Влияние азотирования при пониженных температурах на трибологические и магнитные свойства аустенитной нержавеющей стали

М. Ю. Смолякова, Д. С. Вершинин, Ю. Р. Колобов, С. В. Черников, О. В. Стогней, И. М. Трегубов

Исследовано изменение структурно-фазового состава аустенитной стали 12Х18Н10Т после азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления при различных температурах. Показано, что в результате ионного азотирования удается повысить микротвердость и износостойкость исследуемой стали. Подобраны основные параметры процесса азотирования (температура и состав газовой смеси), которые позволяют улучшить механические свойства без существенного изменения магнитных характеристик.

Ключевые слова: низкотемпературное азотирование, нержавеющая сталь, износостойкость, магнитные свойства.

The changing of phase-structure composition of austenite stainless steel 12H18N10T after low-temperature nitriding at different temperatures in plasma of non-selfsustained low-pressure arc discharge is investigated. It is shown that ion nitriding results to increasing of microhardness and wear-resistance of the steel. Main parameters of nitriding process (temperature and gas mixture composition), that allow improving mechanical properties without essential changing of magnetic characteristics, is defined.

Key words: low-temperature nitriding, stainless steel, wear-resistance, magnetic properties.

Введение

Известно, что нержавеющая немагнитная инструментальная сталь 12Х18Н10Т обладает высокой коррозионной стойкостью, пластичностью, ударной вязкостью, хорошей свариваемостью. Данная сталь, в частности, нашла широкое применение в медицине и пищевой промышленности для изготовления деталей конструкций, функционирующих в контакте с агрессивными средами (растворы кислот, щелочей и солей) [1, 2]. Такие свойства достигнуты благодаря оптимальному соотношению легирующих компонентов. Однако, для эффективного применения в узлах трения данной стали недостаточно износостойкости.

Одним из способов улучшения свойств поверхности и приповерхностных слоев материалов является низкотемпературное азотирование в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. Этот метод азотирования имеет ряд преимуществ перед газовым азотированием и азотированием в тлеющем разряде [3]. Технологии азотирования, основанные на применении дугового разряда низкого давления и, следовательно, характеризуемые пониженным содержанием остаточного кислорода в рабочей камере, реализуются без использования аммиака или смесей азота с водородом, то есть процесс осуществляется в чистом азоте. Это, наряду с высокой плотностью тока, присущей дуговым разрядам, обеспечивает достаточную распылительную способность и высококачественную очистку обрабатываемой поверхности, интенсификацию диффузионных процессов, сокращение времени азотирования, экологическую чистоту технологий.

Известно, что азот в небольших количествах всегда присутствует в сталях — его содержание зависит от способа выплавки и химического состава. При этом специальное введение азота в стали аустенитного класса приводит к ряду проблем, таких как образование нитридов легирующих элементов (хрома, титана и других), вследствие высокого

Таблица 1

Химический состав стали 12Х18Н10Т, масс.% (Гост 5632-72)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Fe	S	P	Cu
≤0,12	≤0,8	≤2,0	17,0 – 19,0	9,0 – 11,0	5C – 0,8	основа	≤0,020	≤0,035	≤0,30

сродства азота с указанными элементами. Например, известно, что в результате образования нитридов хрома происходит повышение твердости и износостойкости [4 – 6]. Однако, при этом происходит обеднение твердого раствора по хрому, что приводит к снижению коррозионной стойкости и изменению магнитных свойств вследствие появления ферритной фазы.

Цель работы — исследование влияния образования нитридов легирующих элементов, в частности нитрида хрома, при низкотемпературном азотировании в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления на структуру и свойства поверхностных и приповерхностных модифицированных слоев аустенитной стали 12Х18Н10Т.

Материал и методика эксперимента

Исследование проводили на инструментальной стали 12Х18Н10Т аустенитного класса (химический состав представлен в табл. 1). Образцы высотой 6 мм вырезали из прутка диаметром 20 мм, а затем подвергали шлифовке и полировке на алмазных пастах до зеркального блеска.

