. 99. Динейный износ азотированной стали 40X в зависимости от длятельмости испытаний. Температура азотирования – $580 - 640^{\circ}$ C, [70]:

 $a - \tau = 8$ ч; 6: $l - \tau = 2$ ч, e = 0.001 мм; $e + \gamma' = 0.011$ мм; $2 - \tau = 4$ ч, e = 0.005; $e + \gamma' = 0.017$; $3 - \tau = 12$ ч; e = 0.030; $e + \gamma' = 0.030$; $d - \tau = 24$ ч; e = 0.080; $e + \gamma' = 0.025$ мм. Испытание на мащине 147-К54, нагрузка 40 Н/мм²; скорость трения – 5,5 м/мин, смазка – масло, n = 576 об/мин

тию процесса разрушения материала, определяет повышение кзносостойкости азотированного споя.

Накболее высокой износостойкостью (рис. 99 – 101) обладают паффузионные опок, состоящие из с фазы (Fe₃N), с поякженным

содержанием азота или из карбонитридной ය -ආනෝන [Fe2-3 (N. CH. обладающие ПОВЫШЕННОЙ пластичностью. Получение на поверхностк у фазы (FesN) так-MC ROBBOLSET ROLVETS BLOCKNE актифрикционные свойства. Минимальная износостойкость свойственна высокоазотистой Е-фазе (Fe2N) и высокоазотистой с фазе (Fe2-3N) с высокой пористостью. Метод получения на поверхности того или много интридного диффузнонного слоя оказывает сравнятельно небольшое влияние.

Рис. 100. Линейных гэнос гаотированных (N) к гаотированных (N) + карболитрированных (N) кре 580 в 640°С образнов на стали 65 в записимости от состава клюсоферы н глитипьности торения. Ликтепьность обработих N – 4 ч; СN – 8 ч; I – N; 2 – N + CN (акдота); 3 – N + CN (метиловий стиру)



В усповняя тренея скольжения (азотированная сталь по сталя) максимальную изпосостойкость имеет малопористая зона є или є + γ' фаз с мянимальной концентрацией азота (~ 8,1 %). Повышение концектрация азота, сопровождающееся образованием пористости, при водят к сияжению износостойкости. По данным работ [66, 70, 71] интенсивность износа, характеризуемая тангенсом угла α_1 , для высохоазотнетой є фазы значительно выше, чем малоазотистой зоны є + γ' фаз (1g α_2) (ркс. 99, *a*, *б*). Высокоизносостойкая нитридная зона получается при кратковременных режимах азотирования или при регулярование процесса по азотному потенциалу. Увеличение длителькости насыщенкя, при котором образуется пористая нитридная зона, пряводят к уменьщеняю износостойкости (рис. 99). Причем увели



Рис. 101. Влияние фазового состава [59] нитридиой зоны на износостойкость материала пар трения азотирования сталь – улучшенная сталь 45 (a) и азотирования сталь 45 – броиза / – не азотирована

чение концентрации углерода в нитридной однофазной є фазе (рис. 100) снижает износостойкость при трении стали по стали [66, 70, 71].

Износостойкость определялась на четырехроликовой машине трения со смазкой при удельной нагрузке 200 Н/м², числе оборотов контртела — 576 об/мин.

При трении азотированной стали по бронзе высокую износостойкость имеют нитридные зоны, состоящие из малоазотистой є-фазы (Fe₃N) и карбонитридные зоны [Fe₂₋₃(N, C)] (рис. 101).

Формирование зон внутрениего азотирования целесообразно для упрочнения пар трения, изготавливающихся из нитроллоев, а также для увеличения ресурса режущего и некоторых видов штампового инструмента. Зона внутрениего азотирования на этих сталях характеризуется высокой пластичностью и износостойкостью. Износостойкость зон внутрениего азотирования стали З8Х2ММА выше износостойкости слоя с нитридной зоной типа Fe₃N, хотя уступает антифрикционным характеристикам карбидного слоя – Fe₄(N, C).

По данным работы [72] с повышением температуры насыщения с 560 до 620°С износостойкость зон внутреннего азотирования возрастает, причем наибольшая износостойкость не совпадает с максимальной твердостью.

На обычных конструкционных низколегированных сталях типа 40X зоны внутреннего азотирования веледствие низкой твердости обладают незначительной износостойкостью по сравнению с покрытиями нитридного и карбонитридного типов.

При коррозионно-механическом изнашивании наряду с высокими антифрикционными характеристиками зоны трения необходимо обес-178



Рис. 102. Влядние фазового состава азотированного слоя на предел выносливости држко – 7% (e), стали 45 (G), стали 38Х2МЮА (e, e) [59, 73]: с, 5, a – на воздухе; e – а 3 %-ком растворе NACl; 38А – зона внутреннего азотированяя; a, 6 – азотированае 570°C, 9 ч. в аммиаке при печном нагреве; I –песля вазотированая; a, е – возкрование в племцем разряде, 520°C, 3 ч
печить ее коррозионную защиту. Это достигается формированием на поверхности коррозионно-стойкой и пластичной є фазы [73].

Зона внутреннего азотирования имеет пониженную сопротивляемость коррозионно-механическому изнашиванию.

Сопротивление усталостному разрушению. Азотирование значительно повышает сопротивление усталости, главным образом, за счет образования в упрочненном слое остаточных напряжений сжатия. Остаточные сжимающие напряжения возникают вследствие объемных изменений в слое при образовании высокоазотистых фаз.

Следует отметить, что в поверхностном слое азотированных материалов максимальная величина сжимающих напряжений фиксируется в зоне высокоазотистых нитридных фаз и на границе поверхностной нитридной зоны с диффузионным подслоем.

Даже после кратковременного азотирования при 570°С (3 – 9 ч) максимальная величина остаточных напряжений сжатия в нитридной зоне на стали 45 достигает 300 – 500 МПа, а на железе – 300 МПа. В зоне внутреннего азотирования величина этих напряжений значительно меньше 100 – 150 МПа. Несмотря на меньшие абсолютные значения, суммариая область действия остаточных напряжений по толщине диффузионного подслов значительно превышает величину остаточных напряжений в зоне существования нитридов. Именно эти напряжения вносят основной вклад в повыщение сопротивления азотированной стали усталостному разрушению.

Сошлифовка нитридной зоны практически не влияет на предел выносливости азотированных материалов (рис. 102). Предел выносливости для диффузионного слоя, состоящего только из структуры внутрениего азотирования и с нитридной зоной на поверхности при прочих равных условиях, мало отличаются друг от друга (рис. 102). Охрупчивание зон внутреннего азотирования при выделении пограничных карбонитридных фаз сопровождается некоторым снижением предела выносливости.

Иной характер имеет влияние состава азотированного слоя на сопротивление стали усталостному разрушению в коррозионной среде (рис. 102). В условиях коррозионного воздействия среды сопротивление знакопеременным нагрузкам резко снижается. В этих условиях наряду с созданием высоких сжимающих напряжений в зоне внутреннего азотирования необходимо обеспечить и ее коррозионную защиту, что достигается формированием на поверхности нитридных или карбонитридных покрытий. Обладая высокой коррозионной стойкостью в воздушной среде и в атмосфере с повышенной влажностью, є фаза блокирует гракспорт атомов кислорода в матрицу и затрудняет действие зффекта адсорбщонного понижения прочности (зффект Ребиндера) в условиях знакопеременных нагрузок. В частности, при и спытании в 3 %-ном растворе NaCi лучшими прочностны. мая жарактерияствикамы обладает азотированное покрытие с поверхностной карбожитридной зокой. Максимальный предел выносливости в 3 %-ном растворе поваренной соли достигается при азотировании в углеродсодержащей плазме (90 % по объему NH₃, 10 % по объему C₃H₆), что объясняется большей толщиной карбонитридной зоны Fe₃(N, C) по оражнению с нитридной зоной Fe₃N, полученной в часто вымакечной плазме.

Контактно-усталостная прочность азотированной стали отличается большамы разбросом значений и чузствительностью к перегрузкам. Стойкость прохив образования питингов у азотированных конструкционных сталей невелика. При повышенных контактных напряжениях топшина азотированного споя должна быть не менее 0,4 — 0,5 мм. Предел контактно-устаностной прочности (при чистом качении) азотированной стали составляет ~ 20 Па, а цементированной - 24,5 Па.

Азотнрованные детали рекомендуется использовать при невысокмх удельных девлениях, прекмуществению в условиях трения скольженая [1]. Контактика выносливость азотированных сталей может быть повышена высокотеклературной химкис-гермической обработкой (нитрозакалкой), заключающейся в азотировании при 500 – 700°С с поспедующей закалкой по всему сечению на мартеасит. При интрозакалке повышение контактной вынославости обестечивается за счет диффузокикого подслож взотисторитеродистого мартенсита.

Мопытания на контактную вынослявость при напряжения 5000 МПа и контакта шаряка с плоскостью показали, что 10 % повреждаемость взделяй из стани КЛХ15, обработанкой по режиму азотирования с посмедующей закалкой, обнаружена после 15 млн. циклов, 50 % повреждаемость – после 40 млн. циклов. Контактная выносливость стали ВХ15 послее стандартной гермической обработки соответственно сославила 6 – 15 млн. циклов. Долговечкость изделий из стали ШХ14 посме вытрозакалкия в 2 – 3 раза выше, чем после стандартной гермообработки. Причем шлифовка на 50 – 60 мкм практически не извекляст результатов упрочнения, т.е. карбонитридная фаза не оказывает влимные на уровень контактной выносливости, когорый определяется только создаваем зоны внутреннего азоткровання из азоткотого мартенската, упрочненного выделением нитридов и карбонитриднар и казот

Коррозионная стойкость. Азотирование конструкционных сталей повышает их коррозионную стойкость в атмосфере, пресной воде и паре. Высокой коррознонной стойкостью обладает только беспористая е фаза.

Зона внутремнего азотирования за счет образования гетерофазной структуры содержит множество гальванических лар, что снижает сопротивление электрохимической коррозии, а обеднение твердого раствора легирующими элементами при выделении упрочняющих фаз уменьщает и сопротивление химической коррозии. Для повышения коррозионной стойкости чаще применяют кратковременное азотирование (0,5 – 2 ч) при 580 ~ 600⁰C, которое позволяет получить плотные слои є фазы.

На рис. 103 показано влияние фазового состава слоя, полученного в глеющем разряде, на коррозионную стойкость в среде 3 %-ного раствора NaCl. Минимальное сопротивление коррозии характерио для



Рис. 103. Влияние фазового состава азотированного слоя на коррознонную стойкость в 3 %ном растворе NaCl [59, 73]: а - стаць 38X2MNA; 6 - стаць 40X

зон внутреннего азотирования (2), формирование нитридного (Fe₃N) в аммазикой плазме (1) или карбоннтридного покрытия (3) (в аммиачно-пропановой плазме) сопровождается повышением коррозионной стойкости. Следует отметить, что с повышением углеродного потенциала аммиачно-пропанной плазмы возрастают запитные свойства покрытия. При содержании пропана в атмосфере до 27 % по объему при 520°C зона соединений состоит из гетерофазной смеси карбонитрядов Fe₂(N, C) и нитрокарбидов Fe₃(C, N), а при 650°C из гомогенной фазы Fe₂(C, N) цементитного типа.

Несмотря на повышенную коррозионную стойкость, это покрытие имеет низкую пластичность и толщину как нитридной, так и диффузионной части слоя и не может быть рекомендовано для деталей, работающих в агрессивных средах при динамических и знакопеременных нагрузках.

Коррозионная стойкость поверхностного слоя коррозионностойких ферритных и аустенитных сталей после азотирования снижается. Сопротивление коррозии диффузионного слоя неравномерно по его глуБине. Поверхностная зона имеёт низкий электродный потенциал и неустойчява протиз коррозни. На глубине 10 – 55 мкм находится наиболее коррознояноустойчявая зона. Снижение коррозионной стойкости объясняется обедиением твердого раствора хромом (ниже 13%) за счет связывания его в ихтриды [1].

Коррозионнонестойкая зона максимальна у сталей мартенситного и ферритного классов (составляет 50 – 80 % от общей толщины слоя). Аустенитные стали имеют небольшую зону низкой коррозионной стойкости – 20 – 30 % от толщины слоя.

При изготовлении деталей из азотированных коррозионностойких сталей необходимо учитывать протяженность зон с высокой и пониженкой коррозионной стойкостью. Так, например, для изделий из сталей 45X14H14B2DM, 25X18H8B2, работающих в воде, необходимо предусматрявать снятие припуска на азотируемых поверхностях – 20 – 30 мхм.

Для повышения коррознонной стойкости штамповых сталей в расплавах алюминия рекомендуются азотированный слой с толшиной поверхностной китридной зоны не менее 8 мкм и поверхностной твердостью ~ 1000 HV_{0,1}; такие слоя имеют также высокую теплостойкость к сопротивление изнашиванию при литье под давлением алюмялиневых сплавов [74].

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЗОТИРОВАНИЯ

Моделирование на ЭВМ кинетики диффузионного насыщения азотом при газовом азотировании*

Толщина в фазовый состав циффузионного слоя определяется технологическим режнюм процесса, который в общем случае является неизотермическим в переменным по составу газовай атмосферы. Прогнозирование книнетики диффузионного насщивния в многофазных системах при нестационарных режимах гасыщения осложняется вспедствие существенной нелинейности таких систем в возпикающими в результате этого трудиостями их описания и численного расчета.

Рассматряваемая модель процесса взотирования позволяет связать его основные технологические параметры (состав газовой атмосферы, давление, температуру) со структуроб, фезовым составом и толщиной азотированного слоя, которые определяются распеделением концентрации азота по толщине диффузиотнето слоя [75].

Модель основана на физико-химическом описании отдельных стадий процесса азотирования.

^ЧЕКЛЕННЫЙ метод расчета, используемый для решения математической моделя, позволяет решать задачи многофазной диффузии с любым числом фаз, с прошезопызым и переменным числом данжущихся межфазных границ.

В качестве основного механизма формирования диффузионного слоя приняте теория, в соответствии с которой при диффузионном насыщении азотом на

[•] По декльнк А.А.Булгаза.

поверхности металла последовательно возникают фазы, определяемые равновесной диаграммой состояния металл – азот (железо – азот).

При насыщении азотом железа в атмосфере с высоким азотным потелциалом, первоначалыю образуется а-твердый раствор (рис. 104). По достижение в а-фазе при данной температуре предельной концентрации азота (с max) начинастся формирование новой у фазы.





Новая фаза формируется в местах подачи азота на поверхности или границе раздела фаз. Если потенциал азотирующей атмосферы выше потенцияла образования є фазы, то на реакционной поверхности в диффузионном слое происходит образование є фазы.

Движение границ раздела $\epsilon - \gamma' \cdot u \gamma' - \alpha \cdot \phi a з в глубь металла происходит фрон$ татьно, на границах между фазами устанавливаются перепады концентрациязога, соответствующие разности его предельных растворимостей в соседиих фазах при данной температуре и определяемые по диаграмме состояныя (конс. 106):

 $c_{\min}^{\gamma'} - c_{\max}^{\alpha}$ is $c_{\min}^{\epsilon} - c_{\max}^{\gamma'}$.

Кинетика образования азотнрованного слоя определяется скоростью массопередачи из газовой фазы, коэффициентами диффузии в фазах и расположением областей гомотенности на диаграмме состояния.

Основные этапы построения модели процесса азотирования следующие [76]: установление зависимости между входными технологическими параметрыки (температурой, составом атмосферы, павленнем) и азотным потенциямом атмосферы, который определяет ее насыщающую способность (концентрацию азота в металле, находящуюся в равновесии с этой атмосферой);

определение зависимости между азотным потенциалом среды и потоком джффундирующего в изделие элемента;

описание кинетики диффузионного насыщения.

Азотный потенциал атмосферы π_N^o при азотировании в аммиаке определяется соотношением

^{*} Аналогичный расчет может быть применен и для азоткрования тихана, молабдена и других метаплов в азоте.

$$\pi_N^{\phi} = \frac{-P_{NH_{\pi}}}{P_{\pi}^{b/s}} \frac{1}{a_{i_1}^{\phi}} a_N^{\phi},$$
 (3.72)

гие $P_{\rm NH_2}$, $P_{\rm H_2}$ – соответственно парциальные давления аммнака и водорода в азоткрующей смеся; $a_{\rm N}^{*}$ – активность атмосферы; K_1 – константа равновския реакция взаямодлействия атмосферы с поверхностью при образовании i-той фазы.

Как выдно из уразмения (3.72), потенциал атмосферы п⁸ однозначно определаят равновесную концентрацию взота на поверхности для данных состава атносфоры и температры.

Методнка расчета азотного потекцияла атмосферы на базе аммиака как функили ее состава основана на законе Дальточа и приведена в работе [49].

Поток азота чеврез гренкцу рездела газ — металл для хаждой фазы принимается пронорциональным резиости азотных потенциалоз в газовой атмосфере и на позеркиости металла;

$$I = \beta_{i} \left[\pi_{N}^{0} - \pi_{N}^{i} (c, T) \right]_{X = 0}, \qquad (3.73)$$

где l – поток глота в металл; β_l – козффициент массопереноса для i той фазы l записят от того, каккая фаза накодится на поверхности в данный момент пременя, каморамен при казоткроваения стлик l закобярается из набора: $c, \gamma'(r)$ нип el; $\pi_j'(c, T)$ – разновесный газоткроваеный самог и закобярается $c, \gamma'(r)$ или el; в поберхности бе в температурь. Равновесный догтный потенциал $\pi_j'(c, T)$ – вановесный казоткроваеные изоткрати и вани $\pi_j'(r)$ с. T – влекается функцией концентрация газота в поберхности в разне и температурь. Равновесный догтный потенциал $\pi_j'(r)$ ни нималу газовой смеся, находящейся в равновески по азоту с поверхностью металия T_j .

В общем спучке разновесный азотных потехациял нелинейно зависит от концентрацыя азота на поверхности и температуры и рассчитывается на основе экспериментальных зависямостей

$$c_{\rm N} = f(\pi_{\rm N}^{\rm a}).$$
 (3.74)

Общее уравнение для определения равновесного потенциала *i* той фазы, алпрокскымирующее экспериментальную зависимость (3.74), имеет вид

$$\pi_{N}^{j} = \frac{A_{j}(T) c_{N}^{j} + B_{j}(T)}{m c_{\max}^{j} - c_{N}^{j}},$$
(3.75)

где m = 1 для фезы с ызкусимальной растворимостью азота, m > 1 для промежуточным фез; $A_{i}(7)$, $B_{i}(7)$ – козффициенты, зависящие только от темнературы; c^{i}_{nix} – максимальная растворямость зоота в *i*-той фозе. ^{Ha} рис. 105 показана рассчитанная по уравнению (3.75) с использованием

На рис. 105 показала рассчитанная по уравненкю (3.75) с использованием эксперањентальных данных зависимость равнозесного потенциала от содержаника заота в фазах диффузионного слоя на техническом железе при азотированики в амыщелке.

Непрерывность равловского заотного потенциала по концентрации при перекоде от одной фазы к другой, в отличие от концентрации и активности азотя, изменикощихся пра фазовом переходе скачкообразно, и являлась основаниеми для възбора соотношения (3.73) в качестве краевого условия для уравнения диффузин.

Плиное нелинейное краевсе условие позволяет также описать насыщение в « фазе при возрастания взотного потенциала — соответствующая ему разновесная концентрация асимптотически приближается к максимальному содержанию взота в с фазе.

Необходемо отметить, что при моделировании многофазных систем важное значение имеет условие стыковки равновесных потенциалов:

$$\pi_{N}^{jj}|_{T} = \pi_{N}^{ji}|_{T}, \qquad (3.76)$$

гле π_N^{ij} (π_N^{ji}) – равновесный потенциал в i(j)-той фазе на границе с j(i)-той фазой в произвольный момент времени при данной температуре.



Рис. 105. Зависимость разновесного азотного потенциала ту от концентрации азота су (% по массе) в фазах азотнорованного слоя при различных температурах на техническом железе

Кинетический коэффициент β_i зависит от многих факторов и в первом приближении принимается для всех фаз равным коэффициенту массопереноса для «фазы, оПределенному в форме Арреннуса

$$\beta_i = K_i \exp(-\frac{A_i}{T}),$$
 (3.77)

где K_i, A_i – коэффициенты, рассчитываемые по экспериментальным данным по массопереносу.

Для расчета кинетики диффузионного насыщения в легированных сталях в модель введены коэффициенты легирования, учитывающие влияние легируюших элементов на коэффициенты диффузии и растворимость азота в фазах азотированного споя [17, 78].

В модели принимается, что кинетика диффузионного насыщения в каждой фазе удовлетворяет закону Фика, а движение межфазных границ $\xi_K(\tau)$ описывается известным законом Стефана (законом баланса вещества на межфазной границе).

Уравнение диффузии в каждой фазе

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = D_{1}(\tau) \frac{\partial^{2} C(x,\tau)}{\partial x^{2}}, \qquad (3.78)$$

гле $\tau > 0, 0 < x < L; D_i - коэффициент диффузии азота в$ *i*-той фазе; <math>C -концентрация азота в точке x в момент времени $\tau; \xi(\tau) < x < \xi_{i+1}(\tau)$ (здесь *j* = 0, 1..., N; $\xi(\tau) -$ коорнината *j*-той границы в момент времени τ). При этом за время процесса от 0 по τ число фаз может изменяться *k* раз в некоторые, неизвестные заранее моменты времени $\tau_1 < \tau_2 < ... < \tau_k$. с. при $\tau_1 < \tau < < < < < < \tau_{i+1}$ на отрезке 0 < *x* < *L* имеется *M* = *M*(*i*) межфазных границ.

Краевое условие на левой границе принимается с учетом уравнения (3.73)

$$-D_{i} \frac{\partial C(\mathbf{x}, \tau)}{\partial x} = \beta_{i} \left(\pi_{N}^{0} - \pi_{N}^{i} \right) \mathbf{I}_{x} = 0$$
(3.79)

а на правой границе

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \, | \, x = L \, . \tag{3.80}$$

Начальные условия:

$$C(x, 0) = C_0(x); \\ t_i(0) = t_{i,0}.$$
(3.81)

Условия на границах фаз:

$$C [t_i(\tau) + 0, \tau] = C_i^*(\tau);$$

$$C [t_i(\tau) - 0, \tau] = C_i^-(\tau),$$
(3.82)

где $i = 1, ..., M; C_i^*(\tau); C_i^-(\tau)$ принимаются равными предельным растворимостям азота в фазах, определяются по диаграмме состояния и могут изменяться со временеми при язменения температуры.

Движение гранкц описывается уравнением, определяющим условие баланса вещества при фазовых переходах:

$$\gamma_i \frac{\partial \xi_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial C}{\partial x} |_{\xi=0} - D_{i+1} \frac{\partial C}{\partial x} |_{\xi=0}, \qquad (3.83)$$

THE $\gamma = C_i^- - C_i^*$.

Решенке математической модели должно удовлетворять следующим условиям: появление новых фаз возможно только на границах (O, L);

внутренняя фаза рассасывается, если расстояние между границами этой фазы становится достаточно малым;

крайные фазы рассасываются, когда граница выходит из отрезка (0, L) и перестает существовать;

новая фаза образуется, когда получение при решении значение на границах (0, L) выходих из отрезка между предельными растворимостями для этой фазы шри данной темнературе.

Описсанная задача язляется задачей Стефана, для которой решение имеет разрывы на гразмидах фез. Аналитические решения известны лиць для наиболее простых задая, в которых положение гранки, изменяется по параболическому закону,

Для решения задач многофазной циффузии обычно используются методы с выдележаем фронгов. Эти методы обладают высокой точностью, но оказываются вепрясвлемыми или очень сложными алгоритмически при решении задач с вознижновением и рассасыванием фаз.

Методы сквозного счета [79] позволяют решать такие задачи в теории теплопроводокостя, однако не могут быть использованы для решения неззотермическах задач многофазной диффузия. В связи с этим для решения модели использовали метод [79], занимающий промежуточное положение между указанными выше численными методами. Метод основан на приведенаи вариащонного соотношения, полученного из уравнений (3.78) – (3.83), к удобному для построения конечко-разностной аппроксимации по времени, и применении метода ковечкы закементов по пространственной переменной к возникающим на каждом временном слок краевым задачам.

Используемый метод расчета позволяет учитывать такие существенные особенкость квыетики формирования и многофазного диффузионного слоя при нестацковнарном процессе по температуре и азотному потенциалу, как переменное часло границ и фаз; разрывы концентраций на их границах; появление и рассасывание фаз и, в общем случае, произвольное их количество; изменение растворимостя при азмежении температуры и значительное, на 2 – 3 порядка, различие в толщине фаз, образующихся при азотнования.

Для описания процессов с образованием нитридных фаз малой толщины и с

райсасыванием фаз метод построен такци образом, что между соседиными узлами сетки может одновременно находится месколько межфазыкая граняд. Если концентрация диффундирующего элемента на поверхности выходит из области гомотенности граничной фазы, то в точке x = 0 устанавлизается нозая метифаная граница. Выход границы в область x < 0 соглаетствует рассаказавания крайней фазы, а спикине двух границ - рассакыванно внутревней фазы, возможают му при азогировании с перементыми заотным потенциялом, когда по обесно сторонам области, занимаемой фазой, оказываются фазы, одного тала. Модаль жожет быть реализования на хвыке фортров ЕС ЗВИ.

Программа состоит из основной программы и набора полирограмм, к которым илет обращение из основной программы. Блок-скема основной программы показана на рис. 106.

В блоке START помещаются все выполняемые операторы основной программы. В блоке задания начальных данных и коистант определяются волячиясы, не имениющиеся во времени, и выбираются начальные значения отределях дееременных (точности вычислений, кратности вывода на печать, максимальное чесло итераций и г.п.).

В начале программы в ЭВМ вводятся временные и геометрические характе-



Рис. 106. Блок-схема основной программы расчета полной модели процесса азотирования

ристаки процесса, такие как общее время азотирования и предполагаемая толдикая азотярованного споя, шаг по времени и число точек по толщине слоя, химический состав стали в виде процентного содержания в ней легирующих элементов.

Подпрограмма MASS наряду с вычислением интегралов от начальных данных позволяет учитывать начальное распределение концентрации азота в слое.

Подпрограмма TABL организует вывод на печать нужных результатов, в частности, на печать выдается распределение концентрация по толщине слоя и, в случае работы с программой РРИФ [83], концентрационный профиль азота во всех фазах азотированного слоя. На печать могут быть выданы потоки азота на границах фаз в данный момент времени, увеличение массы образца за счет диффузии азота, топщина слоя фаз и т.п.

. Блок расчета коэффициентов осуществляет вычисление входящих технолотических параметров процесса, зависящих от времени: температуры, состав газовой атмосферы, степень диссоциации анмиаха, общее даяление и г.п.

Блок вычисления потока определяет значение потока азота на обеих границах по уравнению массопереноса.

Подпрограмма BOUND по распределению концентрации на данном временном слое позволяет определить положение межфазных границ в этом слое.

Подпрограмма ВСНЕСК осуществляет контроль положения границ и фаз. Она уничтожает границы, вышедшие из отрезка, стирает фазу, если она рассосалась (т.е. расстояние между двумя фронтами этой фазы стало меньше некоторого наперед заданного числа).

Подпрограмма DNET позволяет вычислить значение коэффициентов диффузии в узлах фазы и комера фаз (фазам присваиваются номера в порядке их следования по диаграмме состояния: например, для железа $\alpha - 1$, $\gamma' - 2$, e - 3).

В подпрограмме MATRIX проводится вычисление коэффициентов разностных уравнения, а в подпрограмме PROCN – решение нелинейной прогонкой разпостных уравнений - опредление концентрации.

Подпрограмма BIRTH проводит проверку образования новой фазы и в случае положительного решения формирует эту фазу на поверхности.

При модельном исследовании процесса азотирования решаются в основном две задачи. Первая заключается в изучении влияния заданных законов изменения входных технологических параметров (технологических режимов) на кинетику процесса азотирования, получаемую структуру и фазовый состав слоя, которые оцениваются по распределению концентрации по его толщине. Вторая задача заключается в портнозирования таких технологических режимов, которые привеля бы в конце процесса к получению заданного распределения концентрация азота в слое либо к уменьщению длительности процесса для достижения определенной структуры слоя.

Рассмотрым процесс азотирования технического железа и стали в аммиаке, разбавленном продуктами его писсоциации, азотом, водородом, интерными газами.

1. Реакции образования фаз азотированного слоя

Fe + NH₃
$$⇔$$
 [NIFe_α + ³/₂ H₃ (для α-φазы);
4Fe_α(N) + NH₃ $⇔$ Fe₄N + ³/₂ H₂ (для γ'-φазы);
Fe₆N + NH₃ $⇔$ 2Fe₂₋₃N + ³/₂ H₂ (для ε-φазы),

где [N]_{Feq} – твердый раствор азота в феррите. 2. Козффициенты диффузии в фазах

$$D_{N}^{\alpha} = 6.60 \cdot 10^{-5} \exp \left(-\frac{18600}{RT}\right) \eta^{D_{N}^{\alpha}};$$

$$D_{N}^{\gamma'} = 8.404 \cdot 10^{-6} \exp \left(-\frac{23036}{RT}\right) x;$$

 Азотный потенциал атмосферы в равновесные азотные потенциалы в фазах приняты в соответствии с данными [77].

5. Предельные растворимости азота в фазах азотированного слоя [75 - 81]

$$\begin{aligned} & C_{\max}^{\alpha} = \exp\left(-\frac{4575}{T} + 3\right) \frac{1}{\gamma_{\pi}^{N_{\alpha}}};\\ & C_{\min}^{\gamma'} = 5.77, \ C_{\max}^{\mu'} = 5.88;\\ & C_{\min}^{e} = (3.01 + 0.0179 \ T - 0.154 \cdot 10^{-4} \ T^{a}) \frac{1}{\gamma_{\pi}^{N_{e}}}; \end{aligned}$$

 $C_{\max}^{\epsilon} = \gamma_{\pi}.$

 Коэффициенты легирования, зависящие от химического состава стали, следующие:

$$\begin{split} & \gamma_{\pi}^{N_{i}} = \exp \left[2,033 \sum_{i} K_{j} \left(\% \ \Pi e \right)^{n_{j}} \right]; \\ & \eta_{\pi}^{D_{N}^{i}} = \exp \left[\sum_{i} B_{j} \left(\% \ \Pi e \right)^{m_{j}} / T \right]. \end{split}$$

На основании приведенных данных может быть проведено моделькропание процесса газового азоткрования технического железа и летированных сталей по стационарным режимам (при постоянных температуре и потенциале насылиающей среды) в атмосфере аммнака, разбавленного продуктами его диссоциящия.

Расчетные и экспериментальные данные по величные диффузконных зон, полученные при азотировании технического железа и сталей З8Х2МЮА и 40%, приведены в табл. 22.

Топцину диффузионных слоев на техническом железе определяля металлографическим методом и контролировали по результатам измеренияя макротивор лести. Топцину диффузионного подслоя оценнали по выдлелению забыточной у фазы. Расчетную топцину диффузионного подслоя на техническом железе определяли в предположения, что граница выдлегием язбыточной у фаза, а следо-

Матермал	Темпе- ратура, С	Продол- житель- ность процес- са, ч	πN	N Толщина слоя, мкм				
				α	γ	e		
Техническое	\$20	5	2.64	300/260	0.5/1 - 2	15/1 - 2		
железо	540	3	0.59	450/400	8/6 - 8	1,5/1 - 2		
	540	5	1.98	600/550	3/3 - 5	8/7 - 10		
	\$70	3	0.47	500/450	3/3 - 5	-		
	570	5	2.64	720/650	4/5	18/20		
Сталь	550	5	2.64	276/200 - 240	.,.	3/2 3		
38X2Mida	570	5	2.64	290/220 - 260		45/4 - 6		
Сталь 40Х	520	5	2,64	184/140 - 160	1/1 - 2	1/1 = 2		
	570	3	0,59	161/100 - 140	-,	6,2/6 - 7		

Таблыца 22. Расч	еткые и экспериментальные данные	по толщине
взотированного слоя	(со звездочкой – для двухфазного	слоя $\epsilon + \gamma'$)

Примечалие в мечание. В числителе приведены расчетные данные, в знаменателе – экспериментальные.

вательно, толщика упрочненного слоя соответствует предельной растворимости азота в феррате при нормальной температуре (0,004 – 0,002 %) по массе в соответствен с лизирамной состояния Fe – N [1].

Оценку топщены диффузионного слоя на сталях 38Х2МЮА и 40Х, состояцаего из поверхностной интридной зоны и диффузионного подслоя, который не выявляется в достаточной степении при травлении, проводяни по курявым распределения микротвердости в диффузионном подслое, качественно совпадаюциям с распределениеми в нем азота.

Результаты моделирования показали, что расчетная толщина диффузионного подслоя на 10 - 15 % превышает толщину, полученную при эксперименте.

По-видимому, это обусловлено тем, что при определении толщины слоя по микротвердости, при содержании азота около 0,05 % по массе заметного увеличеная микротвердости не наблодется.

Еля оценки применимости модели для многоступенчатых комбинированных режимов проводкли численные эксперименты по моделированию трехстадийных режимов заотврования технического железа.

Расчетные профили концентрации азота по толщине слоя и режимы азотирования представлены на рис. 107.

Техиологический режим, показанный на рис. 107, а. должен обеспечивать получение на поверхности железа у фазы. Для этого режим подбирали спадуюлихм образом. На стадии / необходимо содать на поверхности при низкой температуре и высоком азотном потенциале слой небольшой гопшины высокоазстистой с фазы. На стадии // повышением температуры и сниженнем азотноге потендкала до разновесного значения с у фазой (см. рис. 105) достигается ускорезкие роста гопщины диффузионного подслоя и у фазы за счет азота, содержащегося в е фазе, образовавшейся на стадии // на спадни // афазе до уровня, близкого к равновесногу с сфазой, происходит далыцейшее ускорезкие уровня, близкого к равновесному с с сфазой, проиходит далыцейшее ускорезкие



Рис. 107. Многоступенчатые технологические режимы газового азотврования и расчетные профили концентрации заота по толщине джффузионного слож (- III стации азотврования, А – расстояние от поверхности)

роста толщины диффузионного подслоя и окончательное рассасывание е «фазы на поверхности, начало которого наблюдалось на стадии II.

