



www.volsu.ru

ИННОВАЦИИ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2017.1.6>

УДК 621.785.533

ББК 34.65

ПОВЫШЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Лидия Михайловна Семенова

Доктор технических наук, профессор кафедры технологии материалов,
Волгоградский государственный технический университет
bakhacheva@yandex.ru
просп. им. Ленина, 28, 400005 г. Волгоград, Российская Федерация

Юлия Сагидулловна Бахрачева

Кандидат технических наук, доцент кафедры информационной безопасности,
Волгоградский государственный университет
bakhacheva@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. В работе изучались структура и свойства нитроцементированных слоев с высоким содержанием азота (до 0,90 %). Показано, что с изменением азотного и углеродного потенциалов атмосферы при температуре нитроцементации развиваются процессы перераспределения элементов внедрения и замещения, изменяется их растворимость в аустените, происходит взаимодействие диффузионных потоков, что способствует формированию энергоемких структур, обеспечивающих существенное повышение комплекса механических свойств.

Ключевые слова: нитроцементация, диффузионный слой, азотный потенциал атмосферы, упрочняющие технологии, механические свойства стали.

Введение

Несмотря на большие успехи, достигнутые в области упрочняющих технологий, проблема улучшения комплекса эксплуатационных свойств диффузионных поверхностных слоев остается актуальной и требует нетрадиционных решений.

Появившаяся в середине XX в. новая технология совместного насыщения сталей углеродом и азотом (нитроцементация) внесла много неизвестного в хорошо знакомый процесс повышения прочности сталей за счет поверхностного введения углерода (цементации). Большинство исследователей предложи-

ли ограничить применение нитроцементации конструкционных сталей для неглубоких слоев до одного миллиметра. Увеличение продолжительности процесса, необходимой для получения более глубоких слоев, сопровождалось развитием структурных дефектов в виде трооститных выделений и темной составляющей. После выяснения причин образования темной составляющей возросли возможности улучшения комплекса свойств нитроцементованных деталей [1].

С появлением теории о неравновесных системах появилась возможность влиять на структуру и свойства диффузионных слоев за счет изменения динамики самого процесса насыщения [2]. Дополнительно к имеющимся технологическим параметрам, контролируемым при традиционной нитроцементации (температура насыщения, температура закалки, время выдержки), можно использовать изменение расходов природного газа и аммиака непосредственно во время процесса насыщения стали. Изменяя расходы технологических газов и соотношение их объемов в каждом периоде, можно воздействовать на систему и тем самым изменять кинетику потоков вещества, энергии и энтропии, действующих в системе. При нитроцементации с изменением равновесия между поверхностью насыщения и газовой средой имеются все условия, необходимые для обеспечения самоорганизации: система является открытой, так как получает из технологической атмосферы вещество и энергию; сложной, так как состоит из сложных подсистем в виде зерен и их границ, имеющих сложное строение; неравновесной, так как внутри системы действуют сложные потоки вещества (углерода, азота, дефектов кристаллического строения и легирующих элементов), которые нелинейно зависят от сил, их вызывающих.

Периодическое изменение внешнего воздействия на систему сопровождается усложнением диффузионных потоков, что приводит к периодическому нарушению равновесия между поверхностью стали и технологической атмосферой, в результате чего в системе возникают градиенты химического состава, температуры, удельного объема и напряженного состояния. В диффузи-

онном слое происходят внутренние процессы, такие как изменение растворимости углерода, азота и легирующих элементов, повышение плотности дефектов кристаллического строения, образование локальных зон повышенной концентрации легирующих элементов, влияющих на подвижность углерода и азота. Многообразие физико-химических механизмов реализации структурных состояний стали приводит к появлению ряда новых неожиданных эффектов и изменению устойчивости системы.

Введение в систему энергии позволило выйти на новое состояние материи, названное атом-вакансионным, формирующимся за счет увеличения энтропии системы и появления сдвигонеустойчивых фаз [3].

Известно, что азот повышает пластичность сталей и сплавов без снижения прочности. Замена углерода азотом приводит к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми, участие азота в образовании атмосфер Сузуки сопровождается увеличением напряжений отрыва и скольжения. Появляются антифазные границы и границы доменов, которые становятся дополнительными препятствиями для движения дислокаций. Это все способствует усилению металлического типа связи и повышает пластичность матрицы. Также азот способствует образованию нанокластеров [4]. Расчеты, выполненные в работе [5], показали, что азот способствует увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми, то есть усиливает металлический тип связей. Этим объясняется способность азота к проявлению упорядоченности в структуре. Повышает он и плотность дислокационных атмосфер, приводит к формированию кластеров в субмикроскопических областях, обогащенных легирующими элементами и углеродом. Азот активно повышает прочность аустенита за счет взаимодействия с дислокациями. Можно ожидать, что его роль в фазонаклепанном аустените будет отличаться от его роли в равновесном состоянии аустенита.

Одним из наиболее перспективных направлений повышения комплекса требуемых свойств является применение процессов химико-термической обработки с повы-

шением содержания азота в нитроцементованном слое.

В связи с особенностями влияния азота на фазовый состав, структуру и свойства сталей и малой изученностью поведения азота в нитроцементованных слоях представляет научный и практический интерес изучение его влияния на химический и фазовый состав, структуру и свойства сталей, нитроцементованных в неравновесных условиях.

Целью данной работы было изучение влияния повышенного содержания азота (до 0,90) на структуру и свойства нитроцементованных слоев.

Методика проведения исследования

В работе исследовались две конструкционные стали 25ХГТ и 20ХНЗА, широко применяющиеся в промышленности.

Нитроцементация проводилась в безмуфельных агрегатах с вводом насыщающих газов в печь через инжекторы. Технологическая атмосфера состояла из эндогаза, природного газа и аммиака. Для получения фазонаклепанного аустенита при температуре нитроцементации использовалось периодическое повышение расходов аммиака, вызывающее нарушение равновесия между поверхностью стали и технологической атмосферой печи. Образцы для исследований и детали для испытаний обрабатывали по семи режимам, различающимся расходами природного газа и аммиака по зонам агрегата.

