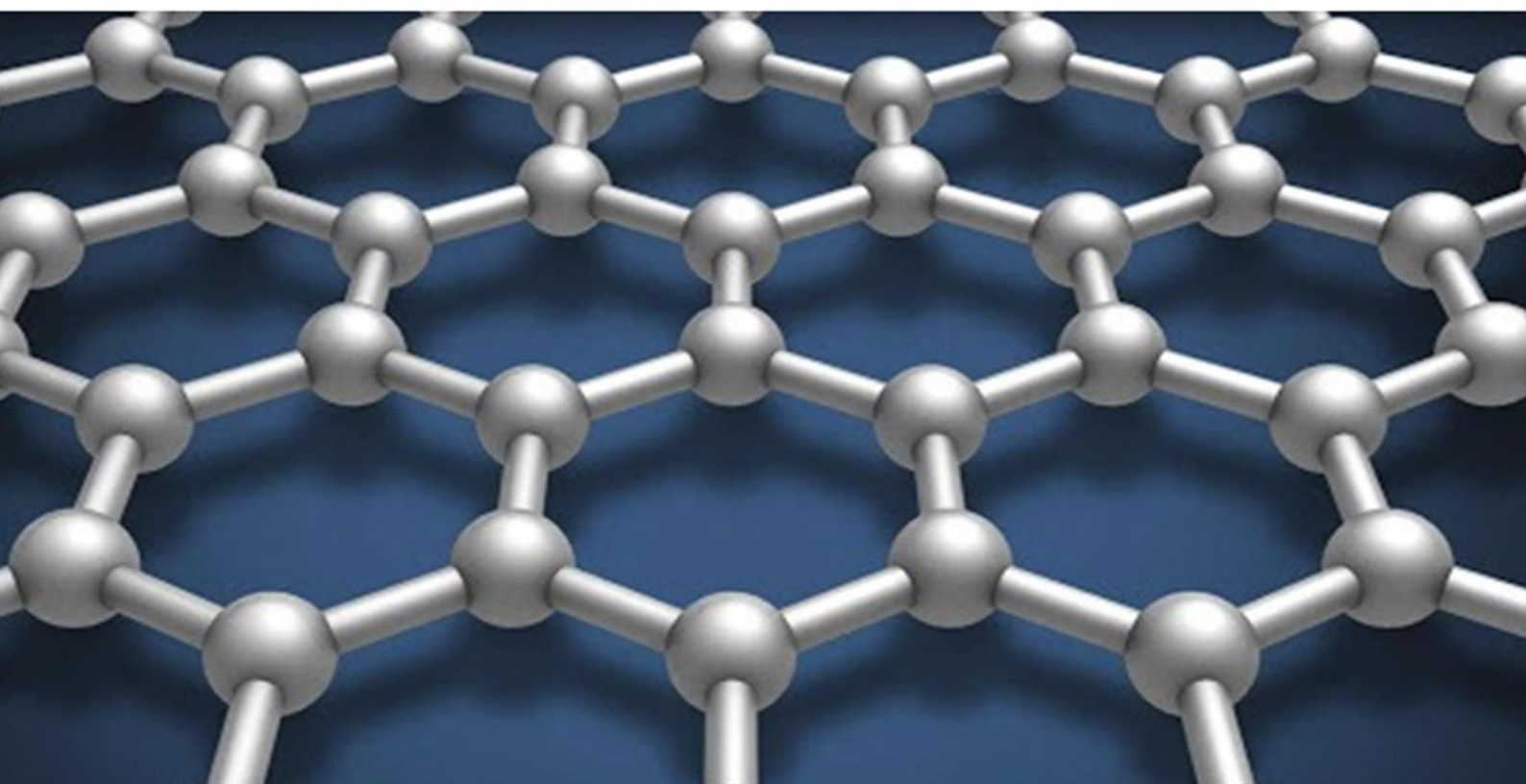


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

РЕГУЛИРУЕМЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НИТРООКСИДИРОВАНИЯ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Эшкobilов Олим Холикулович, Чуллиев Зулфикор Фуркат угли