Результаты прогноза подтвердились экспериментальной проверкой расчетного режима.

Комбикарованный режим, приведенный на рис. 107, б, должен обеспечить получение комбинированного е, γ' , оспокрытия с е оразой, содержащей накаммальное количество азота, вследствие чего сняжается ее хрупкость, и повышается противозацирная стойкость диффузионного слоя в целом.

Прогнозирование состава зоны соединений*

Прогнозирование состава зоны соединений при насыщении железа и стали в различных азотсодержащих атмосферах может быть сделако на основе термодинамического анализа. При азотнровании железных сплавов в атмосфере на базе аммика возможно образование интридов у (Ге. N) и с фазы (Ге., N).

^{*} По данным Г.А.Солодкина.

В качестве расчетной модели принято, что є фаза переменного состава представляет собой твердый раствор, образованный на базе у'- и Е-нитондов.

В соответствяя с данными работы [47] предполагается, что є фаза (нитрид Fe₂_N) образуется в результате реакции между γ фазой (Fe₄N) и ξ-фазой (Fe₅N)

$$\{Fe_4N\}_{e} + NH_3 = 2\{Fe_2N\}_{e} + 3/2H_2.$$
 (3.84)

Индекс є при квадратных скобках означаєт, что нитрид входит в состав твердого раствора є, тогда константа равновесия реакции (3.84) может быть записена

$$K_1 = \frac{a_{\tilde{e}}^2}{a_{\gamma'}} - \frac{1}{\pi_N}, \qquad (3.85)$$

гпе π_N – азотный потенцкал атмосферы; $\pi_N = P_{NH_2}^4 / P_{H_2}^{3/2}$; $a_{\gamma'}$, a_e – активность нитрида в составе е -фазы.

Принимая, что є-фаза представляет собой совершенный раствор, образованный нитридами Fe₄N и Fe₄N, можно приравнять активность *i*-гого нитрида его молярнок доле *N*₂ [81].

lockoniky
$$N_{\gamma'}/N_{\xi} \approx 1$$
, ypabhenne (3.85) может быть переписано
 $\frac{N_{\xi}^2}{1-N_{\xi}} = \pi_N K_1.$ (3.86)

Молярная доля нитрида Fe₂N в составе с фазы N₂ выражается через массы входящих в нее нитридов m' и m₂ и и м молекулярные массы M₂, и M₂:

$$N_{\xi} = \frac{m_{\xi}/M_{\xi}}{m_{\gamma'}/M_{\gamma'} + m_{\xi}M_{\xi}}.$$
 (3.87)

Концентрация азота в с сразе может быть выражена:

$$[N]_{e} = \frac{(M_{N}/M_{\gamma})m_{\gamma'} + (M_{N}/M_{\xi})m_{\xi}}{m_{\gamma'} + m_{\xi}} \quad 100 \%$$
(3.88)

гле MN - молекулярная масса азота.

Тогда из (3.87) и (3.88) путем подстановки в них молекулярных масс получим

$$[N]_{e} = \frac{0.06}{1 - 0.47 N_{e}} 100 \%.$$
(3.89)

Константа равновесня реакции (3.84) выражается через свободную энергию ΔG_1° этой реакции

$$g K_1 = -\frac{\Delta G_1^2}{4.57T}, \qquad (3.90)$$

где Т - температура.

По свободным энергиям образования нитрида железа [1, 47] получено

$$k_t = -\frac{2670}{T} + 2.93. \tag{3.91}$$

На рис. 108 представлены зависимости содержания азота в є фазе в зависимости от температуры азопирования и азотного потенциала атмосферы, рассиктанные путем подстановки, значений из уравнения (3.91) в (3.86) и (3.89).

На этом же рисунке приведены экспериментальные значения растворимости азота в є фазе, полученные по данным работы [82].



Рис. 108. Зависимость содержания азота в е-фазе от азотного потенциала $M_{\rm N}$: сплошная линия – расчетные, пунктырная – опытные данные: 1 – 500°C: 2 – 550°C: 3 – 580°C

Сравнение приведенных результатов показывает хорошее соответствие наблюдаемым экспериментальным данным, что свидетельствует о достаточной адекватности выбранной модели расчетов.

Как известно [1, 59], азотистая е фаза (9,11 % N) облащает повышенной хрупкостью. Повышение пластичности поверхностной зоны й ее эксплуатационных свойсть может быть доститичуто при добавлении к аммиаку утперодосдержащих газов. После низкотемпературной нитроцементации при 570°С среднее содержание азога в карбонктрицном слое составляет 5,0 – 6,0 %, а утперода – 2,5 %.

В присутствии в атмосфере углеродсодержащих газов происходит образование в поверхностном слое зоны соединений цементита Fe₅C с одновременным уменьшением количества интридов железа. Этот процесс для случая азотирования железа в атмосфере NH₃ с добавками метана может быть описан следующим обобщенным уравнением

$$[Fe_4N]_{WW} + [Fe_2N]_{WW} + 2CH_4 = 2[Fe_3C]_{WW} + 2NH_3 + H_2.$$
(3.92)

Индекс "кн" при скобках в (3.92) означает, что соединения в скобках входят в состав твердого раствора на базе поверхностного карбонитрида.

Показано [78], что концентрация азота в собственно є фазе практически не зависит от содержания утперода в поверхностном слое. Это позволяет предложить следующую расчетную модель карбонитряцинот солоя: карбонитряцины слой состоит из зон цементита и є фазы, причем состав є фазы (содержаные в ней азота и соотношение между у' и є фазами) не зависит от наличия в слое Fe₃C и определяется азотным потенциалом насыщающей атмосферы. Иными словами, можню считать, что

$$\frac{N_{\xi}}{N_{\gamma'}})_{KH} = \left(\frac{N_{\xi}}{N_{\gamma'}}\right)_{\epsilon} = n, \qquad (3.93)$$

где величина п определяется из уравнений (3.86) и (3.91). С другой стороны

$$N_{\mu} + N_{\gamma'} + N_{\xi} = 1,$$
 (3.94)

где N - молярная доля цементита в карбонитриде.

Константа равновесия реакции (3.92) может быть записана

$$\frac{N_{\rm H}}{N_{\gamma'}N_{\xi}} = K \left(\frac{\pi_{\rm C}}{\pi_{\rm N}}\right)^2, \qquad (3.95)$$

. Где $\mathbf{x}_{C} = {}^{P}_{CH} / {}^{P}_{H} -$ углеродный потенциал атмосферм. Подставляй (3.93), (3.94) в (3.95), получим $N = \frac{(\mathbf{x}_{C}/n_{N}) \sqrt{nK}}{(\mathbf{x}_{C}/n_{N}) \sqrt{nK}}$

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{2 + n} + (n_{\rm C}/n_{\rm H}) \sqrt{n_{\rm K}^2}$$
(3.96)

Молярная доля цементита в слое может быть выражена через его массу mut массу с «фазы m_e и соответствующие молекулярные массы M и M

$$N_{\underline{u}} = \frac{m_{\underline{u}}/m_{\underline{u}}}{m_{\underline{u}}/M_{\underline{u}} + m_{\underline{e}}/M_{\underline{e}}}.$$
(3.97)

Молекупарная масса є фазы переменного состава FerN равна:

$$M_e = 56x + 14,$$
 (3.98)

а содержание в ней азота

$$[N]_{e} = \frac{14}{56x + 14} - 100 \%, \tag{3.99}$$

тогда из (3.98) и (3.99)

$$M_e = \frac{1.6}{[N]_e} = 100 \%.$$
 (3.100)

Общее содержание углерода в карбонитриде составляет

$$\{C\}_{\text{BCH}} = -\frac{(M_c \int M_u) m_{\mu}}{m_{\mu} + m_e} 100 \,\%, \tag{3.101}$$

где MC - молекулярная масса углерода.

Обозначня отношение m_e/m_и за у, получим из (3.97) и (3.100) путем полстаковки в них соответствухщих молекулярных масс:

$$y = \frac{1 - N_{B}}{12,9} \frac{100 \%}{[N]_{e} N_{u}} \frac{100 \%}{(N_{e} - N_{u})}$$
(3.102)

соответственно, по (3.101)

$$[C]_{\text{RGS}} = \frac{6.7 \cdot 10^{-2}}{1+y} - 100 \%.$$
(3.103)

Общее содержание азота в карбонитридном слое составляет:

$$[N]_{\text{ISE}} = \frac{[N]_{e}m_{e}}{m_{u} + m_{e}}$$
(3.104)

NULK

$$\left|N\right|_{KM} = \frac{y\left[N\right]_{e}}{1+y} . \tag{3.105}$$

Такным образом, определив N_п из уравнения (3.96) и у из (3.102) по уравнеклям (3.104) и (3.105) определяется содержание азота и углерода в поверхностном слое. При этом величина [N]_е определяется по данным работы [1]. По данным работ [70, 81]

$$\lg K_{\rm H} = -\frac{7460}{T} + 7,31. \tag{3.106}$$

Результаты расчетов для азотпровання с добавками углеродсодержащих газов приведены на рис. 109.



Рис. 109. Зависимость содержания азота и углерода (%) в карбонитриде от температуры и состава атмосферы:

a – добавки; б – добавки эндогаза; b – добавки экзогаза; l – π_N = 2; 2 – π_N = 4; штриховая линия – азот; сплошная – углерод

Из этого рисунка следует, что повышение содержания утлеродного потенциала «с ведет к увеличению содержания утлерода в поверхностном слое с одновременным уменьшением содержания азота. Повышению содержания утлерода также способствует симжение азотного потенциала атмосферы пр.

Расчеты по формулам работы [50] показали, что для атмосферы состава 70 % СН₄ + 30 % NH₃ при температуре насыщения 570°С и степени диссоциации аммияка 30 % в коверхностном слое содержится 5,6 % N и 2,6 % С. Повышение степени диссоциации до 50 % увеличивает содержание до 3,1 % С при уменьшении о 4,3 % N.

При азотировании с добавками пропана C₃H₈ возможно протекание следующей реакции:

$$3[Fe_4N]_{KH} + 3[Fe_2N]_{KH} + 2C_3H_6 + H_2 = 6[Fe_3C]_{KH} + 6NH_3.$$
 (3.107)

Константа равновесия этой реакции (3.107) выражается

$$K = \frac{N_{t_{t}}^{0}}{N_{t}^{0}} \frac{\pi_{t}^{N}}{\pi_{c}^{0}}, \qquad (3.108)$$

где $\pi_{\rm C} = P_{\rm C_3 H_8} / P_{\rm H_3}^4$

C yyerom (3.93) H (3.94) HMeem

$$N_{\rm H} = \frac{\sqrt{n} (\pi_{\rm C}^{1/3} / \pi_{\rm N}) K^{1/2}}{1 + n + \sqrt{n} (\pi_{\rm C}^{1/3} / \pi_{\rm N}) K^{1/6}}.$$
(3.109)

С другой стороны

$$lg K = -\frac{6080}{T} + 18.7. \tag{3.110}$$

Расчеты по формулам (3.102) – (3.105) и (3.109) – (3.110) показали, что 196 нг-ов высокой местебыциросты молекулы пропана при температурах азотирозаных поверхностный клой формаруется на базе цементите Feg. При этом солержение утверда в зонев соедисных б.3 - б.5 %, в азотс (3. - б.5 %).

При использования синтетических атмосфер типа энцогаза (40 % H₂ + 40 % N₃ + 20 % CO) и экзоклая (10 % CO₂ + 90 % N₃) в качестве разбазителей аммижик возможно протекция слядующих реакция:

$$[Fe_{e}N]_{REFE} + [Fe_{3}N]_{REFE} + 2CO + 5H_{3} = 2[Fe_{3}C]_{REFE} + 2NH_{3} + 2H_{3}O.$$
(3.111)

Константа реакции (3.111):

.

$$\lg \mathcal{K} = \frac{16000}{\mathcal{T}} - 19.1. \tag{3.112}$$

$$[Fe_{4}N]_{KH} + [Fe_{2}N]_{BOR} + 2CO_{2} + 7H_{2} = 2[Fe_{5}C]_{BOR} + 2NH_{3} + 4H_{3}O.$$
(3.113)

Константа реакции (3.113)

$$g K = \frac{12300}{T} - 15.7.$$
 (3.114)

Константы разновесяя реакция (3.111), (3.113) описываются формулой (3.95), при этом для реакция (3.111) $n_{\rm C} \simeq \frac{P_{\rm CO}}{P_{\rm PI}} \frac{P_{\rm M}}{C}$, а для реакция (3.113)

$$\pi_{\rm C} = \frac{P_{\rm CO_2} \cdot P_{\rm H_2}^2}{P_{\rm H_2}^2}$$

На рыс. 109, а, в приведены результаты расчетов для энцо-экзогазов.

Расчеты для конкретных условый карболитрированыя в этих газах [1] показани, что пры азотвродяные в энцогазе в поверхностном спое содержится $3, 5 - 4, 5 \ll N$, а в эксогазе $0, 8 - 1, 3 \ll C$ и $6, 6 - 2, 5 \ll N$.

Таким образом, предложенная расчетная методика дает возможность прогмозяровать состав поверхностной зоны соспленений при азотировании в комбилированных атмосферах железных сплавов и оптимизировать осстав насыщающей атмосферы для получения задавных результатов упроущения.

Расчет прочности зон внутреннего азотирования

Математическое прогнозирование упрочнения диффузионного слоя при азогировании. Прирост прочностя суммируется из упрочнения твердого раствора (dr. m.) и упрочнения упсперсными частущами (dr. ...)

$$\Delta \tau_{gg} = \Delta \tau_{T,D} + \Delta \tau_{H,T}$$
(3.115)

Таким образом, упрочмение зон внутреннего азотирования определяется концентрацией азота в твердом растворе и геометрическими параметрами выперимонаяхся в матраце интридных фаз. Изменение наприжения течения за счет твердораствориего механкама упрочнения пропорционально концентрации азота в твердор растворе

$$\Delta r_{\gamma,n} = K C_N \tag{3.116}$$

и может быть подсчитано при подстаковке соответствующих значений концентрациях C_N и коэффициента К. Дисперсное упрочнение ($\Delta \tau_{\rm gLN}$) может быть оцекеко в соответстакие сусловиями выделения интридов.

При поверхисстном легировании сталей и сплавов азотом выделяющиеся катриды могут быть различным образом связаны с матрицей. В зависимости от строения поверхности раздела между выделением и матрицей различают котерентные и некотеректике выделения.

Упрочнение при формкровании зон внутреннего азотврования, как и при старении - результат торможения дислокаций выделениями, поэтому для соответствующих расчетов можно воспользоваться моделями Мотта - Набароо и Орована. Теория Мотта и Набарро применима для случаев когеревтного выделения частиц второй фазы. В этом случае при деформации частицы перерезаются движущейся дислокацией (Келли, Николсон). Мотт и Набарро идентифицировали напряжение течения со средним арифметическим величии внутреннего вапражения, т.е.

 $\tau = 2G \epsilon f$

(3.117)

где т – приведенное критическое напряжение сдвига; С – модуль сленга матернала матрицы: $\epsilon = 3K \delta / (3K + 4G)$; K – объемная доля частиц, K = E/3 (1 – - 2 v), где Е – модуль Юнга матеркала частицы; v – коэффициент Пуассона материала частицы: (1 + б)³ - атомный объем материала сферического включения с радиусом г (из этого соотношения находится б).

Объем материала матрицы равен 1. Объемная доля частицы [83] равна f = = $(0.81 - \frac{2r}{\lambda})^3$, где λ – расстояние между центрами частиц.

Используя представления Мотта и Набарро для оценки напряжений течения в зоне внутреннего азотирования железа, титана и ширкония при упрочнении когерентными выделениями интридов хрома, титана, циркония (CrN, TiN, ZrN), проведен расчет по формуле (3.117) в широких пределах изменения диаметра частиц (2 - 14 нм) и расстояния между центрами частиц.

Значения исходных данных для расчета заимствованы из известных литературных источников и сведены в табл. 23.

Результаты расчетов по этому механизму сплавов на основе железа привелены на рис. 110 в виде зависимости критического напряжения сдвига от расстояния межну частинами.

Для матрицы с некогерентными частицами второй фазы различают три механизма дислокационного взаимодействия: для случая тонких выделений - механнзм перерезания частиц, механизм огибания частиц (по Оровану) и механизм переползания (по Хиршу). Согласно теории Орована, при выделении высокопрочных избыточных фаз, не разрушающихся при деформации, напряжение течения гетерофазной матрицы определяется только расстояниями между частицами и размером частиц, которые огибаются движущимися дислокациями. При этом локальное напряжение сдвига соизмеримо с напряжением, необходимым для изгиба дислокации в полуокружность радиусом λ/2, где λ - расстояние между центрами частиц в плоскости скольжения.

Материал	Модуль Юнга, МПа	Коэффициент Пуассона, м	Литературные источники
TIN ZrN	440000 400000	0,25	[77]
CrN Ti Fe	330000 110000 210000	0,26 0,35 0,28 0.22	[77] [133]
Zr	90000	0,28 - 0,33 0,38	[134] [133]

гаолица	 Значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона
	для некоторых нитридов



Пас. 110. Расчет упрочнения зоны внутреннего азотнрования железа по Оровану (a) к Мотту-Набарро (b - a): d - диаметр частиц; <math>f - oбъемная доля частиц; <math>s - TaN; e - AIN; d - TiN; e - VN: x - NbN: y - ZrN

Уточненный рядом автороз (Эшбя, Хирш, Хэмпфря) вариант формулы Орована для напряжения течения имеет вид

$$\dot{\tau} = r_0 + 0.85 \frac{Gb}{2\pi(\lambda - 2r)} \phi \ln \frac{(\lambda - 2r)}{2b}$$
, (3.118)

где т_а ~ напряжение гечения матрицы; 0,85 – статистический коэффициент, связывающий для произвольного расположения частиц макроскопическое напряжение течения со средним локальным напряжением Орована; G – модуль сдвига материала матрицы; b – вектор Бюргерса; $\phi = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1-v}\right)$ – коэффициент, характеризующий тип взаимодействующих с частицами дислокаций; г раднус частиц, 2r = D - днаметр частиц; λ - расстояние между центрами частиц. Результаты расчетов по формуле (3.118) при упрочнении дисперсными частицами зоны внутреннего азотирования сплавов железа представлены на рис. 110 в виде зависимости т от расстояния между центрами частиц. В соответствии с рисунком коагуляция избыточных фаз и увеличение расстояния между ними вызывает уменьшение сопротивления зон внутреннего азотирования пластической деформации.

Проведенные теоретические расчеты [85] показывают, что максимальное упрочнение азотированного сдоя можно получить как за счет когерентных, так и некогерентных выделений путем соответствующей оптимизации структуры при реализации расчетных показателей: диаметра выделений и дистанции меж-ду ними (рис. 110).

Критическое напряжение течения (т) и предел текучести (от) взаимосвязаны. В частности, для стали изменение предела текучести при дисперсионном упрочнении оценивается по рассчитанному изменению напряжения течения по следуюшим соотношениям [59]: $\Delta \sigma_{x} = m \Delta \tau$, где m – ориентационный множитель; $\Delta \sigma_{x} = 2,75 \Delta \tau$ (для сталей с ферритной структурой); $\Delta \sigma_{x} = 3,1 \Delta \tau$ (для сталей с аустенитной структурой).

Поэтому формулу (3.188) по механизму Орована можно представить пля изменения предела текучести спедующим образом

$$\Delta \sigma = \frac{K}{\lambda - D} \ln \frac{\lambda - D}{2b} , \qquad (3.119)$$

где $K \simeq 0.85 \ mGb \phi \ (2\pi)$.

Таким образом, прирост прочности стали $\Delta \sigma_{n2}$ в результате азотирования может быть представлен в виде:

$$\Delta \sigma_{gg} = \Delta \sigma_{g,q} + \Delta \sigma_{r,p}$$

где о_{д.ч} – упрочнение дисперсными карбонитридами и од – упрочнение за счет твердого раствора. Расчет твердорастворного упрочнения может быть сделан по формуле

$$\Delta \sigma_{r,p} = K C_{N}$$
(3.120)

Применительно к стали $\Delta \sigma_{\mathbf{r},\mathbf{p}} = 467 C_N$. Максимальная концентрация азота

$$C_N = C_0 / \gamma_{\Pi}^N, \qquad (3.121)$$

где С₀ – козффициент активности. Для чистого железа $\Delta \sigma_{p,p} = 467C_0$, при 500 – 520 °C C₀ = 5 · 10⁻² %. Для бинарных сплавов железа концентрация азота (CN) подсчитывается по

формуле (3.121).

Коэффициент активности γ_{π}^{N} в соответствии с результатами работы [51] описывается уравнением вида - NT

$$\lg \gamma_{\Pi i}^{N} = K_{i} (\% \Pi \Im)^{n}. \tag{3.122}$$

Эта зависимость для различных легирующих элементов по данным [51] представлена в табл. 24.

Лагирующий	Pacwer [S1]		Литературные данные			
злемент	диапахон концентра- цай, %	lg $\gamma_{n_i}^N$	диапазон концентра- ций, %	$\lg \gamma_{\pi_i}^N$	источ- ник	
Cr	0 - 5 5 - 13	0,54 (% Cr) ^{0,5} -0,0085 (137× × % Cr)	0 - 1,7 1,7 - 3,5	-0,47 % Cr -0,32 % Cr	[86]	
Si	-	-	0 - (2 - 3)	(0.5 ± 0.1) % Si	1871	
Мо	0 - 5	-0,29 % Mo	0 - (2 - 3)	(-0,21 ± ± 0.04) % Mo	[87]	
Mn	-	-	0 - (2 - 3)	(-0,35 ± ± 0.07) % Mn	[87]	
			0 - 4	-0.2 % Mn	[88]	
W	0 - 8.8	-0.118 % W	_	_		
v	0 - 2.05	-0.895 (% V) ^{0,4}				
С	0 - 1	0.41 % C	-	-		
A1		0	_	-		
Ni	0 5	0,019 % Ni	-	-		
Ti	0 - 2	–0,588 % Ti	-	<u> </u>		

r	a	6	Ji	к	10	a	24.	Increase	кожформина	AKTEBNOCTH	23012
						33	1.81	NIDCIBALCHO	м феррите		

На рис. 111 приведены расчеты по формулам (3.120) – (3.122) для азотирования железа, легированного нитридообразующими элементами, температура азотирования 500 – 520°C, $C_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ % (по массе).



Рмс. 111. Влияние легирования на повышение предела текучести за счет растворения азота в о-твердом растворе при азотвровании бинарных сплавов железа (твердорастворное упрочнение)

Расчет максимального дисперсного упрочнения ($\Delta \sigma_{n,v}$) проводится по формуле (3.119):

$$\Delta \sigma_{\mu,\Psi} = \frac{K}{\lambda - D} \ln \frac{\lambda - D}{2b}$$

Расстояние между частицами связано с их размером через максимальную объемную долю выделений fm

$$\lambda = D(\frac{\pi}{6f_m})^{1/2}.$$
(3.123)

В зависимости от f_m можно вычислить λ при заданном *D*. Рассчитаем мак-симальную объемную долю выделений f_m при азотнровании при протекании реакции

$$b N + a Me = Me_a N_b. \qquad (3.124)$$

Максимальная объемная доля выделений в 1 см³ матрицы:

$$f_{m} = m_{\mathbf{H}} / \rho_{\mathbf{H}}, \tag{3.125}$$

где р_н плотность нитрида; m_н - масса выделившегося нитрида в 1 см³ матрицы.

В свою очередь по стехнометрии

$$m_{\rm H} = C_{\rm Me} \frac{\mu_{\rm Me} n_{\rm b}}{a \mu_{\rm Me}}, \qquad (3.126)$$

где С_{Ме} концентрация легирующего элемента (г/см³); µ – молекулярная масса. ۰.

$$C_{Fe}(\Gamma/CM^{*}) = |Me \%|\rho_{Fe},$$
 (3.127)

ρ_{Fe} - плотность основы железа (ρ_{Fe} = 7,8 г/см³), тогда





Harpaa	Плотность д. г/см ³	f _m ≈ f(% лз)	Herpson S	Плотность р. г/см ³	$f_m = f(\% \pi 3)$
Cin Tin Vn Si , N ,	6,2 5,4 6,1 3,2	1,6 [%Cr] 1,9 [%Ti] 1,6 [%V] 4,1 [%Si]	Mn ₂ N ₂ Mo ₂ N W ₂ N	6 8,0 12,2	1,5 [% Mn] 1,0 [% Mo] 0,7 [%W]

Табляца 25. Завленность объексной долж интридов от ининдетиралися когларузование заселениев

$$f_{m} = \frac{\rho_{Fe} \mu_{Me_{d}} N_{b}}{\rho_{Me_{d}} N_{b} a^{d} \mu_{Me_{d}}} [\% Me]. \qquad (3.128)$$

Результаты расчета по формуле (3.128) сведены в табл. 25.

в зависимости от
$$J_{RS}$$
 можно вычислить λ при заданном D

$$\lambda = D \left(\frac{n}{6f_m}\right)^{1/4} \tag{3.129}$$

ж рассчитать $\Delta \sigma_{n, n}$ по Оровану

$$\Delta \sigma_{g,q} = \frac{22\%70}{\lambda \sim D} \text{ ig } \frac{\lambda - D}{5}. \qquad (3.130)$$

Задаваясь различными D, можно определить λ при данной f_{m} в зависимости от концентрации легарующего элемента по формуле (3.129) и по формуле (3.130) определить вклад частиц при дисперсионном упрочнении по Оровану. По $\Delta \sigma_{n,q}$ легирующие элементы можко распределить следующим образом (для 1 % С и D = 5 нм)

 $V \rightarrow Si \rightarrow Ti \rightarrow Cr \rightarrow Mn \rightarrow Mo \rightarrow W.$

При этом узеличение $\Delta \sigma_{n, \mathbf{x}}$ проксходит в обратном направлении от вольфрама к ванадию. По $\Delta \sigma_{\Sigma}$ легябующие элементы располагаются: V \rightarrow Ti \rightarrow Si \rightarrow Cr \rightarrow \rightarrow Mn \rightarrow Mn \rightarrow Mo \rightarrow W, при этом увеличение $\Delta \sigma_{\Sigma}$ также происходит в направлении от вольфрама к ванадию.

На рис. 112 показано вляяные легирования на суммарное упрочнение зоны внутрениего азотврования по твердорастворному и дисперсионному механизмам пря выделекия нитрадов диаметром 5 им.

Расчет прочности азотированной стали*

По патературным данным, в режиме максимальной твердости, реализуемой в современных процессах азотнрования, наиболее часто встречающаяся величина диаметра частия (Д) составляет 5 нм [84, 89]. Исхоля из экспериментально устаковленных зависимостей твердости от концентрации легирующих энементов к рассчитанных значений Δo_{Σ} для D = 5 нм, из табл. 26 можно получить параметр $\gamma = \Delta H (\Delta a_{\Sigma})$, одоредялющий соотношение между узеличением твердо-

^{*} По денным Г.А.Солодкина.

Металл	Нитрид	$\gamma = \Delta H / \Delta \sigma_{\Sigma}$	$\beta = \sigma_{\pi, \mathbf{u}} / \sigma_{\Sigma}$
w	W ₂ N	0.3	0.6 - 0.65
Mo	Mo. N	0.4	0.6 - 0.65
Cr	CrN	1.2	0.3 - 0.5
v	VN	0.8	0.3 - 0.4
Ti	TIN	2.0	0.55 - 0.6
A1	_	1.8	-
Si	Si. N.	0.15	0.8 - 0.9
Mn	Mn, N,	0,3	0,4 - 0,6

Таблица 26. Влияние легкрующих элементов на параметры (γ, β), связывающие прочностные хврактеристики зомы вкутрекнего азотнования стали

сти и прочности, и параметр $\beta = \sigma_{n, \sqrt{\sigma}} D$ определяющий вклад дисперсионного упрочнения в общий рост прочности в зависимости от вида легирующего элемента ($c_n e = 1$).

Вклад $\Delta \sigma_{\underline{x},\underline{y}}$ в $\Delta \sigma_{\underline{x}}$ является основным, когда элемент незначительно увеличиезает растворимость азога в «Ре (Мо, W) или понижает растворимость (Si). С помощью величины у можно в первом преближении оценнить возможную твердость конструкционных сталей при взотировании в предположении об адлиативном влижник нежакого элеменета

$$\Delta H_{\Sigma} = \Sigma \Delta H_i = \Sigma \gamma_i \Delta \sigma_{\Sigma_i}.$$

(3.131)

Принимая, что мннимальная твердость соответствует механизму упрочнения, при котором с азотом взаимодействуют только легирующие элменты, присутствующие в серастворе, можио полагать, что твердость связына только с реакцией в твердом растворе. При этом [Cr] = 0.6 - 0.7 [Cr]_{oбш}; [Mn]_a = 0.6 - 0.7 [Mn]_{oбщ}; [Si]_a ~ [Si]_{oбщ}; [Mo]_a ~ 0.6 - 0.7 [Mo]_{oбщ}; [Ti]_a ~ 0; [V]_a ~ 0.1 [V]_{oбщ}

Таблица	27. Твердость азотированного слоя некоторых
	легированных сталей

Сталь	Состав, %	H _{min}	H _{max}	<i>Н</i> расч.	Н _{эксп.}
40X	1 Cr; 0,5 Mn; 0,25 Si	500 - 520	570 - 590	535 - 555	530 - 540
18XFT	1 Cr; 1 Mn; 0,05 Ti; 0,25 Si	510 - 530	760 - 790	640 ~ 660	600 - 630
40XMΦA	1 Cr; 0,25 Mo; 0,1 V; 0,5 Mn; 0,25 Si	540 560	690 - 710	620 - 640	550 - 570



Рис. 113. Елияние размеров выделений на твердость азотированного слоя некоторых конструкционных сталей:

сплошная линия – расчетное значенке махсимальной твердости; штрихпунктиркая – расчетное значение минимальной твердости для данного состава стали; пунктырная – экспериментальное значение твердости

Максимальная твердость обеспечивается при реализации карбидио-нитридной реакдик одновременно в твердом растаоре, т.е. в упрочнении участвуют все атомы легкрующих элементов. Это относится ко всем рассматриваемым элементам, кроме Ко и W из-эа невозможности для них перехода карбида в нитрид.

Расчеты для некоторых сталей для различных размеров выделений нитридов приведены в табл. 27 и на рис. 113.

Исходя из приведенных расчетов, поскольку $H_{\min} < H_{3 \text{KCII}} < \overline{H}$, можно заключить, что реакция карбид – нитрид в реальных сталях протехает лишь частримо, менее чем на половину состава элемента в карбиде.

Моделирование на ЭВМ кинетики роста нитридов в зоме внутреннего азотирования 1871

Доя протнозирования упрочнения легированных сталей при азоткрования необходимо знать размеры и характер распределения выделжощихся нитрядов леперующих элементов в железной матрине, так как твердость зоны внутрението азоткрования зависит от геометрических параметров зыделяющихся в матрице интридных фаз.

Вследствие высокой дисперсности и сложности характера распределения выделений в зоне внутреннего азотирования вгорого рода [59] в настоящее время нет надежных экспериментальных данных, характеризующих особенносты процесса образования нитридов. По данным работы [1], при 550° с характерный размер нитридов 2 – 4 им, повышение температуры до 590° с приводит к укругшению ингридов 3 – 4 им, повышение температуры до 590° с приводит к укругшению ингридов 3 – 4 им, повышение температуры до 590° с приводит к ук-

Математическое описание процессов выделения нитридов при азотировании оспожняется еще и тем, что в зависимости от температуры и длительности насышения стали азотом характер выделений изменяется от пластинчатих зародышей, полностью когерентных с матрицей при инзких температурах, до оферических выделений с нарущенной когерентностью при повышенных температурах. Если прияять, что нитриды легкрующих элементов имеют сферическую форму и случайно распрецелены в упрочияемой матрице, то можно создать матиматическух модель нитридования в процессе азотирования. Предложены [90] две расчетные модели, описывающие кинстику интридоварания предложены [90] две расчетные модели, описывающие кинстику интридоваразования в условиях, при которых рост части контропируется циффузией легнурющего элемента. Это условие выполняется и при азотирования. При этом СуДР № Сме2ме (где С и D — концентрации и коэффициенты диффузии азота и петпрующето метали в твердом расторое сответственно).

В работе [90] описана кинетика роста изолированных частиц, у которых отсутствует верхний предел размера выделений.

Другой подход к этой проблеме характернзуется учетом взаимодействия выделяющихся частиц, что приводит к обеднению в течение времени твердого раствора легирующим элементом и вследствие этого – к презращению далинейщего роста частиц выделений. Последнее подтверждается результатами измерения твердости поверхностных слоев, определяемой размерами выделивицихся при азотировании нитридов; в течение первых часов процесса твердость достигает предельного значения, которое зависят от параметров азотирования и в теченые остального времени насыщении пактически не изменяются:

В связи с этим для расчетов использовали методику, приведенную в работе [70]. Кинетика роста выделений по этой методике определяется безразмерным параметром

$$x = \frac{C_0 - C_1}{C_0 - C_e},$$
 (3.132)

где C_{o} — исходная концентрация легирующего элемента в твердом растворе; C_{I} — средняя концентрация в момент времени t; C_{e} — концентрация на гранище вылеление — твердый раствор.

В рамках рассматриваемой модели

$$\frac{dx}{dt} = (kZ_c^{1/3} D_{\rm Me}) x^{1/3} (1-x).$$
(3.133)

В этом уравнении D_{Me} — козффициент диффузии легирующего элемента; Z_{C} — количество выделений на 1 см³; константа

$$k = \left[48 \pi^2 \frac{C_b - C_e}{C_\beta}\right]^{1/3}, \tag{3.134}$$

где C_β - кокцентрация легирующего элемента в имтриде.