Азотирование выполняли на модернизированной ионно-плазменной установке типа ННВ–6.6-И1 в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления при различных температурах (460, 480, 500 и 530°С) в течение 60 мин. Вакуумную камеру откачивали диффузионным паромасляным насосом Н-250 до предельного остаточного давления $(3 – 5)\cdot10^{-5}$ Торр ($(4 – 6)\cdot10^{-3}$ Па). Затем в камеру проводили напуск смеси газов азот-аргон через плазмогенераторы “ПИНК” [7], процентное соотношение газов варьировали в зависимость от требуемого фазового состава модифицированного слоя и, соответственно, его свойств.

Исследования изменения структуры поверхностных и приповерхностных слоёв после насыщения проводили на поперечных шлифах. С целью выявления структуры азотированных слоев поперечные шлифы подвергали электрохимическому травлению в насыщенном растворе щавелевой кислоты. Изменение морфологии поверхности и структуры модифицированных слоёв стали 12Х18Н10Т после ионно-плазменной обработки исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus GX 71 и растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG. Измерение микротвёрдости на поверхности, а также на поперечном шлифе образцов, осуществляли с помощью автоматического микротвердомера DM-8B (Affri) с алмазной пирамидой при нагрузке на индентор, соответственно, 0,49 и 0,01 Н по ГОСТ 9450-76, погрешность измерений не превышала 3%.

Для определения фазового состава модифицированных слоев использовали рентгеновский дифрактометр ARLX’TRA (Швейцария) на CuK_α-излучении. Рентгеновскую съемку образца стали в исходном состоянии проводили в геометрии Брегга-Брентано, а после азотирования — в режиме скользящего пучка с шагом 0,02°.

Магнитные характеристики аустенитной стали до и после азотирования определяли с помощью вибрационного магнетометра. Известно, что значения параметров процесса перемагничивания магнетиков зависят от многих факторов, в частности от формы и массы образца. Поэтому для магнитных измерений были подготовлены образцы одинаковой формы и массы, а применяемая конфигурация измерений минимизировала размагничивающий фактор.

Для исследования трибологических характеристик использовали автоматизированную машину трения (High-Temperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) при схеме испытания “шарик – диск” [8]. В качестве контртела использовали корундовый шарик диаметром 6 мм с микротвердостью 19 ГПа. Испытания проводили на воздухе в режиме сухого трения при нагрузке на держатель контртела 4 Н и скорости вращения образца 10 см/с. При этом путь трения составлял 2000 м. С целью обеспечения равных условий испытаний образцов поддерживали постоянную температуру 30°С. Испытания соответствовали международным стандартам ASTM G99-959, DIN50324. Оценку износостойкости образцов и контртела проводили по размерному коэффициенту износа, определяемому после испытаний.

С помощью прецизионного контактного профилометра SURTRONIC измеряли поперечное сечение дорожки износа образца после трибологических испытаний в пяти областях по трём точкам. На основании этих данных определяли среднее значение площади поперечного сечения. Анализ пятна износа на статическом партнере (шарике) проводили на оптическом микроскопе Olympus GX 71.

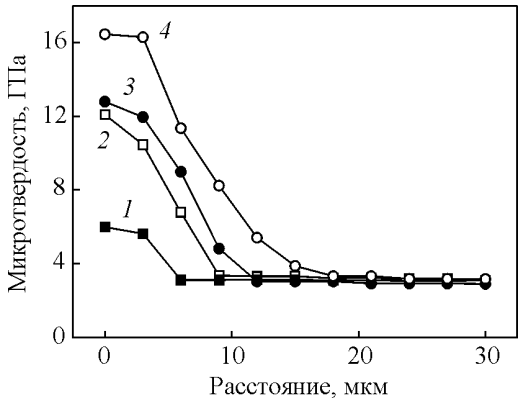


Рис. 1. Распределение микротвердости на поперечном шлифе от поверхности до основы материала для образцов, азотированных при температурах: *1* — 460°С, *2* — 480°С, *3* — 500°С, *4* — 530°С (на оси ординат в точке "0" указаны значения микротвердости, измеренные на поверхности образцов).

Результаты исследований и их обсуждение

При подборе оптимального режима азотирования метала необходимо учесть влияние таких параметров процесса, как температура, длительность обработки, состав газовой смеси. В представленной работе рассмотрено влияние температуры обработки на структуру и свойства стали 12Х18Н10Т. Предварительные эксперименты по азотированию аустенитной стали показали, что оптимальным процентным соотношением газов азот – аргон является соотношение 50% – 50%. Исходя из этого, дальнейшие исследования проводили в газовой смеси 50% Ar + 50% N_2, но при различных температурах азотирования 460, 480, 500 и 530°С.

