

УДК 621.785.53

DOI: 10.30987/2223-4608-2020-6-3-11

**Л.Г. Петрова, д.т.н.,  
А.С. Сергеева, зав. лабораторией**  
(Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),  
125319, Москва, Ленинградский проспект, 64)  
E-mail: petrova\_madi@mail.ru

## **Контроль фазового состава аустенитных сталей при поверхностном упрочнении методом высокотемпературного азотирования\***

*Рассмотрена проблема поверхностного упрочнения аустенитных сталей. Показаны преимущества и недостатки традиционного, низкотемпературного и высокотемпературного газового азотирования, связанные с предотвращением появления нитридов хрома на поверхности изделия. Проведена оценка фазового состава азотированных сталей на основе термодинамических моделей и экспериментальное определение параметров для получения поверхностно легированного азотом аустенита.*

**Ключевые слова:** химико-термическая обработка; аустенитные стали; азотирование; коррозионная стойкость; износостойкость.

**L.G. Petrova, Dr. Sc. Tech.,  
A.S. Sergeeva, Head of Lab**  
(Moscow Auto-Road State Technical University (MADI), 64, Leningradsky Avenue, Moscow, 125319)

## **Phase structure control in austenite steels during surface strengthening by high-temperature nitride hardening**

*A problem of austenitic steel surface strengthening is considered. There are shown advantages and disadvantages of common low-temperature and high-temperature gas nitride hardening connected with the prevention of chromium nitride formation on the surface of products. The estimate of nitride steel phase structures on the basis of thermo-dynamic models and an experimental definition of parameters for obtaining an austenite surface alloyed with nitrogen are carried out.*

**Keywords:** thermal-chemical treatment; austenitic steels; nitride hardening; corrosion wear-resistance; wear resistance.

### **Введение**

Аустенитные нержавеющие хромоникелевые стали широко используются в различных областях благодаря уникальной комбинации свойств: коррозионной стойкости, прочности и пластичности. Одним из основных недостатков этих сталей является низкая износо-

стойкость, в том числе, стойкость к абразивному изнашиванию. Большинство попыток поверхностного упрочнения аустенитных сталей сводятся к поиску компромисса между износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Долгое время поверхностное упрочнение нержавеющих сталей методами химико-термической обработки (ХТО) считалось трудноосуществимым. Применение процесса традиционного азотирования к аустенитным

\* Исследования выполнены в рамках проекта № 2019-1342, финансируемого Министерством науки и образования РФ.

сталлям показало потерю их коррозионной стойкости вследствие образования на поверхности нитридов хрома. Все последующие исследования азотирования хромоникелевых сталей были направлены на то, чтобы изыскать способы предотвратить выделение нитридов хрома. Одним из таких способов стало плазменное азотирование [1], однако, этот процесс имеет недостатки. Слишком резкий перепад концентраций азота в диффузионном слое приводит к высокому уровню остаточных напряжений на границе с сердцевиной.

С начала 2000-х гг. активизировались исследования газовых процессов азотирования аустенитных сталей, которые были направлены на сохранение структуры твердого раствора [2]. В данной работе показано, что возможно два типа процессов без образования нитридов: низкотемпературные и высокотемпературные.

При низкотемпературной химико-термической обработке (LTSN), которая осуществляется ниже 450 °С, предотвращение выделения нитридов хрома происходит вследствие замедленных диффузионных процессов. Образующийся твердый раствор азота в  $\gamma$ -железе со сверхравновесной концентрацией (пересыщенный аустенит) наряду с высокой твердостью (до 1400...1500 HV) обладает высокой стойкостью к питтинговой и щелевой коррозии, поскольку его отрицательный электрохимический потенциал выше, чем у равновесного аустенита [3]. Вместе с тем слой пересыщенного аустенита имеет небольшую толщину (20...30 мкм) и образует резкую границу с сердцевиной, что сопровождается остаточными напряжениями.

Высокотемпературное азотирование аустенитной стали на твердый раствор (HTSN) эффективно выше температур, при которых нитриды хрома утрачивают термодинамическую стабильность (>1050 °С), и реализуются условия растворения азота, близкие к равновесным [4]. Для предотвращения выделения нитридов при распаде твердого раствора предусматривается быстрое охлаждение. В результате HTSN также фиксируется пересыщенный твердый раствор, но с менее высокой концентрацией азота, чем в суперпересыщенном аустените, получаемом при LTSN.

Преимуществами высокотемпературного процесса является значительная толщина азотированного слоя (до нескольких сотен микрон), возможность в широких пределах варьировать уровень упрочнения и коррозионную стойкость путем контроля содержания азота

и фазового состава слоя.

При высокотемпературном насыщении содержание азота в конкретной стали определяется параметрами процесса: температурой и парциальным давлением азота в газовой атмосфере.

Наиболее простым способом регулирования парциального давления азота при газовом азотировании является его разбавление водородом или инертным газом. Показано [5], что высокотемпературное азотирование хромоникелевой аустенитной стали в смеси аммиака с аргоном (50...75 % Ar), существенно снижает долю нитридов хрома в фазовом составе азотированного слоя, по сравнению с азотированием в чистом аммиаке. Получены также результаты по формированию однофазной структуры легированного азотом аустенита ( $[N]_{\gamma}$  до 0,25 % мас.) в сплаве на основе Fe-25%Cr-20%Ni в результате азотирования при 1100...1150 °С с экстремальным разбавлением азота аргоном (85 % Ar) [6].