Пры решениян лифферекидиального уравнения (3.133) с учетом уравнения (3.132) можно определять значение С_I. Средний ралиус нитрида r_I в момент времени I

$$r_{l} = \left[\frac{3(C_{0} - C_{l})}{4\pi Z_{c}}\right]^{1/4}.$$
(3.135)

В уравнениях (3.132) — (3.135) значения концентраций C_o, C_f, C_e, C_β выражены в количестве атомов петирующего элемента на 1 см³ рассматриваемой фезам. Для концентрацийся петирующего элемента в твердом растворе (C_o, C_f, C_e) значение C_i (атом/см³) определяется через процентиюе содержание элемента

$$C_{i} = \frac{A \rho_{\rm Fe}}{\mu_{\rm Me}} \frac{[Me]}{100} .$$
(3.136)

Концентрацию легирующего элемента можно определить по формуле

$$C_{\beta} = \frac{m_{A}\rho_{\beta}}{\mu_{\beta}}, \qquad (3.137)$$

где A – число Авогадро; μ_{Me} , μ_{β} – молекулярные массы легирующего элемента и нитрида; ρ_{Fe} , ρ_{β} – плотности железа и нитрида соответственко. Концентрация C_e на границе твердый раствор – нитрид зависит от содержа-

концентрация с_е на границе твердый раствор — нитрид зависит от содержания азота в твердом растворе и определяется произведением растаоримостей [65]:

$$L = [Me]_{\rho}^{m}[N].$$
 (3.138)

Таким образом, в момент времени t концентрация азота в твердом растворе [91] разка

$$[N] = [N_0] \operatorname{erfc} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_N t}} \right), \qquad (3.139)$$

где у – расстояние от поверхности; D_N – коэффициент диффузии азота в твердом растворе; {N_o] – концентрация азота на поверхности, % (по массе).

По уравнениям (3.132) - (3.138) можно определить значение г₁.

Для легированного феррита в условиях его поверхностного насыщения азотом N₀ можно определить по следующему уравнению:

$$[N_{o}] = \exp \left(-\frac{4575}{T} + 3.0 - \Sigma \ln \gamma_{Mei}^{N}\right), \qquad (3.140)$$

где T – температура; $\gamma_{Me_f}^N$ – коэффициент активности азота в присутствии летэрующих элементов.

Вляяние легирующих элементов на коэффициент диффузии азота в о-железе можно определять через коэффициент легирования т_{Ме} [51] для каждого летирующего элемента:

$$D_{\mathbf{N}}^{\mathbf{n}} = \Pi \eta_{\mathbf{M} e_{f}}^{\mathbf{N}} D_{\mathbf{N}}.$$
(3.141)

Оценить порядок числа выделений Z_C можно следующим образом. Известно, что при дисперсном упрочнении стали объемная доля выделений обычно составьляет 0,01 – 0,02 %. Радкус выделений r в случае образования нитридов при азотарозвания исставляет 1 – 4 нм [1], гогда, по данымь работ J. Vero, при

$$Z_{c} = \frac{3f}{4\pi r^{3}}$$
(3.142)

получим, что в рассматриваемом случае $Z_c = 10^{17} \sim 10^{18}$ см⁻³. Этим значениям соответствуют экспериментальные данные, приведенные в работах R.Wagner, S.Brenner,

Согласно результатам работы [92],

$$Z_{c} = \frac{C_{o}}{m} A \cdot 10^{B/T}, \qquad (3.143)$$

где Co, % (ат.).

Математическая обработка экспериментальных данных [65] позволила определить, что для ожелеза, летированного 3 % (ат.) Мо в интервале 500 - 590°С, A = 8,7 · 10° и B = 7000.

Перевод С. % (ат.) в [Me] % (по массе) проводили по известным формулам [70]. Принято, что Z_c не зависит от типа легирующего элемента. Это справслияю при зарождения выцелений на различных несовершенствах решетки, что наблюдается при азотировании [59, 93]. Далынейций рост выделений ограничен вспедствие обеднения твердого раствора легирующим элементом. На поздней стадии, информанного процесса происходит укрупнение (коалесценция) крупных частиц выделений за счет растворения мелких. По теория И.М.Лифпинфа, В.В.Слезова. и С.Ватнера [87, 151] этог рост частиц в спучае достижения равновесного сотояния относывается уразнением

$$\overline{F}_{t}^{3} - \overline{F}_{p}^{3} = \frac{8D_{\text{Me}} \sigma V_{p}^{2} C_{\alpha}}{9RT} t, \qquad (3.144)$$

где \overline{r}_t — средний радиус выделений в момент времени t (время t отсчитывается от момента достижения равновесного состояния); \overline{r}_p — средний радиус равновесного выделения; $D_{\rm Me}$ — коэффициент диффузии легирующего элемента; σ — позерхностная энергия выделения; V_m — молярый объем выделения; C_α — молярная кощентрация легирующего элемента в твердом растворе; R — газовая постоянная. При обеднении твердого раствора легирующам элементом $C_\alpha = e_e$.

Вычислив диаметр выделения d, можно определить среднее расстояние между частицами

$$\Lambda = d \left(\frac{\pi}{6f} \right)^{1/2}, \tag{3.145}$$

где f определяется по уравнению (3.142),

Уравнення (3.132) - (3.141), (3.143) - (3.145) составляют математическую модель процесса роста нитридов при азотпровании легированного феррита. Блокскема этой модели представлена на рис, 114.

Интегрируя дифференциальное уравнение (3.133) на отрезке $0 \le x \le 1$ с начальными условиями x = 0 для z = 0, получим уравнение

$$\frac{1}{kZ_{c}^{2n}D_{Me}}\left[\frac{1}{2}\ln\frac{1+x^{1/3}+x^{2/3}}{(1-x^{1/3})^{2}}-\sqrt{3}\arctan\frac{2x^{1/3}+1}{\sqrt{3}}+\frac{\pi}{\sqrt{3}}\right]-t=0.$$
(3.146)

Так как $C_e < C_o$, при решении принято k = const. Для вычисления корня трансцендентного уравнения (3.146) внутри полунитервала (0,1) наяболее эффективен модифицированный численный метод "regula falsi", N.Anderson, A.Bjock), обеспечивающий наяболее быструю сходимость решения. Описанная модель может быть реализована на языке "Фортран" и решена на ЭВМ ЕС. В качестве примера приведем расчеты для часто используемых в азотируемых сталях легирующих элементов крома, молибдева и титана.



Рис. 114. Блок-схема модели роста нитридов

Вычислены размеры нитридов при азотировании феррита легированного хромом (1; 2; 2 % C), титаном (0,5; 1 %) и молибденом (0,25; 0,5; 1 %) при 500, 550, 590 °C и предельной выдержке 40 ч (через 1 ч).

Плубяна, на которой определяля размеры частиц выделений, изменялась от 0,001 до 0,8 мм с переменным шагом. Козффициенты диффузии хрома, могиодена и титана в о-железе приняты в соответстви с данными работы [94], а параметры китридов СгN, Мо₃ N и ТN, вкодящие в расчетные зависимости, взяты из работы [95], L – из работ 1], 64], σ – из работы Wagner и D_N из работы [91].

Для проверки адекватности предложенной модели рассчитывали дисперсность нитридов Mo₂ N, выделившихся при азотировании (по Wagner).

Влияние режима азотирования на средний диаметр выделений нитридов приведено ниже:

гежны взотирования:			
температура, С	500	550	600
время, ч	94	24	12
Средняй диаметр китридов, нм:			
paceer	4,2	6,4	9,4
эксперимент	4,4	6,2	10,7

На рис. 115 приведены временные зависимости средних размеров выделений





Рис. 115. Зависимость дисперсности выделений (d – средний диаметр частиц) на глубине 20 мкм от продолжительности азотирования при различных температурах и концентрациях легирующего элемента: a – сплавы системы Fe – Cr;

 δ — Fe — Ti; ϵ — Fe — Mo; сплошные линии — азотирование при 600°С; штриховые линии — при 550°С; штриховуни, типные линии — при 500°С

MeN при различных содержаниях легирующего элемента в железе и температуре процесса. При этом диаметр стремится к достижению некоторого равновесного значения d_p опредляжемот стемпературой процесса. При 500°C за 40 ч размеры выделияшихся частиц в феррите, легированном хромом и молибденом, не успевают достячь равновесного значения. При повышении температуры азотирования, наряду с увеличением коэффициента диффузии легирующего элемента, уменьшается время, необходимое для достижения d_p вследствие более быстрого обсления твердого раствора по этим элементая.

Диаметр выделений ТіN в азотированных при 575°С железотитановых сплавах, исследованных методами электронной микроскощи [96], составляет примерно 5 нм, что соответтвует вычисленному по модели диаметру интрида (рис. 115, б). Диаметр интридных частиц СrN в азотированном при 520°С хромистом феррите, определенный экспериментально, составляет 10 нм, что несколько превышает значения диаметра частиц, вычисленные по модели (рис. 115, *a*). Рассчитанные размеры нитридов хорошо согласуются с данными работ [1, 88], что подтверждает правилыюсть предложенной модели.

На рис. 116, 117 представлены зависимости среднего расстояния между частицами от выдержки и от концентрации легирующего элемента в сплаве. С увепичением выдержки уменышается среднее расстояние между частицами, которое стремится к некоторому значению λ_p (рис. 116). При повышении температуры азотирования расстояние между частицами увеличивается (рис. 117), так как число частиц в единице объема уменьшается.

Увеличение содержания легирующего элемента в сплаве приводит к умень-

Рыс. 116. Зависникость расстояния к между частивание от продолжательности азотирования при 500°C для сплавов, содержащих хром, титан и молибден





Рис. 117. Зависямость расстояния между частицами от концентраций легируюцего элемента (л.3). Азотирование в течение 40 ч при различных температурах (указаны у кризака).

шеняю расстояния между частнцами и к образованию большего количества нитрядных выделения, рост которых более быстро обедниет твердый раствор легкрумциям зементом и, следовательно, уменьшает время достижения величнанами d и λ равновесных значений. Чем выше коэффициент диффузии металла D_{MS} в о «железе, тем быстрее достигается значение d_P. Доп сравнимых температурах $D_{TI} > D_{Me} > D_{Cr}$ а для времени, необходимого для достижения размовсеного сотояния, последовательность обратиал. Для титана и молибарена это время в зависимости от температуры составляет от 1 до 20 ч, что соответствует времени азотнрования стали, за которое твердость достигает своего предельного зазачиях.

Проведенные расчеты показали, что влияние коалесценции на рост нитридов в сплавах систем Fe – Cr, Fe – Ti (рис. 115, a, δ) очень мало. Для железомолибденовых сплавов коалесценция выделений становится заметной при 590°C (рис. 115, e).

Скорость коалесценции позволяет оценить теория Лифинца – Слезова – Вагнера. Миновенную скорость роста частнцы радиусом r при среднем радиусе выделений r можно определить по уравнению

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{2\mathcal{D}_{Me}\sigma V_{m}^{T}\alpha}{RT_{r}} \cdot \left(\frac{1}{r_{t}} - \frac{1}{r}\right).$$
(3.147)

Из уравнения (3.147) следует, что частицы раднусом $r < \overline{r}_{f}$ растворяются, а все частицы раднусом $r > \overline{r}_{f}$ растуг, причем максимальной скоростью обладает частица раднусом $r = \overline{2r}_{f}$:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_{\max} = \frac{D_{Me} \sigma V_m C_{\alpha}}{2 R T r_t^2} . \tag{3.148}$$

Скорости коалесценнии нитридов С:N, ТіN, и Мо₃N в сплавах систем Fe – 1 % Ti, Cr, Mo, вычисленные по уравнению (3.147), приведены в табл. 28. Такая малая скорость коагуляции соответствует результатам измерения твердости азотированных слоев, определяемой размерами выдетившихся интридов.

Таблица 28. Влияние температуры азотнрования на скорость коалесценции нитридов в двойных сплавах Fe - 1 % Cr. Fe - 1 % Ti. Fe - 1 % Mo

Температура	Скорость ковлесценции нитридов, им/с						
С	CrN	TIN	Mo ₂ N				
500	3.74 . 10-10	2.45 - 10-12	1.78 - 1027				
550	4.35 . 10-9	2.51 - 10-11	9.13 . 10"7				
600	3,84 • 10-8	1,60 . 10-10	3,88 . 10-6				

На рис. 118, а представлены вычасленные по модели зависимости среднего диаметра нитридов сплава Fe – 1 % Cг (на различном расстоянии от поверкности) от продолжительности зоотирования при S0°C. Различие размеров нитридов по толщине споя наблюдается только при небольших выдеркках. С увелячением выдерких средний размер нитридов достигает равновесного значения я



Рис. 118. Зависимость размеров выделений (d – средний диаметр частик) на различном расстоянии от поверхности (указано у кривых) от продолжительности азопирования дру 50°C для слязвов Fе – 1 % Cr (a) и Fe – 1 % Мо (d)



Рис. 19. Схема интридообразования в зоне внутреннего азотирования второго рода при различных выдержках:

 $a - начало процесса - время <math>t_a$ (частицы не достигли равновесного размера); $6 - время t_b < t_a$ (частицы на поверхности достигли равновесного размера); $8 - время t_b < t_b$ (рост частиц по механизму коалесценции); c_b , c_b , $c_e - ис$ ходная, техущая и предельная концентрация легирующего элемента в твердом $растворе ссответствеяно; <math>C_b$ - концентрация зога в стехнометрическом интрудь

далее не язменяется, так как скорость коатуляции при этом мала. В то же время у железомодиябденовых сплавов, для которых характерна большая скорость коалесценции, обнаружено различие степени дисперсности выделений после достижения равновесного осстояния (рис. 118, б).

На первом этале азотнрования размер нитридов достигает равновесного значеняя; на втором этале коалесценция приводит к тому, что дисперсность частиц с ростом расстояния от поверхности уменьшается. Вероятно, увеличение размеров нитрядов по топщине слоя можно объяснить тем, что в коалесценции частиц участвует диффузионный поток атомов петирующего элемента от основы – матряцы «железа. Этот поток максимален на границе "слой – матрица" (рис. 119).

Таким образом, численным экспериментом установлено, что средний размер нятридов Fe – Cr, Fe – Ti- и Fe – Мо-сплавов и расстояние между ними стремятся к досттжению равновесных значений, определяемых температурой процесса. При повышении температуры азотирования и увеличении коэффициента лиффузии и содержания в сплаве легирующего элемента уменышается время, веобходимое дли достижения равновеского состояния.

Влявние коллесценции на дисперсность нитридов в железохромистых и железотитановых сплавах исчезающе мало, а в железомолибленовых сплавах коалесценция нитридов приводит к уменьшению степени их дисперсности.

Моделирование распределения твердости по толщине зоны внутреннего азотирования*

Прирост предела текучести в зоне внутреннего азотирования легированных сталей суммируется из упрочнения дисперсиыми частицами и твердораствориюто упрочнения:

 $\Delta \sigma_{a3} = \Delta \sigma_{r,p} + \Delta \sigma_{d,y},$ где для стали $\Delta \sigma_{r,p} = 467C_{N}$, а $\Delta \sigma_{d,y} = \frac{22470}{\lambda - D}$ lg $\frac{\lambda - D}{5}$.

Зная распределение азота по толщине диффузионного слоя (C_N) и геометрические параметры выделившихся нитридных частиц (λ , D), можно рассчитать изменение прочности по толщине слоя.

Распределение твердости по толщине слоя (HV_y) рассчитывается, исходя из прироста предела текучести на поверхности [$\Delta \sigma_{a3}(yn)$] и на заданной толщине зоны внутреннего азотирования [$\Delta \sigma_{a3}(y)$] по следующей формуле (3.149)

$$\Delta HV_{y} = \Delta HV_{n} \Delta \sigma_{a3}(y) / [\Delta \sigma_{a3}(yn)]; \qquad (3.149)$$

$$HV_{\nu} = \Delta HV(\nu) + HV_0, \qquad (3.150)$$

где \dot{HV}_0 – твердость сердцевины; ΔHV_{π} – изменение твердости поверхности.

Распределение концентрации азота по толщине азотированного слоя с учетом влияния легирующих элементов в зависимости от технологических параметров процесса определяется в соответствии с методикой, изложенной в п. 1 гл. 5.

Количество выделившихся нитридов в данном сечении азотированного слоя является линейной функцией от распределения концентрадии азота по толщине слоя и может быть описано уравнением (3.151)

$$Z_{c} = Z_{c}^{\max}([N] - [N]_{y})/([N]_{\max} - [N]_{y}), \qquad (3.151)$$

где [N] – текущая концентрация азота в заданном сечении слоя; [N]_{max} – максимальная растворимость азота в стали; [N]_y – концентрация азота на эффективной границе азотированного слоя.

В качестве эффективной границы азотированного слоя принимается толщина слоя у1000, на которой прирост твердости слоя по сравнению с сердцевиной составляет ΔHV = 1000 МПа.

Толщина слоя, на которой достигается 1000 MIIa ΔHV определяется по формуле

$$y_{1000} = (3.44g_c^3 - 1.35g_c^2 - 6.04g_c - 0.33)\sqrt{D\tau}, \qquad (3.152)$$

где g_c – приведенная свободная энергия нитридообразования, рас-

^{*} По данным Г.А.Солодкина и Л.А.Глибермана.

считанная по методике, приведенной в гл. III; D - коэффициент диффузии азота в α-Fe; т - продолжительность азотирования.

Для каждого легирующего элемента Z_c^{max} определяется по формуле: $Z_c^{max} = -\frac{C_c}{m_c} A \cdot 10^{\beta/T}$. (3.153)

$$\lambda = Z_c^{-1/3}$$
. (3.154)

Радиус выделившихся частиц, соответствующий заданным технологическим параметрам процесса и химическому составу стали, определяется по формуле

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} \frac{C_{0} - C_{e}}{C_{\beta} - C_{e}} \frac{A}{3} D\pi r^{2} Z_{c}.$$
(3.155)

Для моделирования процессов диффузионного роста нитридных соединений в легированных сталях в качестве эффективного козффициента диффузии легирующих элементов пракимается значение средневзвещенного козффициента по атомной доле в соответствии с химическим составом стали

$$D = \sum_{i}^{\infty} \left(\frac{N_i D_i}{\sum N_i} \right), \qquad (3.156)$$

где D_i — козффициент диффузии легирующего элемента в бинариом сплаве Ге — Me_i , aN_i — атомная доля легирующего металла в стани. Для малых концентраций легирующего элемента (менее 5 %) атомная доля *i*-гого легирующего элемента определяется следующим образом:

$$N_{i} = \mu_{\rm Fe} \left[M_{e_{i}} / (\mu_{i} m_{i}) \right], \tag{3.157}$$

где Me_i — концентрацяя легирующего металла, % (вес); μ_{Fe} и μ_i – атомные массы Fe и Me_i ; m — стехиометрический индекс в соединении $Me_m N_n$.

Эффективные значения C₀ и C_β для сталей определяются по формулам:

$$C_{\beta} = \sum_{i} C_{\beta_{i}}; \qquad (3.158)$$

$$C_0 = \sum_i C_{0i} , \qquad (3.159)$$

где C_0 — исходная концентрация легирующего элемента в твердом растворе, % (ат.); C_β — концентрация легирующего элемента в нитряде, % (ат.); C_e — концентрация на границе выделение — твердый раствор.

Таким образом, последовательность расчета распределения твердости по толщине азотированного слоя стали на основе вышензложенных моделей следующая:

1. Рассчитывается распределение концентрации азота по толщине
диффузионного слоя при заданном технологическом режиме (см. гл. 3 п.4).

 Вычисляется количество выделившихся частиц по толщине азотированного слоя с помощью функции (3.155).

3. Определяется распределение средних размеров частиц по толщине слоя при заданных технологических режимах.

 По формулам Орована и упрочнения в твердом растворе рассчитывается распределение прироста предела текучести по толщине диффузионного слоя.

5. Определяется прирост поверхностной твердости азотированного слоя (гл. 3. п. 4).

 По формулам (3.149), (3.150) вычисляется распределение твердости по топщине азотированного слоя на стали при заданном технологическом режиме.

Предложенная модель реализована на языке программирования ФОРТРАН-IV с использованием численных методов и решена на ЭВМ EC-1045. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными приведены на рис. 120.



Рис. 120. Сравнение расчетных и экспериментальных данных распределения твердости по толщине азотированного слоя (азотирование 500° C): a - сталь 18XIT, 36 ч; 6 - сталь 18XIT, 48 ч; е - сталь 40X, 36 ч; е - сталь40X, 48 ч

6. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ И ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ АЗОТИРОВАННОГО СПОЯ

При азотировании в слабых электростатических полях приложенный положительный потенциял к изделию способствует интенсификации процесса за счет электростатического притяжения отрицательных монов аммиака из атмосферы. Следует отметить, что максимальная активность агмосферы достигается при напряженности электростатического поля, обеспечивающей при данной температуре полученем максимального количества отрицательных колов аммиака (NH₃).

Расчет показывает, что при 560°С для получения максимальной скорости процесса необходимо создать электростатическое иоле (2 – 8) · 10⁸ В/м.

Исследование формирования азотнрованного слоя при анодном процессе при R/r = 1.4 с приложением напряжения на электроды от 50 до 4000 В показало, что на аноде происходит ускорение формирования диффузионного слоя, причем максимум интенсивности совладает с расчетныке интервалом напряженности электростатического поля 1500 – 2000 В, обеспечивающего максимальную активность газовой фазы (рис. 121).

При оптимальных параметрах поля процесс на аноде ускоряется в 1,5 – 2,5 раза, причем на катоде формирование диффузионного слоя



Ряс. 121. Зависямость глубины азоткрованного слоя технического железа от напряжения (режим азоткрования – $T_R = 560^{\circ}$ С, $\tau = 2$ ч, атмосфера – аммиак, $\alpha = 20 - 30$ %)

подавляется, что позволяет осуществить катодную защиту муфеля от насыщения азотом [1, 7, 97, 98].

Азотирование в тлеющем разряде. Применение электростатических полей при условиях, обеспечивающих возникновение газовых разрядов (тлеющего, коронного или искрового), сопровождается образованием положительных ионов насыпцающих газов, энергия которых при бомбардировке обрабатываемой поверхности может быть достаточна для нагрева деталей до заданной температуры химико-термической обработки. В этих условиях азотирования детали должны иметь отрицательный поленциал, т.е. являться катодом.

Азотирование в тлеющем разряде происходит в 1,5 – 2,0 раза интенсивнее по сравнению с XTO при радиационном, лечном нагреве. Так, например, слой голщиной 0,55 мм при 550°C на стали 38Х2МЮА образуется при ионном азотировании за 14 ч, а при печном газовом – за 30 – 35 ч. При этом достигается также значительное сокращение общего времени технологического цикла (в 3 – 5 раз) за счет уменьшения времени нагрева и охлаждения садки.

При ионной бомбардировке положительными ионами аммиака или азота достигается идеальная депассивация поверхности за счет удаления оксидных пленок, и в поверхностном слое металла толщиной 0,05 мм возрастает плотность диспокаций.

Повышение плотности дислокаций увеличивает проводящую способность диффузионной зоны, приводя к росту доли объемной диффузии. В отличие от печного азотирования при ионном азотирования ролграничной диффузии умезышается. На начальных стадиях процесса значительная часть азота диффундирует не по границам, а по объему ферритных зерен, преимущественно по дислокационным каналам. При этом не происходит укрупнения приграничных карбидов, и значитель но подавляется образование карбонитридной сстки по границам первичных зустенитных зерен [1]. Отмеченные особенности механизма формирования слоя при ионном азотировании реализуются в кинетике процесса [1, 9, 99 – 101].

Азотирование в тлеющем разряде значительно интенсифицируется при кратковременных выдержках (от нескольких минут до 15 – 20 ч), так как ионная бомбардировка воздействует только на процессы адсорбшии и диффузии в поверностной зоне толщиной не более 0.05 мм. С увеличением продолжительности процесса (более 15 – 20 ч) преимущество в скорости формирования слоя у ионного азотирования по сравнению с печным уменьшается.

При ионном азотировании высокий градиент концентрации, являющийся движущей силой процесса, устанавливается в первые минуты насыщения. При печном азотировании концентрация азота плаано повышается и достигает максимума голько через 30 мин с начала процесса [1]. Создание при ионном азотировании предельмого гра-



Рис. 122. Вимяние температуры и продолжительности ионного азотировання на твердость стали ЗЕЖ2МЮ [1]

диента концентрации на разных стадиях насыщения (до 20 ммн), активация поверхности и зскалация дефектов в поверхностной зоне сопровождаются интенсивным поглощением азота и завершением формирования споя по твердости в течение первых 5 мин процесса (рис. 122).

Толщжна и строение диффузконного слоя зависят от температуры, продолжительности процесса, разрежения и состава азотсодержащей атмосферы. Известно, что для протекания любого процесса необходимо, чтобы изменение изобарно-изотермического потенциала было меньше нуля:

 $\Delta G_T < 0.$

Для сложных термодинамических систем, которыми являются и процессы заотврования в электростатическом поле, необходимо учитывать и работу поля над системой (ΔL), тогда условие протекания процесса можно записать в виде $\Delta G_T + \Delta L < 0$, где ΔG_T через равковесный потенцкал атмосферы связано уравнением (3.158)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \pi_N , \qquad (3.158)$$

а ΔL определяется нараметрами электростатического разряда (поля) по току, напряжению, давлению, скорости откачки насыщающего газа к температуре (3.159):

$$\Delta L = \frac{UI}{S_{2}p} RT, \qquad (3.159)$$

где U – напряжение; I – ток; S_3 – скорость откачки; p – давление в камере; T – температура.

Тогда активность или насыщающий потенциал атмосферы в условиях воздействия электростатического подя (A_{κ}) может быть определен по уравнению (3.160)

$$A_{\kappa} = \pi_{\rm N} - a_{\rm N} \pi_{\rm O} \exp \frac{\Delta L}{RT}$$
(3.160)

или
$$A_{\kappa} = \pi_{N} - a_{N} \pi_{O} \exp \frac{U}{S_{3}p}$$
, (3.161)

гле π_N — потенциал атмосферы в отсутствии разряда, а вторая часть уравнения учитывает изменение потенциала под воздействием поля. Так как обе части уравнения зависят от одних и тех же технологических параметров (*p*, *T*, состава атмосферы), при увеличении этих параметров разность (то есть потенциал насыщающей среды A_{κ}) будет описываться экстремальной зависмостью [100].

В частности, в зависимости от давления изменение $A_{\rm x}$ описывается кривыми в максимум, причем с увелячением температуры этот максимум смещается в область больших давлений (рис. 123).

Эти расчеты подтверждаются экспериментально. В частности, при азотировании в тлеющем разряде стали и чугуна установлена экстремальная зависимость роста диффузионного слоя от давления (рис. 124). Причем с повышением температуры оптимальное давление смещается в область больших давлений от 133 Па при 500°С до 931 Па при 690°С [101].

Следует отметить, что при понижении давления на деталях сложной конфигурации может происходить экранирование некоторых участков поверхности, что сопровождается уменьшением толицины и твер-



Рис. 123. Термодинамическая оценка влияния параметров разряда на активность насыщающей атмосферы A_k [100]

Рис. 124. Влияние давления и температуры [101] при азотирования в глеющем разряде на топщинку слоя на сером чугуне, ($\tau = 2$ ч, NH₃): $I - 500^{\circ}$ C; $2 - 560^{\circ}$ C; $3 - 630^{\circ}$ C; $4 - 690^{\circ}$ C



дости азотырованного слоя на этях учестках. Для таких деталей процесс велут при параметрах, обеспечивающих получение равномерного джффузионного споя по перяметру изделий. В установках типа ОКБ-1566, НГВ-6.6./6-41 при 530°С для атмосферы диссоциированного аммяака (25 % N₂ и 75 % H₃) рекомендуемый интервал рабочих давлений составляет 430 – 800 Па, для атмосферы (75 % N₂ и 25 % H₂) – 400 – 665 Па [9].

Зависимость толщины азотированного слоя стали и чугуна от продолжительности и температуры процесса (до 600°С) при ионном и газовом азотирования подчиляется одним и тем же законам, хотя в тлеющем разряде насыщение происходит в 1,5 – 2 раза интенсивнее (рис. 125) [1, 99].



Рис. 125. Илияние продолжительности азотирования [1, 99] на глубину диффузножного слоя стали ЗЗХ2МЮА (a) и глубину интридкого слоя (б)

С новышением температуры ионного азотирования выше 600°С возможко уменьшение голцины, диффузионного слоя вследствие появления термозлектронной эмиссии на катоде. При этом в общем токе разряда преобладающим становится электронный ток, доля ионного тока сокращается, что вызывает уменьшение количества азотных ио-



Рис. 126. Влияние температуры и продолжительности азотирования на глубину диффузионного слоя высокопрочного магниевого чугуна [1, 7]

нов, поставляемых к катоду и уменьшение граднента концентрации по азоту в слое^{*} (рис. 126).

Азотирование в тлеющем разряде проводится в атмосфере азота, аммиака и азото-водородных смесях. Изменение состава азото-водородных атмосфер оказывает незначительное влияние на толщину слоя и его твердость (рис. 127) [9].

В отличие от зоны внутреннего азотирования и общей толщины слоя рост поверхностной интридной зоны во времени зависит от состава насыщающей атмосферы.

В безуплеродистой азотной плазме нитридная зона образуется на основе γ фазы (Fe₄N), которая достигает максимальной толщины (6 – 8 мкм) в течение первых двух часов азотирования. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса толщина слоя γ'-фазы изменяется незначительно.

При азотировании в плазме, содержащей углерод, зона соединения представляет собой карбонитрид є Fe₂₋₃(NC), толщина слоя которого от времени процесса непрерывно увеличивается по параболическому закону.

При азотировании в атмосфере аммиака (или азото-водородной смеси) концентрация азота в диффузионной зоне выше, и азот распространяется на большую глубину, чем при обработке в азотонауглероживающей плазме (рис. 128) [1, 99].

В безуглеродистой атмосфере содержание углерода в поверхностном слое стали уменьшается, при этом снижается интенсивность кар-



Рис. 127. Влияние состава азото-водородных атмосфер при азотировании в тлеющем разряде на распределение микротвердости по топшине диффузионного слоя конструкционных сталей. Режим азотирования (530° C, 9 ч) [9]: a - в смеси 25 % N₂ + 75 % H₃; $\delta - в$ смеси 75 % N₃ + 25 % H₃; l -стадь

 $38X2Mi0; 2 - 30X3M\Phi; 3 - 40X\Phi A; 4 - 20X3MB\Phi$

^{*} При постоянной мощности источника питания.



Рис. 128. Влияние состава атмосферы при ионном азотировании на распределение азота, утперода (a), интенсивности выделений карбонитридов (б) и твердости (e) по голщине диффузионного слоя. Азотная атмосфера – сплошная линяя, азотно-наутпероживающая атмосфера – штриховая линия, температура азотирования 510°С, т = 24 ч, сталь – хромомолябленованадиевая с 0,3 % С

бонитридных выделений по границам бывших аустенитных зерен в зоне внутреннего азотирования. При введении углеродсодержащих компонентов в атмосферу растет концентрация углерода и количество пограниченых карбонитридных выделений в слое (рис. 128).

Распределение твердости по слою является функцией его газонасышенности по азоту и углероду. В плазме с углеродсодержащими газами [1] в приповерхностной зоне твердость выше, чем в чисто азотной атмосфере, однако зона высокой твердости распространяется на меньшую глубину (рис. 128).

7. РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СЛОЯ ПРИ АЗОТИРОВАНИИ

Регулирование строения азотированного слоя достигается измененяем азотного потенциала атмосферы, поддерживая который на уровне растворимости азота в той или иной фазе, можно получать слой, состоящий только из α-твердого раствора, формировать на поверхиости низший нитрид γ'-фазу, или получать ε-фазу с заданной концентрацией азота (рис. 129).



Рис. 129. Схема регулирования строения азотированного слоя

При радиационном нагреве строение слоя можно регулировать, разбавляя аммиак диссоциированным аммиаком, азотом (азотным газом), кислородом, воздухом, углеродсодержащими газами, используя вакуум и соответственно изменяя азотный потенциал насыциалщей среды. При азотировании в глеющем разряде строение слоя регулируется за счет изменения в соотношении процессов катодного и обратного катодного распысния. Эти процессы зависят от параметров разряда: давления, удельной мощности, состава атмосферы. При радиационном нагреве наяболее просто изменение азотного потенциала достигается разбавлением аммиака продуктами его предварительной диссоциации.

Азотирование в аммиаке, разбавленном продуктами его предварительного крекинга. Одним из методов изменення азотного потенциала является введенне в состав аммиачной атмосферы азото-водородной смеси, полученной предварительным крекингом аммиака. Такой способ изменения насыщающей способности среды технологически наяболее просто осуществляется, так как не требует снабжения термического оборудования дополнительными газовыми системами. Газ в пець подается от одной аммиачной рампы, на выходе из которой аммиак подается в дае магистрали, одна из которых напрямую ссединена с печью, а на второй установлен диссоциатор, представляющий печь с железным или титановым катализатором, нагретым до 800 — 900°С. Соотношление аммикака и диссоциированного аммиака задается по ротаметрам или с помощью специальных систем автоматического регулирования состава атмосфер по заданным программам.

Для пучшего газообеспечения подача готовой газовой смеси в печь может осуществляться через ресквер, устанавливаемый на выходе газовой магистрали. Если паримальное давление азота в азотирующей атмосфере меныше давления диссоциации нитридов железа, то диффузмонный слой состоит только из зоны внутреннего азотирования. С появащением парциального давления возможно на поверхности получить монофазный слой низшего нитрида Геа N (у'фазы). Дальнейший рост потенциала формирует обычное композиционное покрытие (азотистый твердый раствор Геа N – Гео, N).

Спедует отметить, что с узеличением концентрации азото-водородной скасск (до 80 % по объему) толщина нитридной зоны уменьщается, а зоны внутрениего азотирования возрастает (рис. 130). При конщентрации 30 % по объему акмкака и 70 % по объему диссоциированного аммикака (570°С, 3 ч) нитридная зона на техническом железе составляет 5 – 6 мкм и соответствует фазе у'. Детали после насыщения в этой атмосфере имеют светлую поверхность с легхим "молочным" налстом [18].

Более интенсивное разбавление аммиака в соотношении (20 % по объему амминака и 80 % по объему продуктов его крекинга) формирует только зону внутреннего азотирования без поверхностного нит-



Рис. 130. Влияние разбавления аммикака продуктами его предварительного креканста на топшену натрадной зокы и зоны внутрениего азотврования технического железа (а) и сталк ЗАХХИМОА (б), (с = 570°C, r = 1 ч

8 - 928

ридного слоя. Толщина зоны внутреннего азотирования в этом случае понижается по сравнению с обработкой в атмосфере аммиака.

Это связано с низкой активностью данной насыщающей среды, не обеспечивающей концентрации азога на поверхности, равной предельной растворимости азога в твердом растворе.