Каришинский государственный технический университет

Аннотация. В статье рассмотрены особенности регулируемой комбинированной технологии нитрооксидирования конструкционных сталей. Исследовано формирование диффузионного нитридно-оксидного слоя при азотировании в аммиачной атмосфере с последующим оксидированием в парах воды. Установлено влияние фазового состава и строения нитридной и оксидной зон на коррозионную стойкость и износостойкость стали. Показано, что оптимальные защитные свойства достигаются при формировании плотной оксидной зоны Fe_3O_4 и рациональном соотношении γ' - и ε -фаз в нитридном слое. Полученные результаты позволяют регулировать структуру и свойства нитрооксидированного слоя путём выбора технологических параметров обработки.

Ключевые слова: нитрооксидирование, азотирование, оксидирование, конструкционные стали, диффузионный слой, нитридная зона, оксидная зона, γ' -фаза, ε -фаза, Fe_3O_4 , коррозионная стойкость, износостойкость.

Введение. В настоящее время процессы низкотемпературной химико-термической обработки стальных изделий проводятся в широком диапазоне температур в различных насыщающих средах. Наибольшее распространение получил процесс азотирования и совмещения процесса азотирования с другими низкотемпературными процессами.

Недостатками стандартного газового азотирования являются большая длительность технологического цикла, неуправляемость процесса, низкое качество диффузионного слоя и отсутствие технологического обеспечения оптимизации свойств азотированных покрытий для различных марок конструкционных и инструментальных сталей и сплавов.

Мировая промышленность использует различные варианты комбинированных технологий азотирования — нитрооксидирования, которые проводятся в различных насыщающих средах, формируя азотированный диффузионный слой с поверхностной нитридной или карбонитридной зоной, покрытой тёмной оксидной плёнкой с уникальными декоративными и антикоррозионными свойствами [1–4]. Повышение служебных характеристик изделий достигается оптимизацией строения диффузионного слоя для различных условий эксплуатации деталей машин и инструмента.

Регулирование строения слоя возможно за счёт изменения азотного потенциала атмосферы и ведения процесса в атмосфере аммиака с добавками воздуха, кислорода, водяного пара, а также при разбавлении аммиака эндо- и экзогазами.

Материалы и методы. По технологической последовательности операций нитрооксидирование проводится по

одностадийной схеме непрерывного процесса или по схеме комбинированного процесса: азотирование с последующим оксидированием, предварительное оксидирование с последующим азотированием или по трёхстадийной схеме, заключающейся в предварительном оксидировании, азотировании и последующем оксидировании.

Процесс азотирования не регулируется по азотному потенциалу атмосферы, что не позволяет варьировать свойства диффузионных покрытий в соответствии с эксплуатационными требованиями к изделиям и интенсифицировать скорость насыщения. Следует отметить, что подавляющее большинство процессов химико-термической обработки управляется практически только двумя технологическими параметрами: температурой и временем обработки.

В данной работе рассматривается регулирование фазового состава диффузионного нитридного слоя, полученной азотированием в атмосфере аммиака с последующим оксидированием в парах воды. В качестве материалов для исследования процесса нитрооксидирования были использованы сталь 20 и сталь 45 в состоянии поставки.

Металлографический анализ обработанных стальных образцов проводили на поперечных шлифах с помощью светового микроскопа «Neophot-21» в диапазоне увеличений **500–1000**. Качественный фазовый рентгеноструктурный анализ диффузионного нитридного и нитридно-оксидного слоя изучены с помощью дифрактометра «Дрон-3» с использованием отфильтрованного кобальтового и железного $\text{K}\alpha$ -излучения. Общую коррозионную стойкость обработанных образцов исследовали в 3%-ном растворе NaCl .

