

one and a half-twice as much, that approaches iron coatings with functional properties to hardened medium-carbon steel.

Keywords: iron metal deposits, alloying, electrolytic dry topping, two-component sediment, micro-hardness of coatings, boundary friction.

Дата надходження в редакцію: 28.05.2012 р,

Рецензент: д.т.н., професор Тарельник В.Б.

УДК 669.14

ОСОБЕННОСТИ НАСЫЩЕНИЯ СТАЛИ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ ПРИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

О.В. Летова, Курская государственная сельскохозяйственная академия

С.С. Летов, к.т.н., доцент, Курская государственная сельскохозяйственная академия

Н.А. Пивовар, к.т.н., доцент, Курская государственная сельскохозяйственная академия

Изучен процесс насыщения стали азотом и углеродом, влияние данных химических элементов друг на друга при нитроцементации. Экспериментально показана возможность снижения температуры нитроцементации.

Ключевые слова: азот, атом, насыщение, нитроцементация, температура, углерод.

Процесс совместного насыщения стали азотом и углеродом принципиально отличен как от процесса чистого науглероживания (цементации), так и от процесса азотирования. Это связано с иным механизмом насыщения, изменением коэффициентов диффузии азота и углерода в α -железе и с изменением скорости насыщения поверхностных слоев стали азотом и углеродом.

Углерод и азот в твердом растворе влияют друг на друга своей термодинамической активностью. Было установлено закономерное явление, что в образцах, нитроцементованных в атмосферах с одинаковой добавкой аммиака и с разным науглероживающим потенциалом, содержание азота снижается с ростом содержания углерода (рис. 1). Причину этого явления можно видеть только в том, что углерод повышает термодинамическую активность азота и тем самым способствует вытеснению азота в твердом растворе в аустените. На приведенном рисунке видно, что при содержании углерода до 0,6 % вытеснение азота менее заметно, но при более высоком содержании углерода вытеснение азота быстро возрастает. Вытеснение азота углеродом происходит вследствие подобию кристаллического строения твердых растворов азота и углерода в железе и большей массы и размеров атомов углерода.

Можно считать установленным, что с увеличением содержания углерода коэффициент диффузии азота в стали снижается [2], а коэффициент диффузии углерода с увеличением содержания азота в стали повышается [1]. Ускорение насыщения и повышение интенсивности

диффузии углерода в сталь объясняется совокупностью физико-химических процессов, протекающих в насыщающей среде (газовой фазе) и в нитроцементованном слое.

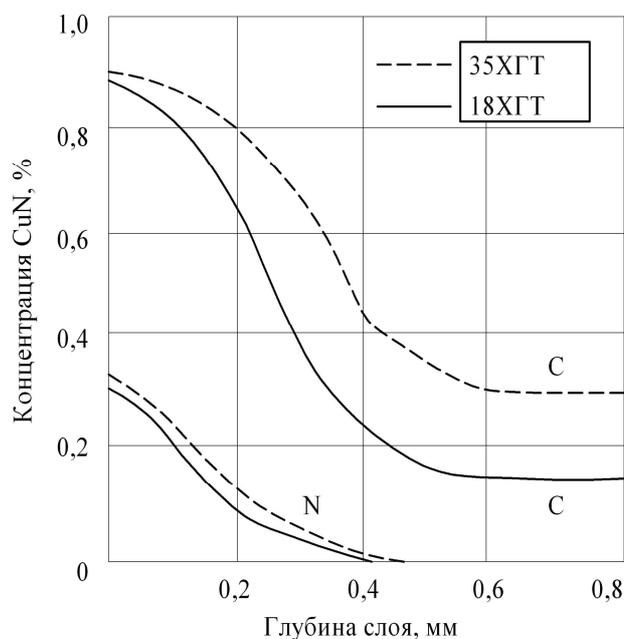


Рисунок 1 - Распределение углерода и азота в нитроцементованных слоях хромомарганцевых сталей

Коэффициент диффузии углерода в аустените зависит от его концентрации (табл. 1.).