Существует узкий диапазон концентраций (для железа, например, 22 % по объему аммиака и 78 % по объему продуктов крекнига аммиака), соответствующий азотному потенциалу насыщающей среды, обеспечивающему предельную концентрацию азота в твердом α-растворе.

При этом не образуется нитридная зона на поверхности, характеризующаяся низкой диффузионной подвижностью азота. Полученная на поверхности предельная (по растворимости) концентрация азота в твердом растворе обеспечивает ускоренный рост зоны внутреннего азотирования. При этом скорость процесса возрастает в 1,5 раза по сравнению с обработкой в аммиаке.

Владея техникой регулирования, возможно изменять концентрацию азота в е-фазе. В частности, поддержание концентрации азота на нижнем пределе растворимости в є-фазе позволяет исключить ее охрупчивание, порообразование и получение в слое при охлаждении хрупкого нитрида Fe₂N.

Такая технология получения беспористых диффузионных слоев в аммиачно-азото-водородных атмосферах широко применяется в Польше при двухступенчатых циклах насьшения. При этом на первой ступени азотирования при высоком азотном потенциале (N_p = 5 ÷ 7) формируется слой с плотной зоной е фазы на поверхности, а вгорой ступени активность атмосферы снижают (N_p = 0,2 ÷ 0,4). При таком потенциале атмосферы возрастает только зона внутреннего азотирования, а толщина и строение зоны є фазы практически остается без изменения. Длительность азотирования на второй ступени процесса опменения. Длительность азотирования на второй ступени процесса определяется требуемой общей толщиной диффузионного слоя [55].

В соответствии с термодинамическими фазовыми диаграммами для различных температур азотирования можно определить потенциал атмосферы, соответствующий получению требуемых фаз диффузионного слоя (рис. 131). Причем потенциал, близкий к верхней границе существования фазы, обеспечивает ее максимальный рост и достижение наибольшего количества азота в слое. При уменьшении потенциала содержание азота в фазе и скорость ее образования уменьшения стенциат.

В частности, для получения на поверхности у фазы потенциал следует поддерживать при $520^{\circ}C = 1.3$; при $550^{\circ}C = 1.1$; при $570^{\circ}C = 0.95$; для а твердого раствора при $520^{\circ}C = 0.2$; при $550^{\circ}C = 0.18$; при $570^{\circ}C = 0.17$.

Образование слоя при потенциалах насыщающей среды π_N^{α} , π_N^{γ} , π_N^{e} , находящихся в равновесии с α , γ' . или ϵ -фазами слоя, показано на рис. 131.



Рис. 131. Микроструктура азотированного слоя при потенциале атмосферы π_N^{α} ; π_N^{α} ; r_{∞}^{α} ; r_{∞}^{α} ; r_{∞} ; r_{∞} ; r_{∞} ; r_{∞}

В аммязачно-кислородсодержащих атмосферах на поверхности при изгреве образуется оксидная пленка, которая восстанавливается водеродом в процессе азотирования, обеспечивая получение на восстаиовленной поверхности активных адсорбщионных центров, способствующих диффузии азота и образованию равномерного нитридного споя. При охлаждении на поверхности нитридной зоны образуется плотный слой Fe₃O₄ сине-серого цвета с хорошей коррозионной стойкостью и прирабатываемостью при трении [52].

Азотирование в вакууме. Азотирование при пониженном давленами позволяет регулировать строение азотированного слоя. Установлено существование трех диапазонов давлений, в которых получен различный фазовый состав слоя:

98,8 – 26 кПа –
$$\epsilon - \gamma' - [N]_{Fe_{\alpha}}$$
;

$$26 - 19,5 \text{ kHa} - \gamma' - [N]_{\text{Fe}_{\alpha}};$$

19,5 – 13 кПа – [N] Fea.

При давленнях 98,8 – 59 кПа для сталей и 98,8 – 32,5 кПа для технического железа в слое содержатся е., γ'- и с-фазы. Дальнейдие понижение давления атмосферы подавляет образованые е-фазы. При давлении 26 – 19,5 кПа интридиая зона состоит только из у'-фазы. При давлениях ниже 19,5 – 26 кПа нитридная зона на подерхности не образуется и диффузионный слой состоит только из зон внутреннего азотирования [102].

Зависимости толшины: различных структурных составляющих от давления изменяются по экстремальным законам.

При T = 570°C максимальная толщина нитридной зоны достигается при давленни аммиака 33 — 52 мПа. Дальнейщее сняжение давления уменьшает толщину нитридной зоны, но приводит к росту зоны



Рис. 132. Влияние разрежения на толщину зон азотированного споя на скали 38X2MiOA [102]



Ржс. 133. Влияние разрежения на строение азотированного слоя стали 40Х ($t = 570^{\circ}$ С, $\tau = 4$ ч): e = -15.6 кПа; $\delta = -19.5$ кПа; e = 26 кПа; e = 52 кПа; $\partial = 98.8$ кПа. × 1200

внутреннего азотирования. Наибольший рост диффузионного подслоя отмечен при давлении 19,5 — 29,9 кПа.

Влияние давления на рост слоя [102] показано на рис. 132 и иллюстрируется микроструктурами рис. 133.

Снижение температуры приводит к смещению оптимального давления в область более высоких разрежений. Так, например, на стали 38Х2МюА при 570, 620°С нитридная зона получает наибольшее развитие при 52 кПа, зона внутреннего азотирования при 32,5 кПа. Скижение температуры до 520°С дает максимальную нитридную зону при 39 кПа, а диффузионный подслой при 26 кПа.

Следует отметить, что уменьшение давления оказывает положительное влияние на строение диффузионного слоя. В частности, при образовании нитридного слоя при оптимальном давлении 39 – 52 «Па при 570°С уменьшается порообразование в поверхностной зоне, что, очевидно, связано с зарастанием пор при давлениях, обеспечивающих активное нитридообразование.

Кроме того, при уменьшении давления подавляется образование нитридных полос по границам зерен и плоскостям скольжения в диффузионном подслое. Особенно наглядно это проявляется для стали 38Х2МЮА, для которой при обычных условиях характерно интексныное образование сплошной сетки нитридов в диффузионном подслое, происходящее в основном по границам зерен и плоскостям скольжения.

Азотирование в тлеющем разряде позволяет регулировать строение слоя при разбавлении амминака (азота) аргоном и углеродсодержащими газами. При азотнровании в амминаке, диссоциированном амменаке или азоте образуется композиционный слой с поверхностной нитридной зоной, состоящей преимущественно из у фазы.

Получение диффузионного слоя на базе высокоазотистого твердого раствора без поверхностной нитридной зоны достигается за счет разбавления аммиачной (или азото-водородной) атмосферы аргоном в режиме катодного распыления при давлении 39 — 78 Па.

Аргон, имеющий массу иона, превосходящую массу иона аммянка, активно распыляет нитридную зону, образующуюся на поверхности изделия в процессе азотирования.

Введение артона до 40 % (об.) практически не влияет на толидину структурных составляющих слоя. При содержании артона в смеси с аммиаком более 40 % (об.) происходит уменьшение поверхностной нитридной зоны и увеличение зоны внутреннего азотирования (рис. 134).

При 80 – 90 % (об.) Аг нитридный слой не образуется, зона внутреннего азотирования растет ускоренно. Дальнейшее разбавление авимиака аргоном снижает голщину слоя (рис. 134).

Особенностью зон внутреннего азотирования, формирующихся в аммиачно-аргонных смесях, является практически полное отсутствие



Рис. 134. Влияние состава атмосферы при азотировании в тнеющем разряде на толщину и фазовый состав диффузионного слоя [18]

пограничных карбонитридных выделений, характерных для сталей типа 38Х2МЮА при обычных усповиях азотирования.

Аналогичное изменение толщикы слоя в аммиачно-аргонной плазме наблюдается на чугуне, однако в этом случае снижается твердость слоя с 8000 – 9000 до 5500 – 6000 МПа.

Регулярование состава нитридной зоны (є фазы) по углероду достигается введением в аммиачную (азотную) плазму углеродсодержащего газа. В смещанной азотно-углеродной атмосфере расширяется область гомогенности карбонитридной є фазы Fe₂₋₃(N, C) и выкливинаватся область существования у фазы, которая, растворяя углерод, переходит в карбонитрид Fe₃(N, C).

С увеличением содержания пропана толщина зоны внутреннего азотврования непрерывно уменьшается. Зависимость толщины карбонитрядной зоны от концентрации пропана имеет экстремальный характер. Максимальное развитие карбонитридный слой получает при 10 % (об.) С₃Н₆ в смеси с аммиаком. При 40 % (об.) пропана на поверхности обрабатываемых материалов осаждается плотная пленка графия.

На стали 38Х2МЮА высший нитрид Fe₂N и соответственно карбокаютрид Fe₂(N, C) в слое не образуется. Изменение содержания карбокитрида Fe₃(N, C) подчинено экстремальной зависимости. Максимальное количество этого карбонитрида получается в смеси, содержащей 90 % (об.) аммияка и 10 % (об.) пропана. Этог состав втыюсферы обеспечивает максимальное развитие карбонитридного слоя по толщине. Дальнейшее повышение уллеродного потенциала атмосферы сопровождается уменьшением количества карбонитрида натридного пипа Fe₃(NC) с одновременным ростом карбонитрида на основе цементита Fe₃(CN). В зависимости от состава обрабатываемого материала и температуры процесса при определенных концентрациях пропана прекращается образование карбонитрида Fe₃(NC) в слое. В частности, на железе карбонитрид Fe₃(NC) ис образуется при 40 % (об.) C₃H₈ при 520°C, и при ~ 30 % (об.) C₃H₈ при 650°C, на стали 38X2MI0A – при 30 % (об.) C₃H₈ при 520°C и 25 – 27 % (об.) C₃H₈

Для образования карбонитрида на базе цементита Fe₃(CN) при 650°C достаточно уже 10 % (об.) пропана. При 520°C этот интрокарбид обнаруживается при больших содержаниях пропана.

При 650°С максимальное количество фазы Fe₃(CN) получено при содержании пропана – 27 % (об.), при этом углеродном потенциале атмосферы зона соединений практически состоит из нятрокарбяда Fe₃(CN). При 40 % (об.) пропана подавляется образование зоны вмутреннего азотирования, на поверхности образуется тонкая пленка нитрокарбида Fe₃(CN), покрытая слоем аморфного графита.

Для деталей, которые работают в парах трения и испытывают одновременно знакопеременные нагрузки, требуется азотированный слой с оптимально-легированной нитридной зоной (с фиксированной комцентрацией азота, углерода и кислорода) и развитым диффузионным подслоем (зоной внутреннего азотирования).

Такое строение слоя может быть получено при комбинированном насыщении, проводимом по двухстадийному циклу. На первой стадия процесса формируется зона внутреннего азоткурования при раджащкомном нагреве в смеси аммиака и продуктов его предварительного крекинга, аммиака и азота; в плеющем разряде — в смесен аммиака и аргона в режиме катодного распыления. При этом достигается ускорение процесса. На второй стадии формируется поверхностная никтридная (карбонитридная) зона оптимального фазового и химияческого состава, в частности, при насъщении в смеся аммиака и науглероживающих (кислородсодержащих) газов. Такие покрытия имеют высокую износосотойкость, повышают предел выносливости и получаются значительно быстрее, чем при обычных схемах заотирования.

Гловс4. АЗОТИРУЕМЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРКАЛЫ

1. СПОСОБНОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ К АЗСТИРОВАНИЮ

Азотируемость – это способность материала к формированию экданисто эксплуатационными требованиями диффузионного слоя в результате взаиходействия поверхности изделия с азотсодержащей атмосферой. Исхода из определения азотируемости, в качестве критериев оценки процесса следует принять качество получаемой структуры – ее строенке, фазовый и химический состав, свойства опоя и изделия.

Диффузионный слой можно характеризовать следующими показателлии:

поверхностной твердостью; распределением твердости по толщине импракиямый зоны в зоны внутрезнего азотирования; граднентом изменения пвердости на единицу топцияны слоя (△*H*/единица длины); эффективной топщиной слоя, определенной по плубине расположения твердосты, относениюй к задачной величине (например, твердость сердневыны плисс 50 HV), или по абсолютному значению твердости, приквижаемой за гранящу слоя [53, 103] (запример, 400, 500 HV).

Данные об азотируемости (толщина и структура слоя, степень упрочкения и глубина расположения заданной твердости) позволяют в значительной мере уточнить и прочностные свойства материала.

Как известно, строение и фазовый состав слоя, его толщина и твердость определяются химическим составом стали и технологией прочесса. Елияные петкружщих элементов на толщину слоя и его твердость даны в гл. 3.

Можно сделать следующие общие выводы по опубликованным результатам исспедований: с повышением содержания углерода в стали толщина слоя и твердость синжаются (рис. 135); с увеличением концентрации инстврующих нитрядообразующих элементов толщина слоя снижается, а твердость возрастает.

Максимальная поверхностная твердость достигается на сталях, содержащих 0,7 – 1,1 % АІ. Большинство сталей (без апюминия), применземых для деталей мациян, содержит хром с небольшими добавкамк молибдена и ванадия. Эти элементы дают меньщий эффект в повышении твердости поверхности. Для этой группы сталей влияние легирования на появшение твердости аналогично, поэтому можно рассматривать суммарисе влияние хрома, ванадия и молибдена на азотируемость стали (дис. 136).

 Топщина в твердость слоя зависят от исходной структуры материала. Предварительный высокий отпуск уменьшает степень упрочнения по сравнению с нормализованной структурой (рис. 135).



Рис. 135. Влияние исходной структуры и содержания углерода на повышение твердости при азотировании в сталях [103] с соцержанием нитридообразующих элементов (2,6 - 3,3 %):

штриховая линия - после нормализации, сплошная линия - после улучшения

Рис. 136. Влияние концентрации легирующих элементов на повышение твердости зоны внутреннего азотирования. Режим азотирования: 550°C, 32 ч, 0,4 % С /1031: 1 - Cr; 2 - Mo; 3 - V; 4 - Cr; Mo, Y

Влияние различных факторов на распределение твердости по толщине нитридной зоны и зоны внутреннего азотирования по схеме Schöfern показано на рис. 137 [104].

По аналогии с закаливаемостью можно рассчитать и параметры азотируемости для определенных условий азотирования на основании химического состава сталей. Сидан (Sidan) установил линейные многофакторные регрессионные уравнения пля расчета поверхностной твердости и распределения ее по глубине в высоколегированных сталях при жидкостном азотировании (табл. 29).



Рис. 137. Схематичное влияние температуры, азотного потенциала атмосферы, легирования стали на распределение твердости по толщине нитридной зоны и зоны внутреннего азотирования (1041:

сплошная линия - нелегированные стали: пунктирная - легированные: НЗ нитридная зона; ЗВА - зона внутреннего азотирования

Продолжитель-	Глубныя	ДО Заданно	й твердост	н, мжм						Crements 20
ность азотмро- вания, мин	^b O	^b C	bSi	b Ma	¢Cr	bMo	b _{Ni}	b _N	δv	- postsoctx
45	66,9	-14,2	-12,3	+25,4	-2,2	+2,1	+16,4	+0,6	-6,0	0,87
90	104.8	-16,1	-14,7	+0,21	-3,5	+2,5	+30,5	-0,4	-4,5	0,98
180	145,2	-28,2	-18,1	-10,8	-3,9	+4,9	+24,2	-1,1	-5,6	0,99
			r	Іоверхности	ая твердоо	ть				
45	1223.1	+291.9	-17.3	-715.0	-15.6	+5.2	-74.7	-12.2	+202.7	0,95
90	1251.4	+273.7	-12.8	-656.6	-12.9	+23.1	-79.9	0,6	+154,2	0,98
180	1275,3	+298.0	+9,5	-693,4	-14,1	+54,7	-28,1	-1,6	+126,0	0,97

Т в 6 и и ц в 29. Эмечения кооффициентов в уревнения ⁶дии рестотания до заденной твордости (ники) и полеримостиой твордости С.3 НV после взотирования в соликой зание сух 570⁰С по деликие R.Sidea

Расстояние от поверхности, м	b.	b ₁	b 3	b 3	b.	Степень веро- ятности, %
100	605	408	-440	230	-195	99
140	650	540	-610	225	-230	98
180	690	835	-800	222	-260	97
260	530	-		-30	75	97
340	440			-67	64	90
420	365	-	~	-59	65	01
500	200	-	149	-30	30	05
580	155	~	120	-10	40	89
*0,1 HV = b Область при Исходная ст Условия азо	₀ + b₁ · менения руктура тирован	% C + b ₂ · √ ; %: 0,05 – нормализо ия: 550 ⁰ C, 2	<mark>% С</mark> + b ₃ · % 0,45 % С; 0. ванная. 32 ч.	$Cr + b_4 + 5$ 2 - 0,8 %	% Cr √% C. Mn; 0,8 - 3,	.5 % Cr.

Табли	ца 30. Зна	чения коэф	фициентов в	уравнения * дл	я расчета	
распредел	ения тверд	ости в зоне	внутреннего	830ТИДОВАНИЯ	XDOMNETINX	C2256

Для расчета параметров диффузионного слоя в случае газового азотирования предложена другая система уравнений. В качестве примера в табл. 30 приведены уравнения распределения твердости по толциине диффузионного слоя.

Кроме состава и строения исходных материалов на азотируемость влияет ряд неконтролируемых величин, таких как чистота поверхности, поверхностный наклеп, местное обезуглероживание, оставшиеся пленки из моющих смазочных материалов и другие реакционные и адсорбированные слои, вызванные предшествующими обработками.

Чистота поверхности оказывает заметное влияние на процессы, происходящие на фазовых границах, в первую очередь на равномерность азотирования и рост нитридной зоны. Активное воздействие грубой

Предварительная	Толщина, мкт	и, нитридной зоны	при получении
ности	<i>е -нит</i> рид	у'-нитрид	без нитридов на уровне α-твердого раствора
Полирование Грубое шлифование	25 35	8 12	0 4

Таблица 31. Влияние шероховатости поверхности на толщину интридного слоя при регулируемом азотировании стали

шерохозатости при регулкруемом азотнровании приведено в табл. 31. При мнакома азотном потенциале ка уровне с-пвердого раствора, на полированной клии толкошлифованкой позврхности отсутствует нитридимый слой, а на грубошероховатой появляется токкий слой нитонов.

С ростом шероховатости повышается адсорбционная способность поверхности и толщина споя.

Предварительное обезуглероживание также увеличивает толщину интридного спол на сталях.

Изменения физико-кимических свойств поверхностного слоя в процессе обработки детали может препятствовать образованию равномерного слоя, в частности, пассмаация, вызванияя условиями обработки, ученьшает "азотируемость" сталей нелегированных и улучшенных, теплостойких и коррозмонностойких хромистых сталей. Однако предварительное оксидирование при 350°С наряду с тщательной промывкой оказывает положительное влияние на равномерность получаемого слоя. Тем не менее, этой меры бывает часто недостаточно, чтобы устранить последствия сильных загрязнений.

2. Азотнеуемые материалы н режимы азотирования стали и чугуна

Азотнрование [1] для повыщения износостойкости и предела выносляваюти правленяется для упрочнения разнообразных сталей: перлятного, ферритного, аустемитного и карбидного классов. Широкое распространение получнии конструкционные улучшаемые стали.

Для повышения износостойкости азотируют также высоколегированные коррозкопностойкие, жаропрочные и мартенситно-стареющие стали, а также инструментальные для режущего (P18, P9, P6M5 и др.) в штажпозого (X12@1, X6B@, 3X2B8 и др.) инструмента у чутуны.

Улучшаемые конструкционные стали, не содержащие алюминия: сталы 40Х, 40ХФА, 18ХГТ, 30ХЗМФ1, 40ХГМ, 18Х2Н4ВА и др. Для обеспечения высокой твердости используют алюмосодержащие улучшаемые стали 38Х2МЮА, 38ХВФЮА.

Улучшаемые конструкционные стали без алюминия позволяют повысять поверхностную твердость после азотирования до 650 – 900 HV. Азотпрованный слой на этих сталях имеет высокую износостойкость и сопротквление хрупкому разрушению, что позволяет использовать его пры изготовления деталей, имеющих острые кромки и вырезы. Сталм 40Х, 40ХФА, 18ХГТ применяют для азотированных шлинделей, опор качетекат, ходовых винтов. Стали 40ХФА, 20ХЗВА, 20ХЗВА, 20ХЗВА для направляющих планок, ходовых винтов пар качения. Для тяжелокагруженных деталей машин, работающих в условиях циклических язтибающих к контактных нагрузок, нашли применение в азотированном состоялеяк сталя 18ХСТИ и до. Для изготовления прецизионных деталей топливной аппаратуры используют сталь 30Х2MФ1, которая после азотирования при 560°С в течение 24 ч имеет диффузионный слой толщиной 0,45 – 0,55 мм с поверхностной твердостью 900 – 950 НV. Легирование стали 30Х3МФ1 ванадием измельчает аустенитное зерно, устраняет нитридную сетку, образующуюся по границам зерен в хромистых и хромоникелевых сталях.

Дополнительное легирование этой стали кремнием (0,6 – 1,0 % Si) (сталь 30ХЗМФС) повышает теплостойкость.

Для деталей, работающих в условиях интенсивного изнашивания и контактных нагрузок, применяют алюминийсодержащие улучнаемые стали, например сталь 38Х2МЮА (0,35 – 0,42 % С; 1,35 – 1,65 % Сг; 0,15 – 0,25 % Мо; 0,7 – 1,1 % Аl).

При температуре азотирования 500 – 520°С эта сталь обеспечивает получение максимальной твердости 1100 – 1200 HV, что позволяет использовать ее для изготовления зубчатых колес, гильз цилиндров, шпиндлей, втулок и др.

Предварительную термообработку проводят в виде закалки с 930 – 950°С при охлаждении в воде (для крупных деталей) иля в масле и отпуска при 600 – 650°С. Так как сталь склонна к обезуглерожи ванию, натрев под закалку проводят в защитной атмосфере или оставляют припуск на механическую обработку заготовок 2 – 3 мм. При азотировании обезуглероженной поверхности происходит "инелушение" и растрескивание дафрузионного слоя.

Сталь 38Х2МЮА имеет невысокие механические свойства и имакую прокаливаемость, поэтому она не применяется для изготовления сильно нагруженных крупногабаритных деталей.

За счет высокого содержания алюминия сталь 38Х2МЮА малотехнологична. Для нее характерны дефекты металлургического прокехождения: наличие неметаллических включений, образование мелких грещин и волосовин в прокатке и др.

Азотированный слой на стали, содержащей алюминий на верхнем пределе, характеризуется повышенной хрупкостью, связанной с выделением нитридной сетки по границам зерен. При шлифовании и хонинговании это приводит к точечному выкрошиванию ("сыпь") слоя на глубину до 0,05 мм.

Уменьшение концентрации алюминия до 0,4 - 0,7 % позволяет получить сталь З8ХВФЮА (0,35 - 0,42 % С; 1,5 - 1,8 % Сг; 0,2 - 0,4 % W; 0,4 - 0,7 % Аl), которая не имеет недостатков, присущих стали З8Х2МЮА. Однако поверхностная твердость нехрупкого азоткрованного слоя этой стали ниже и составляет 900 - 950 HV.

Коррозионностойкие и жаропрочные стали. Для повышения твердости, износостойкости и эрознонной устойчивости азотированию подвергают стали ферритного (12X13), мартенситного (20X13, 30X12 238 м др.) и аустенитного (45Х14Н14В2М, 17Х18Н9, 08Х18Н1ОТ и др.) классов. Стали с высоким содержанием хрома должны проходить специальную обреботку для удаления оксидной пленки, препятствующей насыщенкю азотом. Оксидиая пленка удаляется травлением в киспотах, гидропескоструйной очисткой или депассивацией в процессе азотирования.

Стали, имеющие при температуре азотирования ГЦК-решетку (γ-фаза), азотируются хуже, чем стали с ОЦК-решеткой (α-фаза). С увеличением степени легирования стали глубина слоя уменьшается. Для повышения износостойкости ферритные и аустенитные высокохромистые стали чаще азотируют при 560 – 600°С.

По толщине азотмрованного слоя аустенитных сталей твердость остается почти постоянной, резко снижаясь при переходе к сердцевине. Снижение содержания углерода в ферритных и аустенитных сталях повышает толщину и уменьшает хрупкость азотированного слоя.

Повышение хрупкости слоя, выпучивание и шелушение по всей поверхности — частые дефекты, сопутствующие азотированию высоколегированных ферритных и аустенитных сталей.

Шелушение обычно наблюдается при зерне менее 5 баллов, во избежание выкрошивания слоя зерно должно быть 7 – 12 баллов.

Оклаждение некоторых аустенитных сталей, например высокомарганцевых, ниже температуры азотирования не следует проводить в атмосфере аммиака, так как это увеличивает хрупкость слоя. Хорошие результаты получены при охлаждении в среде полностью диссоцимрованного аммиака, в аргоне и других восстановительных или мейтральных средах.

Азотирование повышает износостойкость и уменьшает коэффициент трения ферритных и аустенитных сталей при комнатной и повышенных температурах.

В связи с этим для изделий из сталей 4X14H14B2M, 25X18H8B2, работающих в воде, необходимо предусмотреть снятие припуска на азотируемых поверхностях 0,02 – 0,03 мм. При азотировании конструкцюнных сталей, склонных к образованию в поверхностном слое хрупких, легко выкрошивающихся фаз, необходимо предусмотреть припуск 0,05 – 0,1 мм. Для предотвращения коррозии в воде детали из азотированных коррозионностойких сталей достаточно прокипятить в 10 %-ном растворе бихромата калия в течение 1 ч с последующей обработкой в 10 – 15 %-ном растворе гидрофобизирующей кремнеорганической жидкости ГКЖ-94 в бензине. Азотирование повышает кавитационную стойкость аустениных сталей.

Азотирование аустенитных сталей не позволяет получить слой толщиной более 0,12 – 0,15 мм.

С повышением температуры общая толщина азотированного слоя непрерывно возрастает, однако толщина высокоазотистой зоны слоя с повыщением температуры выше 700 — 800⁰С заметно уменьшается. Твердость азотированного слоя с повышением температуры нассыщения синжается, что связано с коагуляцией нитридных частиц и срывом когерентности.

Наибольшее снижение твердости с повышением температуры азотирования наблюдается у ферритных сталей. Высокотемпературное азотирование, однако, находит применение в промышленносты. Сталы 10X13, X18H9T и X16, применяемые для магнитопроводов, азотируют при 700°C в течение 1,0 – 1,5 ч (в зависимости от величины садки).

Азотирование мартенситно-стареющих сталей. Азотирование повышает износостойкость и сопротивление знакопеременным нагрузкам мартенситно-стареющих сталей. Подвергаемые азотированию мартенситно-стареющие стали можно разделить на три группы: высокопроные стали (1800 – 2100 МПа) (типа H18K9M5T); коррозиоиностойкие высокопрочные стали и низколетированные (1000 – 1500 МПа).

Азотирование стали H18К9М5Т при 450 – 500°С приводит к образованию нехрупких диффузионных слоев толщиной до 0,2 – 0,25 мм с поверхностной твердостью до 9000 МПа.

Диффузионный слой состоит из поверхностной зоны $\epsilon \cdot н \gamma' \phi aз и$ расположенного ниже слоя азотированного мартенсита с избыточными $выделеннями <math>\gamma' \phi asis. Оптимальные режимы азотирования: 500°C,$ 24 ч или 450°C, 48 ч. Азотирование повышает сопротивление изнашиванию и задиру в условиях трения качения и трения скольжения,практически не изменяя прочность и чувствительность стали H18К9М5Tк концентраторам напряжений.

Азотирование повышает также предел выносливости. После старения предел выносливости надрезанных образцов из стали H18K9M5T составляет 420 — 440 МПа, после азотирования по режиму 500°C, 24 ч – 640 – 660 МПа.

Успешно азотируются и коррозионностойкие мартенситно-старежшие стали. Сталь 03X11H10M2T (ЭПб78) после азотирования при температуре 450 – 650°С в течение 20 – 40 ч имеет слой толщиной 0,2 – 0,3 мм и твердость 9000 – 10000 МПа.

Азотирование стали 03Х12Н9Д2ТМ (ЭП699) при 575⁰С в течение 48 ч позволяет получить нехрупкий диффузионный слой толщиной до 0,3 мм с поверхностной твердостью до 11000 МПа.

Низколетированные мартенситно-стареющие стали 10Х5Г2М, 10Х5Н2М, 13Х5Г2МД2, 04Х5Н2М0 после азотирования при 575 -- 600°С в течение 6 - 24 ч позволяют получить диффузионные слои толщиной до 0,5 мм с высокой поверхностной твердостью 8500 -- 10000 МПа: чем больше в стали хрома, тем выше твердость. С увеличением температуры и длительности азотирования и уменьшением содержания хрома толщина слоя возрастает, а хрупкость уменьшается. Стали, содержащие алюминий, после азотирования имеют более высокую поверхностную твердость.

Азотирование снижает ударную вязкость сталей и сдвигает порог кнадноломкости в область более высоких температур, но значительно повышает износостойкость и контактную прочность.

Особенностью дисперсионного твердения мартенситно-стареющих сталей является уменьшение геометрических размеров изделий в прощесое старения. Объемная уседка происходыт равномерно по всему поперечному сеченкю изделий и не сопровождается короблением и трещинообразованием.

При созмещении азотирования со старением при 420 – 480°С в течение 3 – 36 ч пинейная усадка в среднем составляет 0,9 – 1,2 мкм/ /мкм, а прирост (наращивание) размеров за счет азотирования – 2 – 6 мкм. Азотирование деталей диаметром 40 мм из стали X2N18K9M5 приводит к уменьшению диаметра в среднем на 35 – 41 мкм. Так как линейная усадка при старении и наращивание при азотирования мало зависят от режимов обработки, то при изготовлении точных деталей можно заранее предусмотреть соответствующий технологический припуск [1].

Азотирование инструментальных сталей. Кратковременное азотирование инструмента (сверл, метчиков, накатников и др.) из быстрорежущей стали новышает их стойкость » 1,5 - 2 раза.

Пучшее сочетание механических свойств, износостойкости и теппостойкости для имструмента из быстрорежущей стали достигается при голщине азотированного споя 0,01 – 0,025 мм. Поэтому виструмент из быстрорежущей стали рекомендуется кратковременно азотировать при 510 – 520°C в атмосфере акмиазка с а = 30 %. Продолжательность процесса для получения слоя тоящимой 0,01 – 0,025 мм для мелкого внструмента (дламетром менее 15 мм) составляет 15 – 20 ммн, для более крупного (16 – 30 мм) – 25 – 30 мнн и крупного – 60 ммн. Возможно вести процесс 10 – 20 ммн поя 560°C.

После указанных реходов азотнрования образуется азотнрованный слой твердостью 13400 – 14600 МЛа и вмолкой теплостойкостью (твердость 7000 МЛа сохраняется до 700°С). Твердость азотнрованкого слоя тем выше, чем больше легирован твердый раствор.

Пучшие результаты достигаются при азотировании в атмосфере амменака, разбаяленного продуктами его предварительной диссопнании. Умекъщемие зоотного потенциана атмосферы при разбавления аммивка азотоводородной смесью исключает образование на поверхности шленка крупкой ихтридной фазы (Fe₂₋₃N) при некотором снижении твердости 11000 – 12000 МГа обеспечивает значительное повышение (в 2 – 4 раза) работосспесобности режущего инструмента.

Хорошю язотяруются высохоутперопистые стали, содержащие 12 % Сг (X12M, X12001). Процесс ведут 8 – 12 ч при 510 – 520°С. Толщина слоя 0,08 – 0,12 ымы, твердость 11000 – 12000 МПа. Слой обладает теплостойкостыю до 650 – 660°С. Предварительная термиче

ская обработка для сохранения высокой вязкости включает закалку от пониженной температуры 980 – 1000°С и отпуск при 530-540°С.

В сталях для штампового инструмента, имеющих повышенную вязкость, толщина азотированного слоя может быть 0,2 – 0,25 мм. Хромовольфрамовые стали (ЗХ2В8Ф, 4Х5В2ФС и др.) для получения такого слоя азотируют при 530 – 540° C 2 – 16 ч или двойным циклюм 6 – 8 ч при 520 – 540° C и 4 – 6 ч при 550 – 560° C. Твердость азотированного слоя 11000 – 12400 МПа. Слой имеет высокую теплостойкость (до 670 – 680° C).

Лучшее сочетание прочности, вязкости и разгаростойкости азотированные штампы имеют после закалки с пониженной температуры 1000 - 1050°C и отпуска при 560 - 580°C. После закалки с температуры 1100 - 1120°C и отпуска при 560 - 580°C твердость и прочность повышаются, а вязкость снижается.

Азотирование повышает в 4 – 5 раз устойчивость пресс-форм литья под давлением к растворению в жидких алюминиевых сплавах. Детали пресс-форм из сталей 3X2B8Ф и 4X5B2ФС рекомендуется азотировать на голщину слоя не менее 0,2 – 0,25 мм.

В некоторых случаях, например для штампов и пресс-форм, испытывающих высокие нагрузки и не подвергаемых шлифованню, применяют азотирование перед закакой.

Азотирование чугуна. Азотирование широко используется для поверхностного упрочнения высокопрочного магниевого чугуна. Максимальная поверхностная твердость азотированного магниевого чугуна достигается по сравнению со сталью при более высоких температурах азотирования (650 – 700°С). Длительность процесса существенно влияет на твердость. Для получения максимальной микротвердости 9000 – 10000 МПа (H₂) и твердости по Виккерсу 5000 – 6000 МПа продолжительность выдержки должна быть не менее 12 – 24 ч, слой нехрупок.

На литом магниевом чугуне азотированный слой имеет высокую, но неравномерную твердость. Разброс твердости характерен для чугунов как с перлитной, так и с ферритно-перлитной структурой и уменьшается с увеличением продолжительности азотирования.

Для обеспечения равномерной и высокой твердости после азотирования рекомендуется магниевый чугун с перлитной и феррито-перлитной структурой подвергать гомогенизирующему отжигу при 720 — 740[°]C в revenue 1 – 15 ч.

Mn, Si, Mg, Ge, Cr, Mo, W, Ni увеличивают твердость азотированного слоя на чутуне и уменьшает его толцину. Алюминий, повышая твердость, не уменьшает толцину азотированного слоя.