Вместе с тем имеющиеся данные по фазовому составу наиболее распространенных хромоникелевых нержавеющей сталей состава 18Cr-10Ni после высокотемпературного азотирования неполны и противоречивы, что требует дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Целью настоящей работы является оценка фазового состава азотированных сталей на основе термодинамических моделей и экспериментальное определение параметров азотирования для получения поверхностно легированного азотом аустенита.

#### Методика проведения экспериментальных исследований

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование фазового состава стали 08X18N10 (ГОСТ 5582-75, зарубежный аналог AISI 304) в высокотемпературном интервале азотирования 900...1100 °С при различных парциальных давлениях азота.

Термодинамические расчеты температурных зависимостей равновесных мольных долей фаз проводили в соответствии с принципами CALPHAD-моделирования для систем Fe-18%Cr-10%Ni-0,1%C с различными концентрациями азота [N] от 0,02 до 5,0 % мас. Расчеты выполнены по методике, разработанной в ФГУП ЦНИИЧЕРМЕТ им. И.П. Бардина [7], и позволяют определить количество и химический состав фаз, находящихся в равновесии при заданных входных концентрациях

компонентов, температуре и давлении.

Метод химической термодинамики, использующий расчеты констант скорости химических реакций взаимодействия металла с азотом насыщающей среды, применен для оценки концентраций азота в фазах азотированного слоя, находящихся в равновесии с азотом газовой фазы.

Экспериментальные исследования по азотированию проводили на образцах стали на лабораторной установке с устройством газообеспечения, позволяющим задавать различные составы насыщающих сред. В качестве насыщающих сред использовали молекулярный азот и его смеси с аргоном в различных соотношениях. Высокотемпературное азотирование в насыщающей среде вели в течение 3 ч, после чего образцы охлаждались в герметичном контейнере до комнатной температуры.

Фазовый состав поверхности азотированных образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4); съемка на отражение проводилась с использованием излучений  $Co_{K\alpha}$  и  $Cu_{K\alpha}$ , а также методом скользящего пучка  $Cu_{K\alpha}$  с постоянным углом входа падающего пучка –  $5^\circ$ . Режимы рентгеновской съемки позволяют дать оценку фазового состава на условной глубине, в соответствии с проникающей способностью излучения [8]: съемка скользящим пучком приблизительно соответствует глубине 0,4 мкм; съемка в излучении  $Cu_{K\alpha}$  – глубине 2,0...2,5 мкм; в излучении  $Co_{K\alpha}$  – глубине 4,0...4,5 мкм.

Коррозионную стойкость азотированной стали исследовали электрохимическим методом при помощи потенциостата П-5827 в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 с хлорсеребряным электродом сравнения. Анодные потенциодинамические кривые снимали в 3%-ном растворе NaCl.

Расчетную оценку стойкости нержавеющей стали к коррозии в зависимости от содержания азота проводили при помощи безразмерных параметров [9]: PREN (Pitting Resistance Equivalent for steels with Nitrogen) – показатель стойкости к питтинговой коррозии, и MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion) – показатель сопротивления точечной и щелевой коррозии.

В качестве показателя упрочнения исследовали микротвердость азотированного слоя, которую измеряли при помощи микротвердомера ПМТ-3 при различных нагрузках на индентор.

Сравнительные испытания на износ проводили на машине трения 2070 СМТ-1 с контролем в виде диска из закаленной стали. Параметр линейного износа оценивали по глубине вытертой лунки в зависимости от продолжительности испытаний.

### Результаты исследований и их обсуждение

Термодинамическая модель иллюстрирует равновесные температурно-концентрационные области существования фаз в соответствии со значениями свободной энергии их образования [10]. Расчет для систем Fe–18Cr–10Ni–0,1C–N предсказывает существование следующих основных фаз:  $\gamma$ -твердого раствора и нитридов хрома CrN и  $Cr_2N$  (рис. 1).

Оценка предсказывает возможность существования однофазного  $\gamma$ -раствора Fe–18Cr–10Ni–0,1C–N при концентрациях азота в системе 1 % и менее. При [N] = 1 % мольная доля  $Cr_2N$  стремится к нулю при температуре 1130 °C; при этом нитрид CrN находится в интервале 1110...1155 °C с пренебрежимо малой мольной долей (не более 0,01). Данный расчет дает теоретическую предпосылку проведения азотирования стали типа X18H10 на твердый раствор при температуре 1150 °C с достижением концентрации азота в аустените до 1 % мас., а при температуре 1100 °C – до 0,53 % мас.

В системах с более высоким содержанием азота термодинамический расчет предсказывает неизбежное образование нитридов хрома в интервале высокотемпературного азотирования. Показано, что при увеличении концентрации азота устойчивость нитрида  $Cr_2N$  уменьшается (снижается предельная температура его существования), а нитрида CrN – увеличивается, его мольная доля растет (рис. 1, табл. 1). Так, при [N]  $\geq$  3 % область существования  $Cr_2N$  оказывается вне интервала высокотемпературного азотирования, а при [N] = 5 % этот нитрид, по результатам оценки, не образуется. В то же время в последнем случае доля нитрида CrN в двухфазной системе  $\gamma$ +CrN вырастает до 30 %.

