

УДК 669.14.018.29:538.91

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ СТАЛИ 95X18 ПРИ КОМБИНИРОВАННОЙ ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

©2024 г. Б.Е. Винтайкин^{1*}, А.О. Шелковников^{1*}, А.Е. Смирнов^{1*}, Г.С. Севальнёв^{1*,2*}

^{1*}Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва
E-mail: vintaikb@bmstu.ru

^{2*}НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»), Москва

Поступила в редакцию 15 июня 2023 г.

После доработки 20 июня 2024 г. принята к публикации 10 июля 2024 г.

Приведены результаты исследований фазового состава и структуры приповерхностной области стали 95X18 после разных видов вакуумной химико-термической обработки. Данные рентгенофазового анализа дополнены сведениями оптической микроскопии и результатами измерения поверхностной микротвердости. Для повышения разрешения рентгенограмм применен метод специальной математической обработки. Выявлено, что структура стали в исходном состоянии представлена поликристаллической матрицей на основе твердого раствора α -Fe и карбидными фазами. После вакуумной цементации объемная доля карбидов хрома в приповерхностной зоне увеличивается, что повышает поверхностную микротвердость до 890 ± 20 $HV_{0,05}$. При вакуумном азотировании образуются дисперсные нитриды хрома, что увеличивает микротвердость поверхности до 930 ± 15 $HV_{0,05}$. После комбинированной вакуумной обработки (вакуумное азотирование с последующей вакуумной цементацией) микротвердость поверхности повышается до 990 ± 15 $HV_{0,05}$, что можно объяснить более существенным увеличением количества содержащихся в диффузионном слое карбидов хрома, чем при вакуумной цементации. Выявлено увеличение объемной доли фазы Cr_2N в диффузионном слое. Также отмечено возможное образование карбонитридов, что, по нашему мнению, дополнительно повышает микротвердость поверхности.

Ключевые слова: высокоуглеродистые подшипниковые стали; диффузионное насыщение; поверхностная твердость; вакуумное азотирование; вакуумная цементация; комбинированная химико-термическая обработка; микротвердость; рентгеновский фазовый анализ.

Долговечность конструкционных сталей может быть повышена путем модификации их поверхностной области. Современные режимы термической (ТО) и химико-термической (ХТО) обработок позволяют направленно повысить такие характеристики коррозионно-стойких сталей, как износостойкость, твердость, контактную выносливость [1—4]. Широкое распространение получили режимы, приводящие к насыщению поверхности атомами азота и углерода [1, 2]. Развитие технологий упрочняющей обработки определяет необходимость исследований процессов, происходящих при изменении фазового состава и структуры поверхностной зоны стали.

В работе [3] показано, что режимы насыщения поверхностной области легированных сталей атомами азота эффективны при длительной выдержке в разреженной насыща-

ющей среде. В результате адсорбции активного азота из газовой среды на поверхности стали образуется пересыщенный азотом твердый раствор. При температуре выше эвтектоидного превращения диффузия азота происходит посредством аустенитизации [4]. Пересыщение твердого раствора аустенита атомами азота приводит к формированию нитридного слоя. При охлаждении обрабатываемого материала в результате превращения аустенита в феррит α -Fe избыточный азот в диффузионном слое участвует в образовании дисперсных нитридов легирующих элементов [5, 6]. Образование дисперсных нитридных фаз может дополнительно улучшить свойства приповерхностной зоны на глубине до 0,3 мм [7].

Как отмечается в работах [8, 9], вакуумные ТО и ХТО отличаются контролируемым

и повторяемым результатом, что дает возможность получать партии изделий со сходными показателями эксплуатационных характеристик. По этой причине получение данных о механизмах структурных превращений при вакуумной ХТО стали 95X18, относящейся к материалам системы легирования Fe-Cr, является актуальной научно-технической задачей.