Для азотирования рекомендованы высокопрочный никельмолибдековый чугун (BПЧНМ) состава: 3,53 – 3,57 % C; 2,02 – 2,20 % Si; 0,7 – 0,9 % Mn; 0,05 – 0,6 % P; 0,015 – 0,016 % S; 0,06 – 0,09 % Cr; 242

Марка стали	Температура азотнрования (± 10°С), °С	Продолжи- тельность выдержке, ч	Толимна слоя, эле	Твердость азотиро- замной поверхио- сим по Винкерсу, HV, кг/миз ³	Aprile Action
1	2	3	4	5	6
			Конструкционные		
20, 45, 20X, 40X	520 - 570	1 - 6	0,15 - 0,30	< 400	-
38X2MЮA	510 510	24 48 – 60	0,15 - 0,35 0,50 - 0,60	1000 - 1100	
	540 540	20 40	0,15 - 0,35 0,30 - 0,50	900 - 1000	
	510	15	0,50 - 0,60	830 - 1000	
	520 540	251 40	0,60 - 0,75	850 - 1000	Еля валов, планок, ходовых винтов станков толщина слоя не менее 0,25, 850 -
	510 540	10 - 12 * 42 - 45	0,5 – 0,8	950 - 1000	Уоб пу Для гильз цилиндров-дизе- лей
30X3BA	525	30 - 50	0,30 - 0,55	700	
20 X3MBØ	550	40 - 60	0,30 - 0,55	800	
16Х3НВФМБ	550	30 - 40	0,50 - 0,70	850	
40XH2MA	520	50 - 60	0,50 - 0,60	550	
40%H28A	520	50 ~ 60	0,50 - 0,60	500	
30X2H2BA 30X2H2B&A	520	50 - 60 50 - 60	0,50 = 0,60 0.50 = 0.60	600	
30X3BA				700	Для валов, планок, ходо- вых зинтов

Таблица 32. Ремини газового азопирования оталей и чутуча в частично дносоциированном анаминие [1]

4						
	1	2	3	4	5	6
	20Х3МВФ 30Х2НВА 30Х2НВФА	510 550	25]* 35]	0,50 - 0,70	850 700 700	
	40X Φ A	510	18 - 24	0,10 - 0,60	610	Для валов, планок, ходо- вых винтов, зубчатых колес, (толщина слоя 0,1 – 0,6 мм; 610 – 700 HV)
	18X2H4BA	490 - 500	40 - 48	0,35 - 0,4	600	Для коленчатых валов дизеля
	25X5M	510 550	25]* 31	0,35 - 0,50	850	Для деталей топливной ап- паратуры дизельных двига-
			Коррози	онностойкие стали*		телей
	12X13	500 550 600	48 48 48	0,14 - 0,16 0,25 - 0,30 0,35 - 0,40	1000 900 800	Для деталей турбин (толшк- на слоя 0,15 — 0,25 мм; 950 — 1100 HV)
	20X13	500 550 600	48 48 48	0,10 - 0,12 0,24 - 0,28 0,33 - 0,38	1000 900 750	Для деталей трубин (толщи- на слоя 0,25 – 0,35 мм; 850 – 950 HV)
	30X13	530 580	201 * 205	0,25 - 0,30	850 ~ 900	
	15X11MФ 15X12BHMФ	530 580	10]* 18]	0,3 - 0,4	850 - 900 850 - 900	
	13X14H3B2ФР 13X11H2B2MФ 15X12H2MBФАБ 45X14H14B2M	550 600 600 560 600	$ \begin{array}{r} 48\\8 - 16\\24\\60\\30 - 40\end{array} $	$\begin{array}{c} 0,20 - 0,38 \\ 0,11 - 0,22 \\ 0,26 - 0,30 \\ 0,09 - 0,11 \\ 0,09 - 0,11 \\ 0,09 - 0,20 \end{array}$	900 850 750 750 700	Для клапанов дизелей (тол- щина слоя 0,1 – 0,2 мм; 850 – 1000 HV)
	15X16H2AM	560	24 - 48	0,18 - 0,28	BUU	

Коррозионностойкие шеропрочн	este crange
------------------------------	-------------

		•			
12X18H9 12X18H10T	560	50 ~ 60	0,20 - 0,25	1000	
13X12BHM @ 40Г14H9M2 40Г14H9X3ЮФ2	680 750	6 - 10 15 - 25	0,25 - 0,20 0,20 - 0,20	800 700	
		Мартен	ситно-стареющие ста	52 [*]	
H18K9M5T	500 450	24 48	0,25 0,25	900 900	Для изготовления тяхелона- груженных ветелей маники.
03X11H10M2T	550	36	До 0,30	800	работающих в условнях из-
03Х12Н9Д2ТМ	525 600	72 12	До 0,30	1000	нашивания и знакоперемен- ных нагрузок
10%5H2M 04%3H2 13%572мл 04%5H2MЮ	585	6 – 24	До 0,50	850	
		. Hi	нструментальные		
P18, P9, P6M5, P6M3 X12M, X12Φ1 3X2B8Φ, 4X5B2ΦC 3X28Φ 4X5B2ΦC	510 510 530, 550 520 570	$ \begin{array}{c} 0,5 - 3 \\ 8 - 12 \\ 12 - 16 \\ 12 \\ 10 \end{array} $	$\begin{array}{l} 0,010 - 0,025\\ 0,08 \sim 0,12\\ 0,20 - 0,25\\ 0,20 - 0,25\\ \end{array}$	1340 1100 1100 780 900	Для режущего и штампового инструмента, толщима карбо- инстридного споя на быстроре- жущей стали не должна пре- вышать 1 — 3 мкм
		Высо	копрочный чугун		
ВПЧ, ВПЧНМ	550 - 560 570 - 580 1074 550 - 560 560 - 570 570 - 580	30]* 60] 30 30 30	0,7	40 HRC при слое 0,3 мм (шейки ко- лекчитого валя) 43 – 50 HRC при слое 0,4 – 0,5 мм (этулки мялинд-	Для коленчатых валов и вту- лок цилиндов тепловозных двягателей Для шеек валов (шляфуются после азотирсванкя для ис- после азотирсванкя для ис- правления коробления, гал-
				pos)	тели полируются)

*Двухступенчатое азотирование.

Марка стали	Температура азотированкя,	Продолжитель- пость выдерж-	Толщина слов	r	Твердость, 	Состав нитрид
	°C	КИ, Ч	нитридная Зона, мкм	диффузконный слой, мм		ноя зоны
	Азотиров	пние в смеси амми	ака (20 – 40 %	i u azota (80 – 60 %)	[1, 105]	
38Х2МЮА	560 ± 10	1.5	-	0.20 - 0.35	700 - 850	_
		25	~	0.30 - 0.50	-	=
45X14H14B2M		48	-	> 0.10	700	
13X11H2B2M Φ		48	_	0,25 - 0,40	700	
	Азоти	рование в смеси а	ммиака (50%)	и метана (50%) [1.]	1051	
20X	570 ± 10	5	27	_	,	
15XM		5	15		-	-
18XH2M		5	8	-	-	
юx		6	10	_		
		R	20		000 (H 10)	
5X		ŝ	20	-	700 (A ₅₀)	
8X2MIOA		5	11	_	_	
	Азотировани	е в смеси аммиах	 а с добавками :	KUCAOPOÀn (Maue 57	- 1 (A2)	
6XT#	550	0			meb) [45]	
410	550	0	12	0,31*	620	$\epsilon + \gamma'$
7771/***	500	10	11	0,40*	1048	$\epsilon + \gamma'$
ALM	390	96	7	0,93*	642	v '
CAZMO	570	96	0	0.95*	690	SONE NET

Т а б л и ц а 33. Режимы газового азотирования конструкционных сталей в атмосфере аммиака, разбавленного азотом, углеродом и кислородсодержащими газами

До твердости ка 50 HV_{е,1}, презышающей твердость сердцевны:.
 Норманляеция.
 Улучанские.

Материал	Температу-	Соотношение соста-	Продолжи-	Характерис	TRICE FOTOBOI	о инструмскив	Обрабатывасыный
unite i je je most se	BENER, CC	ы жылы аланы сро- ды: аммеск — амми- ак диссонинрован- ный, % (об.)	eschingers Eschingers- Nimis, Minis	Tojerana Cier, Nekim	твердость, HV, кг/вам ²	แดวจุ่งผู้สมสุด- แลา ตามสีเมอ- ตาม	2008 IL OFFICIATION
P18	520	Amerak	70	60	1350	2.5	16X17H2
P9	520	20/80	20	25	1100	2.2	Техническое железо
P6M5	520	20/80	30	30	1150	1.5	BT-5
PSMS	520	30/70	40	30	1200	3.5	35XFC/I
PGMS	520	20/80	40	32	1210	10.0	Техническое железо
P6M5	520	30/70	40	30	1180	2,5	Техническое железо
P9K5	520	30/70	60	32	1200	1.5	310m
P9K5	520	30/70	40	28	1170	2.0	Техническое железо
P12	520	20/80	40	25	1180	45	30XFCA
P9	520	20/80	40	26	1200	3.0	внл-1
P9K5	520	30/70	30	26	1170	6.0	Crass 10
P18	520	80/20	60	40	1280	2.0	40X13
P9KS	520	20/80	60	32	1210	2,0	Д16
P6M5	520	20/80	60	32	1200	2.2	15Л
P18	520	80/20	60	42	1310	1.8	14X17H2
PGMSKS	520	30/70	60	32	1180	2.0	50X@A
P9	520	20/80	60	28	1200	2.2	321
P18	520	20/80	60	30	1300	1.5	14X17H2

Т в 5 л и и а 34. Влатите режимов кострования в стисофере акактиз, разбавленного диссовнированным акактизска, на топирну слоя, твердость и иссофициент стойности инструментальных сталей

0,06 - 0,09 % Mg; 0,90 - 1,70 % Ni; 0,4 - 0,5 % Mo; 0,006 % Се и хромоникельмолибленовый чугун (ВПЧХНМ) состава: 3,4 - 3,8 % С; 0,8 - 1,0 % Mn; 2,4 - 2,8 % Si; до 0,1 % Р; до 0,03 % S; 0,35 - 0,5 % Сг; 0,6 - 0,9 % Mo; 1,2 - 1,5 % Ni 0,04 - 0,08 % Mg: 0,3 - 0,4 % Сы

Характерной особенностью газотированного слоя лазо у туркоз является получение зоны высокой твердости значительной протяжекности. Так, например, твердость 6000 МПа (H_{0,690}) чугунов ЕПИЧНМ сохраняется на глубине до 0,26 – 0,28 мм, а чугунов ЕПИХНМ – до 0,31 – 0,45 мм.

В табл. 32 — 37 представлены режимы различных вариантов процессов азотирования сталей и чугунов. В табл. 32 показаны режимы газового азотирования конструкционных и инструментальных сталей в атмосфере частично лиссодинуюванного аммияака. Табл. 33 иллюст-

Сталь	Режим а	зотпрования	Поверхност-	Толщена	Толщика кну-
	t,⁰C ΄	7, 4	HER THEPHOETS, HV (HRC)	слоя*, мм	рыцной золы, місм
38X2MЮA	530	6 9 15	1050	0,23 0,28 0,33	8 12 15
	550	6 9 15	950	0,25 0,32 0,37	10 13 16
20Х3МВФ (ЭИ415)	530	9	840	0,35	10
30X3M Q	\$30	6 9 15	730	0,20 0,25 0,30	5 8 10
18XFT	530	6 9 15	650	0,24 0,30 0,35	7 9 11
40XΦA	530	6 9 15	560	0,25 0,30 0,36	7 9 11
40X	530	6 9 15	530	0,20 0,28 0,30	6 9 15

Таблица 35. Влияние рекона зооторования конструкционных станей в тлемщем разряде из толщину и твердость диффузионного своя [106]

*Зффективная толщика слоя (расстояние от поверхности до зоны скоя с твердостью 370 HV).

Crans	6 ⁶⁸	Trepacte, HRC	г, °С, взоти- ровения	Поверхност- иал теердость, HV	Эффективныя толицина слоя, эны	Толициия имт. 3 ридной зоны. месее	BRAN WANTON TUROW
5	3	3	\$	2	\$	6	හ
			Venepodi	ucture cranu			
45	670 - 820	1	550 - 580	350 - 500	0,3 – 0,8	4 - 15	€ BUTTRE "
60	800 - 950	1	550 - 580	350 - 550	0,3 - 0,8	4 - 15	e NUTRIΥ΄
			AC TOMS	THME CTARK			
A10	370 -540	. 1	550 -580	200 -250	0, 3 -0, 7	6 - 10 .	е клич'
A10P2	390 - 580	I	550 - 580	200 - 250	0,3 - 0,7	6 - 10	∉ илиү′
			фигоченн	ogannie ctann			
15X3H	550 - 700	I	520 - 550	500 - 650	0,3 - 0,7	4 - 8	с мли у'
12X2H	550 - 700	I	520 - 550	500 650	0,3 - 0,6	¢ 3	€ HURM Y
16XF	550 - 700	1	520 - 550	550 - 700	0,3 - 0,7	4-3	e ≌UNNγ'
			NAVELLE	news crann			
37LC	800 - 1000	1	510 - 550	400 - 550	0,3 - 0,7	\$ \$	γ' 143TH ε
30X2HM	300 - 1200	ı	510 - 550	500 - 650	0,2 - 0,6	0 1 1	γ [°] μли ε
42XM	800 - 1100	ŧ	510 - 550	550 - 650	0,2 - 0,6	\$ I \$	ү′ или €
			A30 rupy	enne ctean			
30X3M@	900 - 1300	,	510 - 550	750 - 900	0,2 - 0,5	6 - 3	<i>א</i> ,
38XMIOA	850 - 1050	I	510 - 550	900 - 1100	0,2 - 0,5	2 - 10	۲'
33X2HB0	850 - 1100	1	510 - 550	900 - 1100	0,2 – 0,5	2 - 10	۲,
		<u>M</u> rawn	OGUSE CTAAN DAR 2	юрячего деформн	NDO GGN KK		
5XH2M@	I	44 - 36	450 - 550	650 - 500	0,2 - 0,5	3 - 8	ү'илм ∈
5XH2MΦ	I	49 - 39	450 - 550	700 - 550	0,2 - 0,5	3 - 8	יע אוננא ⁽
3XSMΦ	1	55 - 33	450 - 570	1150 - 900	0,1 - 0,3	2 - 6	۲
4X5MO	1	55 - 33	450 - 570	1150 - 900	0,1 - 0,3	2 - 6	۲.

Ta 5 ii n n a 36. Perconteligyerune veritric abouteritte ir tresselien pasprize (to zummen spreprise "Kürkitise Hosmite")

250							Продолжение табл. 36
1	2	3	4	5	6	7	8
		Штам	повые стали для :	холодного дефор	мирования		
Х5МФ 9Х2Р Х12М Х12МФ		58 - 52 47 - 38 60 - 52 58	440 - 550 400 - 550 480 - 550 450 - 480	$\begin{array}{r} 1050 - 800 \\ 600 - 400 \\ 1250 - 900 \\ 1250 - 1000 \end{array}$	0,1 - 0,3 0,2 - 0,6 0,1 - 0,2 0,1 - 0,15	2 - 7 2 - 8 -	γ' γ'илие —
			Быстрор	ежущие стали			
Р6М5 Р12М Р18М		66 - 64 66 - 65 65 - 64	480 - 500 480 - 500 480 - 500	1250 - 1000 1250 - 1000 1250 - 1000	0,03 - 0,1 0,03 - 0,1 0,03 - 0,1	-	
	·						

Таблица 37. Режимы жидкого азотнрования сталей в цилинд-щивиатных расправах (алины тина Темифер) (105, 107)

Марка стали	Температура азотирования, ⁰ С	Продолжитель- ность выдержки, ч	Тодщина слоя, мм	Твердость, НV	Примечение
1	2	3	4	5	6
		Кон	струкционные		
38X2MOA 30X3BA 30X3MA 30X2MBA 40XH2MA 40XH2MA	570 570 570 570 570 570	1 2 3 4 5	0,08 0,10 0,15 0,20 0,25	800 700 700 700 500	Коленчатые валы азотяруют в теченке 1 – 3 ч, зубчатые колеса – 2 – 6 ч

1 2 4 5 580 5 - 15 MIRH 580 5 - 15 MIRH 580 2 - 5 1 - 2 1 - 2 1 - 2 1 - 2 1 - 2	0,003 0,003 - 0,06 0,008 - 0,06 0,008 - 0,05 0,005 - 9,0 0,105 - 0,15 0,105 - 0,15 0,085 - 0,05 0,085 - 0,05 0,05 0,085 - 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05	800 900 900 800 1250 - 1400 1350 - 1400 1185 - 1260 11150 - 1310	Депасосманиях пролктослат ис- посредстванно временосо возгрудание, за счет восносо возатврования, за счет восносо постального постепазана дана роскущего выструмменте [*] гоздания акрубскитукциого споя в должен пременднать 1 – 3 мисм Дия прософорм лигая под дана
600 S - 15 Mitter 580 S - 15 Mitter 580 3 0 - 50 Mitter 600 2 - 3 1 - 3 1 - 3 2 Mitter 7 Mitter 8 - 3 2 - 3 2 Mitter 8 Mitter 9 Mitter 8 Mitter 9 Mitter	0,000 - 0,000 0,000 0,005 - 0,05 - 0,16 - 0,16 - 0,16 - 0,15 - 0,16 - 0,15 - 0,000 - 0	750 900 800 1250 - 1400 1350 - 1400 1350 - 1400 1185 - 1260 1150 - 1310	сотвроимать вато прочидоста возгарования, за счей посота- долгарования, за счей посота- дия рекулцать вактрумента ⁶ гоздана адрескурна ингая 1 – 3 мим Для прософорм ингая 102 дава
	— — — — — — — — — — — — — — — — — — — —	900 800 1350 - 1400 1360 - 1400 1185 - 1260 1150 - 1310	но рагителимого потенцияция- андрых и пазыктых занн Для режудато ваструменте [•] гоздиная акрубсовтраного споя да прособрям ингая 10 закия
	- 	800 1250 - 1400 1352 - 1400 1165 - 1260 1160 - 1310	анциных и цазыктисьта занн Дря режудаето выструмента • година акреболярщаето споя ве должна превышата 1 - 3 мика Для преосформ листыя под даз-
Инс 580 5 – 15 мин 580 30 – 60 мин 600 1 – 2 1 – 2 3 – 3 3 – 3	Тружентальные 0,03 — 0,05 0,065 — 90 - 0,105 — 0,14 0,105 — 0,14 0,105 — 0,15 0,015 — 0,15 0,015 — 0,15	1250 - 1400 1350 - 1400 1355 - 1400 1185 - 1260 1150 - 1310	Для режущего вакструмента ^о голадина акребойнарадного споя ва должиа преакцияст – 3 мижа Для преосформ ликтея под дав-
580 S - 15 Mitter 580 30 - 50 Mitter 600 1 - 2 8 - 3 1 - 2 1 - 2	0,03 - 0,05 0,065 - 90 0,105 - 0,14 0,105 - 0,15 0,08 - 0,15 0,08 - 0,15	1250 - 1400 1350 - 1400 1185 - 1260 1185 - 1260 1150 - 1310	Для рекудало вактрумента полациана карболантрадаого споя на должив преакциять 1 – 3 мкм Для пресседорм литья под дав-
S80 30 – 60 маян 500 2 – 3 2 – 3 2 – 3 2 – 3 2 – 3	0,065 - 90 0,105 - 0,14 0,10 - 0,15 0,085 - 0,110 0,085 - 0,110	1350 - 1400 1185 - 1260 1150 - 1310	толицина карболентратого слоя на должна превыциать 1 – 3 мкня Для прессерорм литъя под дазь-
600 8 1 1 2 2 8 2 1 2 3 8 2 1 2 1 2 3 8 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2	0,105 - 0,14 0,10 - 0,15 0,085 - 0,110 0.085 - 0,110	1185 - 1260 1150 - 1310	на должил презвываль 1 – 3 мисм Для пресс-форм лигья под дав-
600 2 - 1 - 2 2 - 1 - 3 2 - 1 - 3	0,105 1 0,14 0,10 - 0,15 0,085 - 0,110 0,085 - 0,110	1185 - 1260 1150 - 1310	Для прессформ лигья под дав-
600 1 - 2 2 - 3 2 - 3	0,10 - 0,15 0,085 - 0,110 0,08 - 0,110	1150 - 1310	
3 1 1 9 9	0,085 - 0,110	3100 6110	nennem n Iltamnob
3 - 2	0.08 0.005	CITY - MALL	lütramıtki tiktilər iloji hağınchinem
		1075 - 1110	MCRIMIX, URHKOBMX CUMBBOB, NM-
			TRIXHILE, ROTOWIME RITAMINI 230-
			тырузот 1-3 ч, штампы для литья
			сапуюлннов – 4ч. Толшина кар-
			бонитрициой зоны не должна
			MXM 2 - C SUBILIPADE
	Wysyn		
4	0,1	400 500	Микротвердость 900 — 1000
10 0	0,18	400 - 500 400 - 500	
1,5	0,2	600 - 500	Карбонитридная зона имест по-
2	0,12	400 - 500	ры в местах выхода графитных
			пластин на поверхность
4 م ب ۵ م ه	Чугум 0.1 0.18 0.18 0.12 0.12 0.12		1100 - 1110 1105 - 1110 1075 - 1110 400 - 500 400 - 500 400 - 500 400 - 500

кых кагжбеющих кагрузок (сверля, раззертки, зежкера), ракомекцуется после азогирования проводить опиуск при 300⁰С * Для повышения визкости диффузионного слоя и износоггойности пиструмента, работающего и уславиих знаконеременв течение 1 ч. При отпуске в диффузискном елое протекног продессы старанни, сопрозождилониеся дополикительным новышенкем макротвердоста на 1000 – 4000 МЛа, в какосостойжесть позышается з 1,5 раза.
рирует влияние состава газовых атмосфер на основе аммиака, разбавленного азот, углерод. и кислородоодержащими газами на формирование слоя на конструкционных стапях. В табл. 34 даны результаты стойкости быстрорежущих сталей, азотированных в атмосфере аммнака, разбавленного предварительно диссоциированным аммиаком с образованием слоя на основе зоны внутреннего азотирования толщиной 30 – 50 мкм. Применяемые в СССР режимы азотирования конструкционных сталей в глеющем разврае показаны в табл. 35.

В табл. 36 представлены рекомендуемые в ФРГ фирмой "Клёкнер Иовнин" режимы азотирования сталей различного назначения в тлеющем разряде, а азотирование широкой гаммы материалов в жидких средах иллюстрирует табл. 37.

3. РЕЖКМЫ АЗОТИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАМИН И ИНСТРУМЕНТА

Азотирование изделий из конструкционных, коррознонностойких и жаропрочных сталей чаще проводится при 500 – 600°С. Рекомендуемые режимы азотирования различных деталей приведены в табл. 38 – 43 [1]. Выбор температуры процесса азотирования для изделий из конструкционных сталей определяется требования для изделий из конструкционных сталей определяется требования для изделий и твердости слоя: при высокой твердости и небольшой голщине споя рекомендуется применять низкую температуру, при больших голщин нах и меньшей твердости применяется более высокая температура; при больших толщинах и высокой твердости применяется двухступенчатый режим, сначала при 500 – 520°С и далее 540 – 600°С, позволяющий резко сократить длигиетьность процесса.

Повышение температуры азотирования вызывает увеличение коробления и деформаций, поэтому для сталей типа 38Х2МЮА температура не превышает 540 – 560°С. При азотировании в амменачной атмосфере степень диссоциации аммиака при 500 – 520°С составляет 20 – 40 %, при 540 – 560°С 40 – 60 % и при 600 – 650°С 50 – 70 %.

Для получения оптимальных свойств не следует стремиться к большой голщине слоя. При большой голщине слоя не голько снижается предел выносливости, но и возрастают деформации (хоробление) детали. При рациональной укладке изделий в печи, минимальной температуре и голщине слоя коробление и деформации невелики.

Азотирование в бинарных атмосферах аммиака, разбавленного углерод и кислородсодержащими газами обычно проводится в интервале 550 – 570°С по кратковременному циклу в течение 1 – 12 ч. Эти газовые процессы (в частности, нитрок, никотирование и др.) воспроизводят строение и свойства диффузионного слоя, характерные для жидких методов азотирования в цианидных и цианид-цианатных ваннах (в частности, тениферпроцесс) и применяются как заменители токсичных жидкостных методов.

CTAFL	Texmepstyps sporsporsmen, ^O C	Продольничель- носих выдоржини, ч	Глубные слоя, мве	Твердость своя, НV	Праночные
1	2	3	4	\$	6
		Гильзы	цилиндров дизелей	ũ	
38X2Mida (38XB\$10)	510 540	12] 42]	0,5 - 0,8	950 - 1000	Азотирование проводят в контейнерных лечах с пере двихной нагревательной камерой и цэума мудека- нох. Гальзы устанавляемот ся вертикально буртама взерх
		Колек	чатый вал дизеля		
18X2H4BA	490 - 500	40 48	0,35 - 0,4	600	Валы укладывают на спо- циальные приспособления, Хорошие результаты полу- чены при вращении вала
	Bi	алы, пленки, трубч	ачые изделия в сли	вкостроении	
40Х, 40 ХФА, 18ХГТ	510	18 - 24	0,25	510 - 500 510 - 700 680 - 720	Шпиндели для опор каче- ния, ходовые винты пар скольжения
38X2MЮA	510 540	15 - 20 25 - 40	0,25	850 950	Шлиндели для опор сколь- ження, гильзы втулки, пи- ноли. червяки делитель-
30X3BA	510 540	15 - 20 25 - 40	0,25	720 - 800	ных нар Ходовые вияты пар каче- ныя и пар скольжения, накладные направляю- щие планки и др.

Т в 5 л и ц в 38. Реалины влочирования некоторых деталей меники (атносфера - аконок)

1	2	3	4	5	6
		Зубчат	ые колеса (станкостроен	ue)	
40X Φ Α	510		0,1 — 0,13, но не более 0,6	610 - 700	Азотирование применяют для колес непереключае - Мых или редко переклю- чаемых передач (при обес- лечении синхронизации зубчатой пары в момент переключения)
			Детали турбин		
10X13 20X13 30X13 15X11ΜΦ	510 550 530 580	55 - 60 55 - 60 20] 20]	$0,15 - 0,25 \\ 0,25 - 0,35 \\ 0,25 - 0,30 \\ 0,3 - 0,4 \\ 0,4 $	950 ~ 1100 850 - 950 850 - 900	Детали, испытывающие эрозионный износ (до- патки направляющего ал- парата), работающие в условиях износа в корро- знонной среде
	580	18]	0,0 0,1	830 - 900	Лопатки соплового аппа- рата, штокя, втулки, сед- ла, клапаны
			Клапаны дизелей		
40X14H14B2M	550 575 630	55 - 50 25] 35]	$\begin{array}{r} 0.1 \ - \ 0.12 \\ 0.1 \ - \ 0.2 \end{array}$	900 - 1000 850 - 900	При азотирования крупно- зернистой стали часто на- блюдается шелушение азо- тированного слоя. При крупном зерне рекоменду- ется предварятельная за-

Сталь	Продолжж- тельность въщержки, ч	Глубина споя, мм	Твердость слоя, кг/мм ²	Примечание
30X2MФ, 42XФ	16	0,35 - 0,45	700	Шатун, эксцентрико- вый (кулачковый
42X& 30X2M& 35XID	48 8 16	0,4 - 0,6 0,2 - 0,3 0,3 - 0,4	500 700 900	Шайба Шток клапана Компрессионное кольцо

Т а б л м ц а 39. Режины газового азотирозания некоторых деталей машин (слиноофера: виниски с добависани воздуха) (*t* = 550°С, отношение нариляленных давляский *P*_{NH₂}/*P*_{H₂}/2 > 3)

4. СВОЙСТВА АЗОТИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

В гл. 3 и 4 приведены данные, показывающие связь между эксплуатационными параметрами деталей и свойствами азотированных слоев. При этом установлено, что за сопротивление износу и коррозии отвечают в первую очередь строение и качество интридного слоя, в то время как сопротивление механическим нагрузкам (статическим, изгибающим, знакопеременным, ударным и др.) определяется структурой зонь внутреннего азотирования.

Известные в настоящее время данные о химических, механических и трябологических свойствах азотированного слоя имеют важное значение для определения работоспособности азотированных изделий. В гл. 3 п. 4 изложены структурные критерии качества азотированного слоя. Показано влияние структурные коитерии качества азотированного слоя. Показано влияние структурных составляющих слоя на ра ботоспособность в различных рабочих режимах: при изнашивании, коррозии, знакопеременных нагрузках. Однако при оценке физикомеханических свойств азотированных сталей необходимо учитывать, что в процессе азотированны сталей необходимо учитывать, что в процессе азотированные свойства которого определяются как по характеристикам поверхностного слоя, так и серщевины. Большое влияние оказывают масштабные факторы, например отнощение толщины диффузионного слоя к диаметру детали.

Поэтому в настоящем разделе будут представлены данные по поведению азотированных материалов в различных условиях эксплуатации, с учетом сложно-напряженного состояния и габаритов азотированных деталей. Данные по твердости слоя приведены в п. 4 гл. 3 и здеск не рассматриваются.

Прочность и вязкость разрушения азотированных сталей. Азоти-

Условия работы (вид нагружения)	Рекомендуемая стру эффективная глуби	/ктура слоя и на твердости	Марка стали	Применские (типовые) детели	
	нитридный слой h (VS)	эффективная глубжна h, (XH+50 HV)	_		
Атмосферная коррозия, трение скольжения при низких удель- ных давлениях	€ + γ' ≤ 10 мкм	-	15,45	Шатуны, цилиндры, шайбы, детали водяного насоса, шпиндели	
Трение скольжения при низких удельных давлениях	$\epsilon + \gamma' \leq 20$ мкм	< 0,5 mm	15,45	Валы, переключатели скоростей,	
Трение скольжен ия при с редних удельных давлен иях	е + γ' ≤ 15 мжм	< 0,5	45, 16X Г, 42 ХФ	поршая, втулкя, кортуса шаноы Вилки переключения, направляю- щие червяки, косозубые шестерия, диски (сцепления)	
Трение качения при высоких удельных давлениях	γ′ ≤10 мкм	> 0,5 mm	42X 0 , 30X2M0	Высоко нагруженные зубчатые	
Невысокие усталостные нагруз- ки и трение скольжения	€ + γ' ≤ 15 мкм γ' ≤10 мкм	< 0,5 km < 0,5 mm	45, 16XF, 420, 34X10	Червяки, кулачковые валы, колен-	
Высокие усталостные нагрузки н трение скольжения	γ′ ≤ 10 мкм Без нитрядной зоны	> 0,5 mm > 0,5 mm	42X Q , 30X2MQ, 30X2H2M	крупные шестерня, коленчатые валы	

Т а б л и ц а 40. Рекомендуемые стали и азотированные слои для некоторых деталей машин

Наникскура дэтелей	Марка стали	Твердость азотиро- ванной поверхности, HRC
Шпиндали на опорах качения (при на- личия у Подзикитияков вкутранного кольца), пиноля	38X2Mida 30X3Mo 18XFT	65 - 68 59 - 62 55 - 58
Ипандели на опорал скольжения	38X2MЮA	65 - 68
Гильзы, втупки	38Х2МЮА 30Х3МФ 40ХФА	65 - 68 59 - 62 49 - 52
Червяки делительных пар	38X2MIDA	65 - 68
Накладные направляющие скольжения	38X2MЮA	65 - 68
Муфлы, попумуфты	30ХЗМФ 18ХГТ 40ХФА	59 - 62 55 - 58 49 - 52
Ваны гладиже, ступсичатые и шлицевые	18ХГТ 40ХФА 40Х	55 - 58 49 - 52 48 - 51
Ходовые вкниы пар скольжения	30X3MØ	59 - 62
Кулачка и кониры	30х3мф 40хфа	59 - 62 49 - 52
Зубчатые колеса	30X3MΦ 40XΦA 40X	59 - 62 49 - 52 48 - 51

Табинина 41. Детали станков, азотнрованные в тлеющем разряде [106]

Таблинда 42. Продолжительность взотирования режущего инструмента при насъщеният в смеси (20 – 40 %) амминака и (60 – 80 %) наутлероживающего газа при 550 – 560°С [1]

Наименование инструмента	Джаметр или толщина инструмента, мм	Выдержка, ч
Сверла, зенкеры, развертки	До 15	1,0 - 1,5
	13 - 25 25 - 30	1,5 - 2,0 2.0 - 3.0
Mertann	До 15	0,5 - 1,0
	15 - 25 25 - 50	1,0 - 1,5
Резьбовые фрезы:		1,5 - 2,0
с шлнфованным зубом	> 50	1,5 - 2,0
с нешлифованным зубом	25 - 50	1.5 - 2.0

Наименование инструмента	Днаметр или толщина инструмента, мм	Выдержка, ч
Фрезы цилиндрические	< 50	1.0 - 1.5
Фрезы фасонные и торцовые	50 - 75	1.5 - 2.0
	> 75	2.0 - 2.5
Резцы:		
Дисковые	< 10	1.0 - 1.5
	> 10	1.5 - 2.0
круглые	< 5	1.0 - 1.5
	5 - 15	1.5 - 2.0
тангенциальные	10 × 10	1.5
	25 × 25	2

Таблица 43. Рекомендуемые режимы азотирования инструмента из быстрорежущих сталей в среднецианистых ваниах [1, 108]

Инструмент	Диаметр или толщина Выдержка, в инструмента, мм	
Сверла	3 - 5	6
зенкеры Развертки	20 - 30 ≥ 30	15 16 – 23
Метчики	5 - 8 12 - 20 ≥ 30	5 10 14 - 18
Протяжки	5.−10 20−30 ≥ 30	8 16 20 - 25
Фрезы:		
цилиндрические торцевые	< 50 > 75	10 - 15 25 - 30
Дисковые	$5 - 15 \ge 15$	6 - 8 1215 18 - 23

рование повышает прочность и снижает пластичность технического железа и углеродистых нелегированных конструкционных сталей. Для легированных сталей наблюдается снижение прочности и пластичности. Причем с ростом исходной прочности стали насыщение зотом может привести к уменьшению надежности материала против внезапных разрущений. Поэтому в связи с увеличением объема примененяя высокопрочных низко- и среднелегированных сталей в последнее время большое внимание уделяется характеристикам вязкости разрущения, используемых для оценки надежности материала против роста трещин.