Исследование структуры диффузионных слоев проводили с использованием металлографического, электронно-микроскопического, фазового электронографического и рентгеноструктурного анализа [6]. Количество остаточного аустенита определялось по соотношению интенсивности линий $I(111)\gamma$ -фазы и $I(110)\alpha$ -фазы с использованием градуировочных зависимостей аустенита от соотношения интенсивности линий [7]. Для анализа уровня напряжений второго рода в поверхностных нитроцементованных слоях подсчитывали физическую ширину линии мартенсита (211) и остаточного аустенита (200). Содержание углерода и азота в γ -твердом растворе определя-

ли по известным градуировочным зависимостям параметра решетки аустенита от концентрации углерода и азота с допущением эквивалентности влияния углерода и азота на параметр решетки γ -фазы. Для оценки плотности дефектов кристаллического строения α - и γ -твердых растворов рассчитывали экспериментальную ширину линии мартенсита (211) и остаточного аустенита (200) и физическую ширину линий (111) γ и (311) γ . По уширению рентгеновских интерференционных линий (111) γ и (311) γ оценивали уровень микронапряжений ($\Delta\alpha/\alpha$) и размер блоков (Д) в аустените [8]. Методом эмиссионного спектрального анализа на фотоэлектрической установке МФС определяли относительное распределение интенсивности азота, хрома, марганца, кремния, железа и никеля. Диаметр разрядного пятна составлял 2–3 мм. Для изучения формирования нитроцементованных слоев применяли микрозондовые методы исследования. Структурный анализ выполняли на растровых микроскопах. Микрорентгеноспектральные исследования проводили на рентгеновских микроанализаторах «Самбакх» и анализаторах растрового микроскопа HB 501 STEM.

Содержание углерода и азота в диффузионных слоях

Исследование химического состава нитроцементованных слоев сталей 25ХГТ и 20ХНЗА показало, что содержание углерода и азота в диффузионных слоях изменяется в широких пределах с варьированием расходов природного газа и аммиака (см. рис. 1). Содержание углерода на поверхности изменялось от 1,1 до 0,57 %, азота – от 0,9 до 0,35 %. Различным является и распределение углерода и азота по толщине диффузионного слоя.

Условия насыщения стали азотом и углеродом в экспериментальных режимах приводят к повышению содержания азота в диффузионном слое и значительным изменениям структурных зон слоя и их фазового состава.

В таблице 1 приведено содержание азота и углерода на поверхности нитроцементованных слоев. В таблице 2 указаны градиенты концентраций углерода по толщине нитроцементованных слоев.