В работе [10] исследовано изменение фазового состава приповерхностной области сплава Ni-40Cr-3,5Al после ТО и азотирования в тлеющем разряде. При этом установлено, что многие из рентгеновских дифракционных максимумов (пики) азотсодержащих фаз накладываются на пики фаз на основе α -Cr и γ -Ni, в результате чего затруднен рентгеновский фазовый анализ (РФА) данного сплава. Для выделения значимых слабозапрещенных пиков применена математическая обработка, позволяющая отделить эффекты аппаратного уширения и проявления K_{α_2} -составляющей характеристического излучения [11, 12]. В результате становится возможным уточнение данных о фазовом составе и структуре. Примером успешного применения метода повышения разрешения рентгенограмм служит работа [13].

Цель настоящей работы — получение данных о закономерностях изменения фазового состояния и структуры приповерхностной области стали 95X18 после ХТО (вакуумное азотирование, вакуумная цементация, вакуумное азотирование с последующей вакуумной цементацией) с использованием методик повышения разрешения рентгенограмм.

Материалы и методика эксперимента. В качестве объекта выбрана сталь мартенситного класса 95X18, содержащая, мас. %: C 0,9—1,0; Cr 17—19; Si до 0,8 и Mn до 0,8 (ГОСТ 5632—2014). Исследовали приповерхностную зону указанной стали в исходном состоянии после предварительной ТО (закалка с температуры 1050 °С в масле и отпуск при температуре 500 °С с последующим охлаждением в воде). Приповерхностные области стали исследовали в состояниях после как предварительной ТО, так и вакуумной ХТО разных видов, проведенных после предварительной ТО. В их числе:

ХТО-1 — вакуумная цементация в среде ацетилена при температуре 940 °С в течение 3 ч;

ХТО-2 — вакуумное азотирование в среде аммиака при 540 °С в течение 8 ч;

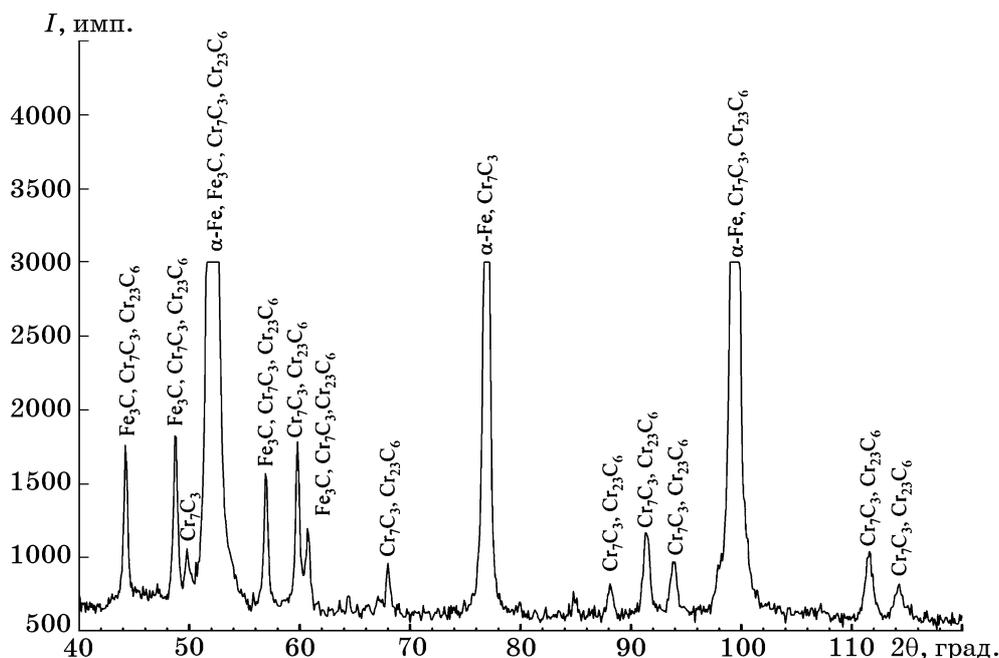
ХТО-3 — комбинированная ХТО, включающая вакуумное азотирование и последующую вакуумную цементацию при указанных выше параметрах.

