

УДК 621.785.532

DOI:10.30987/2223-4608-2021-12-12-19

**Л.Г. Петрова, д.т.н., И.С. Белашова, д.т.н.**  
(Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),  
125319, г. Москва, Ленинградский пр., д. 64),  
**П.С. Бибилов, аспирант, М.В. Прокофьев, к.х.н.**  
(Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),  
Москва, Ленинградский пр., д. 2)  
E-mail: petrova\_madi@mail.ru

## **Влияние стадийного азотирования на строение и свойства мартенситной стали 13X11N2V2MF\***

*Представлен новый метод газового азотирования, позволяющему получать качественные диффузионные слои, отвечающие требованиям эксплуатации изделий различного, в том числе авиационного, назначения. Рассмотрены особенности азотирования высоколегированной мартенситной стали после стадийных процессов термогазоциклического азотирования в атмосфере частично диссоциированного аммиака с добавками воздуха. Приведены результаты металлографических исследований, фазового анализа, испытаний на износостойкость, ударную вязкость и коррозионную стойкость в зависимости от режима испытаний.*

**Ключевые слова:** коррозионностойкая жаропрочная сталь; газовое азотирование; микроциклирование; депассивация; термоциклирование.

**L.G. Petrova, Dr. Sc.Tech., I.S. Belashova, Dr. Sc.Tech.**  
(Moscow Automobile and Road Engineering State Technical University (MADI),  
64, Leningradsky Ave., Moscow, 125319)  
**P.S. Bibikov, post-graduate student, M.V. Prokofiev, Cand. Sc. (Chemistry)**  
(Moscow Aviation Institute (National Research University), 2, Leningradsky Ave., Moscow)

## **The effect of stadial nitrogenization on the structure and properties of martensitic steel 13X11N2V2MF**

*A new method of gas nitriding is presented, which produces obtaining high-quality diffusion layers that meet the requirements of the use for various purposes, including aviation ones. Peculiar properties of highly alloyed martensitic steel nitriding after stadial thermo-gas-cyclic nitrogenization under partially dissociated ammonia with air additives have been examined. The results of metallographic studies, diagnostic leach, tests for wear resistance, impact hardness and corrosion stability, depending on the test mode are presented.*

**Keywords:** rust-resisting and heat-resisting steel; gas nitriding; microcycling; depassivation; thermal cycling.

### **Введение**

Коррозионностойкая жаропрочная сталь мартенситного класса 13X11N2V2MF (ЭИ961) применяется для ответственных нагруженных

\* Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2020-0011 (2019-1342), экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования МАДИ.

деталей в авиационной промышленности, в том числе для высоконагруженных деталей двигателей, таких как диски, лопатки и другие силовые детали компрессора [1].

Сталь обладает жаростойкостью (до 600 °С), термостойкостью, а также используется как хладостойкая с нормируемой ударной вязкостью KCV<sub>.70</sub> не менее 35 Дж/см<sup>2</sup>.

Для работы во всеклиматических условиях

требуется защита поверхности деталей от коррозии. Для деталей из этой стали, работающих на износ, применяется азотирование при температуре 600 °С с получением твердости азотированного слоя до 850 HV. За 12 ч процесса образуется слой толщиной 0,08...0,15 мм, а за 24 часа – до 0,35 мм [2]. Для снижения хрупкости азотированного слоя проводится последующее деазотирование в течение 5...10 ч при температуре азотирования без подачи аммиака.

Большая длительность процесса азотирования легированных сталей ставит задачу изыскания способов ускорения роста слоя. Одним из возможных решений является применение ионно-плазменного азотирования, достоинствами которого является формирование на наружных поверхностях деталей слоев с заданной толщиной, фазовым составом и твердостью [3 – 5].

Плазменное азотирование успешно применяется для упрочнения аустенитных и мартенситных сталей [6 – 7]. Так, для мартенситно-стареющих высокопрочных сталей разработаны способы ионно-плазменного азотирования, которые позволяют снизить температуру процесса (до 400...450 °С) и получать за короткое время азотированный слой с высокой твердостью без поверхностной зоны химических соединений [8]. Однако толщина упрочненного слоя не превышает 20 мкм; недостатком про-

цесса является также увеличение шероховатости стальной поверхности.

Интенсификация азотирования достигается также применением многокомпонентных атмосфер, в том числе, путем термо- и газотермического азотирования [9 – 11]. Так, циклические процессы с чередующейся подачей аммиака и воздуха не уступают процессам ионно-плазменного азотирования по скорости формирования азотированного слоя, создают дополнительные возможности регулирования фазового состава слоя и получения заданных свойств как в углеродистых, так и в легированных сталях [12, 13].