Оптимизация соотношений между прочностью и вязкостью разрушения так же, как и понятие об эксплуатационных качествах азотированных деталей, требует количественных данных о вязкости диффузионного слоя и суммарной вязкости поверхностного слоя и сердцевниы.

Поведение материала как при трибологическом воздействии, так и при динамических циклических нагрузках, зависит от локальной вязкости поверхностного слоя и вязкости разрушения, полученного при химико-термической обработке композиционного материала "диффузионный слой – сердцевина матрицы".

Применение методов механики разрушения позволяет перенести зависимость, полученные на образцах, на готовые детали, а также установить связь между вязкостью и эксплуатационными качествами в однородных промышленных материалах. Использование традиционных методов механики разрушения для определения вязкости диффузионного слоя вызывает большие сложности из-за небольших деформаций азотированного слоя.

В связи с этим вязкость определяют по методикам, принятым для испытания керамических материалов, в которых применяется механика разрушения надрезанных образцов и механика разрушения при "вдавливании".

Различают две методики испытания:

нанесение рисок определенной глубины на поверхность образцов для изгиба, которые затем испытываются обычным способом;

расчет вязкости по длине образующейся трещины (риски) на отпечатке твердости в поле действия растягивающих напряжений.

Вторая методика, оценивая вязкость разрушения слоя, позволяет получить следующие величины: критическую нагрузку F_c , при которой образуются трещины, выходящие из углов отпечатка твердости по Виккерсу; вязкость разрушения K_c из длины риски *l* в зависимости от ее глубины (нагрузки); нагрузку F_D , при которой наступает разрушение.

Исследование морфологии трещин (рисок) показали, что они имеют форму, приведенную на рис. 138. Впервые Пальмквист (Palmquist) использовал трещины для количественного определения вязкости твердых метаплов [109], поэтому в литературе часто применяют термин "трещина Пальмквиста". Глубина наносимых рисок в первом приближении соответствует глубине отпечатка. Механика разрушения (с тре-



Рис. 138. Геометрия трешин в отнечатке, полученном при замере твердости по Виккерсу

Рис. 139. Влизние фазового состава нигридного слоя на изменение его вязкости разрушения с увеличением глубины висдрения индентора при замере тверлости по Виккерсу (азотирования сталь 30/X2MOA)

щинами) использует изменение вязкости образцов с рисками $K_c(\rho)$ в зависимости от радиуса в вершине ρ для определения вязкости.

На основе уравнения Тетельмана, исходя из теории скольжения Хилля, установлена линейная связь между вязкостью $K_c(\rho)$ и квадратным корнем из радиуса ρ .

Эта зависимость может быть выражена в виде уравнения для значений р выше критического (ро)

1)

$$K_{c}(\rho) = K_{0} + C$$

$$\min \rho < \rho_{0} K_{c}(\rho) = K_{1c}.$$
(4.

На рис. 139 показано изменение вязкости разрушения по толщине азотврованного споя, которое коррелирует с глубиной внедрения индентора. Данная методика позволяет оценить вязкость различных структур слоя. В частвости, на рис. 139 показана более высокая вязкость однофазных γ' -нитридных слоев на 20 – 30 % выше, чем ($\epsilon + \gamma'$)-споев при сравниваемых условиях нагружения. Следует отметить, что влияние нитридного слоя на вязкость снижается с увеличением глубины внедрения.

Вязкость диффузионного слоя можно определить квазистатическим методом при трех- или четырехточечном изгибе. Однако четырехточечный изгиб дает меньшее рассеивание и поэтому является предпочтительным. Для определения нагрузки, при которой в азотированном слое возникает трещина, целесообразно использовать звукоэмиссионный анализ.

Сведения о вязкости сравниваемых азотированных слоев, полученных на надрезанных образцах, приведены в табл. 44.

Нятрядный слой		Поверхностная	Вязкость разрушения
структура	толщина, мкм	— твердость 0,1 HV, кг/мм ²	МПа√м
ε + γ΄ γ΄ Без нитридного слоя	15 - 22 5 - 10 	700 ~ 850 600 - 750 600 - 700	13,5 - 15,0 13,5 - 17,0 20 - 22

Таблица 44. Строеные и :	вязкость образцов из стали	30X2MΦ
после газового	а зоткрования	

Полученные данные по вязкости разрушения двумя методами (четыректочечного изгиба и по оппечаткам твердости) позволяют дать схематичное изображение характера изменения вязкости по толщине диффузионного слоя. На рис. 140 эти данные представлены для изменения вязкости в нитридной зоне и зоне внутреннего азотврования



Рис. 140. Схематичное изображение изменения вязкости разрушения в азотированном слове станей ЗОХ2МОА и 10Х13, и в цементированном слое стали 20ХГ: / – 30Х2МФ азотирование; 2 – 20ХГ цементация; 3 – 10Х13 азотирование

улучшаемой стали 30Х2МФ и в зоне внутреннего азотирования ледебуритной стали 10Х13. Для сравнения приведены экспериментальные данные, полученные на цементируемой стали 20ХГ. Эти данные дают наглядное представление по разному уровню вязкости, разрушению и характеру ее распределения по толщине диффузионного слоя для различных сталей и методов химико-термической обработки.

Износостойкость

В печати опубликовано много данных по износу, однако сравнить эти результаты можно только условно, поскольку испытания на износ проводится при значительно отличающихся условиях. Приходится принымать во внимание, что исключительная сложность трибологической системы не может быть описана с достаточной полнотой на моделях с простыми образцами. Поэтому данные по структурному анализу износостойкости азотированного слоя должны быть проверены с учетом масштабного фактора в эксплуатационных испытаниях. Окончательное определение среияя слоя или выбор материала обычно решается только на натурных испытаниях деталей.

Обоснованные заключения о влиянии структуры слоя на износостойкость возможны только в том случае, когда эксперименты ведутся по согласованной программе и при сравнимых условиях испытаний.

Многочисленные экспериментальные данные по износостойкости азотированных материалов и деталей позволяют сделать следующие выводы:

 Азотированные стали по сравнению с необработанными поверхностями обладают высокой износостойкостью в особенности при молекулярно-механическом изнашивании (изнашивании при заедании, скватывании) [110 – 112].

 Нет однозначных представлений по износостойкости нитридных споев на основе є фазы, полученных при различных методах азотирования (в частности, при азотировании в аммиаке; в аммиаке, разбавленном углерод. и кислородсодержащими газами).

По данным работ [110 – 113] износостойкость є нитрида вне зависимости от его фазового состава и структуры, полученного в различных процессах азотирования, практически идентична при молекулярно-механическом, коррозионно-механическом (окислительном) и абразивном изнашивания (рис. 141). Однако по экспериментальным данным Пракенския, айсляда и др. [114, 115], є спой с определенной концентрацией углерода, кислорода, с оптимальной оксидной поверхностной пленкой имеют более высокую износостойкость по осравнению с мононитридной є фазой.

 При абразивном изнашивании величина износа является функцией твердости контртела и твердости нитридной зоны. Износостойкость у слоев равна или несколько выше, чем у є нитрида.

В высоколегированных сталях в отсутствие адгезионного взаимодействия износостойкость зоны внутреннего азотирования может быть выше, чем у нитридного слоя [112].

4. Нет однозначного мнения по влиянию пористости нитридной зоны на износостойкость. По данным [110] при полусухом трении в условиях ограниченной смазки не удается установить связь между



Рис. 141. Влияние твердости азотированных слоса на износостойкость в условиях абразничого пинациявания (111). Шлифование на круге: карбид кремияя, зернестость бо0, P = 0,36 Ц/ом²; $\eta_1 = 123$ об/ман; $\eta_1 = 3$ об/ман; $\eta_2 = 3$ мин

Рыс. 142. Износостойность азотированных споев с разной пористостью в усповнях полусухого трення (с ограниченной смазкой)

порястостью слоя и степенью износа, хотя прослеживается тенденция увеляжения износостойкости с уменьшением пористости до 40 – 50 % (рис. 142). По данным Зыска, зона є -фазы с повышенной пористостью также характеризуется высокой скоростью изнашивания.

5. Сопротивление усталостному изнашиванию при трении качения определяется распределением твердости в зоне внутреннего азотирования. Fоль нитридного слоя в этом случае невелика. При достаточном упрочнении слоя допустимые контактные напряжения [116] соотятетствуют допустимым напряжениям у цементируемых слоев (рис. 143).

При точечных и линейных контактах максимальные напряжения действуют на поверхности, резко снижаясь с увеличением расстояния от поверхности.

В зубчатых парах области высоких напряжений расположены на



Рис. 143. Контактная выносливость в зависимости от марки стали и вида химико-термической обработки [116]; улучшение (у), нормализация (и)

глубине от 0,9 до 1,0 мм в зависимости от величины контактного давления.

Возможность упрочнения поверхности на толщину до 1 мм позволяет повысить сопротивление контактной прочности трению качения. Упрочнение слоя усиливается внутренними напряжениями, возникающими в зоне внутреннего азотирования. Соотношение между внутренними напряжениями сжатия и осевым давлением σ^E/P_0 не должно превышать значений 0,2. Как правило, оно выполняется при азотировании.



Рис. 144. Схема различных соотношений распределения прочности слоя («₀,) и напряжений от внешней нагрузки («_N) для тел качения [117]: *a* – оптимальное упрочнение; *б* – недостаточное упрочнение поверхности; *в* – недостаточная прочность на эффективной толщине слоя; *г* – недостаточная прочность сердцевины Следует отметить, что сопротивление контактной усталости зависит от строения азотированного слоя.

Распределение прочностных характеристик по сечению слоя важно для резличных схем приложения рабочах нагрузок. В частности, для деталей, работающих в условиях контактной усталости. На рис. 144 схематично показаны варканты распределения прочностных характеристик материала σ_{0,2} в поверхностной зоне тела качения. Как видно нз этой схемы, сопротивление контактной усталости определается не только поверхностной твердостью и толщиной зоны упрочнения, а также изменением прочности материала и действующих напряжений от внешних сил в поверхностном атериала и действующих напряжений от внешних сил в поверхности материала и действующих напрямений от внешних сил в поверхностиом контакта [117].

В отличие от испытаний на образцах, натурные испытания показывают на зависимость трибологических характеристик от параметров процесса азотирования и строения азотированного слоя. Определение изпосостойкости высоконатруженных азотированных косозубчатых колес с помощью радиоизотопной техники, проведенное на образцах с различными поверхностными слоями, показало заметное различие в износостойкости [118]. Наилучшие результаты оказались у пары двух азотированных слове со следующими характеристиками: определенной пористостью и незначительным содержанием γ -фазы, т.е. высокой гомогенностью интридкого слоя; высоким содержанием углерода, возрастающими роляция в интридной зоне; постоянной суммой кислорода, азота и углерода в азотированном слое.

Наличие пористого новерхностного слоя оказывает положительное влияние при приработке. Гомогенная структура слоя уменьшает вероятность образования трещины в нитридном слое.





IN – ионное азотирование; GN – газовое азотирование; V – улучшение; Е – цементация с последующей закалкой Несущая способность слоя может изменяться [119] в широких границах в зависимости от строения слоя и при этом могут быть достигнуты значения, полученные на цементируемых и закаленных сталях (рис. 145).

На рис. 146 по данным фирмы Дегусса показана предельная нагруз-



Рис. 146. Предельная нагрузка до заедания передачи зубчатых колес после различных методов термообработки (по данным фирмы Дегусса): 1 – стать 10x1819; 2 – 34x (улучшение); 3 – 16XГ (шементация, закалка); 6 – стать 10x1819; 2 – 34X (улучшение); 5 – 16ХГ (цементация, закалка); 6 – стать 10x1819

Рис. 147. Влияние твердости профиля зуба на прочность боковой поверхности зуба азотированных зубчатых колес [117]. При твердости 750 НV, выностивесть снижается в результате повышения хрупкости. Область, ограниченная пунктирной линией, относится к легированным цементурным сталям после цементация

ка до заедания передачи зубчатых колес после различных методов термообработки, а на рис. 147 показано влияние твердости профиля зуба на прочность боковой поверхности зуба азотированных зубчатых колес по данным [117].

Детали с улучшенной исходной структурой смогут выдержать значительные напряжения. По-видимому, в дальнейшем возможна замена цементации азотированием, дающим малые деформации для высоконагруженных шестерен.

Выносливость

Азотирование широко используется для повышения предела выносливости деталей машин из конструкционных сталей, Предел вымосливости, определяющий эксплуатационную стойкость деталей, зависит от прочиости основного материала, конструкция и технологии изготовления изделия. Надрезы, отверстия и другие концентраторы напряхений снижают предел выносливости. Выбор целесообразных конструктивных форм, высокое качество поверхности повышают сопротивление матеркала усталости и долговечности деталей в эксплуатации.

Как известно, при усталости внешние, в частности, изгибающие нагрузки создают напряжения в изделии, максимум которых находится на поверхности, причем в верхней части детали возникают скимацияе папряжения и в ижией – растягивающие и при движении детали знак напряжений (в случае знакопеременного цикла) непрерывно изменяется.

Так как разрушение происходит в результате действия растягивающих напряжений, создание на поверхности сжимающих напряжений приводит к повышению сопротивления усталости. При азотировании в пределах диффузюмного слоя образуются остаточные напряжения сжатия, Величина которых на поверхности достигает 500 – 1000 МПа. Энвора остаточных напряжений показывает постепенное уменьшение сжимающих напряжений от поверхности к сердцевине с переходом в напряжения растяжения (рис. 148).

С увеличением концентрации нитридообразующих элементов в стали возрастает концентрация связанного азота в слое и достигается большой уровень сжимающих напряжений. В сталях, легированных алюмянием (например, в стали 38Х2МЮА), остаточные напряжения схатяя достигают 900 – 1000 МПа [1].

Сопротивление выносливости азотированной стали зависит от конструктивных и технологических факторов,

Конструктизные факторы: прочность исходного материала, габариты изделия, наличие и жесткость концентраторов напряжений, а также технологические факторы: продолжительность, температура процесса, состав насыщающей атмосферы определяют состав и толщину



Рмс. 148. Распределение остаточных напряжений по толщине диффузионного слоя стали 18Х2Н4ВА [1]:

1 – азотирование при 500°С, толщина слоя – 0,35 мм; 2 – цементация, закалка, низкий отпуск азотированного слоя и, следовательно, величину и распределение остаточных напряжений и прочность сердцевины детали.

Полученные данные по усталости азотированных материалов и деталей позволяют сделать следующие заключения.

 Предел Выносливости азотированных образцов тем больше, чем выше прочность исходного материала (сердцевины). Так, например, для образцов (диаметром 7,5 мм) без надрезов после улучшения предел выносливости оставляет для стали 45 440 МПа, стали 38XIM – 500 МПа, стали 18X2НЧВА – 540 МПа. После азотирования при 520– 540°С при толщине слоя 0,35 – 0,45 мм предел выносливости для данных сталей соответственню повышается до 610, 660 и 664 МПа.

Следует отметить, что относительное повышение предела выносливости азотированных материалов увеличивается со снижением прочности исходной стали. Так, например, для данных образцов, относительное повышение предела выносливости за счет азотирования для стали 45 составило 38 %, а для стали 18Х2НЧВА – 28 %.

При наличии концентраторов напряжений достигается еще большее повышение предела выносливости. Так, например, выносливость стали 45 повышается после азотирования примерно в два раза, в то время как в легированных сталях с более прочной сердцевиной всего в 1,3 - 1,7 раза. Поэтому использование нелегированных поверхностноупрочненных сталей позволяет получить значительный экономический эффект [46].

Следует отметить, что наиболее высокое сопротивление усталости имеют стали без алюминия с достаточно высокой прочностью сердиевины. Сталь 38Х2МЮА имеет меньшее значение предела выносливости, несмотря на более высокие сжимающие напряжения. При аналогичных режимах азотирования предел выносливости образцов стали 38Х2МЮА составил 620 МПа, то есть такой же, как у нелегированной стали 45. Такое поведение стали 38Х2МЮА в условиях усталости очевидно связано с повышенной хрупкостью диффузионного слоя, низ-



Рис. 149. Влияние диаметра образца на сопротивление усталости при изпбе гладких и надрезанных азоткрованных и улучшенных образцов стали 37X [120]; сплошная линия – улучшение; пунктирная – улучцение + азотирование; 1 – образец без надреза; 2 – образец с надоезом кой прочностью сердцевины и высокой чувствительностью к концентрации напряжений.

2. Эффект азотнрования завксит от диаметра изделия, причем наиболее сильно для деталей без поверхностных концентраторов напряжений. Из рис. 149 видно, что азотирование гладких образцов ($a_k = = 1$) диаметром 5 мм приводит к повышению выносливости при циклическом изгибе в 1,4 раза, а при диаметре 50 мм – в 1,26 раз. Образцы с надрезом $a_k = 2$ и 3 с увеличением диаметра от 5 до 50 мм, независимо от их сечения, в два раза повышают свою выносливость [120].

 Сопротивление усталости определяется толщиной упрочненного слоя и масштабным фактором по отношению толщины упрочненного слоя к диаметру детали, или по отношению плошади упрочненяя к сеченкю детали.

Максимальное значение предела выносливости достигается при сравнительно небольшой толщине слоя, которая для азотированных сталей 18Х2Н4ВА и 20ХН3МФ составляет 0,15 – 0,20 мм. Цальнейшее увеличение толщины слоя (длительности процесса азотирования) не изменяет илм синжает предел выносливости (рис. 150).

По данным С.В.Серенсена для деталей без концентраторов напря-



Рис. 150. Зависимость предела выносливости сталей 18Х2Н4ВА от толщины слоя и продолжительности азотирования при 520°С; о.1k – предел выносливости образнов с издрезом

Рис. 151. Изменение остаточных сжимающих напряжений на поверхности и растагивающих в сердцевине в зависимости от отношения ипощали срядневины (F_c) к илощали дзотированного споя (F_p) (по данным Б.Ф.Балашова)

жений рост предела выносливости наблюдается лишь при отношении толщины слоя (у) к раднусу детали (r), равном 0,1 – 0,2. При наличии концентраторов напряжений максимальное значение предела выносливости достигается при отношении у/r = 0,01. Дальнейший рост толщины слоя или не влияет на предел выносливости или приводит к его снижению, что вызвано уменьшением напряжений сжатия в слое и увеличением растягивающих напряжений в сердцевине. На рис. 151 показано изменение остаточных напряжений в зависимости от отношения площади сердцевины детали F_c к площади слоя $F_{\rm II}$ ($F_c/F_{\rm II}$) для азотированных сталей З8Х2МЮА и 18Х2Н4ВА. При увеличении толщины слоя (F_п) отношение F_c/F_п уменьшается, при этом растягивающие напряжения в сердцевине растут, а сжимающие на поверхности снижаются. Особенно значительное уменьшение предела выносливости в результате изменения соотношения внутренних напряжений наблюдается при толщине азотированного слоя, соизмеримой с сечением летали.

4. Азотирование сопровождается изменением строения усталостного излома. Если в неупрочненном материале усталостная трещина возникает на поверхности в зоне действия максимальных растягивакоцих напряжений, то в азотированном осотсоянии при оптимальном сочетании толшины диффузионного слоя и сечения детали очаг зарождения усталостной трещины находится под упрочненным слоем, то есть перемещается в менее нагруженную область, являющуюся переходной зоной между слоем и основным металлом.

При отклонении масштабного соотношения слоя и сечения детали от оптимального предел выносливости азотированного изделия снижается (возможно смещение очага зарождения усталостной трещины к поверхности).

5. Можно рассчитать оптимальную толщину азотированного слоя для различных видов и величин действующих внешних напряжений и условия образования усталостных трещин под упрочненным слоем.

Локальные значения усталостной прочности нитридных и диффузионных слоев можно в первом приближении оценить по распределению твердости и внутренних напряжений [1].

Предложено уравнение [115, 119, 121], связывающее глубину возникновения трещины с сопротивлением усталости:

$$\frac{\sigma_{WR} - \sigma_{WO}}{\sigma_{WO}} = \frac{1}{(d/r)(\delta - 1)}.$$
(4.2)

Позднее Клос и Бранш предложили идентичное уравнение:

$$\frac{\sigma_{WR}}{\sigma_{WQ}} = \frac{1}{1 - r_V},\tag{4.3}$$

где σ_{WR} – усталостная прочность упрочненного образца; σ_{WO} – усталостная прочность материалов в очаге образования трещины; δ – 270 глубына трещины (толщына упрочненного слоя); *d* – диаметр образца; *г* у – отвосительная глубина упрочнения 2 δ/d.

Усталостная прочность бу обычно превышает значения усталостной прочности основного материала [122, 123]. На нее оказывают влияние местные внутренние напряжения и местные упрочнения.

Замена глубины трещины δ в уравнении (4.2) толщиной упрочвенного слоя может быть принята как допущение для упрощенного расчета. Степекь чистоты материала и его структура в участке образования трещины могут повысить значение σ_{WO} по сравнению с неазотированным материалом на 7 – 25 %.

Однако уравнения (4.2; 4.3) не учитывают возможность снижения внутренних напряжений за счет цикллческих напряжений, реакцию материала на внутренные напряжения и многоосность внутренних напряжений [123 – 125]. Поэтому целесообразно учитывать возлействия внутренник напряжений на величмну сопротивления матеряала циклическим напряжений на величмну сопротивления матеряала циклическим напряжения н оценивать як так же, как и месткые средние напряжения.

Разработана концепция для качественной оценки усталостной прочности азотированных сталей. Для количественного определения покальной выиосливости азотированных слоев можно использовать алгоратим, предпоженный Шимсом и Грисбахом [121].

Эти исспедователи исходили из того, что упрочненные поверхностные слое может быть описано осотоянием нормальных напряжений при соответствующем распределении многоосевых внутренних напряжений искответствующем распределении многоосевых вкутренних напряжений и Карактерной особенностью вкутренних напряжений в слое является примерное равенство аксиальных и тангенциальных напряжений. Радиальные напряжения настолько малы, что ими можно пренебречь. Амплятула одноосевого внешнего напряжения σ_{yd} определяется в результате одновременного воздействия двух средних нормальных и σ_z^F . Для расчета локальной выносливости исходят из гипотезы, по которой принимаются во внимание только те внутренние напряжения, которые пранымаются во внимание только те внутренние напряжения,

Это относится также и к количественному описанию связи между величиной упрочнения и положением очага образования трещины, в предположения, что глубина упрочнения x_V равна глубине трещины x_A (шапример, в модели Mittermeijer). По-видимому, более целесообразно принять за расчетный критерий условие образования трещины под поверхностным слоем [123, 124]:

$$\frac{d\sigma_A}{dx} > \frac{d\sigma_g}{dx} \,. \tag{4.4}$$

Градмент упрочнения в поверхностном слое в первом приближении может быть описан глубиной упрочнения, отнесенный к его вели-

чине. Амплитуда напряжений при изгибе постоянная и определяется $\sigma_a/0.5d$. Таким образом, из уравнения (4.4)

$$\frac{\sigma_{A_X} - \sigma_{A_X V}}{x_V} > \frac{\sigma_a}{0.5a} . \tag{4.5}$$

При подстановке радиуса образца r = 0,5d условие образования трещины под поверхностью выражается уравнением

$$\frac{\sigma_{A_{x_0}} - \sigma_{A_{XV}}}{r_V} > \sigma_a, \qquad (4.6)$$

а критическая величина глубины упрочнения

$$x_{V_{\rm KP}} = \frac{\sigma_{A_{\chi_0}} - \sigma_{A_{\chi_V}}}{\sigma_d} \,. \tag{4.7}$$

Превышение оптимального значения глубины упрочнения приводит к образованию трещин на поверхности. Это является причной часто наблюдаемого падения выносливости (прочности) при больших глубинах упрочнения. Пригодность этих теоретических положений для оценки выносливости проверена на примере азотированной улучшаемой стали 42XФ.

В эксперименте использованы улучшенные плоские образцы толщиной 4 мм для испытаний на изгиб с прочностью около 950 МПа. Строение слоя варьировалось за счет температуры и продолжительности азотирования. Результаты испытаний по выносливости и распределению твердости приведены на рис. 152.

Из приведенных данных видно, что выносливость падает при определенной толщине упрочненного слоя: $1/(1 - r_V) \sim 1,5 - 1,6$ (при температуре азотирования $\sim 570^{\circ}$ C). При более низких температурах (510° C) образцы имели более высокую степень упрочнения и такого снижения прочности не обнаружено. Расчет локальной выносливости показал, что в образцах при $1/(1 - r_V) = 1,61$ трешина образу-



Рис. 152. Зависимость относительного повышения выносливости образцов из стали 42XФ от голщины упрочины упрочины упрочины упрочины сдоя и температуры азотирования [121]: σ_{-1} – предел выносливости после азотирования

ется на поверхности, в то время как в остальных случаях — в переходжой зоне между позерхностью к основным металлом. Это положение подтверждено зиспериментально при анализе усталостных изломов.

Установлено, что градиент покальной выносливости при изгибе должен быть выше, чем изменение напряжения, чтобы трещины образовались под поверхностью. При данной величине $\Delta \sigma_{A_{\chi}}$ повышение глубины упрочнения ведет к сниженик градиента упрочнения, а следовательно, при некоторой контической глубине могут образовываться на поверхности трещины.

6. Максимально допустныая температура азотирования определяется устойчкаюстью против отпуска: чем стабильнее свойства стали при нагреве, тем выше допустимая температура азотирования, обеспечналющая максимальное значение предела выносливости. С повылиением температуры азотирования силжается предел выносливости, что вызвано разупротнеямем сердиевины и уменышением остаточных симмающих напряжений. Если при температуре азотирования 500°С максимальные сжимающие напряжения в поверхностимо спос стали 182244ВА составляют 850 МПа, то при 600°С – 650 МПа. Для обеспечения максимального предела выносливости рекомендуется температира азотирования 500 ~ 520°С.

7. Исследование способности азотированных материалов выдерживаять перегрузки в условиях малоцикловой усталости показало следующее: при отсутствии концентраторов напряжений при нагрузках, превыливающих предел выносливости, азотированные детали имеют более высокое сопротивление разрушению, чем неазотированные; при каличии концентраторов напряжения (образцы с напрезом) азотированные материалы показывают меньшую устойчивость против перегрузом при калряжениях выше предела выносливости.

8. После азотирования возможна небольшая механическая обработка слоя без снижения прочности изделия. Шлифование на глубину 0,05 мм (при общей толщине слоя 0,4 – 0,45 мм) не сопровождается снижением предела выносливости. Более глубокое шлифование смижает сопротивление усталости. Нанесение на азотированный слой надреза глубкной до 0,1 мм не уменьшает предел выносливости. Надрез глубниой, превышающей упрочненный слой, полностью снимает упрочнение, вызываемое азотированием.

Для предупреждения разрушения твердого поверхностного слоя необходямо применять хорошее охлаждение при шлифовании, не допуская высоких скоростей шлифования, и соблюдать предосторожности при транспортировке и монтаже деталей.

Правка азотированных деталей снижает предел выносливости.

 При разработке технологии изготовления детали необходимо предусматривать упрочнение всей поверхности с наличием концентраторов напряжений (галтели, шпоночные пары, отверстия и др.). Применение местного азотирования или частичное удаление слоя устраняет эффект положительного влияния азотирования на сопротивление усталости.

Предел выносливости азотированных деталей может быть добевочно повышен поверхностной пластической деформацией (ППД). В частности, при обкатке роликами азотированной поверхности эффект комбинированного упрочнения выше, чем в случае применения каждого процесса в отдельности.

Обхатку роликами проводят при давлении 5000 – 6500 МПа. При более низком давлении не обеспечивается повышение выносливости, а при более высоком происходит растрескивание и шелушение джффузионного слоя. Кроме повышения предела выносливости обкатка значительно улучшает чистоту поверхности [1].

11. После азотирования предел выносливости коленчатых валов из стали 18Х21Н4ВА для авиационного двигателя внутреннего сгорания повышается на 25 - 60 %, а для дизельных двигателей предел выносливости при изгибе увеличивается на 20 %, а при кручении более чем на 50 %.

Азотирование повышает сопротивление усталости чугуна в литом состоянии на 25 %, после нормализации и отпуска — на 50 %. Дополнительное повышение предела выносливости на 35 % может быть достигнуто дробеструйной обработкой поверхностного слоя. Следует также отметить теплостойкость высокопрочных легированных магниевых чугунов до 450°С. При этом азотированные коленчатые валы дизелей из высокопрочного чугуна и работающие с ними в паре вкладыши имеют в 2,5 — 5 раз большее сопротивление изнашиванию по сравнению с неупрочненным валом.

12. Так как сопротивление усталости зависит от большого количества факторов (прочности выбранного материала, толщины слоя, масштабного фактора, технологии процесса конструкции детали и т.д.), для более полной реализации упрочнения при азотировании целесообразно в серии натурных испытаний найти оптимальные параметры материалов и технологии для конкретных изделий.

В частности, на рис. 153 по данным Ф.Хомбека и В.Ромбгеса (фирма Клёкнер Ионинг) на примере зубчатых колес, показаны возможности ионного азотирования для выбора предельно допускаемых нагрузок в зубчатых передачах.

Коррозионная стойкость. Коррознонная стойкость определяется структурой и составом поверхностной нитрадной зоны. Коррозионную стойкость слоев можно выявить с помощью электрохнимческих испытаний. Равновесный потенциал е слоя в нейтральном 5 %-ном растворе соли (NaCl) при pH = 7,0 достигает значений потенциала аустенитных хромоникелевых сталей (табл. 45). Однако в кислотных растворах (pH = 2,3) равновесный потенциал е -фазы значительно ниже. 274



Рис. 153. Влияние материала, толщины и строения диффузионного слоя при конмом азотировании на несущую способность ножки зубьев (а) и профилей зубьев зубчатых колес (б) (0. Хомбек, B. Pomferec)

Номер позняция	Сталь	Строение слоя	Толщина слоя, мм
1	38X2MØA	 γ'	0.54
2	30X2MQA	÷.	0.38
3	16XF	ŵ	0.36
4	42X0	~	0.44
5	45 (VIIVIIII.)		0.25
6	45 (нормал.)	e	0,20

Таблица 45. Равновесный потенциал азотированных слоев и сталей в 5 % ном водном растворе поваренной соли [126]

Материал	Ревновесный потенциал, В*		
	pH = 7,0	pH = 2,3	
Нелегиоованная сталь	-0.55 ÷ -0.65	-0.60 + -0.67	
Нелегированная сталь, азотированная	-	$-0,53 \div -0,60$	
охлаждение на воздухе			
Азотированная, охлаждение в масле	$-0.06 \div -0.22$	-0,35 ÷ -0,45	
Азотонауглероженная, охлаждение	-0,05 ÷ -0,22	-	
в масле			
Аромистая сталь 13 %-ная	-0,26 ÷ 0,35	-0,4 ÷0,42	
Аустенитная (18–8) хромоникеле- вая сталь	-0,15 ÷ 0,20	0,20 ÷0,23	

*Замерена по отношению к стандартному каломелевому электроду.

В 30-е годы в Советском Союзе были проведены общирные исследования по коррозионной стойкости азотированных слоев, которые привели к развитию антикопрозионного азотирования. При этом было установлено, что у'-нитриды обладают меньшей стойкостью в морской воде по сравнению с є нитридным слоем. Испытания є нитридов на атмосферную коррозию в различных климатических зонах в течение более одного года не дают каких-либо заметных следов коррозии. В тех случаях, когда не удается получить сплошной є нитридный слой, коррозионная стойкость резко снижается даже в атмосфере. Улучшение коррозионной стойкости возможно путем оксилирования в соляных ваннах или в оксидирующих газовых смесях. Полученные таким путем слои способны заменить во многих случаях гальванические хромовые покрытия. Сравнительные данные по коррозионной стойкости азотированных слоев после их оксидирования и хромовых гальванических покрытий приведены в табл. 46. Наряду с испытаниями в слабо кислотном электролите (5 %-ный раствор поваренной соли) в этой таблице даны результаты по растворению железа. Коррозионная стойкость образцов с защитными поверхностными слоями оценивалась по содержанию железа в растворе в зависимости от продолжительности.

Испытания подтверждают значительно меньшую коррозионную стойкость γ' -фазы по сравнению с ϵ -фазой. Поведение ϵ -слоя можно сравнить с поведением твердого хрома. Оксидирование после азотирования заметно снизило плотность тока пассивации и повысило потенциал точечной коррозии при электрохимических испытаниях. В γ' -слоях при тех же условиях вообще не обнаруживается область пассивации.

Потенциал точечной коррозии, увеличенный за счет оксидирования

Тип слоя	Толщи- на слоя, мкм	Фазовый состав по- верхности			мг Fe/ /100 мл	Потенциал точечной	Плотность тока пас-
		%γ'	% e	Fe, 04		коррозни, мВ	сивации, мА/см ²
γ	12,4	95	-	5	143	_	-
γ (оксидирование)	13.0	45	15	40	4.6	700	0.2
e	12,2	3	92	5	3.3	550 - 650	0,1
 с (оксидирование) 	13,4	13	28	60	1.4	1000 - 1200	0.01 - 0.02
є (оксидирование)	22,5	7	31	62	0.7	1000 - 1200	0.01 - 0.02
Твердый хром	40,0	-	-	-	2,5	620 - 740	0,02
* Продолжительн	ость 4 ч.						

Τaι	блица4	46. Влияние струк	туры слоя на	коррознонную	стойкост
-----	--------	-------------------	--------------	--------------	----------

Рис. 154. Изменение потенциала точечной коррозни по толщине азотированного слоя сталей:

/ - сталь с 5 % Сг после азотированяя; 2 - сталь 20ХГ после азотирования; 3 - сталь с 5 % Сг после азотирования и оксидирования; 4 - сталь 20ХГ после азотирования и оксидирования



на глубине с 8 – 10 мкм резко снижается до его значения, определенного после азотирования (рис. 154).

Положительное влияние оксидирования наблюдается также при испытании взаимодействия азотированных слоев с жидким алюминием [121]. Потеря массы после 4 ч воздействия алюминиевого расплава при 735°C уменьшилась в среднем с 580 мг/см² неазотированных образцов до 85 мг/см² в образцах с нитридным слоем и до 32 мг/см² после азотирования с последующим оксидированием,

Стойкость инструментальных материалов. Азотирование повышает стойкость режущего, измерительного и штампового инструмента. Для режущего инструмента из быстрорежущих сталей рекомендуются техкологические процессы, обеспечивающие формирование диффузионного слоя на основе зоны внутреннего азотирования или с нитридной (оксинитридной є фазой) минимальной толщины 1 – 2 мкм.

