

Научноёмкие технологии в машиностроении. 2023. №9 (147). С.3-15.
Science intensive technologies in mechanical engineering. 2023. №9 (147). P. 3-15.

Научная статья
УДК 621.785.53
doi: 10.30987/2223-4608-2023-3-15

Научноёмкие технологии в материаловедении: высокотемпературное сквозное азотирование жаростойкой стали

Лариса Георгиевна Петрова, д.т.н.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет
(МАДИ), Москва, Россия
petrova_madi@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7248-2454>

Аннотация. Актуальность проводимого исследования обусловлена ужесточением условий работы изделий высокотемпературного применения из листовых жаростойких сплавов, к которым относятся, в частности, аустенитные хромоникелевые стали. При работе стальных деталей под нагрузкой в окислительной атмосфере и агрессивных средах наряду со стойкостью к электрохимической и газовой коррозии от них требуется повышенная прочность, твердость, жаропрочность. Повышение характеристик указанных свойств достигается методами объемного и поверхностного упрочнения, к числу которых относится процесс азотирования. Применение традиционных технологий печного газового азотирования к хромоникелевым сталям сталкивается с проблемами: низкая скорость процесса насыщения азотом, что существенно увеличивает время процесса, и образование нитридов хрома, что негативно сказывается на коррозионной стойкости и жаростойкости. Разработка новых технологий азотирования высоколегированных хромосодержащих сталей ведется в направлении интенсификации процесса насыщения и регулирования фазового состава азотированного слоя для минимизации образования нитридов хрома. В настоящей работе поставлена цель определить рациональные технологические варианты и режимы высокотемпературного газового азотирования аустенитной стали, позволяющие повысить прочностные характеристики при комнатной и повышенных температурах с сохранением ее жаростойкости. Термодинамическое моделирование фазового состава на основе CALPHAD-метода показало, что основными мерами по минимизации выделения нитридов хрома на азотированной поверхности являются увеличение концентрации титана в стали и снижение активности насыщающей газовой атмосферы, что достигается разбавлением азота инертным газом. Экспериментальные исследования проводились на листовых образцах 1,5 мм толщины стали аустенитного класса типа X18Ni10T со стандартным (0,5%Ti) и повышенным (1,0%Ti) содержанием титана. Эксперименты проводили на лабораторной установке для высокотемпературного азотирования (900...1200 °С); в качестве насыщающих сред использовали чистый азот и смеси азота с аргоном. Исследовали также двухступенчатые процессы, состоящие из азотирования в азоте с последующим отжигом в аргоне. Металлографическим анализом установлено, что при одной и той же температуре азотирования количество нитридов хрома снижается в экспериментальной стали с увеличенным содержанием титана, а разбавление азота аргоном снижает температуру выделения нитридов хрома. По исследованию кинетики процесса насыщения определено время сквозного азотирования листового образца при разных режимах насыщения, а также продолжительность деазотирующего отжига, рассчитанная на основании известной толщины зоны нитридов хрома. Установлено, что дисперсионное упрочнение зон внутреннего азотирования нитридами титана приводит к увеличению прочностных характеристик сталей как при комнатной, так и при повышенных температурах по сравнению с характеристиками базовой стали 08X18Ni10T после типовой термообработки, при этом наибольший эффект упрочнения достигается при сквозном азотировании стали с 1,0%Ti. Рекомендованы варианты процессов сквозного азотирования 1,5 мм листа экспериментальной стали: $t_{аз}=1050$ °С, N₂, 16 ч; $t_{аз}=1100$ °С, 50%N₂ + 50%Ar, 22 ч; $t_{аз}=1100$ °С, N₂, 5 ч + $t_{отж}=1200$ °С, Ar, 9 ч. Временное сопротивление разрыву азотированной стали при комнатной температуре повышается на 45...50 %, а при испытаниях при 800 °С – на 40...65 % в зависимости от режима процесса. Сквозное азотирование позволяет поднять рабочую температуру сталей на 100...150 °С с обеспечением такой же длительной прочности. Жаростойкость при

900 °C сохраняется на уровне азотированной стали после двухступенчатых процессов, обеспечивающих максимальное удаление с поверхности нитридов хрома на стадии отжига.

Ключевые слова: аустенитная сталь, высокотемпературное азотирование, зона внутреннего азотирования, дисперсионное упрочнение, жаростойкость

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

Для цитирования: Петрова Л.Г. Наукоёмкие технологии в материаловедении: высокотемпературное сквозное азотирование жаростойкой стали // Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2023. № 9 (147). С. 3–15. doi: 10.30987/2223-4608-2023-3-15

High-techs in materials science: through-the-thickness austenitic nitriding of heat-resistant steel

Larisa G. Petrova, D. Eng.
Moscow Automobile and Road Engineering State Technical University
(MADI), Moscow, Russia
petrova_madi@mail.ru

Abstract. The topicality of the research is occasioned by exaggeration of working conditions of products used at high temperatures and made of heat-resistant sheet alloys, including in particular austenitic chromium-nickel steels. When steel parts under load are operated in an oxidizing atmosphere and aggressive environments, besides resistance to electrochemical and gas corrosion, they require increased strength, hardness, and heat resistance. The increase in the characteristics of these properties is achieved by three-dimensional and surface hardening techniques, which include the nitration process. The application of traditional technologies of furnace gas nitriding for chromium-nickel steels is complicated due to the problems of the low rate of the nitrogen saturation, which significantly increases the process time, and the formation of chromium nitrides, which negatively affects corrosion and heat resistance. The development of new technologies for nitrogen hardening of high-alloyed chromium-containing steels is carried out in the direction of saturation process intensification and regulation of the phase composition of the nitrided layer to minimize the formation of chromium nitrides. The article is aimed at defining rational technological options and modes of gas austenitic nitriding of austenitic steel, making it possible to increase strength characteristics at RT and higher temperatures without sacrificing its heat resistance. Thermodynamic modeling of the phase composition based on the CALPHAD technique shows that primary ways for minimizing the release of chromium nitrides on the nitrided surface are to increase the concentration of titanium in steel and to reduce the activity of the saturating gas atmosphere, which is achieved by inert gas dilution of nitrogen. Experimental studies were carried out on sheet samples of 1,5 mm thick austenitic steel of the type X18N10T with a standard (0,5%Ti) and increased (1,0%Ti) titanium content. The experiments were carried out on a laboratory installation for high-temperature nitriding (900...1200 °C); pure nitrogen and mixtures of nitrogen with argon were used as saturating media. Two-stage processes consisting of nitrogen hardening in nitrogen followed by argon afterburning were also investigated. Metallographic analysis showed that at the same nitriding temperature, the amount of chromium nitrides decreases in experimental steel with an increased titanium content, and dilution of nitrogen with argon reduces the temperature of chromium nitride release. According to the study of saturation process kinetic, the time of through-the-thickness nitriding of a sheet sample under different saturation modes was determined, as well as the duration of de-nitriding annealing, calculated on the basis of the known thickness of the chromium nitride zone. It was found that the dispersion hardening of the zones of internal nitriding with titanium nitrides leads to an increase in the strength characteristics of steels both at RT and higher temperatures compared to the characteristics of base steel 08X18N10T after typical heat treatment, while the greatest hardening effect is achieved due to through-the-thickness nitriding of steel with 1,0%Ti. Recommended options for the processes of through-the-thickness nitriding of 1,5 mm sheet of experimental steel: $t_n = 1050$ °C, N_2 , 16 h; $t_n = 1100$ °C, 50% N_2 + 50%Ar, 22 h; $t_n = 1100$ °C, N_2 , 5 h + $t_{ann} = 1200$ °C, Ar, 9 h. The temporary passive hardness of nitrided steel at RT increases by 45...50 %, and when tested at 800 °C – by 40... 65 %, depending on the process mode. Through-the-thickness nitriding makes it possible to raise the working temperature of steels by 100...150 °C with the same long-term strength. The heat resistance at 900 °C remains at the level of non-carbonated steel after two-stage processes that ensure maximum chromium nitrides removal from the surface at the annealing stage.