Для проведения РФА использовали дифрактометр ДРОН-4 на кобальтовом аноде (взвешенное значение длины волны характеристического излучения 1,79021 Å) с изогнутым монохроматором, установленным между образцом и детектором по схеме Брегга—Брентано. Сканирование проводили в режиме $\theta/2\theta$ с шагом 0,1° и экспозицией 3 с. Угловой диапазон 2θ составил 20—140°. Расшифровка данных проведена согласно базам данных ICDD PCPDFWIN (1997) и ICSD (2014). С целью повышения качества РФА применен метод математической обработки, основанный на решении обратной задачи восстановления профиля методом регуляризации акад. А.Н. Тихонова [11]. Дополнительно после восстановления профиль рентгеновских линий раскладывали на компоненты K_{α} -дублета методом наименьших квадратов [12].

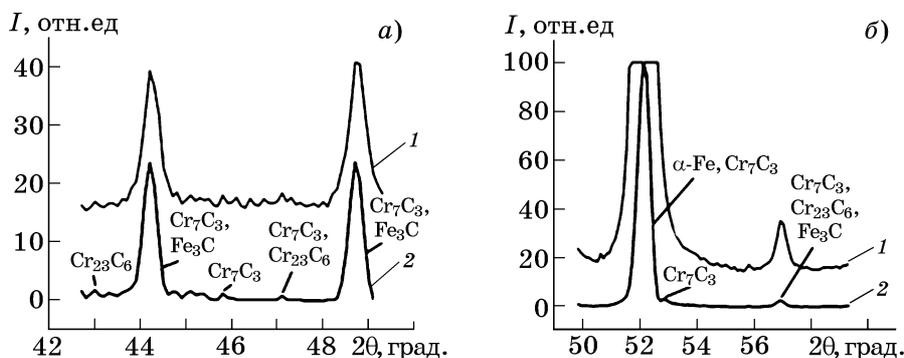
Перед измерением микротвердости поверхности образцов после вакуумной цементации и после вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией проводили упрочняющую ТО, состоящую из закалки при повторном нагреве с температуры 940 °С и отпуска при температуре 200 °С [14]. Микротвердость измеряли по Виккерсу с использованием микротвердомера DuraScan-20 при нагрузке 0,005 Н (0,05 кгс) усреднением по пяти измерениям.

Для исследований структуры методом оптической микроскопии поперечные сечения образцов подготавливали по традиционной методике с последующим химическим травлением в реактиве Марбле (4 г CuSO_4 + 20 мл HCl + 20 мл H_2O). Фотографии микроструктуры получали на микроскопе Olympus GX-51 при увеличении $\times 500$.

Результаты исследований и их обсуждение. По результатам РФА (фиг. 1) установлено, что в исходном состоянии сталь 95X18 имеет структуру гомогенной матрицы на основе твердого раствора α -Fe с карбидными фазами (Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6). Межплоскостные расстояния карбидных фаз отличаются от табличных значений, что можно объяснить тем, что атомы хрома в карбид-



Фиг. 1. Рентгенограмма стали 95X18 после закалки с высоким отпуском (контрольное состояние)