В результате низкотемпературного азотирования стали удалось существенно повысить поверхностную микротвердость при всех исследуемых температурах процесса обработки (рис. 1). Азотирование при температуре 460°С приводит к увеличению микротвердости в два раза и формированию модифицированного слоя толщиной 5 мкм (рис. 2*а*). Повышение температуры всего лишь на 20°С позволяет изменить микротвердость поверхности в четыре раза (от 3 до 12 ГПа) и сформировать азотированный слой глубиной 8 мкм (рис. 2*б*).

Дальнейшие увеличение температуры азотирования до 500°С не приводит к существенному изменению микротвердости поверхности по сравнению со значением, полученным для 480°С. Протяженность модифицированного слоя при этом составляет 12 мкм (рис. 2*в*). Проведение процесса при температуре 530°С позволяет получить максимальные значения микротвердости поверхности 16,4 ГПа и толщину азотированного слоя 15 мкм. Полученные данные о толщинах модифицированных слоев согласуются с данными измерения распределения микротвердости на поперечных шлифах (рис. 1).

Анализ рентгеновских дифракционных картин показал, что в приповерхностных слоях образуется

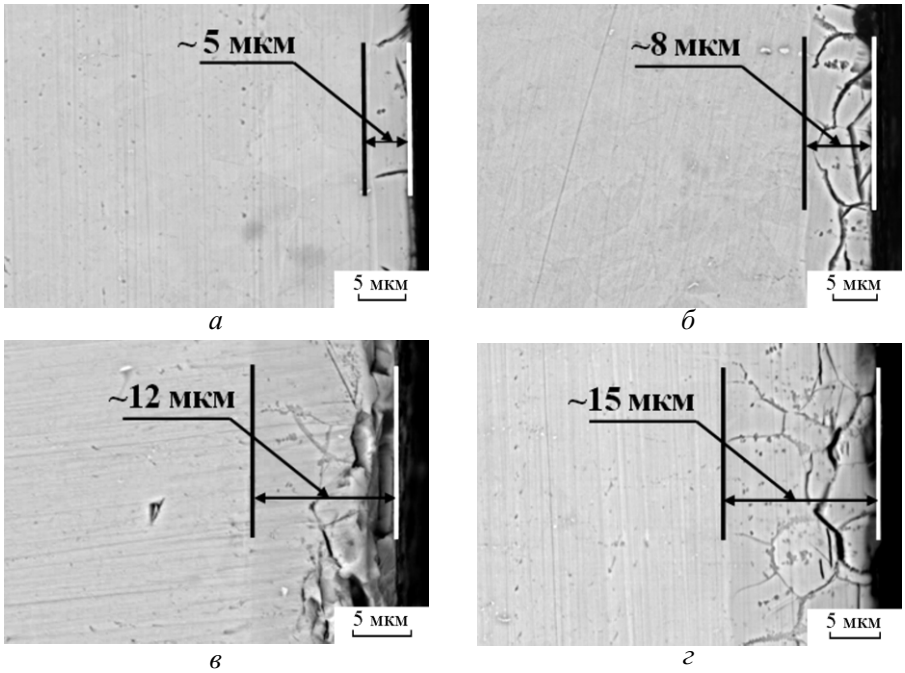


Рис. 2. Структура модифицированных слоев аустенитной стали после азотирования при различный температурах, °С: *а* — 460, *б* — 480, *в* — 500, *г* — 530.