Keywords: austenitic steel, austenitic nitriding, internal nitriding zone, dispersion hardening, heat resistance

Acknowledgements: the material was prepared within the framework of scientific research under project No. FSFM-2020-0011 (2019-1342), experimental studies were carried out using the equipment of the MADI Collective use Center.

For citation: Petrova L.G. High-techs in materials science: through-the-thickness austenitic nitriding of heat-resistant steel / Science intensive technologies in mechanical engineering. 2023. № 9 (147). P. 3–15. doi: 10.30987/2223-4608-2023-3-15

Введение

Детали машин, предназначенные для эксплуатации в окислительной атмосфере при высоких температурах, традиционно изготавливают из жаростойких сплавов, большую группу среди которых составляют хромоникелевые аустенитные стали [1]. При работе изделий под нагрузкой наряду со стойкостью к электрохимической и газовой коррозии от этих сталей требуется повышенная прочность, твердость, жаропрочность. Ужесточение условий работы нагруженных изделий высокотемпературного применения из листовых жаростойких сталей аустенитного класса обуславливает актуальность данного исследования.

Одним из эффективных способов упрочняющей обработки сталей является азотирование, которое традиционно относится к группе технологий поверхностного упрочнения. Однако тонкостенные изделия при помощи азотирования можно при определенных условиях упрочнить на всю толщину [2]. Показано, что процесс сквозного внутреннего азотирования существенным образом меняет объемные свойства как ферритных, так и аустенитных сталей [3, 4].

Применение традиционных технологий печного газового азотирования к хромоникелевым сталям сталкивается с двумя основными проблемами: низкая скорость процесса насыщения азотом, что существенно увеличивает время процесса, и образование нитридов хрома, что негативно сказывается на коррозионной стойкости и жаростойкости [5].

Известно, что в защите легированных сталей от окисления основную роль играет поверхностная пленка на основе оксида хрома Cr_2O_3 (либо шпинели $MeO \cdot Cr_2O_3$), защитные свойства которой увеличиваются с повышением содержания хрома в стали. Уход хрома в нитриды при азотировании и понижение степени легированности твердого раствора снижает эффективность механизма барьерной защиты [6].

Таким образом, усилия разработчиков технологий азотирования применительно к высоколегированным хромосодержащим сталям нацелены, во-первых, на интенсификацию процесса насыщения и, во-вторых, на

регулирование фазового состава азотированного слоя для минимизации образования нитридов хрома.

Обе эти задачи могут быть решены при использовании процессов высокотемпературного азотирования [7, 8]. Известно, что температура является самым мощным фактором, ускоряющим диффузию насыщающего элемента в металле. Как показали исследования никелевых жаропрочных сплавов [9 – 11], при высокотемпературном азотировании могут быть реализованы условия, исключающие образование нитридов хрома вследствие выделения нитридов более сильного нитридообразующего элемента, например, титана.

Процессы высокотемпературного азотирования аустенитной стали позволяют создать износостойкий поверхностный слой, сохраняющий свою коррозионную стойкость при условии насыщения в разбавленной азотосодержащей среде [8, 12]. Оптимизации фазового состава слоев в высоколегированных хромистых сталях способствует также проведение после азотирования заключительной стадии с пониженной активностью атмосферы [13]. Целью данной работы является определение рациональных технологических вариантов и режимов высокотемпературного газового азотирования аустенитной стали, позволяющих повысить прочностные характеристики при комнатной и повышенных температурах с сохранением ее жаростойкости.

Методика проведения исследований

Исследования проводили на классической хромоникелевой стали аустенитного класса типа X18H10T (AISI 321). Для лабораторного эксперимента использованы листовые (1,5 мм толщиной) образцы двух сталей со стандартным (0,5%Ti) и повышенным (1,0%Ti) содержанием титана. Целью повышения количества титана является, во-первых, более полное связывание азота в нитриды при азотировании, а во-вторых, увеличение упрочняющего эффекта от выделений нитридов титана. Содержание углерода в сталях понижено до 0,03...0,04%С для минимизации образования карбидной фазы.

Экспериментальные процессы азотирования проводили на лабораторной установке,

позволяющей проводить насыщение в температурном интервале (900...1200 °С) и изменять состав насыщающей атмосферы на разных стадиях процесса. В качестве насыщающих сред использовали чистый азот, а также смеси азота с аргоном в различных соотношениях. Для очистки технического азота от примесей кислорода использовали промежуточный контейнер с титановой стружкой.

Исследовали также двухступенчатые процессы, состоящие из азотирования в азоте с последующим отжигом в аргоне для изучения эффекта деазотирования (рассасывания образовавшихся нитридов).

Для изучения строения азотированных слоев использовали металлографические и электронномикроскопические исследования, а также стандартный метод определения микротвердости.

Прочностные испытания на растяжение проводили на плоских стандартных образцах на разрывной машине Р-5 при скорости деформации 2,5 мм/мин. Определяли временное сопротивление разрыву σ_b и относительное удлинение δ при комнатной температуре (20 °С), а также характеристики σ_b^t и относительное удлинение δ^t при повышенных температурах (600...1100 °С). Некоторые образцы были испытаны на высокотемпературную длительную прочность с определением времени до разрушения при разных нагрузках и последующим пересчетом в характеристику 100-часовой прочности σ_{100}^t .

Исследования жаростойкости проводили гравиметрическим методом по привесу – увеличению массы окисленного образца по сравнению с массой исходного образца. Окисление стандартных образцов проводили в течение 100 ч в фарфоровых тиглях, устанавливаемых в электропечь, нагретую до температуры испытаний.

Результаты и их обсуждение

Эффективность высокотемпературного азотирования аустенитной стали для предотвращения образования нитридов хрома показана коллективом ученых, которыми разработана технология т. н. «азотирования на твердый раствор» HTSN (High Temperature Solution Nitriding) [14]. На диаграмме распада

хромоникелевого аустенита (рис. 1) видно, что температура HTSN должна быть выше некоего значения, ограничивающего область термодинамической устойчивости нитридов Cr_2N и CrN . Но при этом, чтобы сдержать выделение нитридов хрома в процессе распада твердого раствора, необходимо быстрое охлаждение от температур азотирования, что влечет за собой технологические трудности. Применение данного способа сдерживается еще и тем, что твердорастворное упрочнение аустенита азотом невелико по сравнению с дисперсионным [15].