Целью данной работы является исследование структуры и свойств высоколегированной мартенситной стали после стадийных процессов газового азотирования с циклическим чередованием атмосфер, состоящих из аммиака и воздуха.

### Методика проведения исследований

Исследования проводили на образцах стали 13X11H2B2MФ-Ш (ЭИ961-Ш), химический состав которой приведен в табл. 1, после стандартной термообработки (закалки 1000 °С, масло и отпуска при 620...680 °С, воздух), обеспечивающей необходимые свойства сердцевины.

#### 1. Химический состав стали 13X11H2B2MФ-Ш по ГОСТ 5632-2014 (% элементов по массе)

C	Cr	Ni	V	W	Mo	Si	Mn	S	P	Fe
0,10...0,16	10,5...12,0	1,5...1,8	0,18...0,30	1,6...2,0	0,35...0,50	≤0,6	≤0,6	≤0,025	≤0,03	Bal.

Одно-, двух- и трехстадийные процессы азотирования проводили в шахтной печи США 3.6/7. На первой и второй стадиях насыщение вели в атмосферах с чередованием циклов подачи аммиака с циклами подачи смеси аммиака и воздуха (30 % / 70 %) в рабо-

чее пространство (табл. 2). Третью стадию проводили в среде чистого аммиака для понижения активности насыщающей атмосферы с целью «рассасывания» образующейся на предыдущих стадиях зоны соединений.

#### 2. Режимы азотирования с чередующейся подачей аммиака и аммиачно-воздушных смесей на 1-й и 2-й стадиях процесса

Режим	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
I – 530/12	530 °С, 12 ч, NH <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> +воздух	-	-
II – 580/12	580 °С, 12 ч, NH <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> +воздух	-	-
III – 530/3+580/9	530 °С, 3 ч, NH <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> + воздух	580 °С, 9 ч, NH <sub>3</sub> /30%NH <sub>3</sub> +70% воздух	-
IV – 530/3+580/6+580/3	530 °С, 3 ч, NH <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> + воздух	580 °С, 6 ч, NH <sub>3</sub> /30%NH <sub>3</sub> +70% воздух	580 °С, 3 ч, NH <sub>3</sub>

Металлографические исследования проводили в микроскопе ММР-2Р на травленном

шлифе при увеличении x100...500. Распределения твердости по толщине азотированного

слоя были получены на микротвердомере ПМТ-3М. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в хромовом неотфильтрованном излучении.

Исследования коррозионной стойкости производились электрохимическим методом при помощи потенциостата IPC-2000 с трехэлектродной ячейкой и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М1. Вольтамперные потенциодинамические кривые снимали при одинаковой скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Площадь электрода – 1 см<sup>2</sup> (электроды круглые). В качестве рабочего электролита использовался 3 %-ный раствор NaCl.

Износостойкость сталей определяли в условиях сухого трения. Испытания проводили на образцах диаметром 12 мм и толщиной 5 мм на установке ТЕ-200/2 JEAN WIRTZ при комнатной температуре с линейной скоростью движения образца 10,74 км/ч. В качестве контр-тела использовался диск из стали 45 в улучшенном состоянии с твердостью 28 HRC.

По результатам испытаний измеряли изменение толщины образцов через каждые 5,37 км.

Испытания на ударную вязкость проводили на маятниковом копре ТСКМ 300 при нагрузке (запас энергии) 150 Дж. Образцы с U-образным концентратором в соответствии с ГОСТ 9454-78 имели размеры: длина – 55 мм; высота – 8 мм; ширина – 10 мм. Значения работы удара *W* усредняли по результатам 3-х испытаний.

### Результаты и их обсуждение

Металлографические и рентгеноструктурные исследования позволили выявить особенности строения и фазового состава азотированных слоев в стали после различных режимов азотирования. Во всех случаях диффузионные слои с характерной структурой мартенсита имеют повышенную травимостью вследствие избыточной концентрации азота (рис. 1).