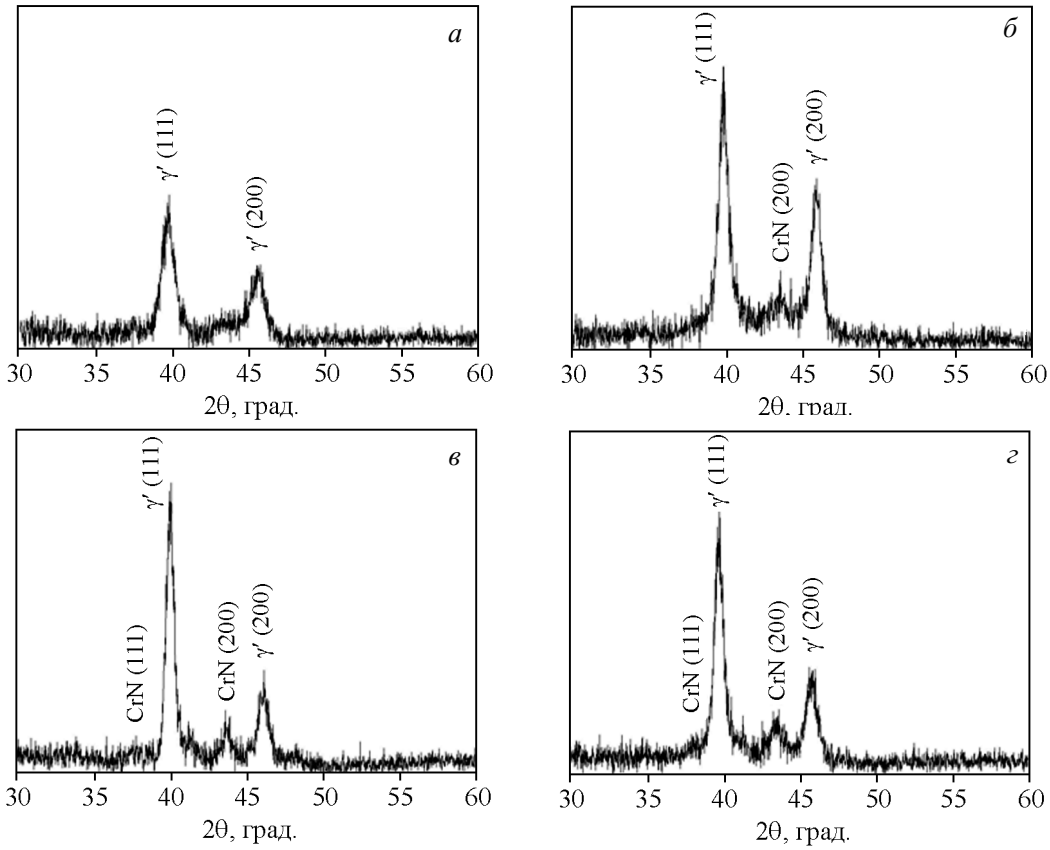


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы стали 12Х18Н10Т после низкотемпературного азотирования при различных температурах, °С: *а* — 460, *б* — 480, *в* — 500, *г* — 530.

низкоазотистая фаза γ′-Fe_4N в независимости от температуры процесса азотирования. Модифицирование поверхности при температуре 460°С не приводит к образованию нитридов хрома (рис. 3*а*), в то время как после обработки при 480°С можно наблюдать небольшое количество данной фазы (рис. 3*б*). Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к увеличению доли нитридов хрома в азотированном слое. Предположение о фазовом переходе аустенита в феррит с помощью рентгеноструктурного анализа не подтвердилось из-за малого содержания ферритной фазы.

На следующем этапе исследований были проведены триботехнические испытания исследуемого материала в исходном состоянии при нагрузке на держатель контртела 4 Н. Они были остановлены через 80 мин и пути трения 478 м вследствие катастрофического износа образца, а также контртела. При этом размерный коэффициент износа для образца составил $6{,}60 \cdot 10^{-4}$ мм^3/(Н·м), а для контртела — $3{,}17 \cdot 10^{-5}$ мм^3/(Н·м) (рис. 4). Анализ изображений дорожки трения в этом случае (рис. 5*а*) показал, что основным механизмом изнашивания является абразивное изнашивание со следами пластического течения материала. Это подтверждается образованием на поверхности трения характерных канавок и наплывов, возникающих при пластическом оттеснении материала вследствие воздействия абразива.