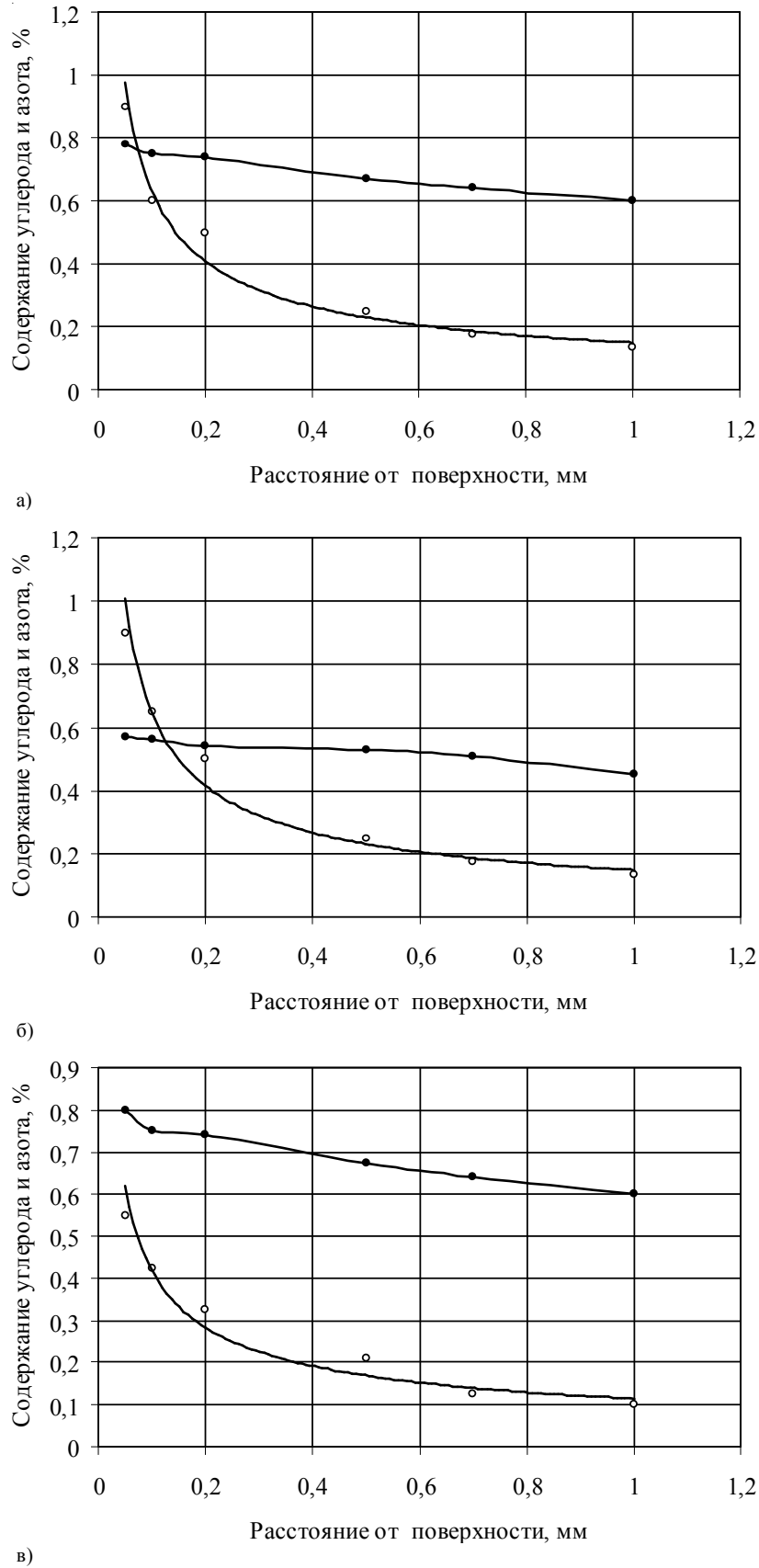
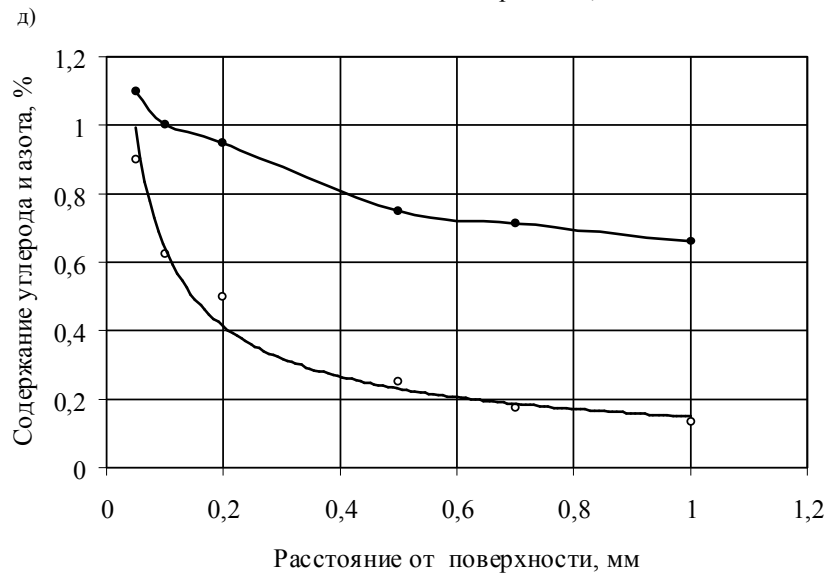
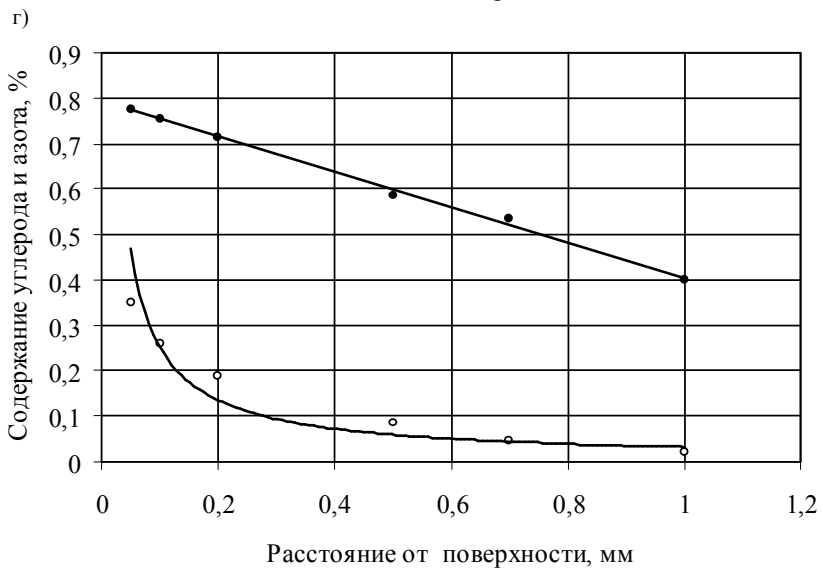
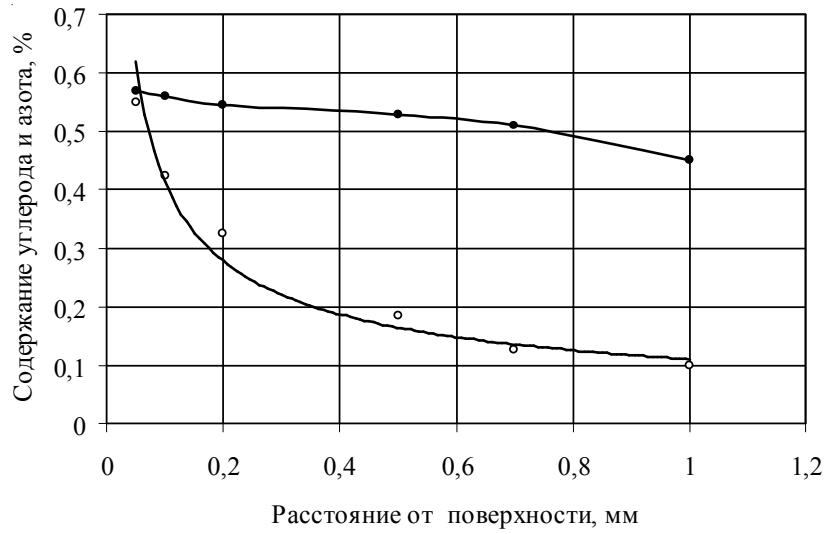


Рис. 1. Распределение углерода и азота по толщине слоя (продолжение с. 39–40):

• – углерод; о – азот



е)