Повышение стойкости режущего инструмента за счет азотирования составляет в среднем от 25 до 230 % в зависимости от конкретных условий работы. При этом азотирование должно обеспечить: постоянство формы при повышенных температурах; достаточный запас прочности (надежность); износостойкость при повышенных температурах; стойкость против термической усталости; стойкость против окисления и разрушения металла.

Стабильность формы, износостойкость при высоких температурах так же, как высокотемпературная выносливость, определяется главным образом теплопрочностью.

В зависимости от условий работы удается заменить высоколегированные стали малолегированными после их азотирования. Азотирование используется и для повышения работоспособности штампов для холодной и горячей пластической деформации. Высокая коррозионная стойкость є-фазы (нитридной и оксинитридной) позволяет использовать азотирование и для повышения пресс-форм литья под давлением.

На рис. 155 приведены данные по повышению стойкости штампов



Рис. 155. Влияние азотирования на повышение стойкости штампов для горячего деформирования из стали 38Х5МФ;

1 - неазотированные; 2 - азотирование, 16 ч; 3 - азотирование, 32 ч

Рис. 156. Схема изменения шероховатости (чистоты поверхности) и изменения размеров поверхности при азотировании [K.Keller]:

а – Поверхность до азотирования; в – поверхность после азотирования без нзменения шероховатости; с – поверхность после азотирования при изменения шероховатости

горячего деформирования азотированием. Увеличивающаяся с продолжительностью азотирования толщина слоя приводит к значительному повышению стойкости и снижению числа отказов.

Изменение шероховатости и размеров при азотировании. Принципиальная зависимость изменения размеров и микрогеометрии поверхности показана на рис. 156. Приращение размеров (Дг) происходит



Рис. 157. Изменение размеров поверхности при азотировании ($t = 570^{\circ}$ С) жидком /, ионном 2 ($t = 550^{\circ}$ С) и газовом 3 ($t = 500^{\circ}$ С) в зависимости от продолжительности процесса:

а – высокопрочный чугун; б – сталь 30ХН2МФ

в основном за счет нитридной зоны. При исходной шероховатости (R_{r_0}) происходящее изменение чистоты поверхности при азотировании характеризуется параметром (ΔR_t). Изменение размеров зависит от способа и режима азотирования.

При газовом азотирования происходит непрерывное увеличение размеров деталей, изготовленных из стали и чугуна (рис. 157). При ионном азотировании с увеличением длительности процесса наблюдается стабилизация размеров за счет распыления материала поверхности. При жидком азотировании стали размеры увеличиваются, а для чугуна наблюдается уменьшение размеров за счет активного растворения материала.

Изменение шероховатости поверхности деталей из стали, чугуна при газовом, жидком и ионном процессах азотирования по данным К.Келлера показано на рис. 158.

При длительной выдержке при газовом азотировании улучшаемой сталя 30Х2МФ происходит незначительное повышение шероховатости. При газовом азотировании чугуна шероховатость больше, чем у стали, однако увеличение продолжительности азотирования от 20 до 90 ч практически не изменяет величену микронеровностей.



Рвс. 158. Зависимость параметров шероховатости поверхности ΔR_t (a) и ΔR_a для стали ЗОХ2МФ (б) и высокопрочного чугуна (в) от продолжительности азоткровяния (К. Keller):

1 – ионное азотирование, 510°С; 2 – ионное азотирование, 550°С; 3 – жирное азотирование, 570°С; 4 – газовое азотирование, 500°С. Исходное состояние: $R_t = 1 - 2$ мкм. $R_t = 0.5 - 1$ мкж. $R_a = 0.15 - 0.3$ мкж. $R_s = 0.15$ – 0.15 мкм

Кратковременные процессы азотирования придают нитридной поверхности илифованный вид. При ионном азотировании стали наблюдается большая шероховатость, чем при газовом, характерная для процессов илпа "напыления".

Наибольшая шероховатость стали и чугуна характерна для азотирования в соляных ваннах, поскольку для этой технологии важную роль играют процессы растворения поверхности, вызывающие образование активной пористости в нитридной зоне.

На шероховатость поверхности чугунов оказывают большое влияние частицы графита. Увеличение шероховатости проявляется в меньшей степени при ионном азотировании, а в наибольшей – при жидком. Так как по краям графитных выделений (пластинок, шаров, хлопьев) ускоряется рост нитридов, профиль в местах выхода графитных включений на поверхность ухудшается.

5. ДЕФЕКТЫ АЗОТИРОВАНИЯ И ИХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ

Деформации и коробление. В процессе насыщения стали азотом происходит изменение размеров и возможно коробление деталей: чем выше температура, больше толщина слоя и сложнее деталь, тем выще цеформация. Деформация и коробление азотированных деталей обусловлены природой азотированного слоя, нерациональной конструкцией леталей, несимметричной и мекзчественной защитой от насыщения, нарушением технологии предварительной гермической обработки и неправильной укладкой деталей при обработке.

Коробления связаны с релаксащией внутренних напряжений, образующихся при формировании диффузионного слоя. Насыщение металла азотом сопровождается увеличением его объема и уменьшением коэффициента линейного расширения, что вызывает образование сжимающих напряжений в слое и растягивающих в сердцевине. При несимметричной форме детали, разной толщине стенок и односторонней защите от азотирования коробление достигает больших размеров.

Увеличение удельного объема поверхности при золивля размеров. провождается увеличением геометрических размеров деталей, так называемым "припуханием" или "наращиванием". Размеры детали в среднем увеличиваются на 4 – 6 % в зависимости от толщины азотированного слоя.

Ориентировочно увеличение размеров (мкм) при азотировании может быть определено по эмпирической формуле [1]

$$\Delta z = c(t_{\rm H} - t_{\rm p}) \cdot \frac{1}{2} a , \qquad (4.8)$$

гле с – температурная константа материала при 500°С; 0,5 < с < 2 (для технического железа с = 0,5; для нитроллоя Сг – Мо – V с = 1,3 ÷ 1,4; для нитроллоя Сг – Аl – Мо с \approx 1,5 ÷ 1,6; для чугуна с = 1,3 ÷ 1,6;); $t_{\rm H}$ – время выдержки при заданной температуре азотирования; $t_{\rm V}$ – уменьшение эффективного времени выдержки, на 280

пример, в результате депассивации; *а* – коэффициент, для углеродистых сталей *a* = 1.

Формуна справедлива только для азотирования при 500 – 520°С продолжительностью до 100 ч. Для азотирования при 450°С значения с необходимо приблизительно вдвое уменьшить, а при 550°С вдвое увеличить. На деформацию при азотировании также влияет состав обрабатываемой стали. Увеличение концентрации интридообразующих элементов и особенно алюминия приводит к повышению деформации.

При разработке технологии изготовления азотируемых деталей уде личение размеров (деформации) при азотировании в ряде случаев могут быть учтены в соответствующем уменьшении геометрических размеров деталей с учетом "наращивания" при азотировании.

Одной из причин коробления является несовершенство конструкцяя деталей и технологии се изготовления. Коробления уменьшаются с увеличением отношения площади сечения деталей к периметру азотмрованного споя. В цилиндрических, особенно пустотелых, дета лях вадо стремиться к симметричному размещению слоя относителько ося, использовать неазотируемые припуски в тонкостенных деталях (типа буртиков гильз цилиндров), которые уменьшают деформащие около горцов. При нарушении сплошности защитного покрытия происходих частичное азотирование, приводащие на деталях (типа втулок) к эллиптичности отверстия. В связи с этим на азотируемых деталях необходимо защищаемые поверхности располагать симметричю.

Уменьшению короблений способствуют снижение температуры насыщения, тщательное проведение предварительной термической обработки и рациональная укладка деталей в процессе азотирования.

Для уменьшения деформаций рекомендуется получать минимальные диффузионные слои, избегать образования є фазы и нитридной сетки по границам зерен в зоне внутреннего азотирования, проводить необходямую предварительную термическую обработку, в том числе однократный или многократный стабилизирующий отпуск. Например, для зубчатых колес высокой точности, шпиниделей станков после механической обработки проводят высокий отпуск при 600°С, 3 – 10 ч. Применение нормализации вместо улучшения обеспечивает уменьшение деформации при азотировании.

Рекомендуется следующий режим для малодеформационного азотировання для стали З8Х2МЮА: предварительная термическая обработка — нормализация от 930°С и стабилизирующий отпуск при 550°С, 5 ч; азотирование при 520°С, 25 ч со степенью диссоциации – 20 – 35 %.

Предложен в работе [129] расчетный метод прогнозирования деформагдий при заотировании деталей типа пластин и тонкостенных втулок (при отношении среднего радиуса к толщине стенки ≥ 3), учитывающий упруго-вязко-пластическое взаимодействие азотированного слоя и сердцевины.

При укладке деталей в печи необходимо исключить провисание деталей под действием собственной массы (или веса соседних деталей). Длинномерные детали целесообразно азотировать в подвешенном состоянии в шахтных печах или на опорах в камерных печах, детали спожной конфигурации (например, коленчатые валы) — вращать в процессе насыщения. Распределение температуры в печи должно быть равномерно по высоте и сечению рабочей зойы.

Хрупкость и шелушение. Этот вид дефектов азотированной поверхности характеризуется большим разнообразнем пороков по конфигурации, строению, размерам, частоте повторения, области распространения и топографии расположения и в большинстве случаев вызывается пересыщением поверхностного слоя азотом. Хрупкость и шелушение слоя могут быть вызваны несоблюдением режимов предварительной термической обработки, азотирования и шлифования [130].

Дефекты металлургического происхождения выявляются в виде единичных или групповых выкрашиваний слоя типа раковин неотределенной формы, без четко выраженной ориентировки, и продольных сколов различной величины, ориентированных по направлению волокон. Ответственными за эти дефекты являются либо пороки слитка (оксидные пленки, усадочные раковины, пустоты, неметаллические



Рис. 159. Трещины в азотированном слое по границам зерен:

 a^{-} сталь, содержащая 0.299 % С и 2.08 % Ті; 1.3 % Сг после азотирования при 600°С в течение 6 ч. × 200; б – сталь 40Г14Н8Х6Ф после азотирования при 750°С в течение 6 ч в 20 %-пой смися NH₂ + 80 N₂. × 300; в – выкладиквание отделялых зерен с поверхности азотированной сталя X16 после азотирования при 700°С в течение 6 ч. × 300

включенкя), либо пороки кузнечного и прокатного передела (закатъ, законъ, плены).

В местах неметаллических включений, плен, трещин и других нарушеный сплоциюсти наблюдается вспучивание слоя, вызванное больиюй комцентрацией азота и образованием повышенного количества є фазы. При шлифовке такой слой выкрашивается.

Высокая концентрация алюминия и титана в стали может являться причиной пересыщения диффузионного слоя азотом, что сопровождается охрупчиванием слоя, появлением трещин и щелушением.

Наиболее часто хрупкость наблюдается у стали 38Х2МЮА, содержащей алюминий на верхнем пределе; в сталях, легированных титаном пря соотношении Тi/С = 9,5, в коррозионных сталях на ферритиой, аустенитной и мартенситной основах (рис. 159). Хрупкая поверхмостная зона может быть удалена шлифованием на глубине 10 – 50 макм без снижения твердости.



Рис. 160. Выделения натридов по границам зерен

Хрупкость может быть вызвана поверхностным обезуглероживанием перед азотированием и перегревом при предварительной термической обработке.

При азотировании обезуглероженной стали 38Х2МЮА образуются крупные нитридные [вероятно (FeAl) 4N] выделения по границам и в объеме зерен. Часто объемные выделения нитридов рассекают зерно на отдельные области, нарушая сплошность металла, вызызая рост внутренних напряжений, образование трещин и отслаивание азотированного слоя (рис. 160, 161). Поэтому при термической обработке необходимо применять защитные атмосферы, предохраняю. щие стали от обезуглероживания, и предусматривать припуски на механическую обработку, гарантирующие удаление обезуглероженного слоя[#].

Крупнозернистая структура углеродистых и легированных сталей способствует окрупчиванию поверхности, при этом происходит преимущественная диффузия азота по границам зерен, вызывающая образование сплошной нитридной сетки (рис. 162). Повышение температуры закалки стали З8Х2МЮА выше 920°С вызывает рост зерна и увеличение хрупкости в 2 — 5 раз, оцениваемой по отпечатку алмазной пирамиды по Виккерсу при нагрузке 300 H.

Скорость охлаждения при закалке в процессе предварительной термической обработки заготовок также может влиять на хрупкость азотированной поверхности стали З8Х2МЮА при шлифовании. Закалка в масле (при толщине заготовки 32 мм) приводит к выкрашиванию азотпрованной поверхности при шлифовании; закалка в воде уменьшает хрупкость азотированного слоя.

Дефекты азотирования и шлифования появляются на поверхности





Рис. 161. Выделения нитридов в обезутлероженной зоне стали З8Х2МЮА

Рис. 162. Нитридная сетка в азотированных сталях с титаном при Ti/C > 9,5

^{*} Для стали 39Х2МЮА припуск составляет 2 – 7 мм, так как она обладает высокой склонностью к обезуглероживанию.

в процессе шлифования или хонингования и имеют вид:

шелушения токких "фильмов" азотированного слоя по ходу шлифовального камия;

ысасового поражения поверхности мелкой "сыпью" – точечных выкращиваний (глубиной до 0,05 мм), появляющихся при доводочных операциях;

густой сетки мелких трещин.



Микроструктура азотированного слоя, склонного к шелушению при шлифовании, характеризуется наличием развитой нитридной сетки по границам аустенитных зерен.

Для уменьшения шелушения должны соблюдаться оптимальные условия шлифования; поперечная и продольная подачи должны иметь параметры, исключающие прижог. Засаливание кругов недопустимо, При азотировании высоколегированных коррозионностойких сталей часто наблюдаются повреждения поверхности в виде микротреплин по границам зерен ("сетка растрава"), выкращивание отдельных зерен и шелушение слоя (в частности, при азотировании зустенитных мартанцовистых сталей типа 45Г14ВХ3100) (рис. 163).

Микротрешины по границам зерен ("сетка растрава") – обнаруживаются на полированной поверхности при рассмотрении под микроскопом. Этот дефект характерен для высокотемпературного азотирования ($T > 700^{\circ}$ C). Установлено, что трещины образуются в процессе охлаждения изделий после азотирования и имеют тем большую глубину, чем больше длительность насьпшения. Рентгеноструктурным анализом показано, что образование трещины связано с изменением структуры в процессе охлаждения. При охлаждении происходит распад γ' и с фаз с образованием сфазы и азота. Одновременно образуются оксиды Me_2O_3 . Возникновение их обусловлено повышенной активностью атомов железа, образующихся при распаде нитридов. Изза разной плотности ингридов железа и вновь образующихся фаз (Fe_α, Fe₂O₃) при распаде нитридов возникают значительные напряжения, приводицие к образованием микротрещин. Трешины образуются в местах локализации нитридов по границам зерен.

Разработаны шкалы "сетки растрава", регламентирующие ее величину в азотированном слое.

При выкрашивании поверхность изделий в большей или меньшей степени покрыта язвами (кавернами). Поверхность металла, обнажившаяся при выкрашивании, темная, окиспенная. Выкрашиваться могут как соседние зерна, так и расположенные на значительном расстоянии друг от друга. При неблагоприятных условиях выкращиванием может быть поражена вся зогированная поверхность.

Пониженная и пятнистая твердость слоя. Пониженная поверхностная твердость азотированного слоя обусловливается обычно следующими причинами:

нарушением технологии процесса азотирования (повышением температуры, высокой степенью диссоциации аммиака в отдельных объемах печи, перерывом в подаче аммиака);

несоблюдением технологии предварительной термической обработки. Повышение температуры нагрева под закалку приводит к получению крупнозернистой исходной структуры, а отсутствие защитной атмосферы вызывает обезуглероживание поверхности. С вовыщением температуры процесса твердость уменьшается вследстане коагуляция витридов. Пятинстая (неравномерная) твердость в пределах одной деталя вызвана наличием на упрочняемой поверхности следов олова или жидкого стекла (при частичном азотирования); плохим обезжариванием деталей и разнозернистостью структуры стали. Участки с мелкими зернами имеют более высокую твердость, чем участки с куриными зернами.

Повышение толцяны защитного слоя при лужении может привести к растехавню олова при нагреве в процессе азотирования на упроцимемой поверхности. Неполное удаление олова (жидкого стекла) с азотвруемой поверхности также приводит к получению пятнитотой твер-



Рыс. 164. Неравномерность азотированного слоя коррозионностойких сталей, × 200
дости. Зачистка границ нанесения защитного покрытия и фосфатирование после лужения предупреждают появление пятнистости по твердости, так как в процессе азотирования олово удерживается силами поверхностного натяжения на фосфатированной поверхности. При азотировании коррозионностойких сталей пятнистая твердость получе ется при некачественной депассивирующей обработке (рис. 164).

Методика измерения твердости дана в Приложении п. 3, рис. 165, 166. Понижениая толщина слоя. Понижение температуры процесса, повышение степени диссоциации аммиака и сокращение выдержек – причины получения неглубокого диффузионного слоя. При азоткровании коррозионностойких и жаропрочных сталей большое значение имеет способ депассивации. При предварительном удалении оксидной пленки шлифовкой или травлением перед азотированием возможно вновь ее образование.

Частичное сохранение оксидной пленки приводит к неравномерности диффузионного слоя по периметру дегали (рис. 164). Неравномерная толщина слоя может быть связана также с неправильным выбором режимов механической обработки дегалей перед азотированием. Установлено, что на шлифованной поверхности толщина слоя в 2 – 3 раза выше, чем после фрезерования или точения, что связано



Рис. 165. Номограмма для выбора нагрузки при измерении поверхностной твердости в зависимости от толщины образца и твердости слоя по Виккерсу



Рмс. 166. Кривая распределения твердости в азотированном слое: F – нагрузка при измерении твердости; h – глубина от поверхности до определенного значения твердости в диффузионном слое; RH – поверхностная твердость; КН – твердость сердцевины; дополнительная величина к среднему значекию твердости сердцевины

с образованием на поверхности в первом случае растягивающих остаточных напряжений, облегчающим диффузию азота, в отличие от сжимающих напряжений во втором случае, при котором диффузия азота затруднена.

Исправление брака по пониженной толщине слоя достигается повторным азотированием.

Для стали 38Х2МЮА время выдержки при повторном азотировании назначается из расчета 0,10 мм за 10 ч.

10 - 928

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Обозначения параметров азотированного слоя на чертежах*

Процессы термообработки. На первом месте должна стоять основная технологическая операция, определяющая требуемые свойства материала, например "нементированиая и закаленная сталь". Если требуется провести несколько термических процессов, то они даются в технологической последовательности, разделяются точкой с запятной; например — заканка, отпуск, термическое старение.

Требуемые свойства: твердость, прочность и т.п. дополнительно проводятся в чертеже в виде измеряемой величины с допусками, например (38 – 3) НRC. Если требуется только минимальное или маскимальное значение, то измеряемая величина дается в сокращенном обозначении "max" или "min", поставленная в скобки, например (55 min) HRC или (320 max) HV.

Под термином твердость понимают только твердость поверхности. При необходимости дополнительно дается твердость сердцевяны, причем ее сокращенное обозначение КН ставится до измеряемой величины, например: КН (350 ± ± 50) HV.

Значения толщины поверхностных слоев. В случае, если в задачу термической обработки входит обработка поверхностного слоя, то исползуется термин толщина слоя, с допусками, связанными с условиями техмологического процесса, величина которой обозначается буквой " h", после чего ставится знак равенства и ее значение. Величина h представляет собой расстояние от поверхности до определенной установленной границы в мм без указания размерности. Если h выражает "глубину до заданной твердости", то это обозначает расстояние до границы слоя с определенным значением твердости. В скобках после h дается величина этой твердости. Тип твердомера и натрузку при измерении обозначают следующим образом – h (540 HV 0,5) = 0,8 ± 0,3 или h (50 HRC) = = 4 ± 1.

Допускается указывать значения твердости в связи с твердостью сердцевины (КН). Тогда это обозначается КН + h, где рекомендуется ставить 25; 50 или 100 единиц пердости в НV и затем значения прилагаемой нагрузки. В качестве примера: h (КН + 50 HV 0,1) = 0,3 ± 0,1 (рис. 92).

При замере твердости сердцевины среднее значение, полученное из кривой твердости, дается в НV с указанием нагрузки (после цифры).

Если h выражает топшини нитридного слоя, то после h ставится в скобках VS; например, h(VS) = 0.01 min. Вместо сокращенной заниск VS можно ставить конкретный состав нитридных фаз, например, $h(\epsilon + \gamma) < 0.015$.

Если условия работы требуют указаний на полное строение слоя (интридную зону и общую толицину слоя), то данные приводятся в последовательном порядке и отделяются друг от друга точкой с запятой; например, h (VS) = 0,02 \div \div ,0,03; h (500 HV 1) \approx 0,1 \div 0,3 (табл. П.1).

Термическое оборудование дается в тексте или в чертеже, а также комбинированно в чертеже и тексте. Место замера твердости может быть специально указано.

Приведенные примеры охватывают только минимальные требования к объему информации. Цифровые значения в примерах даны только для пояснения и не могут быть использованы для обобщений.

Для рабочих процессов, например, газового азотирования, оксикарбонитри-

^{*}По данным ФРГ.

Процесс	Объем и последовательность сведений	Примеры обозначения на чертежах
Азоткрование	Процесс Толижна изгранного ског	Азотирование
	Толиния писточного стоя	$h(VS) = 0.02 \min$
	(глубина слоя до заданной твердости)	$= 0.6 \pm 0.1$
	Минимальное эначение твердости	(450 min) HV,
Термсобработка с последующим	Процесс термообработки (TO)	Улучшение
230тнрованием	Твердость после ТО	235 – 265 HV
	Процесс химико-термической обработки (ХТО)	Азотирование
	Толщина нитридного слоя	$h(VS) = 0.003 \div 0.006$
	Толщина диффузионного слоя	$h(500 \text{ HV}_{0,5}) = 0.6 \pm 0.1$
	Минимальное значение твердости	(700 min) HV ₁₀

Т а 6 л н ц з П.1. Обозначение из чертехках дамных об азотированных деталях

ровання и т.д., а также для комбинированных процессов, например, азотированыя с последующей поверхностной закалкой или наоборот, сведения даются по смыслу.

2. Методика металлографического исследования азотированного слоя

Металлографический анализ. При изготовлении микрошлифов возможно скапывание азотированного слоя, поэтому образцы готовят, закрепляя их в струбщетах (специальные оправки) с прокладками из фольти меди или тугоплавких металлов (внобия, молибдена). При этом обеспечивается жесткий контакт образые с оправкой и предотвращается скалывание слоя и неплоскостность анапазяруемой поверхности ("завал шлифа"). Отсутствие скалывания достигается также заливкой образца в бакелит (легкоплавкий сплав) или запресовкой в шивстмассу, однако такой способ подготовки шлифа может привести к его "зазалу".

Толщину азотированного сдоя определяют по микрошлифу азотированного образць-свиде-свидетеля или образца, вырезанного из детали. Контрольные образцы житотаяливают из марки стали детали и подвергают такой же предварительной терижжеской обработке. Расположение образцов-свидетелей в рабочем пространстав нечи должно бдять указано в технологической каоте.

Для выявления структуры азотнованного слоя конструкционных сталей чаще применяют 4 %-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте. Возможизме травители [105] для выявления структурных составляющих диффузионного слоя даны в работе (табл. П2).

Общую толщину азотированного слоя определяют на травленом шлифе под мижроскопом при увеличении × 100, толщину карбонитридной зоны при уве-

Порядковый номер и на- звание реак- тива	Состав реактива	Способ применения реактива	Преимущественное выяв- ление структурных состав- ляющих (фаз) в сплаве	Особенности состав- ления, действия и применения реактива	
1	2	3	4	5	
 Раствор азот- ной кислоты в этиловом спирте 	Азотная кислота 2 – 4 мл Этиловый спирт 100 мл	Погружение, нанесение ваткой. Продолжитель- ность от нескольких секунд до нескольких минут. Промывка этило- вым спиртом, сушка су- хим воздухом	Применяется для сталей и чугунов. Выявляет структур зэотированного слоя. В течение 20 – 30 с окрашивает браунит (азо- пистый эвгектоид) и нит- рид железа – Fe ₄ N	Для замедления Травления в качестве растворителя приме- няют амиловый спирт или глицерии	
2. Раствор смесн пикриновой (А) и азотной (Б) кислоты	А. 4 %-ный раствор пикри- новой кислоты в этиловом спирте Б. 4 %-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте	Смесь растворов А и Б готовят в соотношении 10:1. Погружение, втя- рание, промывка ацето- ном. Время травления – несколько секунд	Выявляет структуру азо- тированного слоя		
3. Раствор солей меди и магния в соляной кислоте	Сернокислая медь, 1,25 г; хлорная медь, 2,5 г; хло- ристый магний, 10 г; соля- ная кислота, 2 мл; вода, 100 мл; этиловый спирт, 1000 мл	Травить погружением в холодный раствор в тече- ние от 1 мин до несколь- ких минут	Выявляет структуру азо- тированного слоя нитри- дов, хромоникелевых, хромованадиевых и Дру- гих сталей	Сначада все компонен- ты растворяют в воде, а затем полученный рас- твор разбавляют спир- том	
4. Последова- тельное травле- ние в двух раство- рах солей ртути меди и магния к	А. Хлористая ртуть 1 г, со- ляная кислота 20 мл, эти- повый спирт до 1000 мл Б. Хлорная медь 1 г, со- ляная кислота 40 мл, эти-	Шлиф погружают после- довательно на несколько секунд в раствор А и в раствор Б	Для травления к окра- шивания диффузион- ного слоя	Растворы должны быть светлыми и использо- ваться однократно	

Таблица П.2. Реактивы для выявления азотированного слоя [105]

292

соляной кислоты ловый спирт 10 мл

 Раствор сернокислой меди в соляной кис- лоте 	Соляная кислота 100 мл. сернокислая медь 20 г. вода – 100 мл	Траяление и погружение на i – 2 ммн с последую- цей промывкой водой или спиртом	Для выявления структу- ры и толщины джффузы- онного слоя хромистых коррозионностойких ста- лей, а также жаропрочных сталей с Ni, Cr, Co, B и т.д., кобальтовых сплавов	Применяется много- кратное травление с промежуточной про- мывкой. Можно поль- зоваться напретым до 50 – 70°С реактиваом, при этом воду частич- но заменить спиртом
6. Последова- вательное трав- ление в двух растворах	А. Соляная кислота 30 мл, азотная кислота 10 мл, Б. Хлорное железо 10 г, соляная кислота 30 мл, азотная кислота 10 мл, этиловый спирт – 100 мл	Шлиф травят несколько секунд в растворе А, затем в растворе Б. По- сие легкой полкровки спедует опять протравить раствором Б до выявле- ния структуры	Для выявления структуры готярозанного споя стали	Раствор А составля- кот перед употребле- нием; в растворе Б азотную кислоту мож- но заменить 2 – 3 %- ным раствором плавн- коеод испоты для ускорения травления
 Раствор пикри- новой кислоты и едкого натра 	Пикриновая кислота 2 – 5 г. едкий натр 20 – 25 г. Вода дистилиро- ванная, 75 – 100 мг	Шлиф травят погруже- нием в нагретый до 60°С раствор в течение не- скольких минут	Окрашивает через 2 $-$ 3 мин браунит, чеерез 5 $-$ 6 мин нитриды типа Fe ₁₆ N ₂	Пакриновая кислота растворяется в зара- нее приготовленном растворе едкого нат- ра в полевинном ко- личестве воды. В рас-

Пакориновая кислота растворяется в заранее приготовленном растворе сихого наттвор, нагрестый ниже твор, нагрестый ниже твор, нагрестый ниже твор, нагрестый ниже твор, нагрестый ниже па водиной бане, добавляют остальную воду до растворения всето осациа; готовый реактив необходимо хранить в темной герметичной посуле, он полжен иметь шелочную реакцию, что проверяется лакмусовой бумажкой

Продолжение табл. П 2

L	2	3	4	5
8. Раствор солей калия и аммония	Соляная киспота 20 мл, метабисульфит калия до 1 г. фтористый аммоний 24 г. Вода 1000 мл	Шлиф травят до появле- ния налета сульфидов	Для выявления интридов и карбидов в коррози- онностойких сталях и сплавах типа инмоник. Натриды окрашиваются в желтый, карбиды в се- рый цвет	Реактив используют после добавления ме- пасульфита калия в количестве 100 – 1000 мг на 100 мл раствора: чем боль- ше инкеля в стали, тем больше нужно добавлять метаби- сульфита калия
9. Раствор солей натрия в фос- форной кислоте	Пирофосфат натрия 20 г, фосфорная кислота 13 мл. молибдат натрия 3 мг, нитрит натрия 6 г, вода 1000 мл	Слегка протравленный шлиф погружают в ре- актив на 15 – 90 с, промывают и сущат	Азотированный слой не окрацичается, феррит окрашивается в цвет от синего до красного	Реактив сохраняется 48 ч, поэтому во из- бежание распада нит- рида натрия его вво- дят в раствор перед употреблением

личения x 300 — 500. За общую толщину азоткрованного слох принимают весь слой, обнаруженкый под микроскопом в виде темной полосы с заметным переходом к сордидение.

Эффективная толщина слоя определяется [131, 132] по кривой распределения твердости до значения твердости, требуемой чертежом (рис. 92).

Возможно выявление структуры методом избирательного окисления структурных составляющих при нагреве.

Поперечные микрошлифы нагревают в атмосфере воздуха до 260°С. В процессе окисления интриды окрашиваются в светло-желтый цвет, а эвтектоид в коричивез филонговый.

3. Методика измерения тверцости

Выбор способа замера поверхностной твердости. В преобладающих случаях применяют замер твердости азотировайных поверхностей по способу Виккерса. Рекомендуется при замере твердости металлов использовать нагрузку от 9.8 до 980 Н. Для черных металлов, как правило, применяют нагрузку от 900 Н. Величниу нагрузки выбирают в зависимости от голщины образца (голщины слоя) и значения твердости (рис. 165)*.

Твердость азотированных слоев при задаином материале и постоянных параметрах азотирования зависит от нагрузки на твердомере, а также при постоянной нагрузке зависит от материала и параметров азотирования. Хороно зарекомендовали замеры твердости слоев, содержащих по Виккерсу с нагрузкой 10 кг для цементуемых и улучшаемых сталей.

Построение и анализ кривой твердость – глубина. Твердость, для построеняя крявой распределения твердости, по толщине слоя, обычно измеряют при нагрузке в 0,98 H (0.1 кг). При нанесении оппечатков необходимо следить, чтобы расстояние от края образца до первого оптечатка составляло бы не менее 1.5 его диатоналей, а между двумя соседлиим отпечатками – не менее двух диагоналей большего из них.

Распространенная в Германии схема построения кривой твердость – глубина и анализ ее показаны на рис. 166.

Нестандартные понятия:

RH – поверхностная твердость – наибольшее значение (среднее из 5 замеров) в кривой "твердость – глубина" для зоны внутреннего азотирования, определенная в соответствии с правилами замера, изложенными выпце.

h R H — расстояние от края до максимального значения твердости; КН — твердость сердиевины (среднее значение из 5 замеров); ΔH — рост твердости, разность между поверхностной твердостью и твердостью средневины; $\Delta H/100$ мкм граднент твердости: польем касательной в точке W значений (КН + $\Delta H/2$) в $H V_{\bullet, I}$ и h (КН + $\Delta H/2$) на кривой твердость – глубина, мк; h (КН + $\Delta H/2$) – расстояние до твердости, соответствующей граничным значениям твердости КН + $\Delta H/2$ (пригодно только для сталей с $\Delta H > 100$ HV); (КН + n HV x) – расстояние до определенной твердости, отвесенное к повышенной за счет разброса твердости сердивений (n = 25,50 лии 100 сдини твердости).

В настоящее время в чертежах обычно принимается значение h (KH + 50 HV, ...).

^{*} Широко используется в Германии.