Процесс азотирования позволяет значительно повысить износостойкость исследуемых образцов. Из

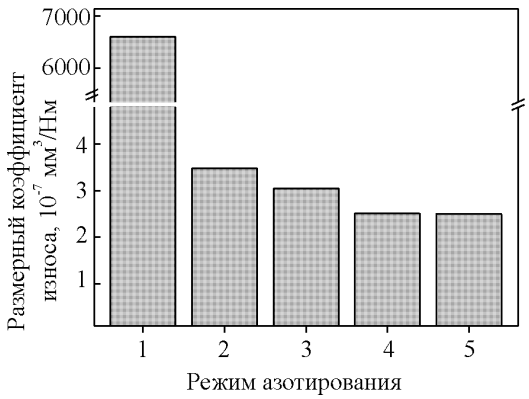
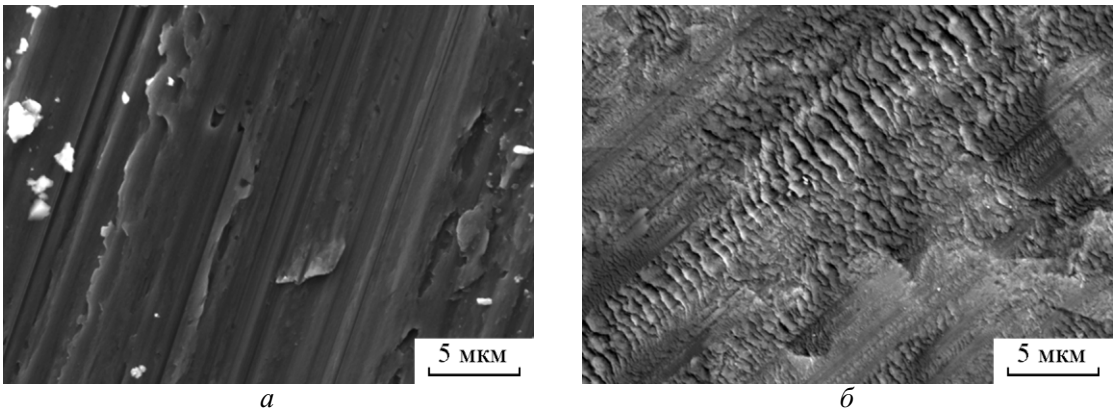


Рис. 4. Распределения значений размерного коэффициента износа стали 12Х18Н10Т до и после азотирования при различных температурах, °С: *1* — без обработки, *2* — 460, *3* — 480, *4* — 500, *5* — 530.



а *б*

Рис. 5. Изображение дорожки трения после испытаний на износостойкость в паре трения сталь – корунд: *а* — без обработки, *б* — после азотирования при температуре 480°С.

представленной гистограммы (рис. 4) можно видеть, что наименьший размерный коэффициент износа наблюдается после азотирования при температурах 500 и 530°С. Такое улучшение износостойкости объясняется не только формированием нитридного слоя, но и образованием в нем нитрида хрома, который, как известно, помимо значительного повышения твердости способствует также увеличению износостойкости [5, 6]. Также стоит отметить, что азотирование при температурах ниже 500°С не приводит к значительному повышению износа по сравнению с образцами, обработанными при ≥ 500°С (рис. 4). Исследование дорожки трения после испытаний на износостойкость показало, что к абразивной составляющей механизма изнашивания, наблюдаемой и для необработанных образцов, добавляется адгезионое изнашивание, о чем свидетельствует наличие задиров на поверхности дорожки трения и перенос материала образца на контртело (рис. 5*б*). Как известно, для процесса трения можно наблюдать три стадии изнашивания [9]. Начальный период изнашивания, продолжительность которого невелика, характеризуется нестационарным состоянием трибосистемы. Этот этап называется приработкой трибосистемы, в течение которого устанавливаются равновесная шероховатость и постоянный коэффициент трения, а также понижается износ. На графике зависимости коэффициента трения от пути трения, можно видеть, что этап приработки заканчивается при расстоянии 500 м (рис. 6). Затем наступает вторая стадия изнашивания, характеризующаяся стабильным коэффициентом трения и относительно низким износом.

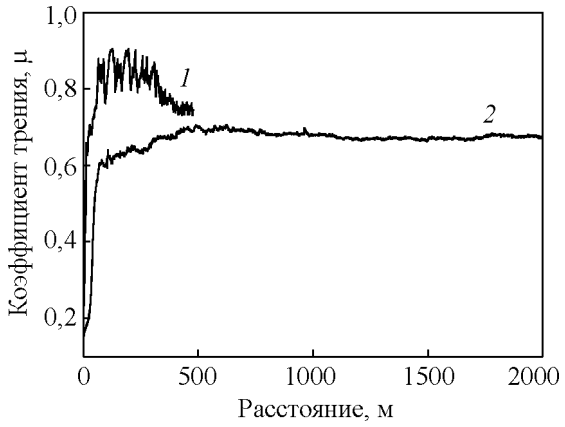


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от расстояния для стали до (*1*) и после (*2*) азотирования при температуре 480°С.