Рис. 1. Продолжение

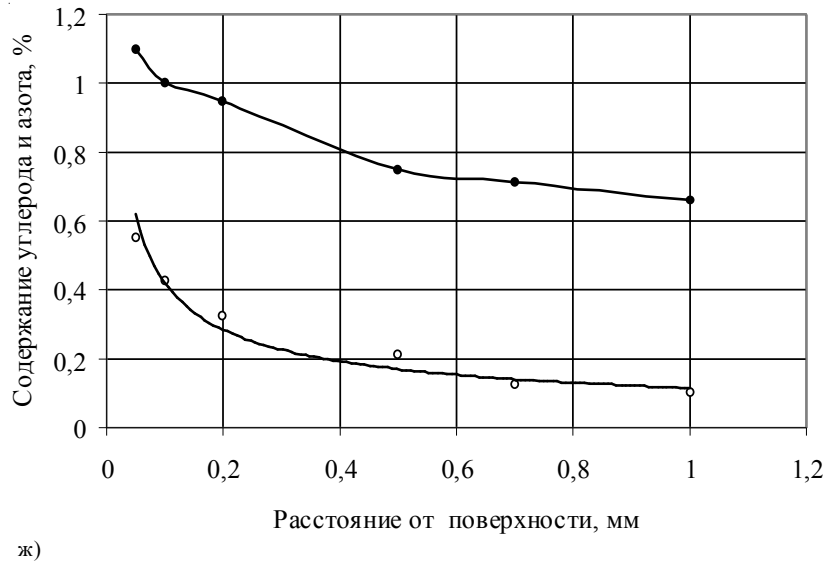


Рис. 1. Окончание

Таблица 1

Содержание азота и углерода на поверхности нитроцементованного слоя

| Номер режима | Содержание на поверхности | |
|--------------|---------------------------|----------|
| | азота | углерода |
| 1 | 0,90 | 1,10 |
| 2 | 0,90 | 0,78 |
| 3 | 0,90 | 0,57 |
| 4 | 0,55 | 1,10 |
| 5 | 0,55 | 0,80 |
| 6 | 0,55 | 0,57 |
| 7 | 0,35 | 0,78 |

Таблица 2

Градиенты концентраций

| Расстояние от поверхности, мм | 0,05–0,1 | 0,1–0,2 | 0,2–0,5 | 0,5–1,0 | Тип распределения углерода |
|---------------------------------------|----------|---------|---------|---------|----------------------------|
| Градиенты концентраций углерода, %/мм | 2,00 | 0,17 | 0,18 | 0,18 | <i>a</i> |
| | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | <i>в</i> |
| | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | <i>в</i> |
| | 2,00 | 0,50 | 0,70 | 0,18 | <i>a</i> |
| | 1,00 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | <i>б</i> |
| | 1,60 | 0,07 | 0,07 | 0,20 | <i>в</i> |
| | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | <i>в</i> |

В зависимости от подаваемых в печь технологических газов на поверхности нитроцементованного слоя изменяется содержание азота от 0,90 до 0,35 %, содержание углерода – от 1,1 до 0,57 %. Содержание азота и его распределение по толщине слоя определяются изменением расходов аммиака во время нитроцементации и характеризуются параболой. Зависимости распределения азота от количества углерода и его распределения по тол-

щине слоя не выявлено. Установлено, что содержание азота на глубине 1 мм зависит от его содержания на поверхности. На глубине 1,0 мм обеспечивается содержание азота в количестве 0,15 % при его содержании на поверхности 0,9 % независимо от содержания углерода в поверхностных участках нитроцементованного слоя. При содержании на поверхности 0,55 % азота на глубине 1,0 мм сохраняется 0,1 % азота при изменении содержа-

ния углерода от 1,1 до 0,6 %. Наименьшее содержание азота (0,05 %) на глубине 1,0 мм наблюдается при наименьшем содержании его на поверхности (0,35 %). На основании полученного результата можно считать, что распределение азота по толщине нитроцементованного слоя зависит в основном от его содержания на поверхности, а не от присутствия углерода в слое.

Содержание углерода и его распределение по толщине слоя имеют сложную зависимость от расходов технологических газов. Выявлено три формы распределения углерода по толщине слоя. При содержании на поверхности углерода выше 0,8 % на кривой распределения имеется зона с повышенным градиентом углерода (5–6 %/мм). Затем следуют два участка с различными градиентами, уменьшающимися с удалением от поверхности 0,6 и 0,2 %/мм (тип распределения *а*). Такой характер распределения наблюдается в режимах 1 и 4. При содержании на поверхности 0,8 % углерода в режиме 5 на кривой распределения выявляются два участка:

1) с градиентом 1,0 %/мм, расположенным непосредственно у поверхности слоя на небольшой глубине (до 0,1 мм) и

2) с градиентом 0,40 %/мм (тип распределения *б*).

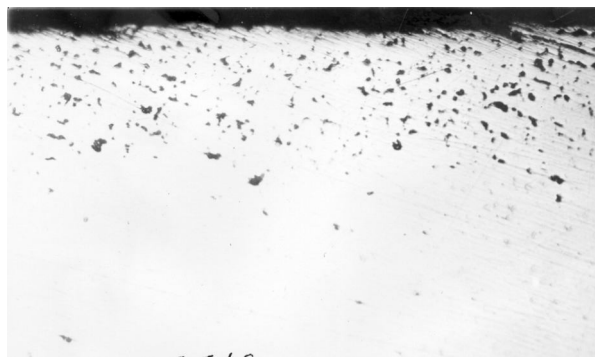
Режимы 2, 3, 6 и 7, в которых содержание углерода меньше 0,8 %, имеют линейный характер распределения углерода по толщине слоя с градиентами 0,16; 0,13; 0,07 и 0,40 %/мм соответственно (тип распределения *в*).

Влияние азота и углерода на структуру закаленного нитроцементованного слоя

Исследование структуры нитроцементованных слоев, обработанных на различное содержание углерода и азота в слое, показало, что в структуре, полученной в экспериментальных режимах, имеются отличия от структуры, полученной при классической нитроцементации с постоянными расходами аммиака. При классической нитроцементации структура состоит из трех зон: поверхностной, основной и переходного слоя. В структуре слоев, сформированных в экспериментальных режимах, выявлено четыре зоны.

В первой, поверхностной зоне диффузионного слоя, полученного по режимам с повышенным содержанием азота, имеется повышенное содержание остаточного аустенита и большое количество мелких, равномерно распределенных округлых выделений нитридов хрома (рис. 2, *а*). После травления была выявлена мартенситно-аустенитная структура с повышенным количеством остаточного аустенита по сравнению с диффузионным слоем, полученным по режиму с постоянными расходами аммиака (см. рис. 2, *б*).