При нитрооксидировании формируется комбинированный диффузионный слой, состоящий из поверхностной оксидной зоны, карбонитридной зоны и диффузионного подслоя – зоны внутреннего азотирования. Во всех случаях насыщения происходит преимущественная диффузия азота, а строение и фазовый состав диффузионного слоя определяется диаграммой состояния «железо–азот» (рис. 1).

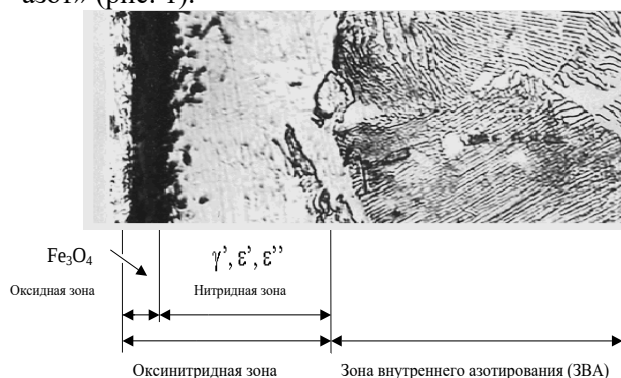


Рис. 1. Строение нитрооксидированного слоя

Как показали исследования, коррозионная стойкость нитрооксидированного слоя зависит от соотношения γ' - и ϵ -фаз в нитридной зоне.

Соппротивление усталости нитрооксидированных деталей определяется толщиной и свойствами зоны внутреннего азотирования, а фазовый состав, толщина и строение оксидной и карбонитридной зон определяют коррозионную стойкость и износостойкость деталей. На рис. 1 представлено строение оксинитридного слоя, обеспечивающего поверхностные характеристики (износостойкость и коррозионную стойкость), конкурентоспособные гальваническим

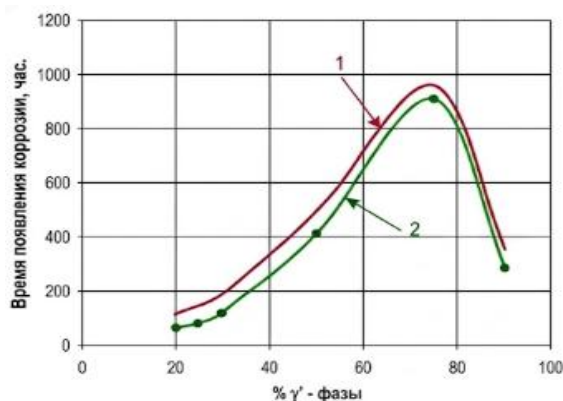


Рис. 2. Влияние концентрации γ' -фазы в нитрооксидированной зоне стали 45 на время появления первых очагов коррозии в 3%-ном растворе NaCl. Азотирование при 580°C, 3 часа + оксидирование в парах воды 550°C, 0.5 часа; 1 - с оксидным слоем; 2 - без оксидного слоя.

хромированным, никелевым и цинковым покрытиям [5, 6].

Результаты и обсуждение. Оптимальные трибологические и коррозионно-защитные свойства достигаются при карбонитридном слое с поверхностной плотной оксидной зоной, состоящей из магнетита (Fe_3O_4) толщиной от 1 до 3 мкм. Изменение фазового состава оксидной зоны с образованием оксидов FeO и Fe_2O_3 сопровождается разрыхлением слоя и приводит к ухудшению коррозионной стойкости. Наличие оксида FeO приводит к растрескиванию оксидной плёнки и отслаиванию её от поверхности.

Нитридная зона с высокими поверхностными характеристиками состоит из γ' (Fe_4N) и ϵ (Fe_3N) фаз. При этом ϵ -фаза обеднена азотом и рентгеноструктурно выявляется в виде двух изоморфных фаз: изоморфной карбонитридной фазы, обозначенной как ϵ с параметрами решётки $a = 0,269$; $c = 0,436$ нм, и карбонитридной фазы с параметрами решётки $a = 0,267$; $c = 0,436$ нм [3, 6].