Проведенная оценка не учитывает возможности образования в исследуемой системе нитридов железа, поскольку они обладают значительно более низкой термодинамической устойчивостью по сравнению с нитридами хрома.

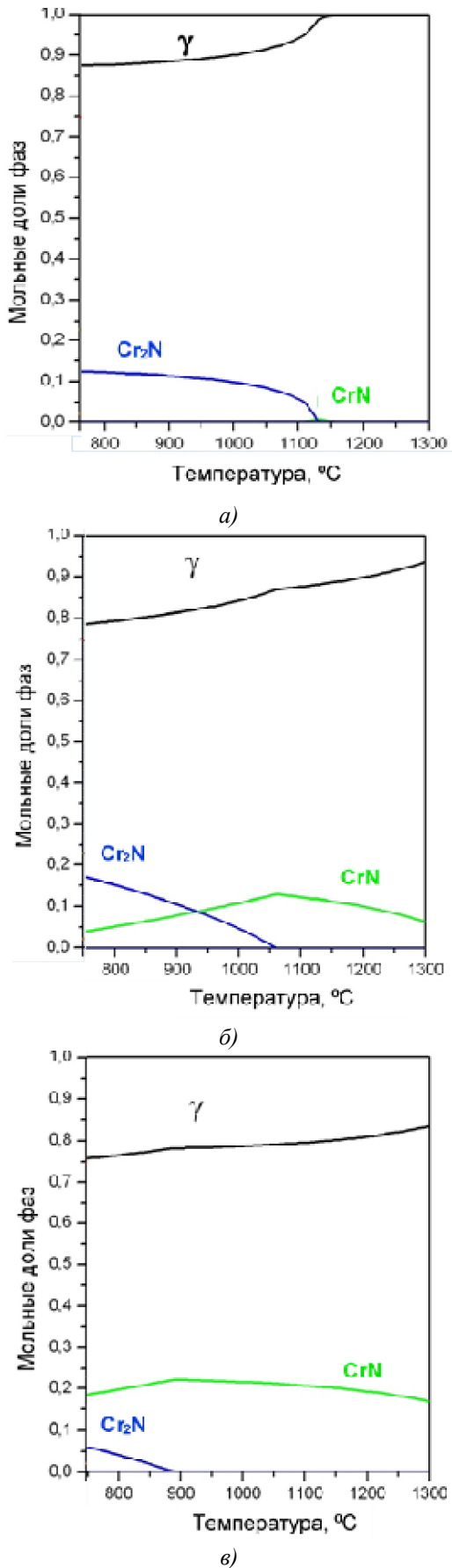


Рис. 1. Температурные области равновесия фаз в системе Fe-18Cr-10Ni-0,1C-N: а – [N] = 1 %; б – [N] = 2 %; в – [N] = 3 % (термодинамическая оценка в соответствии с данными [10])

1. Расчетные параметры равновесия нитридных фаз в системе Fe-18Cr-10Ni-0,1C-N

[N], % мас.	Предельная температура существования Cr <sub>2</sub> N, t <sub>max</sub> , °C	Мольная доля CrN, МД <sub>max</sub>
1,0	1130	0,0096
2,0	1055	0,128
3,0	885	0,218
4,0	618	0,290
5,0	нет	0,333

Термодинамическая возможность образования в аустените нитридов при температуре азотирования может быть оценена методом химической термодинамики [5], который позволяет рассчитать баланс концентраций азота, соответствующий фазовому равновесию азотистого твердого раствора с нитридами  $\gamma_N \leftrightarrow \gamma_N + MeN$ .

Для определения температурной зависимости концентрации растворенного азота [N]<sub>s</sub> в аустените хромоникелевой стали, находящейся в равновесии с азотом насыщающей среды, используют выражение [11]:

$$\lg[N]_s = \frac{4654}{T} - 3,597 + \frac{1}{2} \lg p_{N_2}. \quad (1)$$

Как следует из этой формулы, максимально достижимые концентрации азота в стали соответствуют азотированию при парциальном давлении азота  $p_{N_2} = 1$  (в чистом молекулярном азоте). При снижении парциального давления азота путем его разбавления инертным газом концентрации равновесного азота закономерно снижаются (табл. 2).

Образование нитридных фаз начнется в том случае, если достигающаяся концентрация азота, поступающего из газовой фазы [N]<sub>s</sub>, превышает концентрацию азота, отвечающую равновесию с металлическим нитридом [N]<sub>MeN</sub>. Концентрации азота, необходимые для образования тех или иных нитридов, рассчитываются по известным константам химических реакций их образования  $k$  с учетом выражения  $[N]_{MeN} = k \sqrt{p_{N_2}}$  [12]. Расчеты показывают, что концентрации азота, требующиеся для образования нитрида хрома [N]<sub>CrN</sub>, на порядок ниже значений [N]<sub>s</sub> во всем диапазоне температур, в том числе, при малых парциальных давлениях азота, что обуславливает образование этих нитридов в рассматриваемых условиях.