Во второй зоне в режимах с изменяющимися расходами аммиака обнаружена различная травимость мартенсита. Он имеет три оттенка (см. рис. 3). Темный мартенсит в виде пересекающихся линзовидных выделений



а)



б)

Рис. 2. Структура поверхностной зоны нитроцементованного слоя стали 20ХН3А после обработки по режиму с увеличивающимися расходами аммиака. X 1000:

а) нетравленного образца; б) после травления

имеет более крупные размеры. Более светлый мартенсит меньших размеров расположен зигзагообразно. Светлый мартенсит в виде тонких линий пересекает участки оставшегося остаточного аустенита. При охлаждении сначала образуется мартенсит из наименее легированного аустенита. На фотографии этот мартенсит соответствует наиболее темным участкам. Затем при более низкой температуре возникает более легированный мартенсит. При дальнейшем снижении температуры происходит превращение в мартенсит еще более легированного аустенита. Этот мартенсит проявляется в виде тонких линий. Различная травимость мартенсита, то есть различная стойкость его в азотной кислоте, подтверждает существующее положение о ступенчатом характере мартенситного превращения при охлаждении неравновесного аустенита.



Рис. 3. Структура основной зоны нитроцементованного слоя, содержащего 0,80 % азота. Травление 4 %-ной азотной кислотой. Сталь 20ХН3А. X 1000

Основное отличие структуры нитроцементованного слоя, образующегося при периодическом увеличении расходов аммиака, от структуры, получаемой при нитроцементации по традиционной технологии, наблюдается в третьей зоне, расположенной между основной зоной и переходной частью слоя. В структуре третьей зоны обнаружена весьма мелкозернистая мартенситная структура (четвертая зона) без признаков остаточного аустенита и троостита (рис. 4). При электронно-микроскопическом исследовании они также не были обнаружены (рис. 5).

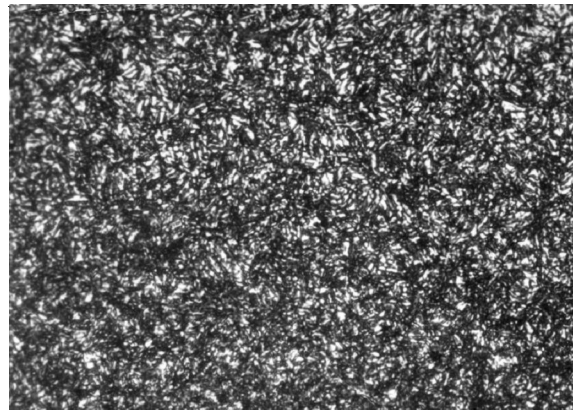


Рис. 4. Мартенсит в переходной зоне слоя, нитроцементованного с периодическим изменением расхода аммиака. Сталь 20ХН3А. X 1000

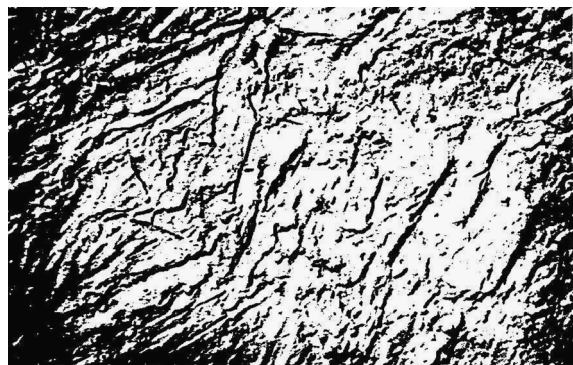


Рис. 5. Электронно-микроскопические исследования мартенсита переходного слоя. Сталь 20ХН3А. X 10000

Влияние химического состава на характер выделений в нитроцементованном слое

С увеличением в стали содержания азота и углерода наблюдается повышение количества наблюдаемых выделений и глубины их распространения, получившее название «внутреннее азотирование». В сталях 25ХГТ и 20ХН3А обнаружены нитриды CrN и MnN с периодами решеток нитрида хрома $a = 0,4149$ нм, нитрида марганца $a = 0,4341$ нм. С увеличением содержания углерода в нитроцементованном слое свыше 0,75 % наблюдается увеличение параметра решеток для хрома и марганца до 0,4350–0,4360 нм. Это позволяет предположить возможность растворения углерода в нитридах этого типа.

Анализ спектрограмм исследуемых выделений сталей 25ХГТ и 20ХН3А показал, что

выделения имеют сложный химический состав. По расположению в слое их можно объединить в три группы. При микрорентгеноспектральном исследовании обнаружено, что выделения первой и второй групп имеют структуру кубического нитрида Fe_4N . Выделения третьего типа являются карбонитридами титана. Выделения первой группы обнаружены в обоих сталях и располагаются на глубине до 0,15 мм. Выделения второй группы также имеются в обоих сталях, но располагаются на глубине до 0,10–0,50 мм. Выделения третьей группы наблюдаются в стали 25ХГТ на глубине до 0,2–0,5 мм.

Спектральным эмиссионным анализом было определено распределение легирующих элементов по толщине нитроцементованных слоев сталей 25ХГТ и 20ХН3А. Установлено, что в стали 25ХГТ имеет место повышение содержания на поверхности хрома, марганца и молибдена до значений, значительно превышающих содержание этих элементов в сталях, и падение содержания их на расстояниях, удаленных от поверхности, и толщины их распространения.

В стали 20ХН3А наблюдается существенное увеличение на поверхности диффузионного слоя никеля и небольшое увеличение хрома и марганца, сопровождающееся падением содержания этих элементов на некотором расстоянии от поверхности. Повышение содержания легирующих элементов вблизи поверхности считается обычным явлением, если имеются избыточные фазы в поверхностной зоне. Можно считать на этом основании, что в стали 25ХГТ хром и марганец, а в стали 20ХН3А хром входят в состав обна-

руженных нитридов. Однако кроме хрома и марганца выявлено значительное повышение к поверхности никеля в стали 20ХН3А и заметное повышение никеля в стали 25ХГТ, содержащей никель в виде примеси. Учитывая, что никель не склонен к образованию в сталях нитридов, карбидов и окислов, можно предположить присутствие в поверхностных слоях нитроцементованных слоев с содержанием 0,80 % азота и нанокластеров, к образованию которых склонны и никель, и азот. В работе [9] выявлена склонность азота к упорядочению по типу Fe_4N в аустените и по типу Fe_{16}N_2 в феррите. Склонен азот и к образованию кластеров при присутствии хрома и марганца [9].