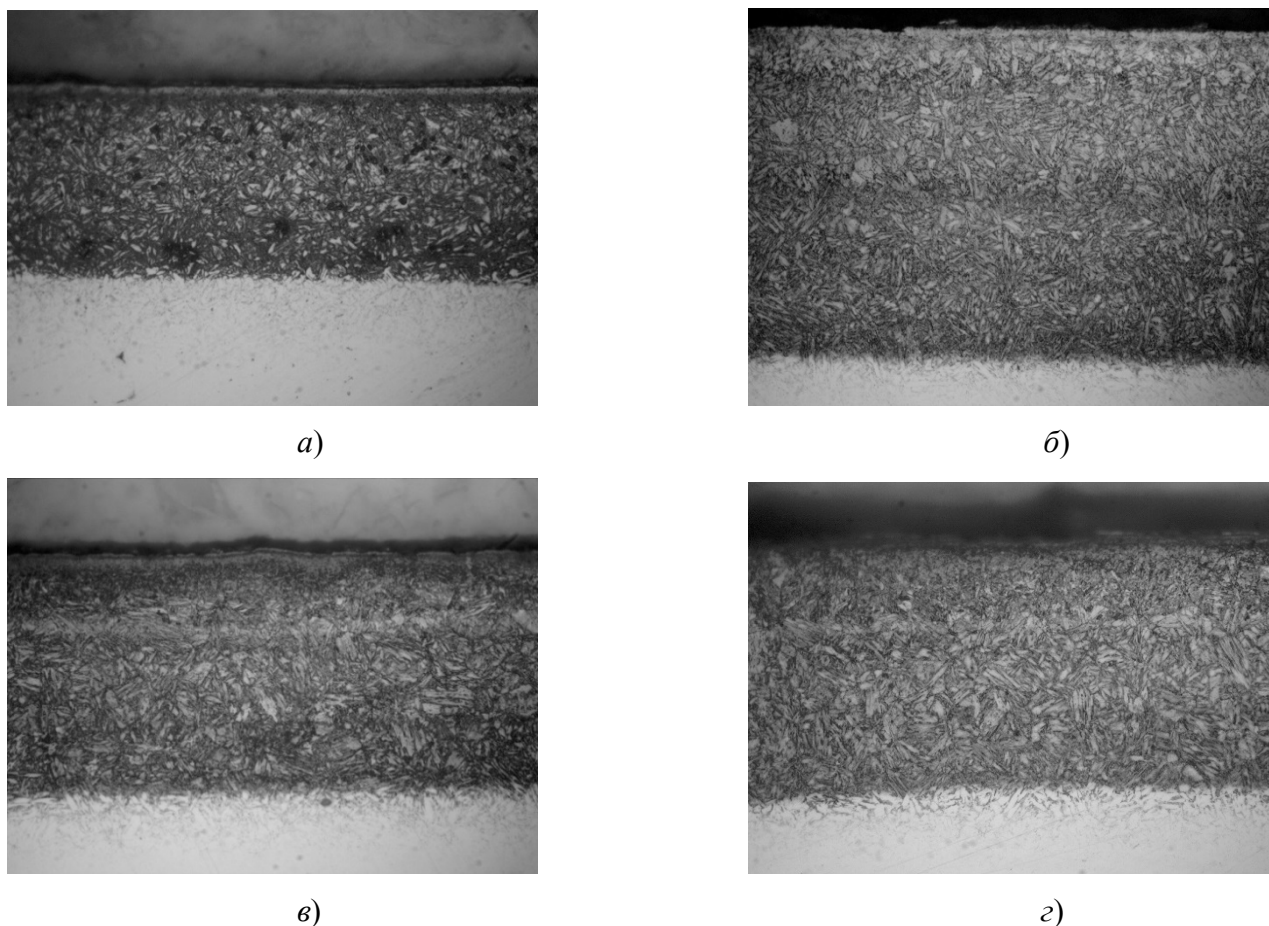


Рис. 1. Микроструктуры стали 13X11H2B2MФ-Ш, азотированной по различным режимам (в соответствии с табл. 2):

*a* – I; *б* – II; *в* – III; *з* – IV

Слой отделен от сердцевины отчетливой границей, что позволяет оценить его толщину (табл. 3).

3. Толщина слоя и фазовый состав поверхности стали 13X11H2B2MФ после различных режимов азотирования

Режим	Толщина слоя, мкм	Фазы и их относительные мольные доли				
		$\epsilon$	$\gamma'$	$\gamma$	$\alpha'$	$Fe_3O_4$
I – 530/12	90	0,7205	0,2795	-	-	-
II – 580/12	150	0,7091	0,2752	-	-	0,0157
III – 530/3+580/9	120	0,8760	0,0897	0,033	-	-
IV – 530/3+580/6+580/3	130	-	0,7239	0,1553	0,1209	-

Проведение одностадийного азотирования при 580 °С (режим I) закономерно увеличивает толщину слоя по сравнению с азотированием при 530 °С (режим II) с 90 до 150 мкм. При этом фазовый состав поверхности практически не различается: образуется ярко выраженный на микроструктурах нитридный слой (см. рис. 1, а, б) с преобладанием  $\epsilon$ -фазы со-

става  $Fe_3N_{1,1}$  (~70...72 %) и некоторым количеством  $\gamma'$ -нитрида  $Fe_4N$  (~27...28 %) (см. табл. 3). Проведение азотирования в 2 стадии (режим III) сохраняет на поверхности небольшое количество  $\gamma$ -твердого раствора и несколько изменяет пропорцию  $\epsilon/\gamma'$  в сторону увеличения  $\epsilon$ -фазы, в которой повышается содержание азота ( $Fe_3N_{1,239}$ ) (рис. 2, а).