Концентрации, необходимые для образования нитрида железа [N]<sub>Fe<sub>4</sub>N</sub>, достигаются, со-

гласно расчету, при условии  $p_{N_2} = 1$  и температуре ниже  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , что теоретически исключает его образование непосредственно при температуре насыщения в исследуемом ин-

тервале. Образование  $\epsilon$ -нитрида  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  еще менее вероятно, поскольку он обладает еще более низкой термодинамической стабильностью, чем нитрид  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  [13].

**2. Равновесные концентрации  $[\text{N}]_s$  в исследуемом температурном интервале, рассчитанные по формуле (1) в сопоставлении с концентрациями азота в аустените, определяемыми по изменениям параметра решетки азотированного  $\gamma$ -раствора**

Парциальное давление азота	$T = 1173\text{ K}$		$T = 1273\text{ K}$		$T = 1373\text{ K}$	
	$[\text{N}]_s$	$[\text{N}]_\gamma$	$[\text{N}]_s$	$[\text{N}]_\gamma$	$[\text{N}]_s$	$[\text{N}]_\gamma$
$p_{N_2} = 1$	2,344	0,83	1,145	2,94	0,62	3,03
$p_{N_2} = 0,5$	1,66	0,92	0,81	0,83	0,31	0,6
$p_{N_2} = 0,25$	0,83	0,77	0,405	0,39	0,22	0,23

Эксперименты показали, что кинетика реального процесса азотирования вносит существенные поправки в результаты термодинамической оценки, а именно, реализуются условия выделения нитридов железа в процессе охлаждения азотированной стали.

В табл. 3 представлен фазовый состав поверхностного слоя стали 08X18H10 после азотирования с варьируемыми параметрами температуры и степени разбавления азота, (парциального давления) по данным рентгеноструктурного анализа.

**3. Фазовый анализ азотированных образцов стали, показатели суммарной объемной доле нитридных фаз  $\Sigma\text{MF}_{\text{MeN}}$  и параметры решетки аустенита  $a_\gamma$  (съемка в излучении  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ )**

Режим азотирования, $t, \text{ }^\circ\text{C} / p_{N_2}$	Фазы в порядке убывания		$\Sigma\text{MF}_{\text{MeN}}, \%$		$a_\gamma, \text{ нм}$
	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$	$\text{Co}_{\text{K}\alpha}$	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$	$\text{Co}_{\text{K}\alpha}$	
900/1,0	$\epsilon \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma'$	$\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma'$	37,2	6,3	3,589
1000/1,0	$\epsilon \rightarrow \text{CrN} \rightarrow \gamma'$	$\gamma' \rightarrow \text{CrN} \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$	100	79,2	3,663
1100/1,0	$\text{CrN} \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \gamma' \rightarrow \text{CrN} \rightarrow \epsilon$	95,6	56,3	3,666
900/0,5	$\gamma \rightarrow \epsilon$	$\gamma \rightarrow \epsilon$	0,7	0,2	3,592
1000/0,5	$\gamma \rightarrow \epsilon$	$\gamma$	1,2	-	3,589
1100/0,5	$\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma'$	$\gamma \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$	22,0	10,9	3,581
1000/0,25	$\gamma$	$\gamma$	-	-	3,574
1100/0,25	$\gamma$	$\gamma$	-	-	3,568

После азотирования в чистом азоте рентгеноструктурный анализ фиксирует нитриды железа  $\gamma'$ -фазу  $\text{Fe}_4\text{N}$  и  $\epsilon$ -фазу  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  при всех исследуемых температурах азотирования. Азотирование в молекулярном азоте при температурах 1000 и 1100  $^\circ\text{C}$  сопровождается также выделением нитридов хрома (рис. 2, а). Суммарная объемная доля нитридов на поверхности при этих температурах близка к 100 %.

Разбавление аммиака аргоном на 50 % ( $p_{N_2} = 0,5$ ) существенно затрудняет формирование нитридных фаз при температурах 900 и 1000  $^\circ\text{C}$ : наблюдается лишь  $\epsilon$ -фаза с пренебрежимо малой объемной долей (см. табл. 3), что позволяет считать такую структуру условно однофазной. Разбавление аммиака аргоном на 75 % ( $p_{N_2} = 0,25$ ) позволяет во всем температурном интервале сохранить однофазную структуру азотистого аустенита (рис. 2, б).

На рис. 3 представлено изменение фазового

состава азотированного слоя с нитридными фазами в точках съемки на различной глубине: с уменьшением концентрации азота по мере удаления от поверхности увеличивается доля твердого раствора и снижается суммарная объемная доля нитридов. При температуре 1000  $^\circ\text{C}$  на поверхности стали образуется сплошной нитридный слой с преобладанием  $\epsilon$ -фазы, доля которой уменьшается по глубине. При температуре 1100  $^\circ\text{C}$  доля  $\epsilon$ -фазы существенно ниже, и преобладает нитрид  $\text{CrN}$ .