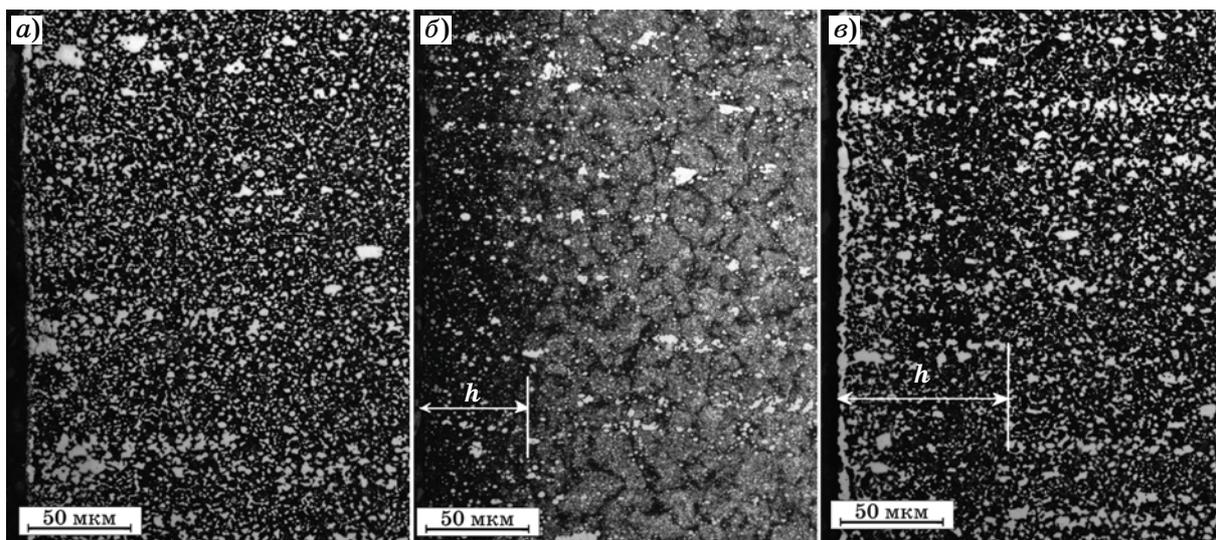
Фиг. 2. Участки рентгенограммы исходного образца стали 95X18 до математической обработки (1) и с повышенным разрешением (2) для разных углов 2θ (а, б)

ных фазах частично замещены атомами железа с другим строением электронных оболочек. На дифрактограмме многие пики этих фаз накладываются (с малым смещением) один на другой, что затрудняет точное определение отвечающих им межплоскостных расстояний и параметров решетки фаз. Также обнаружен карбид цементитного типа (Fe_3C).

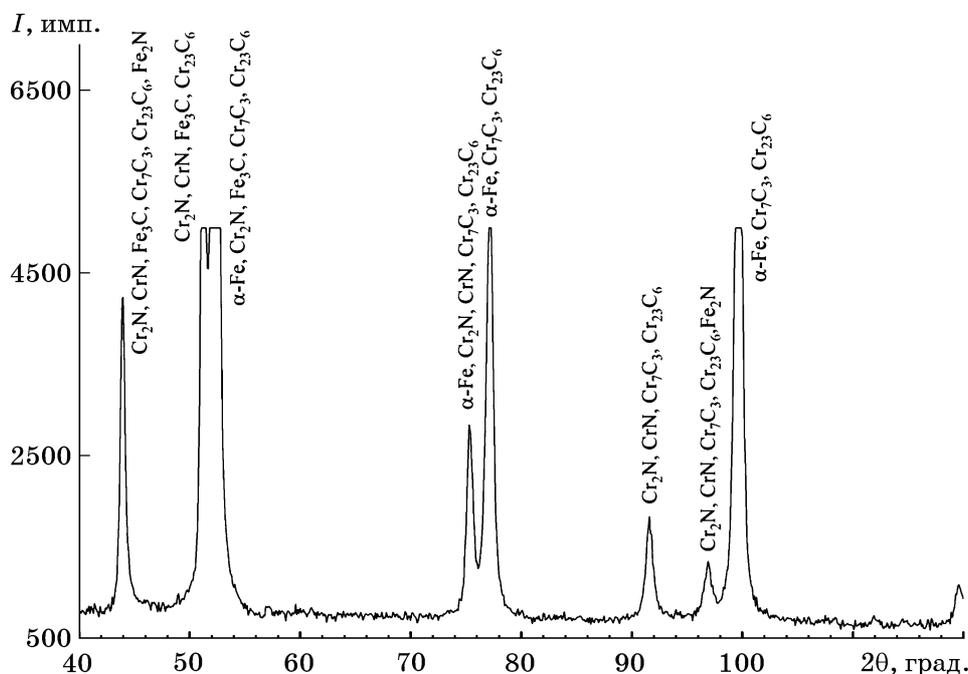
Для повышения разрешения участков рентгенограмм применена математическая обработка (фиг. 2) [11, 12]. Получено разделение рентгеновского пика при угле дифракции $52,4^\circ$ на следующие компоненты: пик при $2\theta = 52,2^\circ$, соответствующий $\alpha\text{-Fe}$, и пик при $2\theta = 52,7^\circ$, соответствующий фазе Cr_7C_3 . Установлено, что широкий пик асимметричного профиля при угле $2\theta = 56,9^\circ$ образован наложением пиков, соответствующих фазам Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и Fe_3C . В диапазонах $44,2\text{—}48,0$