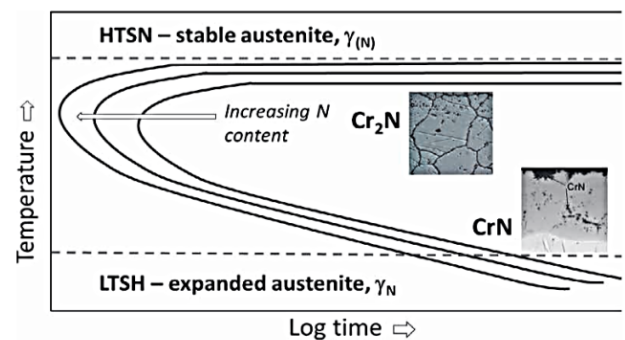


Рис. 1. Температурно-временная диаграмма распада аустенита хромоникелевой стали: HTSN – стабильный аустенит; LSTN – пересыщенный аустенит [14]

Fig. 1. Temperature-time decay diagram of austenite of chromium–nickel steel: HTSN – stable austenite; LSTN – supersaturated austenite [14]

Идея настоящей работы заключается в том, чтобы обеспечить в дополнение к твердорастворному упрочнению азотированной аустенитной стали дисперсионное упрочнение матрицы стабильными нитридами, которыми являются, в частности, нитриды титана. Титан может «оттянуть на себя» поступающий азот, что поможет избежать формирования менее стойких нитридов хрома, а тугоплавкие частицы нитридов титана стабилизируют структуру против деформации и ползучести, как при нормальной, так и при повышенных температурах [11].

Для решения поставленной задачи необходимо определить условия образования различных фаз в конкретной стали при предполагаемых температурах азотирования, что и было выполнено методами термодинамического моделирования (CALPHAD-метод) [16].

Расчеты на базе модельной системы легирования Fe-18Cr-10Ni-0,1C показали, что в

температурном интервале 900...1200 °С при поступлении в такую сталь 1,0%N в равновесии с азотистым аустенитом будут находиться нитриды хрома CrN и Cr₂N. Предел их

термодинамической устойчивости достигает 1150 °С (рис. 2, а), что практически исключает изыскание рациональных режимов HTSN.

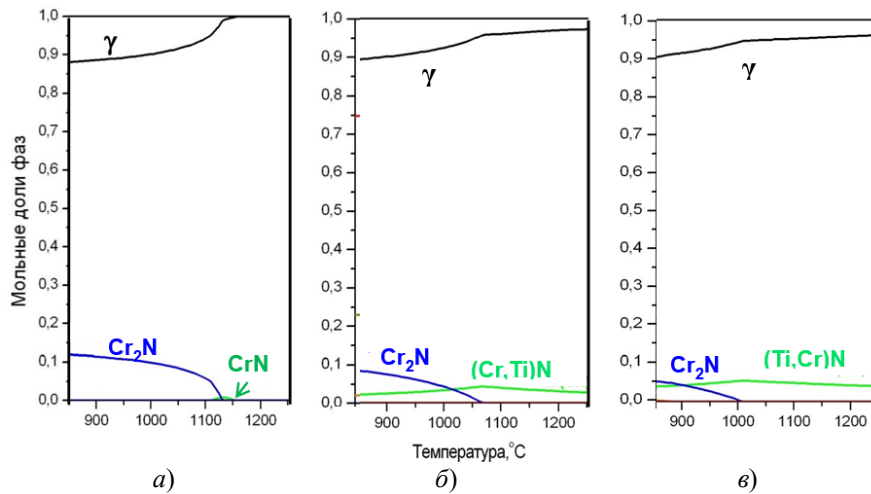


Рис. 2. Температурно-концентрационные диаграммы фазового состава в системе Fe-18%Cr-10%Ni-0,1C%-1,0%N без титана (а) и с содержанием титана 0,5%Ti (б), 1%Ti (в)

Fig. 2. Temperature-concentration diagrams of phase composition in the Fe-18%Cr-10%Ni-0.1C%-1.0%N system without titanium (a) and with a titanium content of 0.5%Ti (b), 1%Ti (c)

Согласно расчету, добавление 0,5 % титана к базовой системе Fe-18Cr-10Ni-0,1C-1,0%N понижает температуру существования Cr₂N до 1065 °С и переводит CrN в комплексный нитрид (Cr, Ti)N (рис. 2, б). В системе с 1,0%Ti идет дальнейшее снижение температурного предела устойчивости Cr₂N (до 1000 °С) и намечается преобладание титана в нитриде (Ti, Cr)N (рис. 2, в).

Из расчетной модели следует, что количество поступающего в сталь азота при азотировании является важным фактором, влияющим на химический состав выделяющихся фаз. Очевидно, что при насыщении из газовой фазы концентрация азота в стали будет снижаться по мере удаления от поверхности вглубь слоя. Рис. 3 моделирует изменение фазового состава азотированного слоя при понижении концентрации азота.

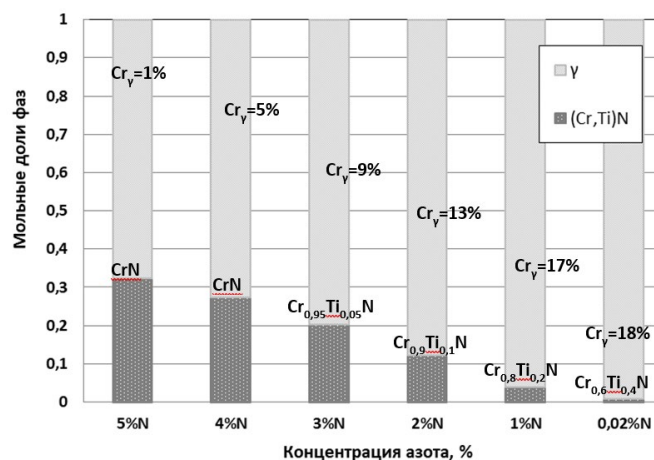


Рис. 3. Расчетные относительные мольные доли фаз (γ и CrN) в системе Fe-18Cr-10Ni-0,1C-0,5Ti с различным содержанием азота при 1100 °С (у столбиков проставлены значения содержания хрома в аустените Cr_γ и состав нитрида)

Fig. 3. Calculated relative mole fractions of phases (γ and CrN) in the Fe-18Cr-10Ni-0.1C-0.5Ti system with different nitrogen content at 1100 °С (columns have the values of chromium content in austenite Cr_γ and nitride composition)

Основные выводы, следующие из этой модели:

– образование хромосодержащих нитридов неизбежно при стандартном содержании титана в системе;

– на азотированной поверхности в равновесии могут находиться полностью обеднённый хромом твёрдый раствор с нитридом CrN, что категорически неприемлемо;

– в системах с повышенным содержанием титана обеднение твердого раствора хромом происходит в меньшей степени;

– по мере снижения концентрации азота при удалении от поверхности относительная мольная доля нитридов хрома снижается, комплексный нитрид (Cr, Ti)N обедняется хромом и обогащается титаном; содержание хрома в аустените приходит к исходному значению.