На основании измеренных методом дифрактометрии значений параметра решетки аустенита  $a_\gamma$ , рассчитаны соответствующие концентрации азота в аустените  $[\text{N}]_\gamma$  с использованием соотношения  $a_\gamma = A \cdot [\text{N}]_\gamma + B$  [12]. Сопоставление полученных значений  $[\text{N}]_\gamma$  с расчетными концентрациями аустенита в равновесии с азотом газовой фазы  $[\text{N}]_s$  (см. табл. 2) показывает удовлетворительное совпадение для режимов азотирования, не сопровождаю-

щихся выделением нитридов ( $900\text{ }^\circ\text{C}/p_{\text{N}_2} = 0,25$ ;  $1000\text{ }^\circ\text{C}/p_{\text{N}_2} = 0,25$ ;  $1100\text{ }^\circ\text{C}/p_{\text{N}_2} = 0,25$ ;  $1000\text{ }^\circ\text{C}/p_{\text{N}_2} = 0,5$ ). Концентрация азота в аустените при формировании однофазной

( $p_{\text{N}_2} = 0,25$ ) и условно однофазной ( $p_{\text{N}_2} = 0,5$ ) структуры снижается при увеличении температуры азотирования, что согласуется с выражением (1).

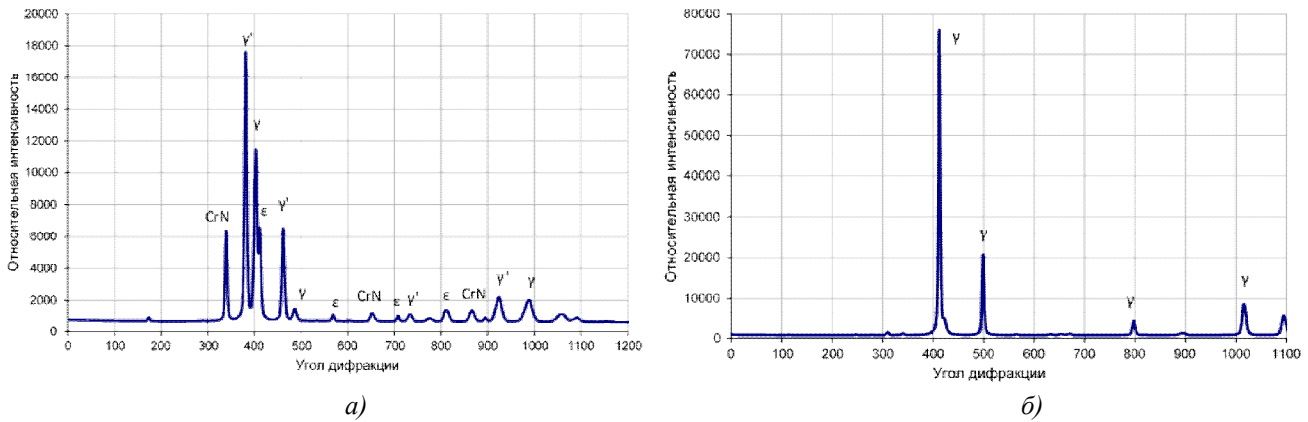


Рис. 2. Дифрактограммы азотированного слоя стали 08X18H10 (излучение  $\text{CoK}\alpha$ ) после азотирования: а –  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ ; б –  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\% \text{N}_2 + 50\% \text{Ar}$

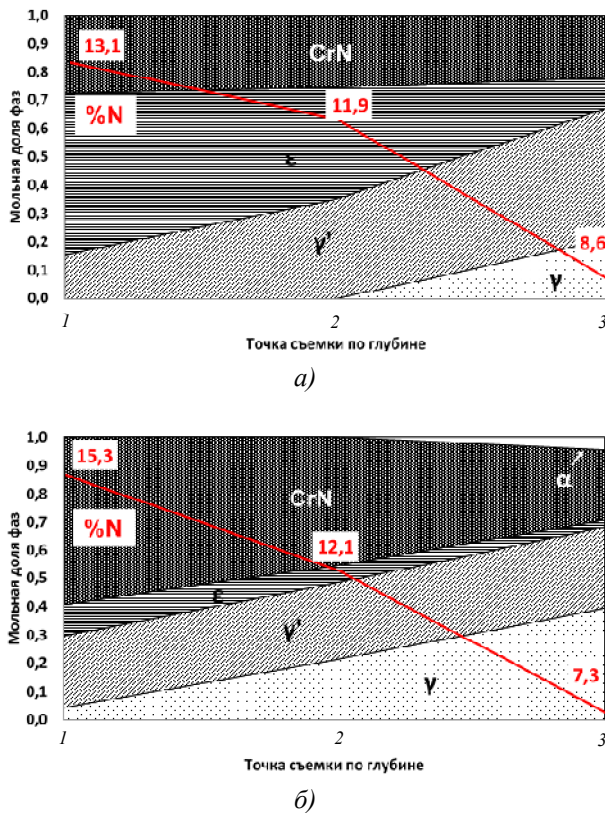


Рис. 3. Изменение мольных долей фаз по глубине азотированного слоя стали 08X18H10 после азотирования при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  (б) в чистом азоте: 1 –  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  от поверхности; 2 –  $1,5\text{...}2,0\text{ }\mu\text{m}$  от поверхности; 3 –  $4,0\text{...}4,5\text{ }\mu\text{m}$  от поверхности

Как представлено выше, получение однофазной структуры аустенита при азотировании является самым очевидным способом со-

хранения коррозионной стойкости хромоникелевой стали. В частности, растворенный азот в высокоазотистых аустенитных сталях повышает их стойкость к питтинговой и щелевой коррозии [14].