и $50,0\text{—}51,0^\circ$ не выявлено пиков значительной интенсивности. Микровёрдость поверхности образца в исходном состоянии составила $300 \pm 17 \text{ HV}_{0,05}$.

На рентгенограмме образца после вакуумной цементации (фиг. 3) прослеживается существенное увеличение относительных интенсивностей пиков, соответствующих фазе Cr_7C_3 и цементиту, по сравнению с исходным образцом; объемная доля фазы Cr_{23}C_6 увеличена незначительно. Это свидетельствует о том, что доля матричной фазы уменьшается в ходе ХТО. Кроме того, возможно, что карбидные фазы экранируют матрицу. На углах $2\theta = 50,4$ и $60,0^\circ$ обнаружены дифракционные пики, соответствующие аустениту ($\gamma\text{-Fe}$). Это свидетельствует о том, что в результате насыщения γ -стабилизирующим элементом (углеродом) в структуре стали возрастает объемная доля остаточного аустенита.



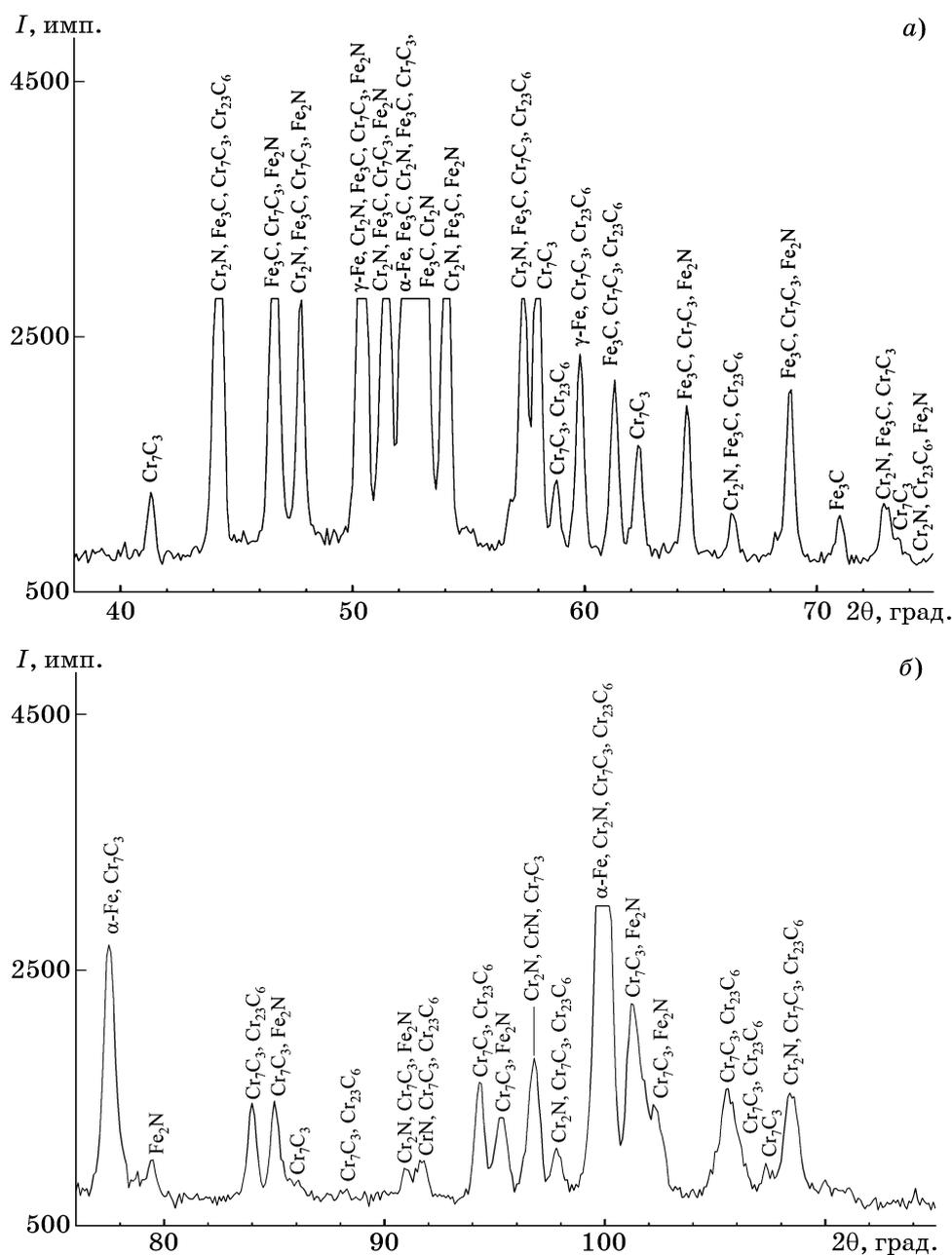
Фиг. 5. Микроструктуры ($\times 500$) диффузионного слоя стали 95X18 после вакуумной цементации в течение 3 ч (а), вакуумного азотирования в течение 8 ч (б) и вакуумной цементации с предварительным вакуумным азотированием (в): h — слой повышенной травимости