Можно заключить, что основными мерами по регулированию фазового состава

азотированной поверхности могут являться увеличение концентрации титана в стали, а также понижение количества поступающего азота, что регулируется снижением активности насыщающей газовой атмосферы (разбавлением азота инертным газом).

Эксперименты по азотированию стали со стандартным содержанием титана (0,5%Ti) в чистом азоте подтвердили, что на поверхности образуется слой с выделениями нитридов хрома, преимущественно по границам зерен (рис. 4 а, б). В основной части зоны внутреннего азотирования присутствуют обособленные мелкодисперсные выделения (см. рис. 4, а), которые идентифицируются как нитриды титана по электронно-микроскопическому изображению в характеристическом излучении титана (рис. 4, в).

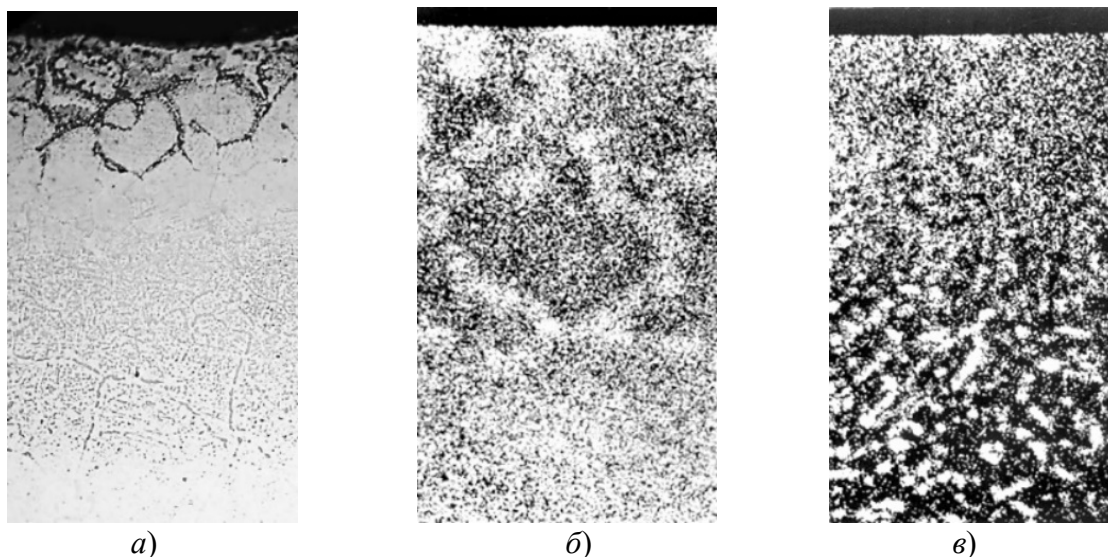


Рис. 4. Микроструктура азотированного слоя в стали с 0,5%Ti (режим процесса 1000 °С, 100%N₂, 10 ч) (а), и электронно-микроскопические изображения поверхностного участка в характеристическом излучении хрома (б) и титана (в)

Fig. 4. Microstructure of the nitrided layer in steel with 0,5%Ti (process mode 1000 °C, 100%N₂, 10 h) (a), and electron microscopic images of the surface area in the characteristic radiation of chromium (b) and titanium (c)

Образование нитридов хрома (их количество и толщина зоны выделений) зависит от температуры азотирования и от состава насыщающей среды, а также различается в сталях с разным содержанием титана.

Установлено, что при насыщении в чистом азоте нитриды хрома образуются после азотирования ниже температур 1150 °С в стали с 0,5%Ti, и ниже 1100 °С в стали с 1,0%Ti, что

в целом согласуется с результатами, полученными по термодинамической модели. Причем объемная доля нитридов тем больше, чем ниже температура процесса, а для протяжённости соответствующего участка характерна обратная зависимость. При одной и той же температуре азотирования нитридов хрома существенно меньше в стали с увеличенным содержанием титана.

Разбавление азота аргоном снижает температуру азотирования, при которой выделяются нитриды хрома. Так, азотирование стали с 1,0%Ti в смеси 15%N₂ + 85%Ar предотвращает образование нитридов хрома при температуре 1000 °С, а азотирование в смеси 50%N₂ + 50%Ar позволяет избежать выделения этих нитридов при температуре 1100 °С.

По видимой границе зоны выделений в микроструктуре можно оценить общую толщину азотированного слоя. Так, на рис. 4, а измеренная толщина слоя составила 160 мкм; это означает, что азотирование в указанном режиме не обеспечивает формирования сквозного слоя.

Для определения времени процесса, требуемого для сквозного азотирования листового образца при разных режимах насыщения, проведено изучение кинетики процесса. Исследования показали соответствие зависимости скорости роста азотированного слоя X от времени τ известному параболическому закону: $X = k\sqrt{\tau}$. Это позволило определить коэффициенты пропорциональности k по графикам зависимости толщины слоя от времени, которые спрямляются в координатах $X^2(\tau)$ (рис. 5).

По значениям этих коэффициентов были рассчитаны параметры времени

сквозного (с двух сторон) азотирования образцов 1,5 мм толщины ($\tau_{0,75}$). В табл. 1 выделены режимы азотирования, обеспечивающие приемлемую скорость роста азотированного слоя и формирование сквозного слоя за время менее 25 ч.

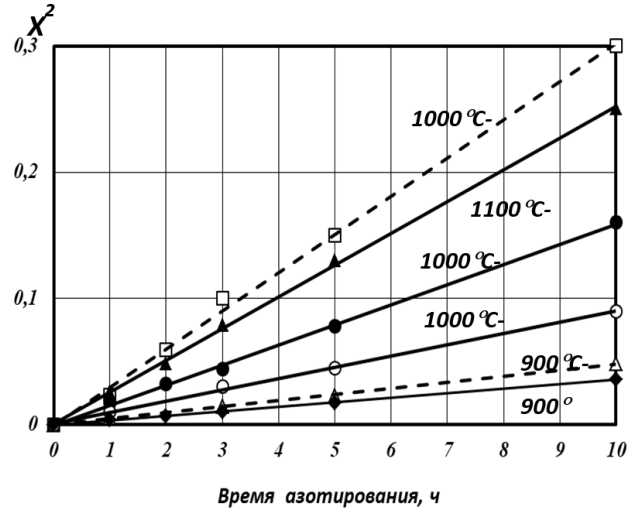


Рис. 5. Зависимости толщины зоны внутреннего азотирования (X^2) от времени насыщения при разных режимах сталей с содержанием 0,5%Ti (штриховые линии) и 1,0%Ti (сплошные линии)

Fig. 5. Dependences of the thickness of the internal nitriding zone (X^2) on the saturation time under different modes of steels with a content of 0,5%Ti (dashed lines) and 1,0%Ti (solid lines)