Для оценки показателя стойкости азотированной стали к питтинговой коррозии взято за основу выражение:  $\text{PREN} = \text{Cr} + 3,3\text{Mo} + k \cdot \text{N}$ , где содержание элементов выражено в процентах по массе;  $k$  – коэффициент влияния азотом, который авторы работы [3] для хромоникелевой стали принимают равным 16. Показатель сопротивления точечной и щелевой коррозии учитывает степень легированности стали:  $\text{MARC} = \text{Cr} + 3,3\text{Mo} + 20\text{C} + 20\text{N} - 0,5\text{Mn} - 0,2\text{Ni}$  [9].

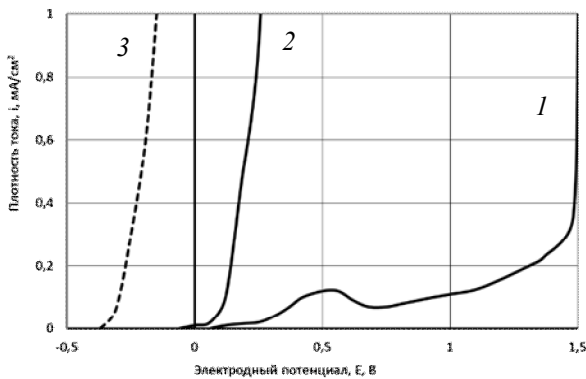
Тогда для азотированной стали 08X18H10:  $\text{PREN} = 18 + 16[\text{N}]\gamma$  и  $\text{MARC} = 29 + 20[\text{N}]\gamma$ , т.е. эти показатели прямо пропорционально увеличиваются при повышении концентрации азота в твердом растворе. С учетом данных табл. 2 можно заключить, что наиболее благоприятными режимами азотирования для обеспечения стойкости к питтинговой и щелевой коррозии являются температуры  $900$  и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  при степени разбавления азота  $50\%$ .

В работе [9] предлагается эмпирическое выражение для зависимости потенциала питтингообразования  $E_b$  (мВ) от химического состава аустенитных азотсодержащих сталей:

$$E_b = 261\text{C} - 10\text{Mn} + 6\text{Cr} + 48\text{Ni} + 7\text{Mo} + 2229\text{N} - 380. \quad (2)$$

Для исследуемой стали, содержащей в среднем 0,08%С, 18%Cr и 10%Ni, выражение (2) принимает вид:  $E_b = 229 + 2229[N]_\gamma$ , мВ, из которого следует, что чем больше концентрация азота в аустените, тем выше стойкость к питтинговой коррозии. Анализ экспериментальных анодных потенциодинамических кривых подтверждает закономерность, что режимы азотирования, обеспечивающие более высокие концентрации азота в аустените, в большей степени повышают стационарный электрохимический потенциал (рис. 4).

Для режимов азотирования, обеспечивающих формирование однофазной и условно однофазной структуры аустенита, на основании экспериментально определённых значений  $[N]_\gamma$  рассчитаны значения потенциала питтингообразования (табл. 4). Сравнение экспериментальных значений стационарного (коррозионного) потенциала для режима  $1100\text{ }^\circ\text{C}/p_{N_2} = 0,5$  ( $E = 1,5$  В на рис.4) показывает удовлетворительную корреляцию с расчетным параметром  $E_b$  в табл. 4. Тогда как для малых концентраций азота (режим  $1100\text{ }^\circ\text{C}/p_{N_2} = 0,25$ ) расчетный параметр  $E_b$  оказывается почти в три раза завышенным по сравнению с экспериментальным ( $E = 0,25$  В на рис. 4).



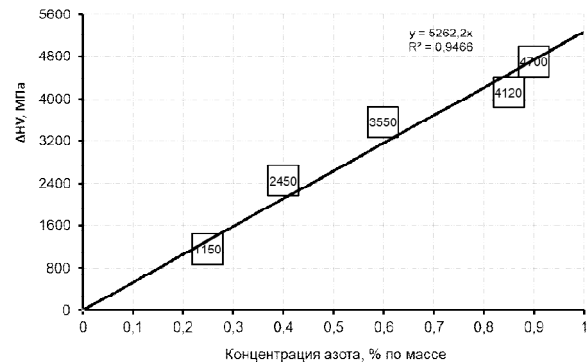
**Рис. 4. Анодные потенциодинамические кривые стали 08X18N10, снятые в 3%-ном растворе NaCl:**  
 1 – азотирование при 1100 °С в среде 50%N<sub>2</sub> + 50%Ar;  
 2 – азотирование при 1100 °С в среде 25%N<sub>2</sub> + 75%Ar;  
 3 – без азотирования

Поскольку основной целью азотирования является повышение твердости и износостойкости хромоникелевой стали, проведено экспериментальное исследование уровня упрочнения стали, азотированной на твердый раствор. В работе [6] для оценки прироста предела текучести при твердорастворном упрочнении хромоникелевой стали азотом рассчитано выражение линейной зависимости

$\Delta\sigma_T^N = 1820[N]_\gamma$ . В предположении пропорциональной связи параметров упрочнения: твердости и предела текучести, проведена проверка зависимости экспериментальных значений прироста микротвердости ( $\Delta HV = HV_{аз}^{max} - HV_{исх}$ ) в результате азотирования на твердый раствор в зависимости от концентраций азота, достигающихся при разных режимах процесса. Полученная зависимость (рис. 5) отвечает линейной аппроксимации  $\Delta HV = 5262,2[N]_\gamma$  с высоким показателем достоверности  $R = 0,9466$ .