С повышением в слое азота и углерода происходит изменение растворимости азота в аустените в зависимости от содержания углерода в слое. Исследование тонких фольг, изготовленных из нитроцементованных слоев, на расстоянии 0,15–0,30 мм от поверхности выявило присутствие большого количества двойников в мартенсите, что свидетельствует о развитии ячеистой структуры. Обнаружено большое количество выделений разной дисперсности и формы. Распределение выделений равномерное, их размер составляет от 100 до 5 нм и менее. При содержании азота в твердом растворе от 0,3 до 0,8 % выявлены области в виде мелкой ряби. Электронная дифракция и микродифракция этих участков выявила рефлексы матрицы и характерные тяжи (рис. 6). Известно, что появление тяжей вызывается присутствием тонкодисперсных выделений, когерентных с матрицей. Наиболее отчетливо тяжи выяв-

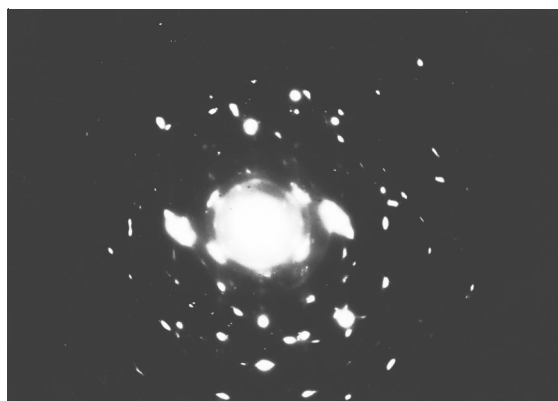


Рис. 6. Электронная дифракция (а) и микродифракция (б) нитроцементованных слоев стали 20ХН3А

ляются, если плоскость фольги совпадает с плоскостями (100), (120), (111). С повышением азота в слое происходит увеличение его содержания и в выделяющихся избыточных фазах, и в твердом растворе. При повышении содержания в слое углерода количество азота уменьшается в обеих фазах. На количество азота в фазах влияет содержание углерода в нитроцементованном слое. Содержание азота увеличивается при уменьшении содержания углерода в слое.

В результате периодического нарушения равновесия происходит изменение потоков атомов из атмосферы в аустенит, изменяется их скорость в диффузионном слое, увеличивается концентрация азота, растет растворимость азота в аустените. Это приводит к увеличению градиента концентрации азота по толщине диффузионного слоя и способствует изменению взаимодействия между азотом и углеродом, одновременно диффундирующими в аустенит. Взаимодействие потоков сопровождается изменением взаимодействия между диффундирующими атомами и элементами, находящимися в аустените, и приводит к повышению плотности дефектов кристаллического строения и выделению в аустените избыточных фаз. В результате этих процессов аустенит переходит в неравновесное состояние.

Азот способствует локализации свободных электронов в аустените и увеличивает ме-

жатомную связь. Этим объясняется способность азота к проявлению упорядоченности в структуре. Он также повышает плотность дислокационных атмосфер, приводит к формированию кластеров в субмикроскопических областях, обогащенных легирующими элементами и углеродом.

Влияние содержания азота в твердом растворе на пластические свойства нитроцементованного слоя

Испытания на микротвердость вдавливанием по методу невосстановленного отпечатка на интерференционном глубиномере нитроцементованных слоев исследованных сталей показали, что с увеличением содержания азота в твердом растворе характеристика пластических свойств ($h_B/h_{общ}$) $\times 100$ диффузионного слоя возрастает. Так, на примере стали 25ХГТ установлено, что с повышением содержания азота от 0,1 до 0,6 % характеристика пластических свойств увеличивается от 35 до 60 %, а затем с возрастанием азота до 0,7 % понижается до 50 % (рис. 7). Необходимо отметить, что повышение микропластичности нитроцементованных слоев с увеличением содержания азота указывает на их большую способность к деформационному упрочнению.

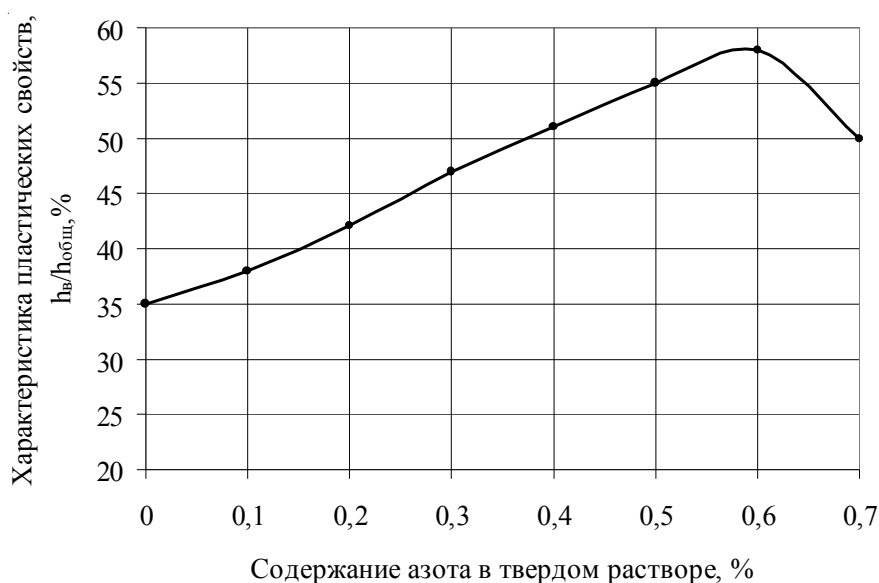


Рис. 7. Влияние азота в нитроцементованных слоях стали 25ХГТ на характеристику пластических свойств

Совместный анализ физико-химических и физико-механических характеристик нитроцементованных слоев показал, что наибольшую микротвердость и микропластичность имеют диффузионные слои с высоким содержанием азота в твердом растворе.

Структура с высокой микропластичностью нитроцементованных слоев характеризуется наличием когерентных выделений, зон предвыделений типа Гинье – Престона, областей с квазиаморфной, ультрадисперсной структурой, повышенной плотностью дислокаций и субструктурой.