Фиг. 6. Рентгенограмма стали 95X18 после вакуумного азотирования

ной травимости толщиной $h \approx 50$ мкм, содержащий неразличимые в оптическом микроскопе дисперсные нитриды. Признаков выделений, являющихся существенным недостатком структуры (сплошного нитридного слоя на поверхности и охрупчивающих зернограничных выделений [1]), не обнаружено. Микротвердость поверхности $930 \pm 15 HV_{0,05}$. Увеличение значения микротвердости поверхности также подтверждает образование нитридной фазы.

По данным РФА образца после вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией (фиг. 7, а, б) выявлено значительное увеличение объемной доли фазы Cr_7C_3 . На рентгенограмме зафиксировано множество пиков с малой интенсивностью. Большинство из них не проявляется на рентгенограммах образцов после отдельно проведенных вакуумной цементации и вакуумного азотирования ($60,0$ — $72,0$ и $85,0$ — $120,0^\circ$). Повышенное содержание карбидов в припо-



Фиг. 7. Рентгенограмма стали 95X18 после вакуумной цементации с предварительным вакуумным азотированием: а — малые углы 2θ ; б — большие углы 2θ

верхностном слое определяет возрастание после упрочняющей ТО поверхностной микротвердости до $990 \pm 12 HV_{0,05}$. Образование дополнительного количества упрочняющих частиц можно объяснить повышенным коэффициентом диффузии углерода в присутствии азота [7]. Можно выдвинуть предположение о формировании в ходе вакуумной цементации, проведенной после вакуумного азотирования, т.е. при комбинированной ХТО, дисперсной карбонитридной фазы, образование которой описано в работах [9, 15]. Гипотеза требует дополнительных исследований.

Усиление интенсивности пиков, указывающих на нитриды хрома (Cr_2N , CrN), свидетельствует об увеличении относительной доли данных фаз по сравнению с состоянием после вакуумного азотирования. Обнаружены пики, указывающие на образование фазы Fe_2N (ϵ -нитрида). На углах дифракции $2\theta = 51,5^\circ$ и $59,8^\circ$ присутствуют пики, указывающие на фазу γ -Fe [1]. Результаты РФА подтверждаются данными оптической микроскопии (см. фиг. 5, в). На фотографии микроструктуры зафиксирован слой повышенной травимости толщиной $h \approx 80$ мкм, в ко-

тором содержатся дисперсные частицы нитридов и, предположительно, карбонитридов крайне малого размера.