В ходе ее развития постепенно износ возрастает и приводит к значительным повреждениям и катастрофическому износу. Следует отметить, что для всех азотированных образцов стадия разрушения при данных условиях испытания не наступила, и коэффициент трения оставался стабильным. Увеличение температуры процесса не привело к существенному изменению коэффициента трения (табл. 2), однако, по сравнению с значением для необработанной стали он понизился.

Таблица 2

Зависимость коэффициента трения от температуры процесса азотирования

	Температура азотирования, °С				
	без обработки	460	480	500	530
коэффициент трения	0,79	0,67	0,66	0,66	0,68

Вследствие данной обработки образцов из аустенитной стали в поверхностных модифицированных слоях может происходить изменение магнитных свойств. В связи с этим, в работе были проведены измерения магнитных характеристик образцов,

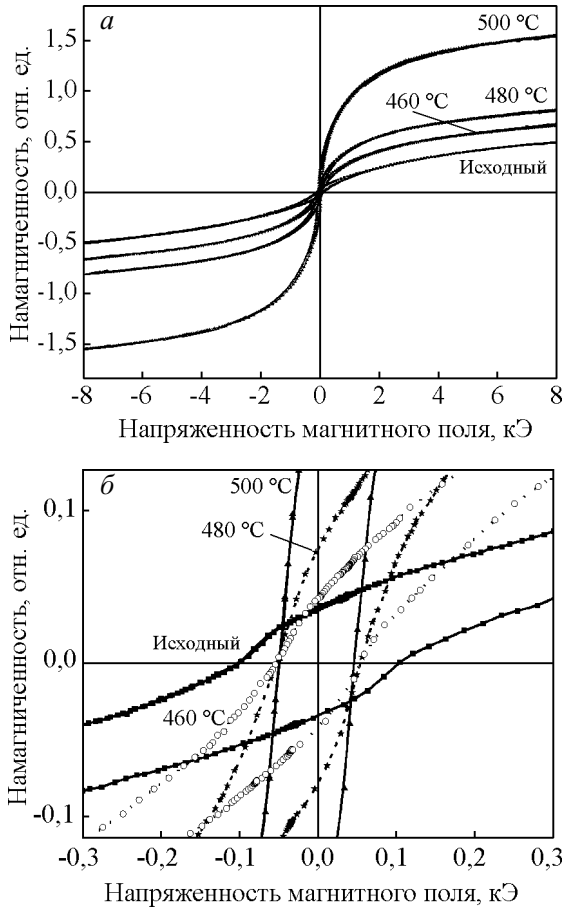


Рис. 7. *а* — Кривые перемагничивания стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии и после азотирования при различных температурах, *б* — петли гистерезиса исследованных образцов.

находящихся в исходном состоянии и подвергнутых азотированию при различных температурах. Проведенный анализ показал, что кривая намагничивания не обработанного образца характерна для ферромагнитного материала, а именно имеет место магнитный гистерезис, и кривая выходит на участок технического насыщения в полях порядка 4 кЭ (рис. 7). После обработки образцов параметры кривых перемагничивания меняются. Причем степень возрастания намагниченности насыщения относительно значения, полученного для исходного образца, увеличивается с ростом температуры азотирования и достигает максимального значения после обработки при температуре 500°С. По всей видимости, наблюдаемые изменения магнитных характеристик после азотирования связаны с изменением фазового состава в модифицированном слое, а именно с появлением ферритной фазы. Необходимо также отметить, что проведение процесса азотирования при температурах 460 и 480°С позволяет не только сохранить низкие значения намагниченности насыщения, но и снизить коэрцитивную силу примерно в два раза относительно состояния до обработки.