Таблица 1- Зависимость коэффициента диффузии углерода от концентрации его в стали

Концентрация углерода, %	Коэффициент диффузии				
	800°C	850°C	925°C	1000°C	1100°C
0,1	-	-	1,1	2,1	7,7
0,54	0,31	-	1,4	2,8	9,2
0,7	0,4	0,6	1,6	3,1	10,0
1,0	-	-	2,1	4,6	14,0

Как видно, величина коэффициента диффузии увеличивается с ростом концентрации углерода в стали. Энергия активации диффузии углерода в аустените снижается с ростом его концентрации от 36000 кал/г.ат до 29000 кал/г.ат. 4

По современным представлениям об аналогии поведения углерода и азота в твердом растворе аустенита можно считать, что скорость диффузии азота также будет зависеть не только от температуры, но и от концентрации азота [4].

Одновременная диффузия углерода и азота в аустените изучена к настоящему времени недостаточно. Тем не менее, имеются отдельные экспериментальные исследования, которые дают некоторые представления об этом процессе. Данные по измерениям коэффициентов диффузии азота и углерода при нитроцементации низкоуглеродистой стали в интервале температур 850...1000°C в атмосфере окиси углерода, насыщенной парами ацетонитрида, представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты измерения одновременной диффузии углерода и азота в аустените

Температура процесса, °C	Нитроцементация			Цементация	Отношение между коэф. диффузии углерода при нитроцементации и цементации
	Концентрация азота на поверхности, %	Коэффициент диффузии азота $D_N^{NC} \cdot 10^{-7}$, см ² /сек	Коэффициент диффузии углерода $D_C^{NC} \cdot 10^{-7}$, см ² /сек	Коэффициент диффузии углерода $D_C^C \cdot 10^{-7}$, см ² /сек	
850	0,55	0,3	0,38	0,17	2,24
900	0,34	0,6	0,75	0,38	1,97
950	0,24	1,08	1,17	0,87	1,38
1000	0,18	1,35	2,00	2,00	1,00

Сравнивая величины коэффициентов диффузии одного углерода и одновременной диффузии углерода и азота можно заключить, что присутствие азота ускоряет диффузию углерода. По существу ускорение диффузии углерода при одновременной диффузии азота аналогично росту скорости диффузии одного углерода с ростом его концентрации в аустените. Согласно представлению о взаимном вытеснении углерода и азота можно предположить, что при одновременной диффузии азота и углерода ускоряется диффузия обоих элементов.

Распределение углерода и азота в нитроцементированном слое зависит от условий их совместной диффузии в сталь. Обычное содержание углерода в нитроцементированном слое составляет 1%, а наиболее эффективное содержание азота ~ 0,3%, поэтому углерод диффундирует при нитроцементации при значительно более высоком градиенте, чем азот. Кроме того, скорость диффузии углерода несколько выше, чем скорость диффузии азота. Это приводит к тому, что углерод проникает глубже, чем азот. Зависимость глубины насыщения от коэффициента диффузии выражается простым отношением

$$l = \sqrt{Dt} \quad (1)$$

т.е. глубина диффузионного слоя растет пропорционально корню квадратному из коэффициента диффузии (D) и времени (t).

На рисунке 1 представлено распределение углерода и азота в хромомарганцевых сталях типа 18ХГТ и 35 ХГТ, нитроцементированных в атмосфере с науглероживающим потенциалом 0,95% C и потенциалом азотирования 0,3...0,35% N при температуре 860° C в течение 70 мин. Из этого рисунка хорошо видно, что на распределение углерода и азота по сечению диффузионного слоя заметное влияние оказывает исходное содержание углерода в стали. Как следует из вто-

рого закона Фика, с ростом содержания углерода в сердцевине градиент углерода в слое снижается, а эффективная глубина слоя увеличивается.

Приведенный выше анализ относится к высокотемпературным процессам, однако при совместном насыщении стали азотом и кислородом появляется возможность значительно снизить температуру нитроцементации. Показано [4], что в газовой среде, содержащей активный углерод и азот, заметная диффузия углерода в сталь начинается уже при 550°C, т.е. значительно ниже температуры A_{c1} , вследствие образования при этой температуре железисто-азотистой -фазы и растворения в ней углерода.

В работе [2] высказывается предположение, что это явление обусловлено фазовой перекристаллизацией поверхностных слоев стали в процессе их нагрева в среде, содержащей азот, с образованием метастабильного состояния кристаллической решетки. А скорость диффузии углерода в металле с метастабильной решеткой резко увеличивается [5].

Изучение характера изменения концентрации углерода и азота в предварительно азотированном железном порошке при науглероживании его при температуре 650°C показало, что зависимость концентрации азота от концентрации углерода имеет линейный характер при построении проекции кривой насыщения в координатах C-N или C-IgN. Таким образом, можно считать, что преимущественная диффузия в сталь углерода лимитирует насыщение стали азотом и наоборот.