На рис. 2 представлена зависимость времени появления первых очагов коррозии в 3%-ном водном растворе поваренной соли стали 45 после нитрооксидирования с добавками паров воды. С повышением количества низшего нитрида (γ' -фазы) в нитридной зоне до 75 % время до появления первых очагов коррозии возрастает, достигая 910–960 часов при содержании около 75 % γ' -фазы. Дальнейшее увеличение количества γ' -фазы сопровождается снижением коррозионной стойкости. Наличие оксидного слоя положительно влияет на коррозионные свойства нитрооксидного слоя (линия 1, Рис.2)

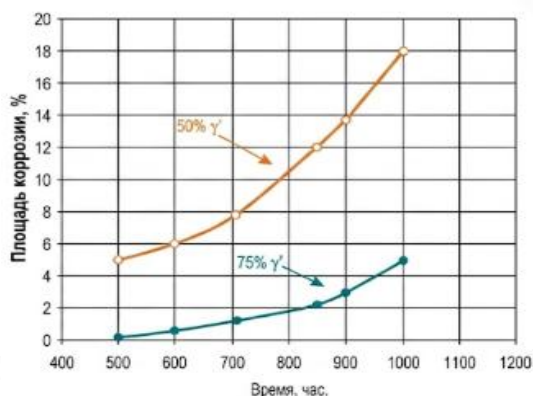


Рис. 3. Изменение площади коррозии нитрооксидированной стали 45 в зависимости от продолжительности выдержки в 3%-ном растворе NaCl и концентрации γ' -фазы в нитрооксидной зоне. Азотирование при 580°C; 3 часа + оксидирование в парах воды 550°C; 0.5 часа.

На рис. 3 для тех же условий испытания показано изменение площади коррозии от времени испытания для нитридного слоя с **50 и 75 % γ' -фазы**. Следует отметить, что в проведённых экспериментах толщина оксидной зоны составляла 1–5 мкм.

Формирование нитрооксидированного слоя оптимального фазового состава и строения может быть спрогнозировано на основе термодинамического анализа. Соответствующие расчётные диаграммы для выбора режимов обработки выполнены для процессов жидкого и газового нитрооксидирования [1, 2]. Для газовых процессов фазовый состав формируемого диффузионного слоя прогнозируется в зависимости от состава атмосферы и температуры процесса при расчёте азотного и кислородного потенциалов атмосферы. В частности, при нитрооксидировании в аммиаке с добавками кислорода условный азотный потенциал атмосферы определяется выражением:

$$\pi_N = \frac{\lambda(1-a)[0.5(1+\lambda) + \alpha\lambda]^{1/2}}{\left[\frac{3}{2}\alpha\lambda + 0.5(1-\lambda)\right]}$$

где: α — степень диссоциации аммиака; λ — доля аммиака в смеси с кислородом.

В соответствии с уравнением (1) фазовые равновесия в системе «Fe–N–O» при нитрооксидировании в аммиаке с добавками кислорода с повышением степени диссоциации аммиака и температуры процесса окислительная способность атмосферы уменьшается [7].

Введение кислорода не должно вызывать окисления обрабатываемых деталей на стадии азотирования. Согласно обобщённой диаграмме «Fe–N–O», при степени диссоциации аммиака $\alpha = 30\%$ и содержании кислорода около 5% оксиды на поверхности деталей не образуются, α π_N и, следовательно, скорость процесса повышается. При увеличении концентрации кислорода до 10% возможно образование оксида Fe_3O_4 при температуре $500\text{--}520^\circ\text{C}$ и $\alpha = 45\text{--}50\%$, что способствует интенсификации процесса [2]. При этом состав газовой атмосферы подбирается таким образом, чтобы азотный потенциал соответствовал соотношению $P_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2} \geq 3$, а содержание кислорода (в виде водяного пара или других окислителей) оставалось ниже уровня, вызывающего окисление железа. Количество вводимого кислорода определяют по кислородному потенциалу атмосферы $= \pi_O = P_{H_2}/P_{H_2}^2$ при котором процесс окисления железа еще не начинается. Изменяя параметры атмосферы в соответствии с диаграммой состояния системы «Fe–N–O», можно регулировать структуру и фазовый состав