Заключение

Исследованы структурно-фазовый состав, трибологические и магнитные свойства аустенитной стали 12Х18Н10Т после низкотемпературного азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. Показано, что низкотемпературное азотирование позволяет увеличить поверхностную микротвердость более чем в пять раз (с 3 до 16,4 ГПа). Установлено, что повышение температуры азотирования от 460 до 530°С приводит к увеличению содержания нитрида хрома в модифицированном слое с одновременным возрастанием значения намагниченности материала. Причем изменение магнитных характеристик возможно происходит за счет образования ферритной фазы. На основе полученных данных установлено, что для улучшения свойств аустенитной стали 12Х18Н10Т необходимо проводить процесс азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления при температуре 480°С в газовой смеси 50%N_2 + 50%Ar. Этот режим приводит к оптимальному сочетанию физических и механических свойств исследуемой стали, в результате применения которого, микротвердость поверхности возрастает до 12,1 ГПа, а толщина азотированного слоя составляет 8 мкм. Размерный коэффициент износа снижается на три порядка от $6{,}60 \cdot 10^{-4}$ до $3{,}05 \cdot 10^{-7}$ и при этом магнитные свойства изменяются незначительно.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 – 2013 годы, а также Аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы".

Литература

1. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др. Марочник сталей и сплавов, М.: Машиностроение, 1989, 640с.
2. Феофилов Р.Ф. Мартенситные коррозионно-стойкие стали в производстве медицинских инструментов. М.: Типография ЦБНТИ медпром., 1979, 60 с.
3. Вершинин Д.С., Гончаренко И.М., Коваль Н.Н., Кошкин К.А., Лопатин И.В., Ширинкина А.В. Азотирование конструкционных и инструментальных сталей в плазме тлеющего и дугового разрядов. Оборудование и технологии термической обработки металлов и

сплавов. Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ “Контраст”, 2006, с. 209 – 213.
4. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Веселов Ю.Г., Слосман А.И., Гриценко Б.П., Сагымбаев Е.Е., Гирсова Н.В. Повышение стойкости стального инструмента с использованием методов ионного азотирования и ионной имплантации. Техника машиностроения, 2006, т. 59, № 3, с. 34 – 39.
5. Герасимов С.А., Гресс М.А., Лаптева В.Г., Мухин Г.Г., Баязитова В.В. Сопротивление изнашиванию газобарических азотированных слоев на стали 12Х18Н10Т. Металловедение и термическая обработка металлов, 2008, № 2 (632), с. 34 – 37.
6. Пастух И.М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006, 364 с.
7. Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н. и др. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц. Известия ВУЗов. Физика, 2001, № 9, с. 28 – 35.
8. Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю., Манохин С.С., Дручинина О.А., Ахмадеев Ю.Х. Исследование трибологических свойств азотированного титанового сплава ВТ16, Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010, т.76, № 12, с. 45 – 49.
9. Мышкин Н.К, Петроковец М.И. Трение, смазки, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. М.: ФИЗМАЛИТ, 2007, 368 с.

Статья поступила в редакцию 19.04.2011 г.

Смолякова Марина Юрьевна — *Белгородский государственный университет, Научно-образовательный и инновационный Центр “Наноструктурные материалы и нанотехнологии” (г. Белгород), младший научный сотрудник. Специалист в области исследования физико-механических свойств сталей и сплавов после азотирования. E-mail: SmolaykovaMarina@mail.ru.*

Вершинин Данил Сергеевич — *Белгородский государственный университет, Научно-образовательный и инновационный Центр “Наноструктурные материалы и нанотехнологии” (г. Белгород), научный сотрудник. Специалист в области физики плазмы. E-mail:Vershinin@bsu.edu.ru.*

Колобов Юрий Романович — *Белгородский государственный университет, Научно-образовательный и инновационный Центр “Наноструктурные материалы и нанотехнологии” (г. Белгород), доктор физико-математических наук, профессор, руководитель Центра. Специалист в области физического материаловедения и разработки технологий получения наноструктурных металлических и композиционных материалов технического и медицинского назначения. E-mail: Kolobov@bsu.edu.ru.*

Черников Семен Васильевич — *Белгородский государственный университет, Научно-образовательный и инновационный Центр “Наноструктурные материалы и нанотехнологии” (г. Белгород), научный сотрудник. Специалист в области рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. E-mail: Chernikov@bsu.edu.ru.*

Стогней Олег Владимирович — *Воронежский государственный технический университет (г. Воронеж), доктор физико-математических наук, профессор. специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: sto@sci.vrn.ru.*

Трегубов Илья Михайлович — *Воронежский государственный технический университет (г. Воронеж), аспирант. Специалист в области механических свойств нанокомпозиционных материалов. E-mail: ilia.tregybov@mail.ru.*