1. Время образования слоя 750 мкм ($\tau_{0,75}$) для сквозного азотирования образцов толщиной 1,5 мм сталей с 0,5%Ti и 1,0%Ti после разных режимов азотирования

1. The formation time of a layer of 750 microns ($\tau_{0,75}$) for through nitriding of 1,5 mm thick steel samples with 0,5%Ti and 1,0%Ti after different nitriding modes

Содержание титана	$t_{аз}, °C$	Насыщающая среда	$k, мкм/ч^{1/2}$	$\tau_{0,75}, ч$
0,5%Ti	900	N ₂	70	115
	950	N ₂	130	33
	1000	N ₂	172	19
	1050	N ₂	294	6,5
	1100	N ₂	375	4,0
1,0%Ti	900	N ₂	60	156
	950	N ₂	90	69
	1000	N ₂	127	35
	1000	15%N ₂ + 85%Ar	95	62
	1050	N ₂	187	16
	1100	N ₂	226	11
	1100	50%N ₂ + 50%Ar	160	22
	1100	15%N ₂ + 85%Ar	132	32

Полученные результаты наглядно показывают, что увеличение содержания титана в

стали замедляет скорость азотирования: при одних и тех же температурах процесса время

сквозного насыщения стали с 1,0%Ti оказывается в 1,5 – 2,5 раза больше. Несмотря на это, весомым фактором использования экспериментальной стали является наличие режимов азотирования, позволяющих минимизировать выделение нитридов хрома. Наиболее рациональными являются процессы азотирования стали с 1,0%Ti при 1050 °С в чистом азоте (16 ч) и при 1100 °С в смеси 50%N₂ + 50%Ar (22 ч).

Азотирование при 1100 °С, как наиболее «скоростной» процесс для данной стали, может быть применено в сочетании с последующим отжигом в аргоне для разложения образовавшихся нитридов хрома. Подобные двухступенчатые процессы позволяют сократить суммарную длительность процесса, поскольку при рассасывании нитридов высвобождающийся азот продвигается вглубь металла, увеличивая толщину зоны внутреннего азотирования.

Деазотирующий отжиг азотированной стали в инертном газе должен обеспечить полное рассасывание слоя нитридов хрома за

умеренное время. Выбор температуры отжига обусловлен двумя соображениями:

– она не должна быть ниже температуры азотирования, в противном случае, в некоторых участках слоя концентрация азота может оказаться достаточной для образования нитридов хрома даже без притока атомов азота из газовой фазы. Тогда вместо разложения нитридов хрома может наблюдаться процесс их дополнительного выделения.

– повышение температуры отжига ускоряет диффузионные процессы разложения нежелательных нитридов.

Продолжительность отжига определяется на основании известной толщины зоны нитридов хрома в предположении, что кинетика деазотирования также подчиняется параболическому закону. В табл. 2 показано расчетное время отжига сталей, азотированных при температурах 1000 °С и 1100 °С 5,0 ч в чистом азоте, где указаны также соответствующие значения толщины азотированного слоя.

2. Расчетное время отжига в аргоне азотированных сталей (100%N₂, 5,0 ч), необходимое для рассасывания слоя нитридов хрома толщиной X'_{CrN}

2. Estimated annealing time in argon of nitrated steels (100%N₂, 5,0 h) required for resorption of a layer of chromium nitrides with a thickness of X'_{CrN}

t _{аз} , °С	Сталь с 0,5%Ti				Сталь с 1,0%Ti			
	X, мкм	X' _{CrN} , мкм	t _{отж} , °С		X, мкм	X' _{CrN} , мкм	t _{отж} , °С	
			1100	1200			1100	1200
1000	390	60	32	22	280	35	12	7
1100	650	80	52	35	510	40	14	9

Из анализа табл. 2 видно, что для стали с 0,5%Ti требуемое время отжига слишком велико, т. к. образовавшиеся слои нитридов хрома имеют большую толщину. Для стали с повышенным содержанием титана (1,0%Ti) двухступенчатые процессы протекают существенно быстрее, например: азотирование 1100 °С, 5,0 ч, N₂ + отжиг 1100 °С, 14 ч, Ar, или азотирование 1100 °С, 5,0 ч, N₂ + отжиг 1200 °С, 9,0 ч, Ar.

В последнем случае за суммарное время процесса 14 ч достигается сквозное азотирование листового образца толщиной 1,5 мм. Это более чем в 1,5 раза меньше длительности альтернативного процесса сквозного азотирования при 1100 °С в смеси 50%N₂ + 50%Ar, а также на 2,0 ч короче процесса сквозного азотирования в чистом азоте при 1050 °С (см. табл. 1).

Получаемые при высокотемпературных процессах зоны внутреннего азотирования имеют повышенную микротвердость по сравнению с микротвердостью исходной стали в отожженном состоянии: на 1400 МПа для стали с 0,5%Ti, на 1700 МПа для стали с 1,0%Ti.

Показано [17], что в системах на основе железа с нитридообразующим элементом основным механизмом упрочнения является дисперсионное упрочнение частицами стабильных нитридов: чем выше концентрация элемента, тем больше объемная доля нитридов. Это объясняет более высокий прирост микротвердости в стали с повышенным содержанием титана.

Ход кривых распределения микротвердости по толщине слоя (рис. 6) отвечает характеру изменений в микроструктуре азотированных

образцов. Поверхностный слой с наибольшей микротвердостью соответствует зоне нитридов хрома; причем твердость этого участка примерно одинакова у обеих сталей. В зоне внутреннего азотирования микротвердость несколько снижается вглубь слоя, что связано с

укрупнением частиц нитридов титана. Спад микротвердости от зоны внутреннего азотирования к сердцевине происходит плавно, что обусловлено постепенным снижением концентрации азота в твердом растворе за пределами зоны выделений.

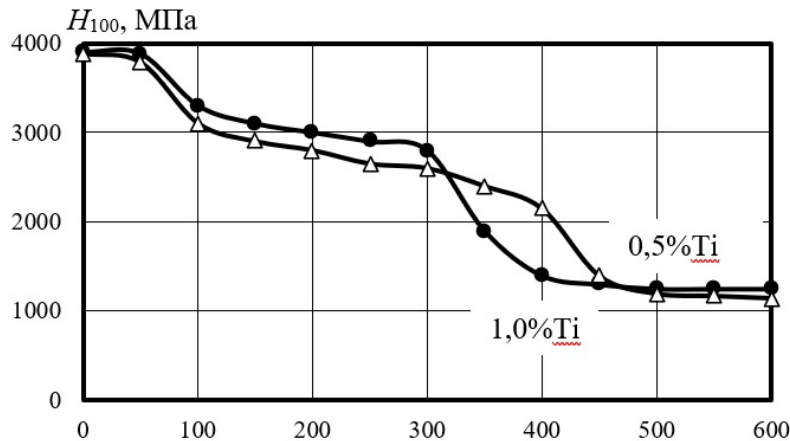


Рис. 6. Распределения микротвердости по толщине слоя образцов сталей с различным содержанием титана после азотирования в чистом азоте при 1000 °С в течение 5,0 ч

Fig. 6. Microhardness distributions over the layer thickness of steel samples with different titanium content after nitriding in pure nitrogen at 1000 °C within 5,0 h

Дисперсионное упрочнение зон внутреннего азотирования приводит к увеличению прочностных характеристик сталей как при комнатной, так и при повышенных температурах по сравнению с характеристиками базовой стали 08X18N10T после типовой термообработки (табл. 3). При этом наибольший эффект

упрочнения достигается при сквозном азотировании стали с 1,0%Ti (рис. 7, а). Временное сопротивление разрыву стали с 1,0%Ti при комнатной температуре повышается на 45...50 %, а при испытаниях при 800 °С – на 40...65 % в зависимости от режима процесса.