Зависимости толщины и твердости слоя от параметров газового азотирования (рис. П1 – П24) [133]



Рис. П.1. Влияние режима азотирования на топщину интридной зоны стаци 18ХГТ: $a - 560^{\circ}$ С; $b - 580^{\circ}$ С; $a - 620^{\circ}$ С; l - общая толщинанитридной зоны; <math>2 - топщинапористой зоны с-фазы

Рис. П.2. Влияние режима азотирования на поверхностную твердость стали IRT: a - 0.5 HV; $\delta - 1.0$ HV; a - 5.0 HV; $\delta - 500^{\circ}$ C; $2 - 580^{\circ}$ C; $3 - 620^{\circ}$ C





Рис. 11.3. Распределение твердости по толщине диффузионного слоя стали 18ГТ после различных режимов азотирования; a - 3 ч; $\delta - 6$ ч; e - 9 ч; e - 12 ч; $l - 560^{\circ}$ C; $2 - 580^{\circ}$ C; $3 - 620^{\circ}$ C



ht doed a find a gamma a

Рис. П.5. Влияние режима азотирования на поверхностную твердость стали 40XM: a = 0.5 HV; 6 = 1.0 HV; e = 5.0 HV; $1 = 560^{\circ}$ C; $2 = 580^{\circ}$ C; $3 = 620^{\circ}$ C

PNC. II.6. Распределение твердости по топщине диффузионного слоя стали 40XM после различных режимов азотврования: a - 3 ч; b - 6 ч; a - 9 ч; e - 12 ч; $l - 560^{\circ}$ C; $2 - 580^{\circ}$ C; $3 - 620^{\circ}$ C

Рис. П.4. Влияние режима азотирования на толщину нитоил-

ной зоны стали 40XM: $a - 560^{\circ}$ С; $b - 580^{\circ}$ С; $e - 620^{\circ}$ С; l - общая толщинанитридной зоны; <math>2 - толщина

пористой зоны с фазы





Рис. П.7. Влияние режима азотирования на толщину нитридной зоны стали 40x2M0: $a - 560^{\circ}$ с; $d - 580^{\circ}$ с; $e - 620^{\circ}$ с; 1 - общая толщина нитридной зоны; <math>2 - толцина пористой зоны <math>e qasa



Рис. П.8. Влияние режима азотирования на поверхностную твердость стали 40Х2МФ: a = 0.5 HV; 6 = 1.0 HV; $\theta = 5.0$ HV; $1 = 560^{\circ}$ C; $2 = 580^{\circ}$ C; $3 = 620^{\circ}$ C



Рис. П.9. Распределение твердости по топщине диффузионного слоя стали 40Х2МФ после различных режимов азотирования:

a - 9 v; $\overline{o} - 12$ v; e - 3 v; e - 6 v; $1 - 560^{\circ}$ C; $2 - 580^{\circ}$ C; $3 - 620^{\circ}$ C

Рис. П.10. Влияние режина вотарования на топшику внурканой зовы сталя 25% (с. в. – 50°С; б. – 580°С; в. – 62°С; с. нополная пинка – обцая топщина натряцика порястой зовые - фазы





Ржс. П.11. Влияние режима азотирования на поверхностную твердость стали 25X3M: a - 0,5 HV; b - 1,0 HV; a - 5,0 HV; $J - 560^{\circ}$ C; $2 - 580^{\circ}$ C; $3 - 620^{\circ}$ C



Рис. П.12. Распределение твердости по толщине диффузионного слоя стали 25ХЗМ после различных режимов азотирования:

a - 3 q; δ' - 6 q; ε - 9 q; ε -12 q; I - 560°C; 2 - 580°C; 3 -620°C



Рис. П.13. Влияние режима азо *пирования* на толщику нитридной зоны стали З8ХХИЮА: сплощная линия – общая толцина нитридной зоны; штриховая – толщина пористой зоны ϵ - фазы; $a - 560^{\circ}$ C; $\delta - 580^{\circ}$ C; $b - 620^{\circ}$ C



Рис. П.14. Влияние режима азотирования на поверхностную твердость стали 38X2MIOA: $I = 560^{\circ}C; 2 = 580^{\circ}C; 3 = 620^{\circ}C; a = 0.5$ HV; $\delta = 1,0$ HV; a = 5,0 HV



Рис. П.15. Распределение твердости по топщине диффузионного слоя стали 38Х2МЮА: a - 3 ч; 6 - 6 ч; e - 9 ч; z - 12 ч; $1 - 560^{\circ}$ C; $2 - 580^{\circ}$ C; $3 - 620^{\circ}$ C



Рис. П.16. Влижние режима азотирования на топщину интридной зоны стали 25XSM: $a - 560^{\circ}$ С; $\delta - 580^{\circ}$ С; $a - 620^{\circ}$ С; сполная личия – общая топцина нитридной зоны; штриховая – топцына пористой зоны є фазы

Рис. П.17. Влияние режима азотирования на поверхностную твердость стали 25X5M: a = 0.5 HV; $\sigma = 1.0$ HV; e = 5.0 HV; $I = 560^{\circ}$ C; $2 = 580^{\circ}$ C; $3 = 620^{\circ}$ C



Рыс. П.18. Распредаление твердости по голицене дворузкомного слоя стали 25Х5М после различных ремниеов азотяронания:

 $\begin{array}{l} I = 560^{\circ}\text{C}; \ 2 = 580^{\circ}\text{C}; \ 3 = \\ 520^{\circ}\text{C}; \ a = 3 \ \text{v}; \ \delta = 6 \ \text{v}; \ a = \\ 9 \ \text{v}; \ z = 12 \ \text{v} \end{array}$





Рис. 11.19. Вляжние режима азотирозания на топциину нитридной зоны стали 40X5M Φ : $a - 520^{\circ}$ C; $b - 540^{\circ}$ C; $b - 560^{\circ}$ C; сплошная линия – общая топцина

нитридной зоны; штриховая – толщина пористой зоны є фазы



Рис. П.20. Влияние режима азотирования на поверхностную твердость стали 40Х5МФ:

 $a = 0.5 \text{ HV}; \ 6 = 1.0 \text{ HV}; \ 8 = 5.0 \text{ HV};$ $1 = 560^{\circ}\text{C}; \ 2 = 580^{\circ}\text{C}; \ 3 = 620^{\circ}\text{C}$

Ркс. П.21. Распределение твердости по толщине диффузионного слоя стали 40X5МФ:





Рис. П.22. Влияние режима заотировайня на толщину интридной зоны петированной стали (1,2 % C; 4,4 % Cr; 0,5 % Mr; 1,2 % Mo; 1,55 % V; 3,2 % W; 2,3 % Si); сплощная личия – общая толщина интридной зоны; штрих – толщина пористой зоны зоны е фазы; *a* – 520°C; *б* – 540°C; *e* – 550°C

Рис. П.23. Влияние режима азотирования на поверхностную перирость летированию стали (1.2 % C; 4.4 % Cr; 0.2 % Mr; 1.2 % Mo; 1.55 % V; 3.2 % W; 2.3 % Si); a - 0.5 HV; $\delta - 1.0$ HV; $\sigma - 5.0$ HV; $I - 560^{\circ}$ C; 2 - 580°C; $3 - 620^{\circ}$ C; 2 - 580°C;





Рис. П.24. Распределение твердости по толщине диффузионного слоя легированной стали (1,2 % С; 4,4 % Сг; 0,2 % Мп; 1,2 % Мо; 1,55 % V; 3,2 % W; 2,3 % Si)



5. Зависимости толицимы и твердости слоя от параметров азотирования в тлеющем разряде (рис. П25 – П47)

Ркс. П.25. Влияние режима азотирования в тлеющем разряде стали З8Х2МЮА на твердость по Виккерсу: a - 1 HV; $\delta - 10$ HV; $I - 400^{\circ}$ C; $2 - 440^{\circ}$ C; $3 - 480^{\circ}$ C; $4 - 520^{\circ}$ C; $5 - 560^{\circ}$ C



Рис. П.26. Влияние температуры и продолжительности азотирования в тлекощем разряде на распределение твердости по толщине диффузионного слоя стали ЗХХМИОА.







Рыс. Влияние температуры и продолжительности азотирования в тлеющем разряде на толщину натридной зоны на стали $38X2M(0A_2)$ 1 - 400°C; 2 - 440°C; 3 - 480°C; 4 - 520°C; 5 - 560°C



Рис. П.29. Влияние режима азотирования в тлекощем разряде на твердость по Виккерсу стали 30Х3МФ: 4 - 1 НV: 6 - 10 HV

Ржс. П.27. Влияние температуры и продолжительности азотирования в тлеющем разряде на эффективную голщину диффузионного слоя на стали 38Х2МЮА: a - до 400 HV; 6 - до 500 HV; e - до 600 HV; $I - 400^{\circ}$ C; $2 - 440^{\circ}$ C; $3 - 480^{\circ}$ C; $4 - 520^{\circ}$ C; $5 - 560^{\circ}$ C



Рис. П.30. Влияние температуры и продолжительности азотирования на распределение твердости по топщине диффузионного слоя стали 30X3MO: $a - 440^{\circ}$ С; $b - 480^{\circ}$ С; $c - 520^{\circ}$ С; $c - 560^{\circ}$ С; l - 1 ч; 2 - 6 ч; 3 - 12 ч; 4 - 18 ч





Ркс. П.32. Влияние температуры и продолжительности азотнрования в тлеющем разряде на толщину нитридной зоны стали ЗОХЗМФ



Рас. П.33. Влияние режима азотирования стали 36X3M в тлеющем разряде на твердость по Виккерсу: a - 1 HV; $\delta - 10$ HV; $I - 400^{\circ}$ C; $2 - 440^{\circ}$ C; $3 - 480^{\circ}$ C; $4 - 520^{\circ}$ C; $5 - 560^{\circ}$ C



Рис. П.34. Влияние температуры и продолжительности азотирования на распределение твердости по толщине диффузионного споя стали 36 X3M: $a - 440^{\circ}$ С; $\delta - 480^{\circ}$ С; $\epsilon - 520^{\circ}$ С; $\epsilon - 560^{\circ}$ С; l - 1 ч; 2 - 6 ч; 3 - 12 ч; 4 - 18 ч



Рис. П.35. Влияние температуры и продолжительности азотирования в тлекощем разряде на эффективную толщиму диффузионного слоя на стали $36\chi^3M$: a - по 400 HV; $\delta - 500$ HV; a - 600 HV; $1 - 400^{\circ}$ C; $2 - 440^{\circ}$ C; $3 - 480^{\circ}$ C; $4 - 520^{\circ}$ C; $3 - 560^{\circ}$ C



Ржс. Л.36. Влияние температуры и продолжительности азотирования в тлеющем разряде на толщину нитридной зокы: стали 36X3M: 1 ~ 400°C; 2 - 440°C; 3 - 480°C; 4 - 520°C; 5 - 560°C



Рас. П.37. Влияние режима азотирования в тлеющем разряде стали 40XM на твердость по Виккерсу: a - 1 HV; $\delta - 10$ HV; $l - 400^{\circ}$ C; $2 - 440^{\circ}$ C; $3 - 480^{\circ}$ C; $4 - 520^{\circ}$ C; $5 - 560^{\circ}$ C



Рис. П.38. Влияние режима азотирования в тлеющем разряде на распределение твердости по толщине диффузионного слоя стали 40XM: $a = 440^{\circ}$ С; $6 = 480^{\circ}$ С; $s = 520^{\circ}$ С; $z = 560^{\circ}$ С; l = 1ч; 2 = 6ч; 3 = 12ч; 4 = 18ч





Ржс. П. 40. Применение азотирования для повышения несущей способности (на 20 %) коленчатого вала из стали 3СХ2МФ:

 $a - oбщий вид вала; <math>\delta - pаспределение$ михротвердости по толщине диффузионного слоя; <math>s - аликине толщини азотированного слоя на предел выиосливостивала: <math>h (500 HV 0,1) = 0,38 мм; h (KH + 50 HV 0,1) = 0,50 мм



Рис. П.41. Применение азотнрования для повышения контактной прочности зубчатых колес из стали ЗОХ2МО: а – общий вид зубчатых колес; б – влияние материала и способа упрочнения на контактную прочность зубчатых колес; е – распределение твердости по толщине диффузионного слоя; 1 – сталь ЗОХ2МО после азотнрования; 2 – сталь 20ХМ после цементация; 3 – сталь АЗХНИ после азотнрования;



Рис. П.42. Применение кратковременного газового азотирования стали 20ХМ вместо цементации для упрочнения вала червачной передачи: a - общий вид деталей; 6 - распределение твердости по толщине диффузионного слоя h (KH + 50 HV 0,1) = 0,43 мм



Рис. П.43. Применение кратковременного азотирования для повышения износостойкости элементов цепи из чутуна:

a' — общий вид детали; b' — изменение величины износа в зависимости от пути трения (l' — в исходном состоянии; 2 — после кратковременного азотироваияя); b' — детпределение передости по топщине диффузионного споя



Ржс. П.44. Применение кратковременного газового азотирования для замены "классического" газового азотирования при упрочнении детали из улучщаемых станей:

 $a \sim общий вид деталей; 6 – распределение твердости по толщине диффузион$ ного слоя (1 – кратковременное газовое азотирование; 2 – "классическое" азотирование)





FRC. П.45. Применение азотирования для инструмента холодной обработки: повышение стойкости после азотирования от 1,8 · 10⁶ до 5,0 · 10⁶ штук изделий; а — общий вид инструмента; б – распределение твердости по толщине слоя n (KH + 50 HV 0,1) = 0,1 мм

Рис. П.46. Применение азотирования для упрочнения червячной фрезы. Ширина площадки износа без азотирования 0,5 - 0,7 мм и после азотирования -0,1 - 0,3 мм



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.
- Прокошкин Д.А. Химико-термическая обработка металлов. Карбонятрация. М.: Машиностроение, 1984. – 240 с.
- Матин Я.И. Электропечи для газового азотирования. Л.: Энергия, 1975. 106 с.
- Цокуренко М.Г. Основные типы электропечей для газового азотврования// Металловедение и термическая обработка металлов. – 1974. № 3. С. 46 – 51.
- Матин Я.И. Пути совершенствования печей для газового азотирования/Металловедение и термическая обработка металлов. – 1974. № 3. С. 42 – 46.
- Wünning J. Zeitschrift für Wirtschafflische Fertigung, 1974, Bd. 69, № 2, S. 80 -85.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование в тлеющем разряде//Технология и механизация термической обработки металлов. М.: НИИИнформтяжмащ, 13 – 74 – 8, 1976. 36 с.
- Применение ионного азотирования для упрочиения ответственных деталей станков/О.Ю.Коцюбинский, А.Я.Новикова, А.С.Зотьева и др. М.: ЭНИМС. – 1980. – 27 с.
- Шыраин Э.С., Курдюмова В.Е., Блинов В.И. и др. Ионное азотирование деталей станков и режущего инструмента//Металловедение и термическая обработка металлов. – 1983, W 5. С. 19 – 23.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Межонов А.Е. и др. Устройство для регулирования состава газовой атмосферы при химико-термической обработке//Изв. вузов. Машиностроение. 1980. № 7. С. 108 – 111.
- Криулин А.В., Сыров К.Ю. Газовое сульфоцианирование в атмосфере пролуктов пироинза карбамида и серы/Метапловедение и термическая обработка металлов. 1982. № 4. С. 19 – 21.
- Gnauck G., Berg H.J.: Gaschromatografie in der Metallurgie, VEB Verlag Grundstoffing. Leipzig 1970. 30 S.
- Hartung R., Möbius H.H., Teske K., Berg H.J., Bömer S.: Z. Chemie 24 (1984), H. 12, S. 483 - 484.
- Teske K., Berg H.J., Worms V., Böhmer S., Harfung R., Möbius H.H.: Z. Chemie 25 (1985), H. 3. S. 95 - 96.
- Böhmer S., Schröter W., Lerche W., Lachtin Ju.M., Kogan Ja.D.//Neue Hütte 24 (1979) 10, S. 384 – 390.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Александров В.А. Новые системы контроля процесса азотирования//Металловедение и термическая обработка. 1978. № 4. С. 47 – 51.
- Термическая обработка в машиностроении: Справочник/Под ред. Ю.М.Лахтина, А.Г.Рахштадта. М.: Машиностроение, 1980. 782 с.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Регулируемые процессы заотировання//Металловедение и термическая обработка металлов. 1979. № 8. С. 59 - 64.
- Alisch G., Schröter W. Beitrag zur Bestimmung des Zeitgesetzes des Schichtwachstuma beim Gaskarbonitrieren im Bereich niedriger Temperaturen//Neue Hutte, 1977. W. 6. S 340 – 345.
- 20. Dawes C., Tranter D.F. Zeitschr. Werkstoffe und ihre Veredlung (1981), 4, S. 1-9.
- 21. Eysell F.W. Zeitschr. Wirfsch. Fertigung, 77 (1982), 6, S. 292 299.
- 22. Lerche W., Böhmer S.//Neue Hütte 21 (1976), 7, S. 397 401.
- 23. Heinrich H.J., Lerche W., Zimdars H., Spengler A., Böhmer S.//Neue Hütte, 28 (1983) 10, S. 626 - 635.
- 24. Vatev E., Rusev R., Schröter W., Ibendorf K., Ruseva E.//Neue Hütte, 28 (1983) 10, S. 626 635.

- Has' Z., Kula P. Konferenz über Probleme neuer thermisch-chemischer Behandlungs - verfanren konferenzmaterial, Warschau, 1984, "OC 84", S. 81, 99 - 108.
- 26. Szczecinski J. To xe S. 90.
- Танеко Юкло, Новые способы азотврования путем применения кипящего споя//Киядзюку металс. 1965. № 5. С. 73 – 76.
- Заваров А.С., Баскаков А.П., Грачев С.В. Химико-термическая обработка в кипящем слое. М.: Машиностроение, 1985. – 156 с.
- Юргенсон А.А. Азотирование деталей в жидких средах//Технология и механизация термической обработки металдов. М.: НИИвфортяжмащ, 13 – 71 – 6, 1971, 34 с.
- 30. Finner B., Kunst H. Härterei-Technische Mitteilungen, Heft 1. 1975. S. 526 533.
- Wahl G. Salzbadnitrieren ein wirtschaftliches. Wärmebehandlungsverfahren mit vielseitigen Adwendungsmoglichkeiten – Zeitschtift für wirtschaftliche Fertigung, 75 Jahrsgan 1980. Heft 9. S. 414 – 418.
- Judhi G. Anwendung der Salzbadnitrocarburierung bei kombinierter Verschleib und Korrosionsbean – spruchung – Zeitschrift für wirtschaftliche Fertigung (1982). Heft 10. S. 501 – 506.
- Kunst H. Eigenschaften von Werkstoffen mit Verschleibschutzschichten; Einleitung, Ubersicht und Planung – Harterei Technische Mitteilungen 37 (1982). Heft 10. S. 501 – 506.
- Liedtke D. Ergebnisse metallographischer Untersuchungen an Verschleibschutzschichten – Harterei Technische Miltelungen 37 (1982). Heft 4, S. 160 – 165.
- Demnu J., Wahl G. Zusammensetzung von Verschleibschutzch Härterei Technische Mitteilungen - 37 (1982), 4. S. 166 - 173.
- Kehner H.P., Ziese J., Hoffmann S. Mechanische Eigenschaften von Werkstoffen mit Verschleibschutzchichten – Härterei Technische Mitteilungen. 37 (1982), Heft 4. S. 174 – 179.
- Фрикционные механизмы с супьфоцианированными парами трення/А.В.Краулин, А.А.Боровиков, В.С.Филатов и др. – П.: Машиностроение, 1972. – 168 с.
- Криулин А.В., Пепеляев В.В. Нетокскчные соляные ванны для низкотемпературного цианирования и сульфоциалирования//Металловедение и термическая обработка мисталиов. 1985. № 1. – С. 11 – 14.
- 39. Eysell F.W. Elektrowarme intern. 37 (1979), S. 191 195.
- Бутенко О.А., Крымский Ю.Н., Лахтин Ю.М. Использование тлеющего разряда для химико-термической обработки – МИТОМ, № 3. 1967. С. 7.
- 41. Schweer B.//Härterei Technische Mitteilungen. 33 (1978), 3. S. 90 93.
- 42. Гольдшмидт Х.Д. Сплавы внедрения. Т. 1. М.: Мир, 1971. 464 с.
- 43. Прженосил Б. Нитроцементация. М.: Машиностроение, 1969. 210 с.
- 46. Zysk J. Aufbau und Nutzeigenschaffen von e-Schichten nitrierter Stähle//Harterei Technische Mitteilungen. 1976. B. 31. № 3. S. 137 – 144.
- Cojoraru M., Florian E. Comentarea cu azot resultatal schimbului de electroni intre metal si ammoniac//Metallurgia (RSR). 1978. 30. № 7. S. 406 – 409.
- Lerche W., Spengler A., Böhmer S. Kürzzeitgasnitrieren Verfahren und Ergebnisse – Freiberger Forschungschefte. B. 185, Metallurgie und WERkstofftechnik Aetallkunde, 1976, Leipzig, S. 116.
- 47. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
- 48. Азот в металлах/В.В.Аверин, А.В.Ревякин, В.Й.Федорченко, П.Н.Козин, М.: Металлургия, 1976. – 153 с.
- Коган Я.Д. Солодкин Г.А. Термодинамические основы регулируемых процессов азотирования//Металловедение и термическая обработка металлов. 1981. № 4. – С. 16 – 20.

- Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. – 328 с.
- 51. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Булгач А.А. Расчет влияния легирующих элементов на растворимость и пиффузию азога в стали в а и е фазах//Азотирование в машинсотроения: Сб. науч. трухов/МАДИ. М.; МАДИ. – С. 42 – 59.
- Spies H.J., Böhmer S. Beitrag zum Kontrolierten Gasnitzieren von Eisenwerkstoffen//Härterei – Technische – Mitteilungen, 1984. B. 39. Heft 1. S. 1 – 40.
- Константы взаимодействия металлов с газами: Справочник/Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В. и пр. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
- Zysk J. Gefüge von e-Schichten carbonitrierter unlegierter Stähle in Abhängigkeit von ihrer Kohlenstoffkonzentration//Härterei Technische Mitteilungen, 1976. B. 31. W 6. S. 319 – 324.
- Зыськ Я., Тациковский Я., Сулковский И. Формирование диффузионных спосв при газовом азотировании//Металловедение и термическая обработка металлов. 1980. № 6. С. 12 – 15.
- Лахтин Ю.М., Салина Н.В., Федчун В.А. Структура и свойства азотированных бинарных слоев Fe – АI, Fe – V, Fé – ТI//Металловедение и термическая обработка металлов. 1977. № 1. С. 2. – 7.
- Лахтин Ю.М., Силина Н.В. Природа высокой твердости легированного феррита после азотирования//Металловедение и термическая обработка металлов. 1977. N 6. С. 23 – 31.
- Исследование тонкой структуры азотированных сталей/А.В.Гаврилова, С.А.Герасимова, Г.Ф.Косолапов, Ю.Д.Тянхни/Маталловедение и термическая обработка металлов. 1974. № 3. С. 14. ~ 21.
- 59. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов. М.: Металлургия, 1982. № 174 с.
- Janc P. Preoipitared nitrurilor de aluminiu si vanadiu in cursul incalzirii siracirii, otelurilor cu continut scazut de carbon, mikroaliate//Metallurgia (RSR). - 1982. 34. W7. P. 371 - 379.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Внутреннее азотирование металлов и сплавов//Металловедение и термическая обработка металлов. – 1974. № 3. С. 20 – 28.
- Легирование машиностроительной стали/Б.Б.Винокур, Б.Н.Бейнисович, А.Л.Геллер, М.Э.Натансон – М.: Металлургиздат, 1977. – 199 с.
- Гольдштейн М.И., Фарбер В.М. Дисперсионное упрочнение стали. М.: Металлургия, 1979. – 208 с.
- 64. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов/*Н.Ф. Лашко, Л.В. Заспавская, М.К.Козлова* и др. М.: Металлургия, 1978, 151 с.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Солодкин Г.А. Механизм упрочнения азотированного слоя легированных сталей/(Металловедение и термическая обработка металлов. 1983. № 2. С. 25 – 29.
- 66. Jýsk J. Praktische Bedeutung des Kohlenstoffs in e-Carbonitridschichten auf unlegierten Stahlen//Härterei – Technische – Mitteilungen, 1977. № 1. S. 1 – 7.
- 67. Солодкин Г.А. Влияние состава стали на поверхностную твердость азотированного слоя//Повышение надежности и долговечности деталей мациян и инструмента методами химико-термической обработки: Сб. науч. тр./МАДИ. - М.: МАДИ 1984. - С. 22 - 26.
- 68. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 710 с.
- 69. Spies H., Brock K. Beurteilung des Bruchverhaltens nitrierter Bauteile mit Hilfe der Eindruck. Bruchmechanik//Neue Hütte, 1982. 27. № 11. S. 430 – 432.
- Jysk J., Tacikowski J., Kasprzyska E. Die Nitrierbarkeit aufsgewählter legierter Stähle//Harterei – Technische – Mitteilungen. 34. № 6. S. 263 – 271.
- 71. Зыськ Я., Тациковский Я., Сулковски И. Формирование диффузионных

споев при газовом азотнрования//Металловедение и термическая обработка металлов. 1980. № 6. С. 12 — 15.

- Герясинов С.А., Сидорин М.И., Косоланов Г.Ф. Исспедование износостойкости азотврованных сталей//Изз. вузов. Машиностроение. 1973. № 5. С. 127 – 129.
- Козан Я.Д., Шаношников В:М.//Азотирование в машиностроении//Влияние азотирования в тлезицем разряще на фазовый состав и свойства конструкционных сталей: С5. науч. тр.//МАДИ Москва: МАДИ. 1979. Вып. 174. – С. 65 – 75.
- 74. Spiez H., Vogt F., Svenzon M. Einfluß des Nitrierens auf die Beständigkeit von Wärmärbeitstählen gegenüber thermischer Ermüdung und Metallangriff//Neue Hütte, 28 Jahrgang, 1661 8. August. 1983. S. 284 - 287.
- Когая Я.Д., Булези А.А. Моделикрование на ЭВМ кинетики диффузионного насыщения при газовою азотирование/Металловедение и термическая обработки неталлов. 1986. № 1. – С. 10 – 20.
- Принципы математического моделирозания процессов XTO/Ю.М.Лахии, Я.Д.Козан, А.М.Вассковский, А.А.Булаки/Металловедение и терынческая обработив металлов. 1979. № 2. с. 43 – 47.
- Лахтин Ю.М., Булгач А.А. Теория химико-термической обработки стали. М.: Машиностроение, 1982. – 54 с.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Булгач А.А. Влязние петярукощих элементов на термоданамическую активность к растхоримость азота в фазах азотврованного споя/Металловедение и термическая обработка металлов. 1982. № 4. С. 15 – 18.
- Приголлин Л.Б., Булгач А.А. Числевное рециение одномерных задач Стефана в теплопроводности и диффузии//Численные методы сплошной среды: Сб. науч. тр./Новосибирск: М.: Им-т теории прихладной механики АН СССР. – 1981. Т. 12, № 2. – С. 71 – 83.
- Беларева Е.П., Жигалкин С.А., Усов С.А. ГРИФ графическое изображение функций. М.: АН СССР. 1979, 32 с.
- 81. Hillert M., Jarl M. Met. Trans., 1975. V. 6A. № 3. P. 553 559.
- 82. Лялтин Ю.М. Перспектные развития низкотемпературных процессов химико-термической обработки/Повышение належности и долговечности деталей машин и инструмента методами химико-термической обработки: Сб. науч. тр./МАДИ. – М.: МАДИ. 1981. – С. 4 – 11.
- Гольдштейн М.И. Цисперсионное упрочнение конструкционных сталей//Металловедение и термическая обработка метаплов. 1975. № 11. С. 50 – 58.
- 86. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1978. - 391 с.
- Солодкин Г.А., Булгач А.А., Глиберман Л.А. Расчет влияния легирующих элементов на твердость конструкционных сталей при газовом азотировании//Применение ЗВМ в металловедении и металлообработке: Сб. науч, тр./ МАДИ. – М.: МАДИ. 1986. – С. 32 – 42.
- Piphin N.G., Griverson P., Gach K.H. The effect of substitutional alloying elements on the activity coefficients and behaviour of interstitial solutes in iron. – Proc. Inst. Simp. on Chemical Metallurgy. – 1971.
- 87. Булгач А.А., Солодкин Г.А., Глиберман Л.А. Моделирование на ЭВМ кинеткки роста интридов в азотированном слос/Исталловедение и термическая обработка металлов. 1984. № 1. С. 30 – 35.
- Fawling R., Hatherley P. Iron Manganese Nitrogen Ferrite. The Activity of Nitrogen and Solubitity of Manganese Nitrides. Metalscience. 1975. V. 9. № 3.
- Минкевич А.К. Химико-термическая обработка. М.: Машиностроение, 1968. – 491 с.

- 90. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. - М.: Атомиздат, 1978. - 59 с.
- 51 Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
- У. Данелия Е.П., Розенберг В.М. Внутреннеокисленные сплавы. М.: Металпургия, 1978. – 232 с.
- Установщиков Ю.И. и др. Структура и морфология фаз внедрения в матрице//Изв. АН СССР. Металлы, 1983. С. 62 - 71.
- Свойства элементов. Т.1: Справочник/Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металпургия, 1976. – 253 с.
- 95. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
- Jones D., Siephenson A., Hendry A., Jack K. Strengthening Formation in Nitrieden Now-Alloy Steels. Strength of Metalls and Alloys//Proceeding of the 5 th International Conference. Aachen. 1979. V. 1. P. 737 - 742.
- Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Кожокару М.О. Азотирование сталей в электростатическом поле/(Кратковременные процессы азотирования сталей. – М.: НИИНиформтяжмани, 1976. С. 5 – 11.
- Cojocaru M.O. Cinetica de formare a straturilor prin difuzie la nitrunares in cimp electrostatic//Metallurgia (RSR), 1978. 30. № 5. P. 298 - 300.
- 100. Межонов А.Е., Кольцов В.Е. Термодинамическая модель процесса азотирования в тлеющем разряде//Методы поверхностного упрочнения деталей машин и инструмента: Сб. науч. трудов/МАДИ. М.: МАДИ. 1983. С. 53 – 60.
- 101. Ческис Б.И., Каплун В.Г. Влияние регулируемых процессов конного азотирования на свойства серого и высокопрочного чугунов//Новые методы химико-термической обработки в машиностроении: Сб. науч. трудов/МАДИ – М.: МАДИ 1982. - С. 69 – 74.
- 102. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Сошкин С.М. Азотирование стали в вакууме//Металловедение и термическая обработка металлов. – 1980. № 9. С. 13 – 15.
- 103. Spies H.G., Goedicke H.//Neue Hutte, 29, 1984. S. 97 99.
- 104. Schröter W., Uhlig W., Alisch G. Zum Verschlußverholten Nitridhaltiger Schichten// Schmierungstechnik, 1980. Nº, 11. S. 9 - 15.
- 105. Контроль качества термической обработки стальных полуфабрикатов и деталей: Справочник. - М.: Машиностроение, 1984. - 381 с.
- 106. Применение ионного азотнрования для упрочнения ответственных деталей станков/О.Ю.Коснобинский, А.Я.Новикова, А.С.Зотьева и др. М.: ЭНИМС. 1980. – 26 с.
- 107. Лахтин Ю.М., Неустроев Г.Н., Иванов Ю.П. Низкотемпературное цианирование инструментальных сталей//Металловедение и термообработка металлов. 1973. № 12. С. 27 – 31.
- 108. Райцес В.Б. Технология химико-термической обработки на машиностроительных заводах. – М.: Машиностроение, 1965. – 294 с.
- 109. Palmquist S.//Arch Eisenhuttenwesen, 33. 1962. S. 629 634.
- 110. Kunst H., Liedtke D. Tribologie, Reibung Verschleiß, Schmierung, Bd. 7: Oberflächenbehandlung – Bear – beitunsverfahren. Springer – Verlag 1983. S. 39 – 109.
- 111. Habig K.H., Chatberjee-Fischer R., Hoffmann F.//Härterei Tehn. Mitt., 33, 1979. S. 28 – 35.
- 112. Schläpfer H.W.//Härterei Tehn. Mitt., 39, 1984. S. 266 272,
- 113. Sachs K., Clayton D.B.//Heat Treat. Met. 6, 1979. S. 29 34.
- 114. Schröter W., Uhlig W., Alisch G. Schmierungstechnik 11, 1980. S. 9 15.
- 115. Eysell F.W.//Elektrowarme. B. 37 (1979). S. 191 195.

- 116. Stecher E., Lerche W., Spengler A. Freiberger Forschungshefte. B. 222, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffinductrie, Leipzig 1981, s. 29 - 37.
- 117. Lesche W., Spengler A., Böhmer S. Geregeites Nitrieren von Bauteilen (Verbindungsschichtläcken Zwischen 0 und 20 mm bei Nitrierhartetiefen von 0,2 bis 1,0 mm) – Fertigungstechnick und Betrieg, Berlin, 33. 1983. 8. S. 496 - 500.
- 118. Razim C., Rodrian U.//Harterei Techn. Mitt. 40. 1985. S. 141 149.
- 119. Linhart V., Fürbacher I.//Neue Hütte. 28. 1983. S. 1 6 110.
- 120. Kloos K.H., Fuchsbauer B., Magin W.W., Zanlow D. VDI Berichte Nr.
- 121. Spies H.J., Griesnach R. Maschinenbautechnik 34, 1985. S. 224 229.
- 122. Braisch P.K. Dr. Ing. Dissertation, TH Darmstadt 1981.
- 123. Bell T., Loh L., Staines A.M. Metaloznawstwo i obrabka cieplna 1981, S. 51 55 bgl. J. Heat Treatment 2, 1981, S. 232 237.
- 124. Mittemeijer E.J.//Härterei Techn. Mitt. 39 (1984), S. 16 28.
- 125. Cowling J.M., Martin J.W.//Metals Technology. 8. 1981. S. 289 296.
- 126. Dawes C., Tranter D.F., Smith C.G. Heat Treatment. Met. Soc. London 1980. S, 60 - 68.
- 127, Spies H.J., Winkler H.P. IFL Mitt. 24, 1985, S. 101 103.
- 128. Белчев Б., Новаков К. Уменьшение деформации колец при азотировании// Металловедение и термическая обработка металлов – 1976. – № 5. – С. 52 – 53.
- 129. Затьева А.С., Коцюбинский О.Ю. Прогнозирование деформации при азотировении//Металловедение и термическая обработка металлов. 1977. – № 11. – С. 67 – 69.
- 130. Зеленская Г.И., Зеленский В.Н. О хрупкости азотированного слоя стали 3872/MDA/ИМеталловедение и термическая обработка металлов. – 1978. – № 1. – С. 58 – 60.
- 131. Общие требования к нормированию и состав параметров состояния поверхностного слоя деталей машин: – Горький: ВНИИНМАШ, 1979. – 19 с.
- 132. Zyšk J., Tacikowski J., Kaprzycka E. Charakterystyki warstw azotowanych na różnych stalach stopowych. Metaloznawstwo i obrobka cieplna. 1980. № 46. S. 8 - 21.
- 133. Adam Leciejewicz, Janusz Trojanowski Charakterystuki warstw na wybranych stalach konstrukcysnyih azotowanych jonowo – Metanoznawstwo i ob Róbka ciepina, 1983, 63 – 64, 19 – 30.

Производственное издание

ЛАХТИН Юрий Михайлович КОГАН Яков Давидович ШПИС Генц БЕМЕР Зигфрид

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ АЗОТИРОВАНИЯ

Редактор издательства Т.А. Дыяконова Художественный редактор А.А. Якубенко Технический редактор Е.К. Астафьева Корректор В.С. Колганова Переплет художника В.В. Воронина

ИБ № 2865 Подписано в нечать 16.01.91. Формат бумаги 60х88 1/16 Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Усп. неч. л. 19,6 Усп. кср. отт. 19,6 Уч. нэд.л. 21,20 Тираж 3030 экз. Заказ № 28, Цена 2 р. 90 к. Изд. № 1306

> Набрано в издательстве "Металлургия" на НПТ оператором Л.В. Сизовой

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Металлургия" 119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Объщенский пер., д.14

> Московская типография № 8 Государственного комитета СССР по печати 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., д.7