Анализируя результаты, полученные при исследовании микротвердости и микропластичности нитроцементованных слоев, и литературные данные по влиянию азота в аустенитных сталях на прочность и пластичность, можно предположить, что наблюдаемая высокая твердость и характеристика пластических свойств диффузионных слоев с повышенным содержанием азота обусловлена в основном тем, что азот снижает энергию дефекта упаковки аустенита. Это, с одной стороны, обеспечивает сильное блокирование дислокаций, а с другой – способствует более равномерному распределению атомов внедрения в аустените и формированию азотистых кластеров.

Повышение содержания азота в аустените нитроцементованных слоев, обуславливающее более упорядоченную структуру и образование тонких пластин в плоскости 100, обеспечивает большую подвижность дислокаций в кристаллической решетке (низкое значение высоты барьеров Пайерлса – Набарро), что способствует увеличению пластичности диффузионного слоя.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что кинетика роста нитроцементованных слоев с повышенным содержанием азота достаточно сложна и многообразна, зависит от уровня азота и углерода, типа легирования, температуры закалки, времени химико-термической обработки [12–14]. При пересыщении стали азотом кинетика характеризуется, видимо, гомогенным расслоением твердого раствора наряду с ге-

терогенным зарождением специальных нитридов, обладающих малой склонностью к росту и коагуляции.

В современной теории о строении материи [10–11] показано, что атомы способны объединяться в ранее не известные нам комплексы, названные нанокластерами, которые, формируясь в открытых нелинейных системах, получающих достаточное количество энергии из внешнего источника, участвуют в появлении новых свойств материи. Они являются теми элементарными элементами, которые становятся носителями этих новых свойств материалов аналогично атомам, которые являются носителями свойств материалов в равновесных и линейно-равновесных системах.

С удалением системы от состояния равновесия происходит изменение потоков атомов из атмосферы в аустенит, изменяется их скорость в диффузионном слое, увеличивается концентрация азота, растет растворимость азота в аустените. Это приводит к увеличению градиента концентрации азота по толщине диффузионного слоя и способствует изменению взаимодействия между азотом и углеродом, диффундирующими в аустенит одновременно. Взаимодействие потоков сопровождается изменением взаимодействия между диффундирующими атомами и элементами, находящимися в аустените, и приводит к повышению плотности дефектов кристаллического строения и выделению в аустените избыточных фаз. В результате этих процессов аустенит переходит в неравновесное состояние.

Аморфно-кристаллическая структура нитроцементованного слоя, полученная в условиях периодического изменения расходов природного газа и аммиака и повышенного насыщения стали азотом, имеет характерные признаки нелинейного неравновесного состояния. Можно предположить, что необходимое количество внутренней энергии для перехода системы в нелинейно-неравновесное состояние получено системой за счет нескольких факторов: деформационного наклепа, включающего диффузионный и фазовый наклеп, и влияния легирующих элементов, способствующих образованию нанокластеров.

Выводы

1. Предложенный технологический режим с периодическим изменением количества поступающих в сталь углерода и азота обеспечивает насыщение конструкционных сталей азотом до 0,90 %. Распределение азота по толщине диффузионного слоя зависит от его содержания на поверхности независимо от распределения углерода.

2. Содержание углерода и его распределение в диффузионном слое имеют сложную зависимость от изменения расходов технологических газов и характеризуются тремя типами изменения градиента углерода по толщине слоя.

3. Установлено влияние легирующих элементов на формирование нитридных и карбонитридных фаз различной дисперсности, включая наномасштабные размеры в структуре закаленного нитроцементованного слоя.

4. Мартенсит различной травимости можно рассматривать как подтверждение устойчивой неоднородности аустенита по химическому составу при температуре нитроцементации, что может быть вызвано усложнением диффузионных потоков азота, углерода и легирующих элементов.

5. Влияние содержания азота на микропластичность носит немонотонный характер и достигает максимума в стали 25ХГТ при содержании азота в твердом растворе 0,6 %, что обеспечивает высокие микропластические свойства и способность азотистого аустенита к деформационному упрочнению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 954503 СССР, МПК 3 С 23 С 9/00; F 27 В 9/04. Способ нитроцементации стальных изделий / Шапочкин В. И., Семенова Л. М., Пожарский В. А. [и др.]. – 1982.

2. Базалева, К. О. Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей / К. О. Базалева // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2005. – № 10. – С. 17–24.

3. Влияние содержания азота на структуру и свойства нитроцементованной стали / В. И. Шапочкин, Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрачева, Е. Л. Гюлиханданов, С. В. Семенов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2010. – № 9. – С. 12–18.

4. Гаврилюк, В. Г. Высокопрочная аустенитная нержавеющая сталь / В. Г. Гаврилюк, Г. Бернс // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2007. – № 12. – С. 17–19.

5. Гаврилюк, В. Г. Распределение азота в аустените Fe–N / В. Г. Гаврилюк, В. М. Надутов, О. В. Гладун // *Физика металлов и металловедение*. – 1990. – № 3. – С. 128–134.

6. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М. : *Металлургия*, 1970. – 366 с.

7. Иванова, В. С. От наноматериалов к интеллектуальным нанотехнологиям / В. С. Иванова, Г. Э. Фолманис // *Металлургия машиностроения*. – 2007. – № 1. – С. 2–10.

8. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков [и др.]. – М. : *Металлургия*, 1982. – 632 с.

9. Панин, В. Е. Структурные уровни деформации твердых тел / В. Е. Панин, В. А. Лихачев, Ю. В. Гринев. – Новосибирск : *Наука. Сиб. отд-ние*, 1985. – 255 с.

10. Семенова, Л. М. Аустенитная наследственность в конструкционных сталях / Л. М. Семенова, В. В. Заболеев-Зотов, С. В. Семенов. – Волгоград : *Политехник*, 2004. – 131 с.

11. Смирнов, Б. М. Кластеры и фазовые переходы / Б. М. Смирнов // *Успехи физических наук*. – 2007. – Т. 177, № 4. – С. 369–373.