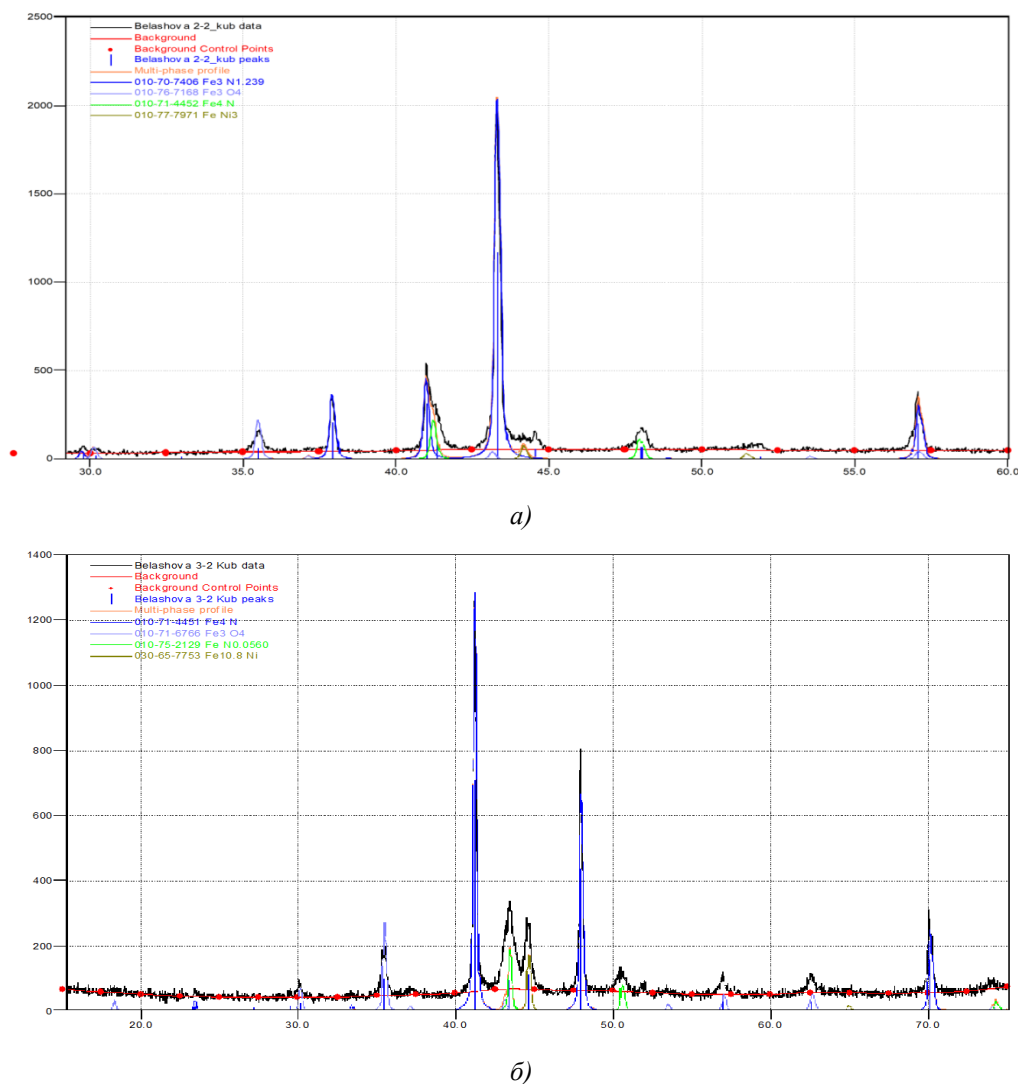


Рис. 2 Дифрактограммы с поверхности стали 13X11H2B2MФ-III, азотированной по режимам: а – III; б – IV

Толщина слоя увеличивается (до 120 мкм) по сравнению с одностадийным азотированием при 530 °С, что является следствием проведения 2-й стадии процесса при более высокой температуре (580 °С).