Механизм совместного насыщения стали углеродом и азотом и характер процессов, приводящих к взаимному вытеснению атомов углерода и азота из слоя, до сих пор не выяснены. По мнению [4], уменьшение концентрации азота при повышении концентрации углерода в слое может быть объяснено меньшей устойчивостью азоти-

стых фаз (нитридов и азотистого аустенита) по сравнению с углеродистыми (цементитом и аустенитом) при температурах нитроцементации. Если принять, что связь между переходными металлами и внедренными атомами при образовании фаз внедрения имеет металлический характер, то объяснить кинетически закономерности процесса совместной диффузии углерода и азота в сталь можно следующим образом.

Как известно, металлы переходных групп имеют в электронной оболочке недостроенную α -полосу. При внедрении атомов углерода и азота они отдают часть своих валентных электронов α -полосе металла и переходят в металлическое состояние, что и обуславливает очень высокую подвижность ионов углерода и азота в решетке железа и других металлов переходных групп.

Кинетики насыщения стали углеродом и азотом при нитроцементации определяется, главным образом, температурой процесса. По современным представлениям механизм формирования нитроцементованного слоя при совместном насыщении стали азотом и углеродом следующий. В процессе нитроцементации атомы азота и углерода из внешнего источника (насыщающей среды), попадая в сферу действия поверхностных сил стали, взаимодействуют с атомами металла и адсорбируются силами связи кристаллической решетки. На начальной стадии процесса азот и углерод проникают в решетку феррита, располагаясь в порах (пустотах) между металлическими атомами. Карбидная составляющая исходной структуры нитроцементуемой стали является практически непреодолимым препятствием на пути диффундирующих элементов, поскольку октаэдрические пустоты в кристаллической решетке карбида железа уже заняты атомами углерода и новым атомам негде разместиться. Поэтому участие карбидов в диффузионном процессе можно пренебречь и считать, что основной диффузионный поток проходит через феррит (при низких температурах в начале процесса нитроцементации). Взаимодействие феррита с азотом и углеродом в этот период определяет процесс нитроцементации.

Растворимость обоих металлоидов (азота и углерода) в феррите сравнительно мала. Так, например, при температуре 550°C предельное содержание углерода в феррите составляет 0,005...0,01%, а предельное содержание азота составляет $\sim 0,03\%$. При такой незначительной растворимости один атом углерода приходится на ~ 2200 атомов железа (или 1100 элементарных ячеек феррита), один атом азота приходится на 500 атомов железа (на 250 элементарных ячеек феррита). Следовательно, достаточно на поверхности стали появиться незначительному количеству атомов азота и углерода, чтобы в тонком наружном, измеряемом 2...3 атомными слоями, установилось предельное насыщение

феррита.

Практически это достигается мгновенно, как только появляется реакционный контакт между металлом и металлоидами.

Дополнительное количество азота и углерода, выше предела насыщения, поступающее в сталь из внешней среды, вступает в химическую реакцию с железом и легирующими элементами и образует новую фазу (карбонитрид). Возникновение новой фазы сопровождается перекристаллизацией системы, которая начинается от центров на поверхности, где имеются высокие уровни свободной энергии (активные центры), на дефектах решетки, на границах зерен и др. Здесь происходит накопление диффундирующих элементов до концентрации, соответствующей новой фазе, и возникают зародыши новой фазы.

С образованием зародышей карбонитридной фазы на поверхности стали с концентрацией металлоидов выше минимальной будет происходить дальнейшее насыщение стали и повышение концентрации азота и углерода на наружной (обращенной к насыщенной среде) поверхности зародышевого участка до максимального с одновременным увеличением размеров этих участков. Таким образом, на втором этапе нитроцементации происходит развитие участков новой фазы в основном вдоль поверхности стали до взаимной встречи и происходит образование тонкого карбонитридного слоя. На внутренней границе карбонитридного слоя концентрация азота и углерода при этом сохраняется равной их минимальной концентрации в карбонитридной фазе.