12. Шапочкин, В. И. Нитроцементация в условиях периодического изменения состава атмосферы / В. И. Шапочкин, Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрачева // *Материаловедение*. – 2010. – № 8. – С. 52–58.

13. Шмыков, А. А. Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали / А. А. Шмыков, В. Г. Хорошайлов, Е. Л. Гюлиханданов. – М. : *Металлургия*, 1990. – 159 с.

14. Effect of nitrogen content on the structure and properties of nitrocarburized steel / V. I. Shapochkin, L. M. Semenova, Yu. S. Bakhracheva, E. L. Gyulikhandanov, S. V. Semenov // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2011. – Vol. 52, iss. 910. – P. 413–419.

REFERENCES

1. Shapochkin V.I., Semenova L.M., Pozharskiy V.A., et al. *Avtorskoe svidetelstvo № 954503 SSSR MPK 3 C 23 C 9/00; F 27 B 9/04. Sposob nitrotsementatsii stalnykh izdeliy* [Authors' Certificate no. 954503 USSR IPC 3 C 23 C 9/00; F 27 V 9/04. A Method of Nitrocarburizing Steel Products], 1982.

2. Bazaleeva K.O. *Mekhanizmy vliyaniya azota na strukturu i svoystva staley* [Mechanisms of Nitrogen Influence on the Structure and Properties of

Steels]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2005, no. 10, pp. 17-24.

3. Shapochkin V.I., Semenova L.M., Bakhracheva Yu.S., Gyulikhandanov E.L., Semenov S.V. Vliyanie sodержaniya azota na strukturu i svoystva nitrotsementovannoy stali [The Influence of Nitrogen Content on the Structure and Properties of Nitrocarburized Steel]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2010, no. 9, pp. 12-18.

4. Gavriilyuk V.G., Berns G. Vysokoprochnaya austenitnaya nerzhavayushchaya stal [High-Strength Austenitic Stainless Steel]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2007, no. 12, pp. 17-19.

5. Gavriilyuk V.G., Nadutov V.M., Gladun O.V. Raspreделение азота в austenite Fe – N [Distribution of Nitrogen in Austenite Fe – N]. *Fizika metallov i metallovedenie*, 1990, no. 3, pp. 128-134.

6. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz* [X-Ray and Electro-Optical Analysis]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970. 366 p.

7. Ivanova V.S., Folmanis G.E. Ot nanomaterialov k intellektualnym materialam [From Nanomaterials to Smart Materials]. *Metallurgiya mashinostroeniya*, 2007, no. 1, pp. 2-10.

8. Umanskiy Ya.S., Skakov Yu.A., et al. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, Roentgenography and Electron Microscopy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 632 p.

9. Panin V.E., Likhachev V.A., Grinev Yu.V. *Strukturnye urovni deformatsii tverdykh tel* [Structural Levels of Deformation of Solids]. Novosibirsk, Nauka. Sib. otd-nie Publ., 1985. 255 p.

10. Semenova L.M., Zaboileev-Zotov V.V., Semenov S.V. *Austenitnaya nasledstvennost v konstruktsionnykh stalyakh* [Austenitic Structural Heredity in Steels]. Volgograd, Politekhnik Publ., 2004. 131 p.

11. Smirnov B.M. Klasteriy i fazovye perekhody [Clusters and Phase Transitions]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2007, vol. 177, no. 4, pp. 369-373.

12. Shapochkin V.I., Semenova L.M., Bakhracheva Yu.S. Nitrotsementatsiya v usloviyakh periodicheskogo izmeneniya sostava atmosfery [Nitrocarburizing in the Conditions of Periodic Changes of Composition of the Atmosphere]. *Materialovedenie*, 2010, no. 8, pp. 52-58.

13. Shmykov A.A., Khoroshaylov V.G., Gyulikhandanov E.L. *Termodinamika i kinetika protsessov vzaimodeystviya kontroliruemyykh atmosfer s poverkhnostyu stali* [Thermodynamics and Kinetics of Processes of Interaction of Controlled Atmospheres with the Steel Surface]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 159 p.

14. Shapochkin V.I., Semenova L.M., Bakhracheva Yu.S., Gyulikhandanov E.L., Semenov S.V. Effect of Nitrogen Content on the Structure and Properties of Nitrocarburized Steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 2011, vol. 52, no. 9-10, pp. 413-419.

THE INCREASE OF MECHANICAL PROPERTIES AT NITROCARBURIZING WITH HIGH NITROGEN CONTENT

Lidiya Mikhaylovna Semenova

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Materials Technology,
Volgograd State Technical University
bakhracheva@yandex.ru
Prosp. Lenina, 28, 400005 Volgograd, Russian Federation

Yuliya Sagidullova Bakhracheva

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Information Security,
Volgograd State University
bakhracheva@volsu.ru
Prosp. Universitetskiy, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Periodic changes of external influence on the system is accompanied by the complication of diffusion fluxes, which leads to periodic disruption of equilibrium between the steel surface and process atmosphere, resulting in the system where there are gradients of chemical composition, temperature, specific volume and stress state. In the diffusion layer there are internal processes, such as the change in the solubility of carbon, nitrogen and alloying elements, increasing the density of crystal structure defects, the formation of local zones of high concentration of alloying elements that affect the mobility of carbon and nitrogen.

The diversity of physical and chemical mechanisms of implementation of structural conditions leads to the emergence of some new, unexpected effects and change the stability of the system.

This paper studies the structure and properties of nitrocellulose layers with a high content of nitrogen (to 0.90 %). It is shown that with the change in nitrogen and carbon potentials of the atmosphere at a temperature of nitrocarburizing, energy-intensive structures are formed that leads to significant improvements in mechanical properties of the steel surface. The influence of alloying elements on the formation of nitride and carbonitride phases of different dispersion, including nanoscale dimensions in the structure of tempered nitrosomethane layer. The influence of nitrogen content on microplasticity is nonmonotonic and reaches a maximum in the steel when the content of nitrogen in solid solution 0.6 %, which provides a high microplastic properties and the ability of the nitrogen austenite to deformation hardening.

Key words: nitrocarburizing, diffusion layer, nitrogen potential of the atmosphere, strengthening technologies, mechanical properties of steel.