Азотирование по 3-х стадийному процессу (режим IV), при котором завершающая стадия проводится в чистом аммиаке, приводит к существенным изменениям в фазовом составе (см. рис. 2, б): на поверхности отсутствует  $\epsilon$ -фаза (см. рис. 1, г) из-за ее «рассасывания» за счет высокой степени диссоциации аммиака (до 80 %) на заключительной стадии, увеличивается доля  $\gamma'$ -фазы и  $\gamma$ -твердого раствора, а также появляется  $\alpha'$ -азотистый мартенсит

(см. табл. 3). Вследствие рассасывания  $\epsilon$ -фазы происходит дополнительное поступление азота в твердый раствор и его продвижение вглубь слоя, что приводит к некоторому увеличению его толщины (до 130 мкм).

Проведение стадийного азотирования изменяет микротвердость азотированного слоя и характер ее распределения по толщине по сравнению с одностадийным азотированием: значения твердости ощутимо снижаются, а перепад твердости от слоя к сердцевине становится более плавным (рис. 3), что снизит риск развития остаточных напряжений на границе.

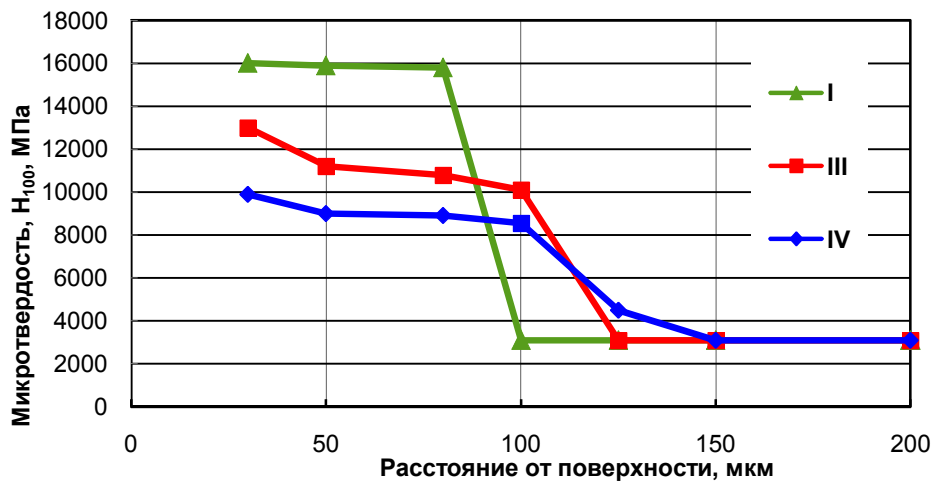


Рис. 3. Распределения микротвердости после азотирования стали 13X11H2B2MФ-Ш по различным режимам

Графики распределения микротвердости подтверждают увеличение толщины слоя при проведении 2-х и 3-х стадийных процессов азотирования.

Испытания на износ показали (рис. 4), что более высокая твердость азотированного слоя, получаемая при одностадийном процессе, не играет существенной роли для достижения износостойкости азотированной поверхности.

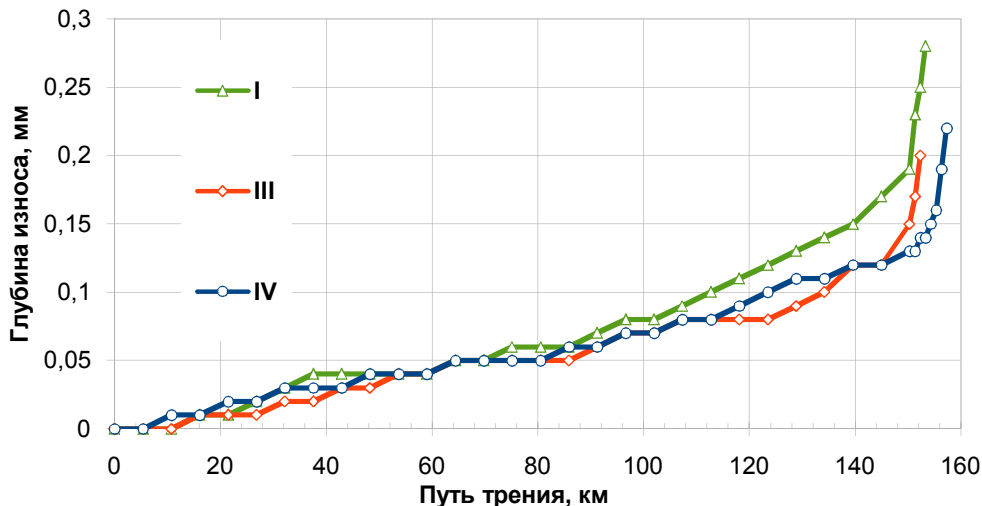


Рис. 4. Кривые износа азотированной стали 13X11H2B2MФ-Ш

Напротив, можно предположить, что чрезмерная твердость и ее резкий перепад могут приводить к негативным последствиям: преждевременному разрушению и выкрашиванию азотированного слоя. Тогда как 2-х и 3-х стадийные процессы азотирования не уступают, и даже несколько превосходят одностадийные процессы по достигающимся глубинным по-

казателям износа.