3. Механические свойства исследуемых сталей после азотирования в сравнении с нормируемыми характеристиками для стали 08X18N10T

3. Mechanical properties of the studied steels after nitriding in comparison with the normalized characteristics for 08X18N10T steel

Сталь	Способ обработки	При 20°С		При повышенных t			
		σ_b , МПа	δ , %	$t_{исп}$, °С	σ_b^t , МПа	δ^t , %	σ_{100} , МПа
08X18N10T	Закалка 1050 °С, воздух [15]	500	40	800	180	35	25
				850	-	-	10
0,5%Ti	Азотирование 1100 °С, N ₂	700	27	800	210	22	-
	Азотирование 1100 °С, 50N ₂ +50Ar	-	-	800	210	21	-
				900	160	17	13
1,0%Ti	Азотирование* 1050 °С, N ₂	750	15	800	250	12	30
	Азотирование* 1100 °С, 50N ₂ + 50Ar	730	20	800	300	15	-
				900	240	13	18
				800	300	13	-
Азотирование* 1100 °С, N ₂ + отжиг 1200 °С Ar	750	23	900	-	-	23	

* сквозное азотирование

Сквозное азотирование позволяет под-
нять рабочую температуру сталей минимум на
100 °С для деталей, работающих в условиях
кратковременного срока службы. Так, времен-
ное сопротивление разрыву при 900 °С азоти-
рованной стали с 1,0%Ti (1100 °С, 50N₂ + 50Ar)

выше, чем у неазотированной стали при 800 °С
(см. табл. 3). Увеличение рабочих температур
более 900 °С усугубляет разупрочнение и вы-
зывает резкое снижение пластичности азотиро-
ванных сталей (рис. 7, б).

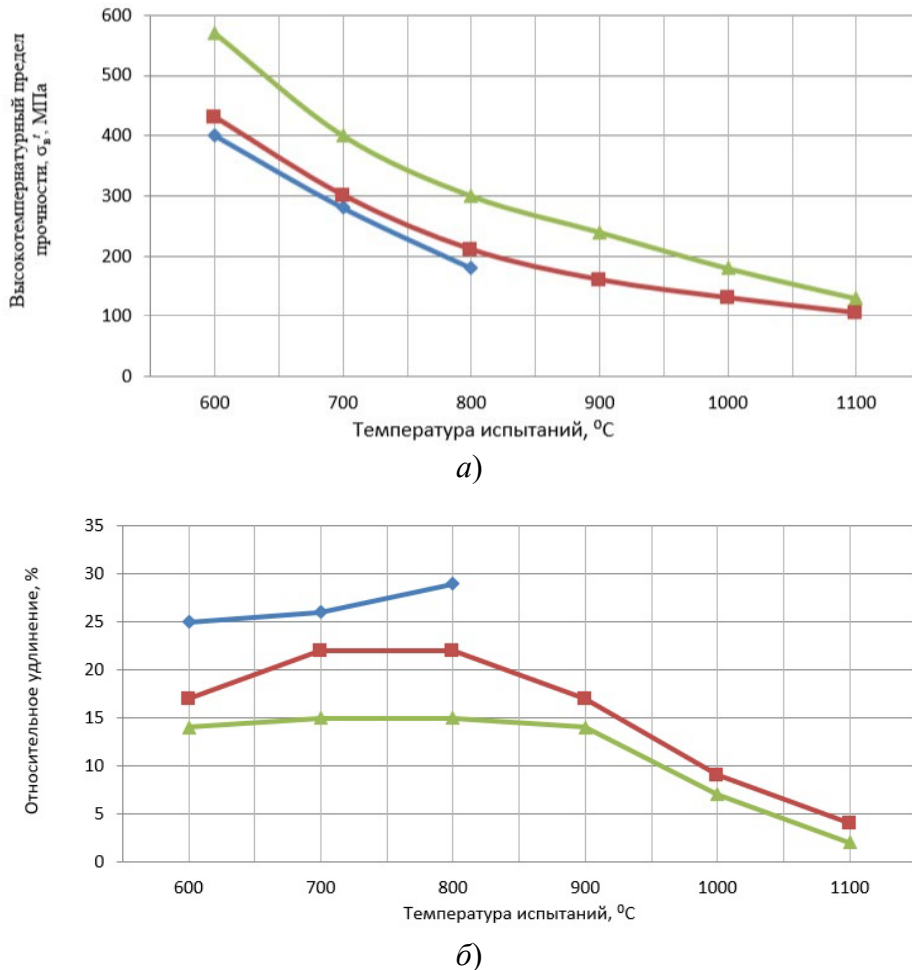


Рис. 7. Временное сопротивление разрыву (а) и относительное удлинение (б) образцов стали Fe-18Cr-10Ni с 0,5%Ti и 1,0%Ti после сквозного азотирования ($t_n = 1100$ °С, 50%N₂ + 50%Ar) в зависимости от температуры испытаний в сравнении с параметрами для стали 08X18N10T после типовой термообработки (закалка 1050 °С, воздух)

Fig. 7. Temporary tear resistance (a) and elongation (b) of Fe-18Cr-10Ni steel samples with 0,5%Ti and 1,0%Ti after through-the-thickness nitriding ($t_n=1100$ °С 50%N₂ + 50%Ar) depending on the test temperature comparing to parameters for 08X18N10T steel after typical heat treatment (thermohardening 1050 °С, air)

Временное сопротивление разрыву при прочих одинаковых параметрах увеличивается при повышении температуры азотирования, что коррелирует с увеличением толщины упрочненного слоя (рис. 8). При азотировании стали с 1,0%Ti в чистом азоте при 1050 °С в течение 15 ч достигается максимальная прочность. Данный режим обеспечивает

практически полное азотирование с обеих сторон листового образца: доля упрочненного слоя составляет 97 % от его общей толщины. При более высокой температуре (1100 °С) за то же время азотирования в азоте образуется «излишек» азотированного слоя, частицы нитридов укрупняются, что негативно сказывается как на прочности, так и на пластичности стали.