формирующегося слоя. Изменение соотношения нитридной (карбонитридной) фазы в нитридной зоне обеспечивает образование оксидной пленки Fe_3O_4 на заключительном этапе обработки.

Потенциал атмосферы является термодинамическим характеристикам и определяет возможность формирования слоя с заданным фазовым составом и требуемой концентрацией насыщающих элементов. Однако этот показатель не характеризует скорость образования слоя. Поэтому при нитрооксидировании скорость процесса оценивают по активности атмосферы, применяемой в химико-термической обработке.

Активность атмосферы (A_k) определяется двумя составляющими: термодинамической и кинетической. Термодинамическая составляющая выражается разностью между текущим потенциалом атмосферы (π_N) и равновесным потенциалом (π_N^0) для выбранной фазы или концентрации азота. Чем больше разность $\pi_N - \pi_N^0$, тем выше энергия взаимодействия железа с аммиаком [8].

Кинетическая составляющая зависит от константы скорости разложения аммиака (K), времени обработки (τ) и присутствия в атмосфере водорода, кислорода и других газов. Для оценки кинетического фактора используется уравнение Темкина, описывающее распад аммиака:

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = -KP_{NH_3}/P_{H_2}^{3/2} \quad (2)$$

Общее решение уравнения (2) записывается в виде:

$$F \frac{(\beta-\alpha)}{(1-\alpha)} - F(b) = k\tau(cP)^{3/2} \quad (3)$$

где P — общее давление; β — степень диссоциации аммиака; $P_{NH_3} = (1-\beta)P$; коэффициенты a , b и c определяются видом насыщающего газа.

Для кислорода, воздуха и водяного пара: $a = x$ - объемная доля газа-разбавителя; $b = 0$;

$$c = \frac{1-x}{3-x}$$

Кинетический фактор $F \frac{(\beta-\alpha)}{(1-\alpha)}$

характеризует наличие свободного азота на поверхности металла. С увеличением степени диссоциации аммиака возрастает количество активного атомарного азота, образующегося за единицу времени.

Исходя из зависимости активности атмосферы от термодинамической и кинетической составляющих, активность атмосферы определяется выражением:

$$A_k = F \frac{(\beta-\alpha)}{(1-\alpha)} (\pi_N - \pi_N^0) \quad (4)$$

Анализ уравнения (3) показывает, что активность атмосферы зависит от технологических параметров процесса.

Согласно данным работы [1], введение в аммиачную атмосферу 1–6 л кислорода на 100 л аммиака способствует ускорению процесса азотирования. При использовании смеси аммиака с кислородом (4 л O_2 на 100 л NH_3) скорость азотирования увеличивается примерно в два раза по сравнению с обработкой в чистом аммиаке. Добавление в аммиачно-метанольную атмосферу около 1 % кислорода также ускоряет образование слоя при низкотемпературной нитроцементации (нитрооксидировании). Следует отметить, что эффективность добавок кислорода, воздуха, и углекислого газа наблюдается только в первые 5–10 часов азотирования.

Для оценки константы равновесия (K_a) служит уравнение (5), которое связывает отношение парциального давления аммиака к водороду с азотным потенциалом μ_N^{rc} :

$$K_a = P_{NH_3} / P_{H_2}^{3/2} \quad (5)$$

Чтобы азот мог диффундировать в металл, необходимо, чтобы:

$$\mu_N^{rc} > \mu_C^{Me} \quad (6)$$

Для всех случаев образования атмосферы из аммиака (в нитрооксидировании) это отношение лежит в основе образования диффузионного слоя.