Исследования на электрохимическую коррозию показали, что азотирование снижает коррозионную стойкость исходной стали (рис. 5), что может быть связано с эффектом связывания хрома в нитриды в азотированном слое и уменьшением его количества в твердом растворе.

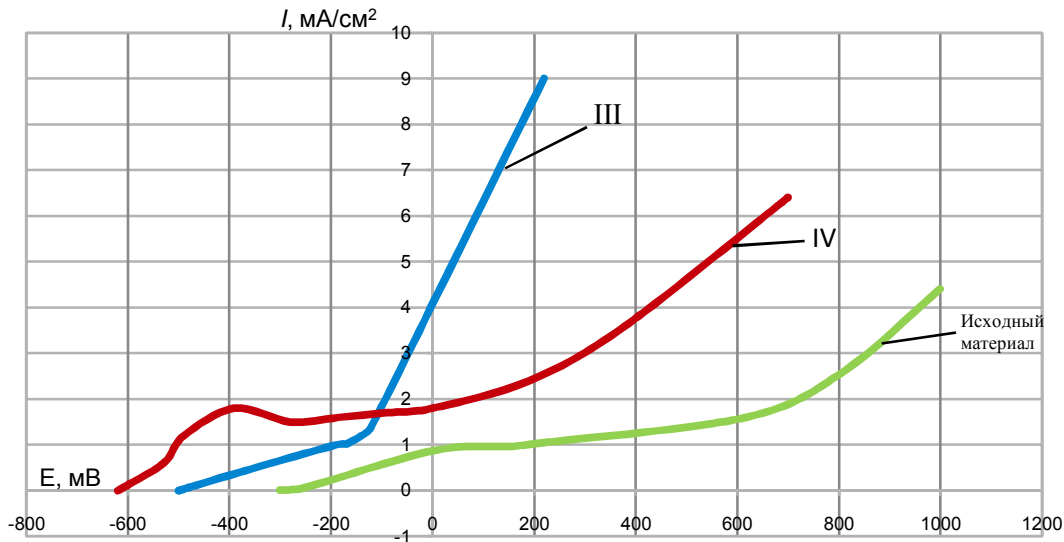


Рис. 5. Потенциодинамические кривые стали 13X11H2B2MФ-III после стадийного азотирования по режимам III и IV по сравнению с неазотированной сталью

Однако снижение коррозионной стойкости происходит в разной мере после 2-х и 3-х стадийных процессов. В случае 2-х стадийного азотирования коррозионное разрушение начинается раньше, чем после 3-х стадийного процесса. Увеличение скорости коррозии с течением времени может быть связано с уменьшением концентрации азота в  $\epsilon$ -фазе.

Известно, что растворенный азот оказывает негативное влияние на сопротивление удар-

ным нагрузкам высоколегированных сталей аустенитного и мартенситного класса [14]. Испытания на ударную вязкость показали, что одностадийное азотирование в наибольшей степени снижает работу удара стали, причем очагом разрушения является пограничная область между основой и азотированным слоем, напряжения в которой вызывает резкий перепад твердости (рис. 6).

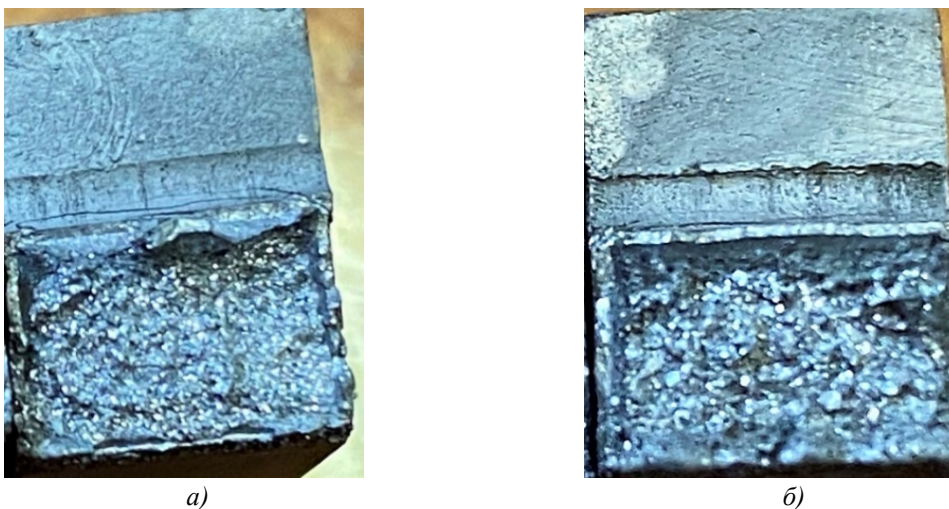


Рис. 6. Изломы стали 13X11H2B2MФ-III после динамических испытаний на удар: а – неазотированный образец; б – азотированный по режиму I