На третьем этапе нитроцементации, с момента образования слоя и установления на его границах предельных концентраций, диффузионный процесс начинает идти фронтально – от поверхности к сердцевине изделия. Движущей силой этого процесса является градиент концентраций диффундирующих элементов, возникающий между насыщаемой поверхностью и внутренним слоем. При этом диффузия из внешней среды вглубь металла протекает через слой карбонитридной фазы, сформировавшийся на поверхности. Последнее обстоятельство оказывает большое влияние на ход процесса, так как скорость диффузии через химическое соединение гораздо меньше, чем в твердом растворе.

В карбонитридных фазах связь между атомами имеют в некоторой степени металлический характер. Атомы азота и углерода в этом случае отдают свои валентные электроны α -полосе кристалла и ионизируются положительно, переходя при этом в металлическое состояние. Представление о металлическом состоянии атомов азота и углерода, растворенных в металлах переходных групп, позволяет объяснить относительно высокую диффузионную подвижность этих атомов. Значения коэффициентов диффузии угле-

рода в железе в 200 раз, а азота в 300 раз превышают коэффициент диффузии кислорода, хотя атомный радиус кислорода (0,06 нм) меньше атомных радиусов азота и углерода. Если учесть, что растворенные атомы углерода и азота лишены части своих электронов и, поэтому, имеют меньшие ионные радиусы ($r_c^{4+} = 0,015$ нм), то становится понятной их более высокая диффузионная подвижность, в том числе и в решетке карбонитрид.

Легирующие элементы, входящие в состав многих конструкционных сталей, обладают в подавляющем большинстве большим сродством к азоту и углероду (V, Cr, Mo, W и др.) и, поэтому, входят в состав карбонитридов. Термодинамически наиболее прочное соединение дает ванадий, затем – хром. Однако в стали существование того или иного соединения определяется не только его термодинамической устойчивостью, но и количеством взаимодействующих веществ. Например, при малом содержании ванадия в стали он может не образовываться собственного нитрида (карбонитрида), а войти в нитрид железа, увеличивая его устойчивость. Так же могут

вести себя и другие элементы, при этом возможно взаимное растворение нитридов и карбонитридов легирующих элементов, приводящее к формированию новых фаз сложного состава типа (V, Cr, Mo) или других.

Таким образом, ионы азота и углерода, диффундирующие внутрь кристаллической решетки железа из тонкого слоя карбонитридов, образовавшегося на поверхности стали, стекаются к местам, где находятся атомы карбидо- и нитридообразующих элементов и образуют устойчивые зародыши новой фазы, на месте которых с течением времени образуются карбонитридные включения. Термодинамически такой процесс выгоден, поскольку понижает свободную энергию твердого раствора. Дальнейшее поступление азота и углерода из внешнего источника приводит к увеличению числа и размеров зародышей, вплоть до их встречи, что наряду с продвижением внутренней границы поверхностного карбонитридного слоя, определяет рост толщины карбонитридного слоя на поверхности нитроцементуемой стали.

Список использованной литературы:

1. Жураковский В.М., Садчиков В.Я. Получение графитосодержащего слоя при химико-термической обработке // *Металловедение и термическая обработка металлов.* №4 1980.С.61-63.
2. Мошнягул В.В., Винницкий А.Г. Исследование износостойкости антифрикционных свойств поверхностно-графитизированных кремнистых сталей // *Защитные покрытия на металлах.* Выпуск 8. Киев: Наукова думка. 1974.С.123-126.
3. Мошнягул В.В., Винницкий А.Г., Земсков В.Г. Применение кремнистых сталей с диффузионным графитосодержащим слоем для деталей машин // *Защитные покрытия на металлах.* Выпуск 9. Киев: Наукова думка. 1975.С. 185-187.
4. Прженосил Б. Нитроцементация.- М.: Машиностроение. 1968.-212с.
5. Шубин Р.П., Гринберг М.Л. Нитроцементация деталей машин.- М.: Машиностроение. 1975.-207с.

Вивчено процес насичення сталі азотом і вуглецем, вплив даних хімічних елементів один на одного при нітроцементації. Експериментально показана можливість зниження температури нітроцементації.

Ключові слова: азот, атом, насичення, нітроцементация, температура, вуглець.

Studied the process of saturation of steel by nitrogen and carbon impact of data elements on each other when case-nitrohardening. Experimentally the possibility of lowering the temperature case-nitrohardening.

Key words: nitrogen Atom, saturation, nitrocarburizing, temperature, carbon.

Дата надходження в редакцію: 27.04.2012 р

Рецензент: д.т.н., професор Тарельник В.Б.