Сквозное азотирование повышает длительную 100-часовую прочность аустенитной стали: показатель σ_{100} азотированной стали с 1,0%Ti при 900 °С выше, чем у базовой стали 08X18H10T при 850 °С (см. табл. 3). Наиболее существенный эффект наблюдается после двухступенчатого процесса, состоящего из азотирования с последующим отжигом в аргоне: σ_{100} при 900 °С имеет близкое значение к показателю для типовой стали при 800 °С. Данный процесс в наименьшей степени снижает пластичность стали, что обусловлено релаксацией возникающих напряжений в азотированном слое в результате отжига.

Испытания на жаростойкость показали, что двухступенчатые процессы сохраняют на приемлемом уровне стойкость стали к высокотемпературной газовой коррозии в воздушной среде, благодаря практически полному отсутствию нитридов хрома в азотированном слое. Скорость газовой коррозии при 900 °С, измеренная по привесу, составляет 0,067 г/м²ч, что лишь немного превышает этот показатель для неазотированной стали (0,061 г/м²ч). При повышении температуры испытаний до 1000 °С жаростойкость резко снижается как у базовой, так и у экспериментальной азотированной стали (показатели привеса на уровне 1,0...1,1 г/м²ч).

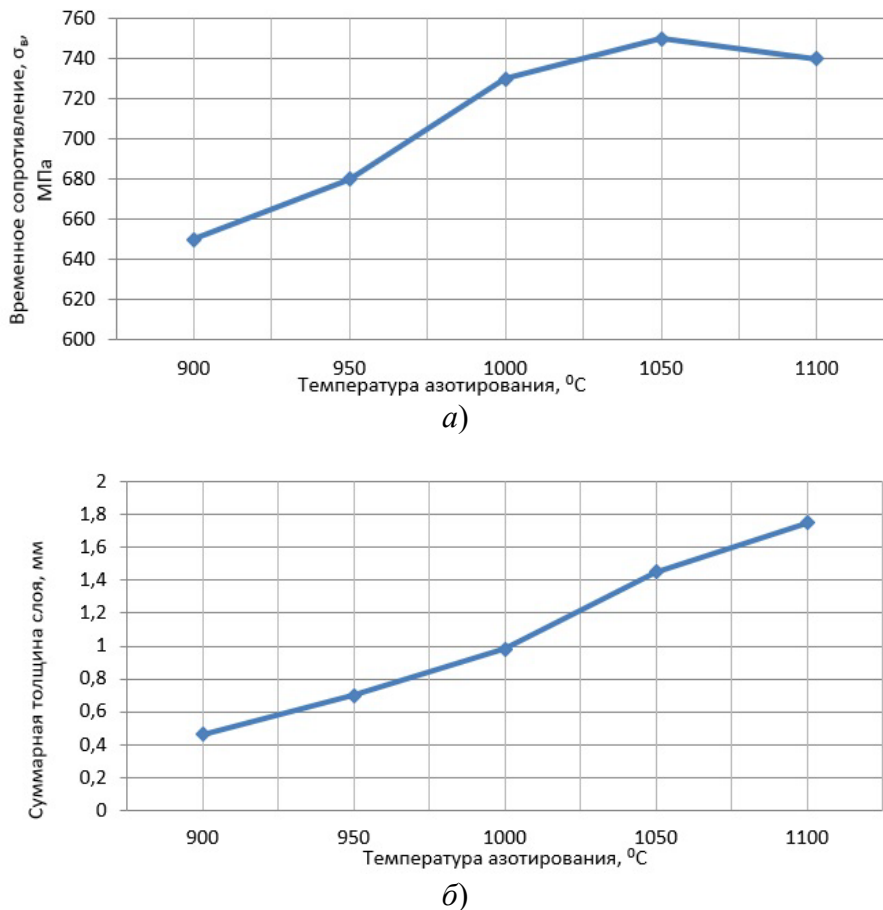


Рис. 8. Временное сопротивление разрыву (а) и расчетная суммарная толщина азотированного слоя (б) образцов стали с 1,0%Ti после азотирования в азоте при различных температурах ($t_{аз} = 15$ ч)

Fig. 8. Temporary tear resistance (a) and estimated total thickness of the nitrided layer (b) of steel samples with 1,0%Ti after nitriding in nitrogen at different temperatures ($t_n=15$ h)

Заклучение

Исследованы процессы высокотемпературного азотирования аустенитной стали X18H10T для упрочнения листовых изделий,

работающих в условиях повышенных температур. Показано, что эффект сквозного дисперсионного упрочнения азотированного слоя нитридами титана и минимизация выделения нитридов хрома для сохранения жаростойкости

достигается в экспериментальной стали с повышенным содержанием титана (1,0%Ti).

Преимуществом высокотемпературных процессов азотирования (1050...1100 °С) является возможность получать сквозные диффузионные слои за относительно небольшое время (менее 25 ч). Дополнительные возможности управления фазовым составом и кинетикой роста азотированного слоя реализуются при насыщении в смесях азота с аргоном, а также при реализации двухступенчатого процесса азотирования с последующим отжигом в аргоне.

Рекомендованы рациональные режимы сквозного азотирования экспериментальной стали, при которых достигается увеличение прочности как при комнатной, так и при повышенных температурах: азотирование при 1050 °С в чистом азоте 16 ч; азотирование при 1100 °С в смеси 50%N₂ + 50%Ar 22 ч; азотирование при 1100 °С в чистом азоте 5,0 ч с последующим отжигом в аргоне при 1200 °С 9,0 ч. Показано, что сквозное азотирование может повысить рабочую температуру жаростойкой стали. Некоторое снижение пластичности экспериментальной азотированной стали по сравнению с типовой сталью не влечет за собой технологических трудностей, т. к. после азотирования не требуется обработка давлением.

Сквозное азотирование позволяет поднять рабочую температуру стали до 900 °С с обеспечением почти такой же длительной прочности, как для базовой стали при 800 °С. Жаростойкость при 900 °С сохраняется на уровне неазотированной стали после двухступенчатых процессов, обеспечивающих максимальное удаление с поверхности нитридов хрома на стадии отжига.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Березовская В.В., Березовский А.В. Коррозионностойкие стали и сплавы: учебное пособие. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2019. 244 с.
2. Петрова Л.Г., Александров В.А., Зюзин Д.М., Богданов К.В. Способ высокотемпературного азотирования деталей из коррозионностойких хромоникелевых сталей // Патент РФ № 2287608, опубл. 20.11.2006.
3. Рогачев С.О., Никулин С.А., Хаткевич В.М. Эволюция структуры и механические свойства объемно-азотированной коррозионно-стойкой ферритной стали при отпуске в интервале температур 400-700 °С //

Физика металлов и металловедение. – 2017. Т. 118. № 8. С. 824–828.

4. Рогачев С.О., Стомахин А.Я., Никулин С.А. Структура и механические свойства аустенитных Cr - Ni - Ti сталей после высокотемпературного азотирования // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 5. С. 366–373.

5. Bottoli F., Jellesen M.S., Christiansen T.L., et. al. High temperature solution-nitriding and low-temperature nitriding of AISI 316: Effect on pitting potential and crevice corrosion performance // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 431. P. 24–31.

6. Иванов Д.И., Кожухов А.А., Уразова Л.Ф. Механизм высокотемпературной коррозии жаростойкой хромоникелевой стали // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 3. С. 180–184.