Вместе с тем, ступенчатое азотирование в меньшей степени понижает ударную вязкость: после 2-х стадийного процесса по режиму III

работа удара составляет 0,6 от значения для исходной стали без химико-термической обработки (ХТО) (табл. 4).

**4. Работа удара образцов стали 13X11H2B2MФ-III в исходном состоянии без ХТО и после стадийного азотирования**

Режим обработки	W, Дж	W <sub>ср</sub> , Дж	$\theta = W_{аз}/W_{исх}$
Без ХТО	20,34	22,353	-
	24,366		
Азотирование по режиму III	14,977	13,514	0,6
	13,12		
	12,365		
Азотирование по режиму IV	17,592	17,293	0,77
	17,269		
	17,017		

Введение заключительной стадии азотирования с рассасыванием ε-фазы (режим IV) позволило минимизировать охрупчивание вследствие сглаживания профиля микротвердости и сохранить вязкость на уровне  $0,77W_{исх}$ .

**Заключение**

Изучено влияние термо-газоциклического азотирования в атмосфере частично диссоциированного аммиака с добавками воздуха на формирование диффузионного слоя в мартенситной стали 13X11H2B2MФ-III. Технология трехстадийного процесса азотирования позволяет получать азотированные слои без сплошной зоны нитридов с твердостью поверхностного слоя до 10 000 МПа. При введении третьей заключительной стадии процесса азотирования в чистом аммиаке достигается наибольшее повышение износостойкости; в меньшей степени проявляется влияние азотирования на понижение коррозионной стойкости и ударной вязкости по сравнению с двухстадийным процессом, что обусловлено плавным профилем микротвердости.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Стали для зубчатых передач и деталей топливной аппаратуры, упрочняемых химико-термической обработкой / Г.П. Алексеева, И.П. Банас, В.И. Белякова и др. // *Авиационная промышленность*. – 1982. – №8. – С. 31-32.
2. [Электронный ресурс] <https://inzhener-info.ru/razdely/materialy/zharoprochnye-stali-i-splavy/stali-martensitnogo-klassa/zharoprochnye-stal-ei961-13kh11n2v2mf-martensitnaya-zharoprochnaya.html>.
3. Будилов, В.В., Агзамов, Р.Д., Рамазанов, К.Н. Ионное азотирование в тлеющем разряде с эффектом по-

лого катода // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2007. – №7 (625). – С. 33-36.

4. Петрова, Л.Г., Александров, В.А., Сергеева, А.С. Электрический разряд как технологический фактор интенсификации процессов химико-термической обработки изделий машиностроения // *Научно-технические технологии в машиностроении*. – 2019. – №12 (102). – С. 36-43.

5. Александров, В.А., Петрова, Л.Г., Сергеева, А.С., Бритвин, Л.Н. Применение электрического разряда для интенсификации процесса азотирования // *Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ)*. – 2017. – №1 (48). – С. 49-55.

6. Есипов, Р.С., Исламгалиев, Р.К., Хусанов, Ю.Г., Никитина, М.А., Рамазанов, К.Н. Низкотемпературное ионное азотирование конструкционных высоколегированных сталей аустенитного и мартенситного классов с ультрамелкозернистой структурой // *Вестник УГАТУ*. – 2019. – Т. 23. – №2 (84). – С. 26-32.

7. Zhang, Z.L., Bell, T. Structure and corrosion resistance of plasma-nitrided stainless steel // *Surf Eng.* – 1985. – №1. – С. 131-136.

8. Борисюк, Ю.В., Орешникова, Н.М., Писарев, А.А. Низкотемпературное плазменное азотирование высокохромистых и низкохромистых сталей // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2020. – Т. 84. – №6. – С. 892-898.

9. Белашова, И.С., Петрова, Л.Г., Сергеева, А.С. Интенсификация процесса насыщения железа азотом методом термогазоциклического азотирования // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2017. – №9. – С. 2-9.