**4. Параметры потенциала питтингообразования  $E_b$ , рассчитанные по экспериментальным значениям концентрации азота в аустените**

Режим азотирования, $t, \text{ }^\circ\text{C} / p_{N_2}$	$[N]_\gamma$ , % мас.	$E_b$ , мВ
900/0,5	0,92	2,28
1000/0,5	0,83	2,08
1100/0,5	0,60	1,57
1000/0,25	0,39	1,10
1100/0,25	0,23	0,74



**Рис. 5. Зависимость экспериментальных значений прироста микротвердости азотированной стали 08X18N10 от концентраций азота, соответствующих режимам азотирования, табл. 4**

Испытания на износ показали, что износостойкость образцов сталей, азотированных при данной температуре, зависит от степени разбавления азота (рис. 6), что обусловлено изменениями фазового состава азотированной стали. Показатель линейного износа является минимальным у образцов, азотированных в чистом азоте ( $p_{N_2} = 1$ ), поскольку на поверхности образуется практически сплошной слой нитридов (см. табл. 3).

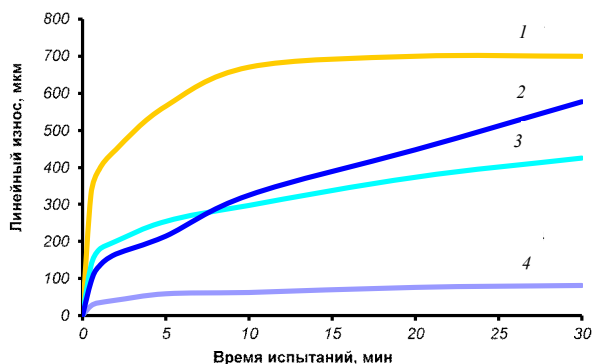


Рис. 6. Зависимость показателя линейного износа от времени испытаний:

1 – неазотированная сталь; 2 – сталь, азотированная при 1000 °С в смеси 75%N<sub>2</sub> + 25%Ar; 3 – в смеси 50%N<sub>2</sub> + 50%Ar; 4 – в 100%N<sub>2</sub>

Вместе с тем образцы с азотированным слоем с однофазной ( $p_{N_2} = 0,25$ ) и условно однофазной ( $p_{N_2} = 0,5$ ) структурой азотистого аустенита также показывают более высокую износостойкость, по сравнению с износостойкостью не азотированной стали. Скорость изнашивания в этих случаях тем ниже, чем выше концентрация азота в аустените. Таким образом, степень разбавления азота 50%N<sub>2</sub> + 50%Ar при высокотемпературном азотировании можно считать оптимальной для обеспечения баланса стойкости азотированной стали к износу и коррозии.

### Выводы

1. На основе термодинамических моделей и экспериментальных исследований определены параметры высокотемпературного азотирования пониженным азотным потенциалом для получения в аустенитной хромоникелевой стали поверхностного слоя с однофазной структурой азотистого аустенита (при  $p_{N_2} = 0,25$ ), или условно однофазной структуры с минимальным выделением на поверхности нитридов железа (при  $p_{N_2} = 0,5$ ). Заданные значения азотного потенциала достигаются путем азотирования в смесях молекулярного азота с аргоном при соответствующей степени разбавления.

2. Установлено, что азотирование на твердый раствор в температурном диапазоне 900...1100 °С повышает поверхностную твердость и износостойкость стали, при этом уровень упрочнения азотированного слоя, как и потенциал питтингообразования, увеличивается пропорционально повышению концентрации азота в аустените. Рациональное сочетание износостойкости азотированной стали и

ее стойкости к питтинговой коррозии достигается при азотировании в смеси 50%N<sub>2</sub> + 50%Ar, благодаря существенной концентрации азота в твердом растворе при отсутствии в слое нитридов хрома.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhang, Z.L. Structure and corrosion resistance of plasma-nitrided stainless steel // Surf Eng. – 1985. – №1. – С. 131-136.
2. Christiansen, T. Low temperature gaseous nitriding and carburizing of stainless steel / T. Christiansen, M.A.J. Somers // Surf. Eng. – 2005. – 21. – С. 445-455.
3. Bottoli, F. High temperature solution-nitriding and low-temperature nitriding of AISI 316: Effect on pitting potential and crevice corrosion performance. / F. Bottoli, M. S. Jellesen, T. L. Christiansen, G. Winther, M. A. J. Somers // Appl. Surf. Sci. – 2018. – Т. 431. – С. 24-31.
4. Berns, H. Solution nitriding of stainless steels-a new thermochemical heat treatment process / H. Berns, R.L. Juse, J.W. Bouwman, B. Edenhofer // Heat Treat. Met. – 2000. – Т. 27. – №. 2. – С. 39-45.
5. Петрова, Л.Г., Зюзин, Д.М. Термодинамический подход к регулированию фазового состава азотированной хромоникелевой стали // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 5. – С. 6-14.
6. Петрова, Л.Г. Упрочнение аустенитных сталей и сплавов за счет формирования твердого раствора при азотировании // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2007. – № 4. – С. 9-17.
7. Шапошников, Н.Г., Могутов, Б.М., Полонская, С.М., Колесниченко, А.П., Белявский, П.Б. Термодинамическое моделирование как инструмент совершенствования технологии нагрева слитков 12X18H10T под прокатку // Материаловедение. – 2004. – № 11. – С. 2 – 9.
8. Шестопалова, Л.П., Петрова, Л.Г., Малахов, А.Ю. Наукоёмкие исследования модифицированных слоев после химико-термической обработки // Наукоёмкие технологии в машиностроении. – 2012. – № 7(11). – С. 3-12.