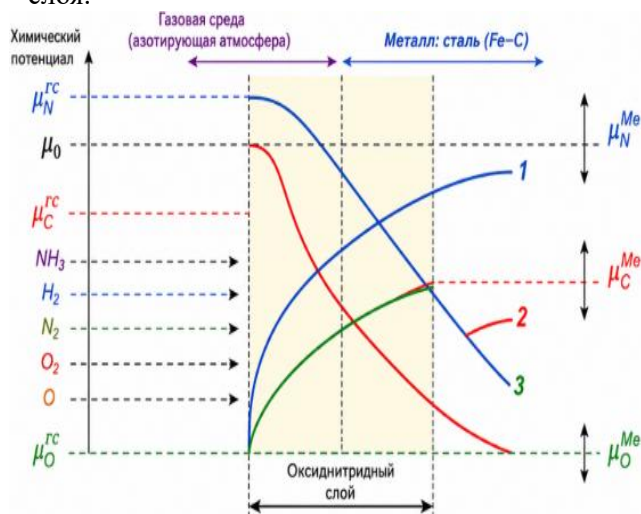


Рис. 4. Влияние потенциалов насыщающей среды на диффузию N, C, O при азотировании с последующим оксидированием. 1 - N; 2 - C; 3 - O.

При диффузии может возникнуть встречная диффузия углерода в обратном направлении в зависимости от количества растворенного углерода в α -железе.

Это характеризуется следующим отношением:

$$\mu_C^{rc} < \mu_C^{Me} \quad (7)$$

Обобщенные кривые указанных отношений можно представить на рис.4.

Можно считать, что образование зоны нитридов и зоны внутреннего азотирования в чистом железе будет происходить в соответствии с диаграммой «Fe–N», а в сплавах на железной основе формирование диффузионного слоя может быть с достаточной степенью точности описано тройной диаграммой «Fe–C–N».

При оксидировании азотированных образцов в атмосфере перегретого водяного пара наблюдаются существенные изменения в строении и фазовом составе нитридного слоя. При оксидировании азотированной стали одновременно протекают процессы деазотирования и оксидирования. Суммарная картина диффузионного слоя определяется кинетическими особенностями этих встречных диффузионных процессов.

Выводы:

1. Коррозионная стойкость и износостойкость нитрооксидированных сталей достигается формированием диффузионного слоя оптимального фазового состава и строения.
2. Оптимальные трибологические и коррозионно-защитные свойства достигаются при нитридном (карбонитридном) слое с поверхностной плотной оксидной зоной, состоящей из магнетита (Fe_3O_4) толщиной от 1 до 3 мкм.
3. Нитридная зона с высокими поверхностными характеристиками состоит из γ' (Fe_4N) и ϵ (Fe_3N) фаз. Коррозионная стойкость зависит от соотношения γ' - и ϵ -фаз в нитридной зоне. Увеличение количества низшего нитрида (γ' -фазы) в нитридной зоне до 75% сопровождается ростом сопротивления коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. — М.: Машиностроение, 1976.
2. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. — М.: Металлургия, 1985.
3. Гуляев А.П. Металловедение. — М.: Металлургия, 1986.
4. Ляхович Л.С. Диффузионные покрытия на сталях. — М.: Машиностроение, 1989.
5. Сайдаилов Ф.М., Эшкабилов Х.К. Исследование процессов нитрооксидирования конструкционных сталей // *Узбекский журнал машиностроения*. — 2004. — № 3. — С. 25–31.
6. Махманов У.А., Сайдаилов Ф.М. Формирование нитридных покрытий при газовом азотировании // *Проблемы материаловедения*. — 2005. — № 2. — С. 42–48.
7. Справочник по химико-термической обработке сталей и сплавов / Под ред. Б.Н. Арзамасова. — М.: Машиностроение, 1990.

Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Теоретические и практические особенности различных эмульгирующих материалов и эмульсионных буровых растворов	224
Косимова М.Н. Технология получения разработанных композиционных материалов на основе местного сырья для крашения текстильных хлопчатобумажных материалов	226
Хаминов Б.Т. Вольфрам карбид кобальтти қаттиқ қотишма намуналарини зарбли абразив ейилишга бардошлигига ультрадисперс TiC кукуни микдорининг таъсирини аниқлаш	227
Анварова З.А., Султанов С.У. Разработка технологического процесса и режимов получения наполненных ацетатцеллюлозных композиций	228
Samadova L.Sh., Yakubov M.M., Yakubov O.M., Maksudxodjayeva M.S. “Olmaliq KMK” AJ rux zavodining texnogen chiqindisi bo‘lgan klinkerdan foydalanish samaradorligi	229
Abdullaeva Z.A., Jahonov F.H., Raximov X.N. Neft va gazni qayta ishlash sanoatida korroziyalanishni oldini oluvchi antikorroziya ingibitor olish	231
Талипов Н.Х., Каттаходжаев Дж.Ю. Исследование свойств гипсоалюмосиликатных композиционных вяжущих материалов	233
Анварова З.А. Разработка технологического процесса и режимов получения пленочных композиций из ди- и триацетатов целлюлозы	236
Худойберганов Э.Х., Талипов Н.Х. Влияние твердого отхода содового завода на свойства гидроизоляционных отделочных материалов	237
Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Исследование и разработка состава композиционных эмульгаторов на основе местного сырья и отходов производств и изучение их физико-химических и технологических свойств	239
Бозоров Д., Хурсанов А.Х., Негматов Ж.Н., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Курбанов У.М. Методике для определения физико-химических свойств и флотационной способности разработанных композиционных химических флотарегентов	241
Анварова З.А., Султанов С.У. Практические и экономические аспекты разработанных пленочных, волокнистых и ацетатцеллюлозных композиций в производстве товаров народного потребления	243
Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Разработка научно-методических и технологических принципов получения композиционных гидрофобизирующих эмульсионных материалов из местного сырья и отходов производств	244
Бозоров Д., Негматов Ж.Н., Хурсанов А.Х., Курбанов У.М., Негматова К.С., Икрамова М.Э. Методика и устройства для проведения флотационных процессов медно-молибденовых руд	245
Негматов С.С., Эрниева Н.Б., Хурсанов А.Х., Негматова К.С., Бозоров Д., Икрамова М.Э., Бозоров А.Н., Курбанов У.М., Раупова Д.Н. Исследование процесса извлечение благородных металлов при их цианирование и сорбции	246
Рахимов Х.Ю., Негматова К.С., Негматов С.С., Сатторов А.Р. Разработка технологии получения композиционных гидрофобизирующих эмульсионных материалов на основе местного сырья и отходов производств и получение нефтеэмульсионных буровых растворов	248
Эшкobilов О.Х., Чуллиев З.Ф. Способ регулирования азотного потенциала при газовом азотировании металлических изделий	250
Barakayev N.R., Kamolova M.X., Barakayev I.R. Mahalliy no‘xat navlari donining nutrient profili va funksional-texnologik xususiyatlarini qiyosiy baholash	253
Холбозорова Д.Э., Сайдуллаева К.А., Хушвактова У.А., Хамдамов Д.Х., Икрамова М.Э. Исследование извлечения алюминия в раствор в виде сульфата алюминия при фторидной обработке с использованием фторида аммония	255
Рашидова К.Х. Синтез и исследование электрокаталитической активности биметаллического фосфида Ni-Co-P	258
Эшкobilов О.Х., Чуллиев З.Ф. Регулируемые комбинированные технологии нитроокисирования стальных изделий	261