10. Термоциклическое и химико-термоциклическое упрочнение сталей / А.М. Гурьев, Л.Г. Ворошнин, Ю.П. Хараев и др. // *Ползуновский вестник*. – 2005. – №2-2. – С. 36-44.

11. Белашова, И.С., Шашков, А.О. Кинетика роста диффузионного слоя при термогазоциклическом способе азотирования // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2012. – №6. – С. 46-50.

12. Белашова, И.С., Петрова, Л.Г., Александров, В.Д., Демин, П.Е. Применение циклических процессов ХТО для повышения свойств инструмента из углеродистой и низколегированной сталей // *СТИН*. – 2017. – №7. – С. 27-31.

13. Belashova, I.S., Bibikov, P.S., Petrova, L.G., Sergeeva, A.S. New nitriding process of high-alloyed maraging steel for cryogenic operation // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2021. – 1064:012004

14. Ботвина, Л.Р., Блинов, В.М., Тютин, М.Р., Банных, И.О., Блинов, Е.В. Особенности разрушения при ударном нагружении высокоазотистой стали 05X20G10N3AMF // *Металлы*. – 2012. – №2. – С. 83-92.

## REFERENCES

1. Medium alloy steel for gears and fuel injection equipment hardened by thermochemical treatment / G.P. Alekseeva, I.P. Banas, V.I. Belyakova et al. *Aviation industry*, 1982, No. 8, pp. 31-32.

2. [Electronic resource] <https://inzhenier-info.ru/razdely/materialy/zharoprochnye-stali-i-splavy/stali-martensitnogo-klassa/zharoprochnye/stal-ei961-13kh11n2v2mfmartensitnaya-zharoprochnaya.html>.

3. Budilov, V.V., Agzamov, R.D., Ramazanov, K.N. Ion nitriding in a glow discharge with a hollow cathode effect. *Metal science and heat treatment*, 2007, No.7, (625), pp. 33-36.

4. Petrova, L.G., Alexandrov, V.A., Sergeeva, A.S. Electric discharge as a technological factor of intensification of processes of thermochemical treatment of engineering products. *Science intensive technologies in mechanical engineering*, 2019, No.12 (102), pp. 36-43.

5. Alexandrov, V.A., Petrova, L.G., Sergeeva, A.S., Britvin, L.N. Application of electric discharge for the intensification of the nitriding process. *Bulletin of the Moscow Automobile and Road State Technical University (MADI)*, 2017, No.1 (48), pp. 49-55.

6. Esipov, R.S., Islamgaliev, R.K., Khusainov, Yu.G., Nikitina, M.A., Ramazanov, K.N. Low-temperature ion nitriding of structural high-alloyed austenitic and martensitic steel having UFG structure. *Bulletin of UGATU*, 2019, vol. 23, No.2 (84), pp. 26-32.

7. Zhang, Z.L., Bell, T. Structure and corrosion resistance of plasma-nitrided stainless steel. *Surf Eng*, 1985, No.1, pp. 131-136.

8. Borisjuk, Yu.V., Oreshnikova, N.M., Pisarev, A.A. Low-temperature plasma nitriding of low- and high-chromium steel. *Izvestia of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2020, vol. 84, No. 6, pp. 892-898.

9. Belashova, I.S., Petrova, L.G., Sergeeva, A.S. Intensified Saturation of Iron with Nitrogen by the Method of Thermogasocyclic Nitriding. *All materials. Encyclopedic reference book*, 2017, No. 9, pp. 2-9.

10. Thermal-cycle and chemical-thermal-cycle hardening of steel / A.M. Guryev, L.G. Voroshnin, Yu.P. Kharaev et al. *Polzunovsky vestnik*, 2005, No.2-2, PP. 36-44.

11. Belashova, I.S., Shashkov, A.O. Kinetics of diffusion layer growth by thermogasocyclic nitriding method. *Science of metals and heat treatment of metals*, 2012, No. 6, pp. 46-50.

12. Belashova, I.S., Petrova, L.G., Alexandrov, V.D., Demin, P.E. The use of cyclic thermochemical treatment for improving the properties of tools made of carbon and low-alloyed steel. *STIN*, 2017, No.7, pp. 27-31.

13. Belashova, I.S., Bibikov, P.S., Petrova, L.G., Sergeeva, A.S. New nitriding process of high-alloyed maraging steel for cryogenic operation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2021, 1064:012004

14. Botvina, L.R., Blinov, V.M., Tyutin, M.R., Bannykh, I.O., Blinov, E.V. Features of destruction under shock loading of high-nitrogen steel 05X20G10N3AMF. *Metals*, 2012, No. 2, pp. 83-92.

*Рецензент д.т.н.  
Виктор Дмитриевич Александров*