7. Рогачев С.О., Никулин С.А., Хаткевич В.М. Влияние высокотемпературного азотирования на коррозионную стойкость ферритных хромистых сталей // Физика и химия обработки материалов. 2019. № 2. С. 36–43.

8. Петрова Л.Г., Сергеева А.С. Контроль фазового состава аустенитных сталей при поверхностном упрочнении методом высокотемпературного азотирования // Научные технологии в машиностроении. 2020. № 6 (108). С. 3–11.

9. Ахмедзянов М.В., Овсепян С.В., Родин А.О. Кинетика высокотемпературного азотирования и свойства сплава системы Ni - Co - Cr - W - Ti // Металловедение и термическая обработка металлов. 2022. № 4 (802). С. 45–49.

10. Ju Q., Zhang Y.-L., Tong J.-T., Ma H.-P. Evolution of microstructure and properties of internal nitride dispersion strengthened alloy before nitriding // Journal of Iron and Steel Research. 2018. Vol. 30 (2). P. 156–161.

11. Петрова Л.Г., Чудина О.В. Способ высокотемпературного азотирования хромоникелевых сплавов, легированных титаном // Патент РФ № 2148675, опубл. 10.05.2000.

12. Сергеева А.С., Петрова Л.Г., Коленко, Н.В. Повышение износостойкости хромоникелевых нержавеющей сталей путем высокотемпературного азотирования // Наука и техника в дорожной отрасли: Материалы конференции, Москва, 18 марта 2021 года. М. Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ). 2021. С. 82–84.

13. Бибииков П.С., Белашова И.С., Прокофьев М.В. Особенности технологии азотирования высоколегированных коррозионностойких сталей авиационного назначения // Вестник Московского авиационного института. 2021. Т. 28. №2. С. 206–215.

14. Christiansen T. L., Villa M., Tibollo C., Dahl K.V. and Somers M.A.J. High Temperature Solution Nitriding of Stainless Steels; Current Status and Future Trends // HTM Journal of Heat Treatment and Materials. 2020. Vol. 75. No. 2. P. 69–82.

15. Петрова Л.Г., Белашова И.С. Оценка твердо-растворного упрочнения аустенитных сплавов при легировании азотом // Вестник Московского авиационного института. 2022. Т. 29. № 1. С. 245–252.

16. Петрова Л.Г., Шапошников Н.Г., Сергеева А.С. Термодинамическое прогнозирование фазового состава азотированной хромоникелевой стали // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2019. №4. С. 66–74.

17. Петрова Л. Г. Оценка прогнозируемого упрочнения железа при поверхностном легировании металлом в сочетании с азотированием // Технология металлов. 2022. № 8. С. 41–52.

REFERENCES

1. Berezovskaya V.V., Berezovsky A.V. Corrosion-resistant steels and alloys. Yekaterinburg: Ural University Publishing House, 2019, 244 p.
2. Petrova L.G., Alexandrov V.A., Zyuzin D.M., Bogdanov K.V. Method of high-temperature nitriding of parts made of corrosion-resistant chromium-nickel steels // RF Patent No. 2287608, publ. 20.11.2006.
3. Rogachev S.O., Nikulin S.A., Khatkevich V.M. Evolution of the structure and mechanical properties of a bulk-nitrided corrosion-resistant ferritic steel upon tempering in the temperature range of 400–700°C. // Physics of Metals and Metal Science, 2017, vol. 118, no. 8, pp. 824–828.
4. Rogachev S.O., Stomakhin A.Ya., Nikulin, S.A. Structure and mechanical properties of austenitic Cr - Ni - Ti steels after high-temperature nitriding // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2019;62(5):366-373. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-5-366-373>.
5. Bottoli F., Jellesen M.S., Christiansen T.L., et al. High temperature solution-nitriding and low-temperature nitriding of AISI 316: Effect on pitting potential and crevice corrosion performance // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 431. P. 24–31.
6. Ivanov D.I., Kozhukhov A.A., Urazova L.F. Mechanism of high-temperature corrosion of heat-resistant chromium-nickel steel // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2016; vol. 59(3), pp.180–184. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2016-3-180-184>.
7. Rogachev S.O., Nikulin S.A., Khotkevich V.M. Influence of high-temperature nitriding on corrosion resistance of ferritic chromium steels // Physics and chemistry of materials processing, 2019, No. 2. pp. 36–43.
8. Petrova L.G., Sergeeva A.S. Control of the phase composition of austenitic steels during surface hardening by austenitic nitriding // Science-intensive technologies in mechanical engineering, 2020, no. 6 (108), pp. 3–11
9. Akhmetzyanov M.V., Ovsepyan S.V., Rodin, A.O. Kinetics of austenitic nitriding and properties of Ni- Co - Cr - W-Ti alloy system // Metal science and heat treatment of metals, 2022, no. 4 (802), pp. 45–49.
10. Ju Q., Zhang Y.-L., Tong J.-T., Ma H.-P. Evolution of microstructure and properties of internal nitride dispersion strengthened alloy before nitriding // Journal of Iron and Steel Research. 2018. Vol. 30 (2). P. 156–161.
11. Petrova L.G., Chudina O.V. Method of austenitic nitriding of chromium-nickel alloys alloyed with titanium // RF Patent No. 2148675, publ. 10.05.2000.
12. Sergeeva A.S., Petrova L.G., Kolenko, N.V. Improving the wear resistance of chromium-nickel stainless steels by austenitic nitriding // Science and Technology in the road industry: Proc. of the conference, Moscow, March 18, 2021. - Moscow – Moscow Automobile and Road State Technical University (MADI), 2021, pp. 82–84.
13. Bibikov P.S., Belashova I.S., Prokofiev M.V. Features of nitriding technology of high-alloy corrosion-resistant steels for aviation purposes // Bulletin of the Moscow Aviation Institute, 2021, vol. 28, No. 2, pp. 206–215.
14. Christiansen T. L., Villa M., Tibollo C., Dahl K.V. and Somers M.A.J. High Temperature Solution Nitriding of Stainless Steels; Current Status and Future Trends // HTM Journal of Heat Treatment and Materials. 2020. Vol. 75. No. 2. P. 69–82.
15. Petrova L.G., Belashova I.S. Evaluation of solid-solution hardening of austenitic alloys during nitrogen alloying // Bulletin of the Moscow Aviation Institute, 2022, vol. 29, No. 1, pp. 245–252.
16. Petrova L.G., Shaposhnikov N.G., Sergeeva, A.S. Thermodynamic prediction of the phase composition of nitrided chromium-nickel steel // Problems of ferrous metallurgy and material science, 2019, No. 4, pp. 66–74.
17. Petrova L. G. Evaluation of the predicted hardening of iron during surface alloying with metal in combination with nitriding // Technology of metals, 2022, No. 8, pp. 41–52.

Статья поступила в редакцию 01.07.2023; одобрена после рецензирования 06.07.2023; принята к публикации 11.07.2023.

The article was submitted 01.07.2023; approved after reviewing 06.07.2023; assepted for publication 11.07.2023.