9. Меркушкин, Е.А., Березовская, В.В. Взаимосвязь между потенциалом питтинговой коррозии и химическим составом аустенитных нержавеющей сталей, легированных азотом // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2016. Вып. 3. Физика. – Т. 21. – С. 1160-1163.

10. 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.

11. Аверин, В.В. Азот в металлах / В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко, Л.Н. Козина – М.: Металлургия, 1976. – 224с.

12. Лахтин, Ю.М. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.-И Шпис, З. Бемер – М.: Металлургия, 1991. – 320 с.

13. Лахтин, Ю.М., Коган, Я.Д. Структура и прочность азотированных сталей. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.

14. Костина, М.В., Банных, О.А., Блинов, В.М., Дымов, А.В., Березовская, В.В. Влияние химического состава и термической обработки на коррозионные свойства высокоазотистых сплавов на основе железа, содержащих 15–24 % Cr // Металлы. – 2001. – № 3. – С. 26–34.

## REFERENCES

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

2. Christiansen, T. Low temperature gaseous nitriding and carburizing of stainless steel / T. Christiansen, M.A.J. Somers // Surf. Eng. – 2005. – 21. – С. 445-455.

3. Bottoli, F. High temperature solution-nitriding and low-temperature nitriding of AISI 316: Effect on pitting potential and crevice corrosion performance. / F. Bottoli, M. S. Jellesen, T. L. Christian-sen, G. Winther, M. A. J. Somers // Appl. Surf. Sci. – 2018. – Т. 431. – С. 24-31.

4. Berns, H. Solution nitriding of stain-less steels-a new thermochemical heat treatment process / H. Berns, R.L. Juse,

J.W. Bouwman, B. Edenhofer // Heat Treat. Met. – 2000. – Т. 27. – №. 2. – С. 39-45.

5. Petrova, L.G., Zyuzin, D.M. Thermo-dynamic approach to phase structure control of nitride chromium-nickel steel // *Strengthening Technologies and Coatings*. -2005. – No.5. – pp. 6-14.

6. Austenitic steel and alloy strengthening at the expense of solid solution formation at nitride hardening // *Strengthening Technologies and Coatings*. – 2007. – No.4. – pp. 9-17.

7. Shaposhnikov, N.G., Mogutnov, B.M., Polonskaya, S.M., Kolesnichenko, A.P., Belyavsky, P.B. Thermo-dynamic modeling as a tool for technology improvement of ingot 12H18N10T heating for rolling // *Material Science*. – 2004. – No.11. – pp. 2-9.

8. Shestopalova, L.P., Petrova, L.G., Malakhov, A.Yu. Science intensive investigations of modified layers after thermo-chemical treatment // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2012. – No. 7(11). – pp. 3-12.

9. Merkuшкин, Е.А., Березовская, В.В. Correlation between pitting corrosion and chemical composition of austenitic steels alloyed with nitrogen // *Bulletin of Tambov University. Series of Natural and Engineering Sciences*. 2016. Issue 3. Physics. – Vol. 21. – pp. 1160-1163.

10. Petrova, L.G., Shaposhnikov, N.G., Sergeeva, A.S. Thermo-dynamic prediction of phase structure of chromium-nickel steel // *Problems of Ferrous Metallurgy and Material Science*. – 2019. – No.4. – pp. 66-74.

11. Aверин, В.В. *Nitrogen in Metals* / В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко, Л.Н. Козина – М., Metallurgy, 1976. – pp. 224.

12. Lakhtin, Yu.M. *Theory and Technology of Nitride Hardening* / Yu.M. Lakhtin, Ya.D. Kogan, G.-I Shpis, Z. Beмер – М.: Metallurgy, 1991. – pp. 320.

13. Lakhtin, Yu.M., Kogan, Ya.D. *Structure and Strength of Nitride Steels*. – М.: Metallurgy, 1982. – pp. 176.

14. Kostina, M.V., Bannykh, O.A., Blinov, V.M., Dymov, A.V., Berezovskaya, V.V. Impact of chemical structure and thermal treatment upon corrosion properties of high-nitrogenous alloys based on iron containing 15-24% Cr // *Metals*. 2001. – No.3. – pp.26-34.

Рецензент д.т.н. В.В. Акимов