Таким образом, установлено, что структура приповерхностной области стали 95X18 после разных видов упрочняющей обработки представлена гомогенной матрицей из твердого раствора на основе α -Fe, в которой присутствуют упрочняющие частицы карбидных фаз Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и Fe_3C .

Вакуумная ХТО позволяет повысить объемную долю упрочняющих частиц. Так, вакуумная цементация, выполненная при 940°C , приводит к увеличению объемной доли фазы Cr_7C_3 и цементита, в результате чего поверхностная микротвердость достигает значений $890 \pm 20 \text{HV}_{0,05}$.

Вакуумное азотирование при 540°C приводит к формированию дисперсных нитридов (преимущественно Cr_2N) в объеме диффузионного слоя и соответствующему увеличению микротвердости поверхностной области до $930 \pm 15 \text{HV}_{0,05}$. Обогащение азотом металлической матрицы на основе α -Fe и выделение из нее атомов хрома сопровождается уменьшением межплоскостных расстояний и параметров ее кристаллической решетки. При последующей обработке это позволяет увеличить эффективность диффузии углерода.

В результате последовательного насыщения стали атомами азота и углерода методом вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией вблизи поверхности формируется большая объемная доля фазы Cr_7C_3 , превосходящая количество данной фазы в образце после вакуумной цементации без предварительного азотирования. Вблизи поверхности увеличивается объемная доля нитридных фаз (Cr_2N , CrN), в частности повышена объемная доля фазы CrN , при этом вероятно образование карбонитридов. Микротвердость поверхности образца после комбинированной обработки возрастает до $990 \pm 15 \text{HV}_{0,05}$.

Повышенную эффективность вакуумной цементации можно объяснить увеличением коэффициента диффузии углерода в азотсодержащей среде. Процесс сопровождается образованием фазы Fe_2N . Результаты исследований показали, что предварительное насыщение поверхности стали 95X18 азотом повышает эффективность последующей вакуумной цементации.

Выводы. 1. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической микроскопии показано, что структура образцов стали 95X18 в исходном состоянии (после термической обработки (ТО)) представлена поликристаллической матрицей из твердого раствора на основе α -Fe с распределенными в объеме карбидами (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Fe_3C).

2. Методами РФА и измерения микротвердости $\text{HV}_{0,05}$ поверхности установлено, что вакуумная цементация при 940°C приводит к упрочнению поверхности в результате увеличения объемной доли фазы Cr_7C_3 , что подтверждено данными оптической микроскопии. Объемная доля фазы Cr_{23}C_6 возросла незначительно.

3. Метод РФА позволил определить, что вакуумное азотирование при 540°C приводит к образованию вблизи поверхности стали дисперсных нитридов на основе фазы Cr_2N , которые образуют зону повышенной травимости толщиной ~ 50 мкм. Возможно образование фазы CrN . Вакуумное азотирование сопровождается диффузией из матричной фазы атомов хрома. По этой причине межплоскостные расстояния кристаллической решетки матричной фазы на основе α -Fe уменьшаются.

4. Методами РФА, измерения поверхностной микротвердости и оптической микроскопии установлено, что комбинированная химико-термическая обработка (ХТО) приводит к более интенсивному (по сравнению с вакуумной цементацией) образованию упрочняющих частиц фаз Cr_7C_3 , Cr_2N , CrN , Fe_2N . Это приводит к повышению микротвердости до $990 \pm 15 \text{HV}_{0,05}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов, С.А. Азотирование конструкционных сталей триботехнического назначения и комплексная оценка качества обработки / С.А. Герасимов [и др.] // *МиТОМ*. 2020. №2. С.18—25.
2. Семенов, М.Ю. Применение азотирования в тлеющем разряде для повышения твердости поверхности деталей подшипников из прецизионных никелевых сплавов / М.Ю. Семенов [и др.] // *МиТОМ*. 2019. №3. С.33—38.
3. Czerwinski, F. Thermochemical treatment of metals / F. Czerwinski // *Heat Treatment — Conventional and Novel Applications* / ed. F. Czerwinski. — Novi Sad : InTech Prepress. 2012. Chapter 11. P.247—285. <http://dx.doi.org/10.5772/2798>.
4. Maldzinski, L. ZeroFlow gas nitriding of steels / L. Maldzinski, J. Tacikowski // *Thermochem. Surf. Eng. Steels*. 2015. P.459—483. DOI :10.1533/9780857096524.3.459.

5. *Ciski, A.* Heat treatment of nitrided layer formed on X37CrMoV5-1 hot working tool steel / A. Ciski [et al.] // IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 2017. Art.179 012013.
6. *Liu, B.* Effect of ammonia addition on microstructure and wear performance of carbonitrided high carbon bearing steel AISI 52100 / Liu B., Wang B., Gu J. // Surf. Coat. Tech. 2019. V.361. P.112—118.
7. *Kula, L.* Activation of carbon deposit in the process of vacuum carburizing with preliminary nitriding / P. Kula, L. Kaczmarek, K. Dybowski, R. Pietrasik, M. Krasowski // Vacuum. 2013. V.87. P.26—29.
8. *Смирнов, А.Е.* Применение вакуумной термической и химико-термической обработки для упрочнения тяжело нагруженных деталей машин, приборов и инструмента / А.Е. Смирнов, М.Ю. Семенов // Наука и образование : научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. [Электрон. журн.] 2014. №2. DOI : 10.7463/0214.0700036
9. *Lashnev, M.M.* Use of vacuum carbonitriding for raising the seizure resistance of gears from steel VKS-10 / M.M. Lashnev, A.E. Smirnov, M.Y. Semenov // Metal Sci. Heat Treat. 2013. V.55. №1—2. P.29—33.
10. *Винтайкин, Б.Е.* Фазовые превращения в прецизионном никелевом сплаве 40ХНЮ-ВИ в процессе термической обработки и азотирования / Б.Е. Винтайкин [и др.] // Металлы. 2019. №4. С.25—32. — (Б.Е. Vintaikin, A.V. Kamynin, A.E. Smirnov, S.A. Cherenkova, «Phase transformations in a precision 40KhNYu-VI nickel alloy during heat treatment and nitriding». Russian Metallurgy (Metally). 2019. №7. P.680—686.)
11. *Винтайкин, Б.Е.* Отделение аппаратурных уширений и K_{α_2} -составляющей K_{α} -дублета на двухмерных картах распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей прямыми вариационными методами на ЭВМ / Б.Е. Винтайкин, Р.Н. Кузьмин // Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.4. С.656—660.
12. *Калиткин, Н.Н.* Численные методы / Н.Н. Калиткин. — М. : Наука, 1978. 512 с.
13. *Vintaikin, B.E.* The peculiarities of the structure of the Ni-40Cr-3,5Al alloy during nitriding / B.E. Vintaikin [et al.] // Phys. Met. Metallography. 2022. V.123. №8. P.768—774.
14. *Smirnov, A.E.* Control of phase composition of complexly alloyed high-temperature steels under vacuum carburizing and quenching / A.E. Smirnov // Metal Sci. Heat Treat. 2021. V.62. №9—10. P.586—593. DOI : 10.1007/s11041-021-00607. — (Смирнов А.Е. Управление фазовым составом комплексно легированных теплостойких сталей при вакуумной цементации и закалке // МиТОМ. 2020. №9(783). С.45—52.)
15. *Герасимов, С.А.* Исследование износостойкости сталей ВКС-7 и ВКС-10 после вакуумной цементации и вакуумной нитроцементации / С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева [и др.] // Наука и образование : научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. [Электрон. журн.]. 2013. №5. С.345—356.