

НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ 5ХНМ В УНИВЕРСАЛЬНОЙ ВЫСОКОАКТИВНОЙ СРЕДЕ

Н.А. Костин

В статье предложен пастообразный карбюризатор на основе аморфного углерода и азотосодержащих компонентов – карбамида и железосинеродистого калия. Были проанализированы реакции, происходящие в азотоуглеродистой среде при различных температурах. Экспериментально показана высокая эффективность пасты в широком диапазоне температур от +550 до +900 °С. Приводятся экспериментальные данные по исследованию влияния нитроцементации на структуру и свойства штамповой стали 5ХНМ в высокоактивной среде на основе аморфного углерода, карбамида и железосинеродистого калия.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, нитроцементация, штамповая сталь

NITRO-CARBURIZING OF DIE STEEL 5XHM IN THE GENERAL-PURPOSE HIGHLY ACTIVE MEDIUM

N.A. Kostin

In the article pasty carbonizer, based on amorphous carbon and carbon-nitrogen components – carbamide and ferrocyanide of potash – is offered. The reactions, taking place in the nitro-carbonic atmosphere at different temperatures, are analyzed. High paste effectiveness at the wide range of temperatures from 550 °C to 900 °C is experimentally proved. Experimental data of studying nitro-carburizing influence on the die steel 5XHM structure and features under highly active medium on the basis of amorphous carbon, carbamide and ferrocyanide of potash is given.

Key words: thermochemical processing, nitro-carburizing, die steel.

Введение

Химико-термическая обработка (азотирование, цементация и др.) широко используется в машиностроении в условиях массового производства для повышения износостойкости и усталостной прочности различных стальных изделий. Однако традиционные методы такой обработки неприменимы в условиях инструментального (мелкосерийного) производства, хотя известно, что химико-термическая обработка может значительно увеличить износостойкость и долговечность различных инструментов, в том числе и деталей штамповой оснастки [1, 2].

Основные требования, которым должна отвечать насыщающая среда для поверхностного упрочнения средне- и высокоуглеродистых сталей в условиях мелкосерийного произ-

водства, можно сформулировать следующим образом. Во-первых, такая среда должна обеспечивать получение высокой концентрации углерода и азота в диффузионных слоях инструментальных (и без того высокоуглеродистых) сталей для получения на поверхности большого количества избыточных карбидных и карбонитридных фаз, обеспечивающих упрочняющий эффект. Во-вторых, насыщающая среда должна проявлять высокую активность по азоту и углероду при различных температурах, чтобы обеспечивать при одном и том же составе среды возможность как низкотемпературной (по типу азотирования), так и высокотемпературной (по типу цементации) обработки инструмента. В-третьих, азотоуглеродящая среда для упрочнения изделий

различных размеров и форм должна быть технологичной, с использованием самого простого термического оборудования [2].

Нитроцементация в высокоактивной среде, как показано в работах [3, 4], обеспечивает предельное насыщение стали азотом и углеродом и способствует выделению в диффузионных слоях большого количества избыточных карбонитридов, имеющих высокую твердость.

Названным требованиям в наибольшей степени соответствует насыщающая среда в виде пасты (обмазки), наносимой в виде тонкого покрытия на упрочняемые поверхности. При этом реализуется контактный механизм насыщения стали азотом и углеродом. Реакции образования активных атомов азота и углерода протекают в непосредственной близости от насыщаемой поверхности, и эти атомы тут же адсорбируются поверхностью стали и диффундируют в глубину изделия. Расход углерод- и азотосодержащих компонентов при таком механизме минимальный, а насыщающая способность чрезвычайно высокая, поскольку скорость насыщения определяется только реакционной способностью компонентов и не зависит от интенсивности циркуляции газовых потоков и состава газов, как это имеет место при традиционной газовой цементации или азотировании.

Нитроцементирующую пасту (или краску) можно наносить на любые поверхности, а процесс поверхностного упрочнения может быть осуществлен или в цементационных печах с герметизированными ретортами (типа «Ц» и др.), или в печах с воздушной атмосферой (в камерах, шахтах и др.) с использованием герметизированных контейнеров, по типу цементации в твердом карбюризаторе. Это удобно для инструментального мелкосерийного производства, так как не требует больших затрат на специализированное оборудование.

Целью данной работы является представление метода химико-термической обработки для поверхностного упрочнения рабочих деталей штампового инструмента в условиях мелкосерийного производства с использованием пастообразного карбюризатора на основе азотисто-углеродистых компонентов.

Материалы и методы исследования

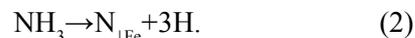
В качестве основы нитроцементирующей пасты нами предлагаются сажеобразный

(аморфный) углерод, в частности, газовая сажа ДГ-100, выпускаемая отечественной промышленностью. Эта сажа благодаря своей мелкодисперсности и сильно развитой удельной поверхности обладает очень высокой реакционной способностью, что позволяет при высоких (от +600 до +950 °С) температурах генерировать активную окись углерода в больших количествах в поверхностные слои деталей. В качестве азотсодержащих компонентов в нитроцементирующей пасте предлагается использовать железосинеродистый калий $K_4[Fe(CN)_6]$ и карбамид $(NH_2)_2CO$ [5].

Карбамид обеспечит образование азота при пониженных температурах упрочняющей обработки, так как при температуре выше +200 °С он разлагается с выделением газообразного аммиака и изоциановой кислоты по реакции

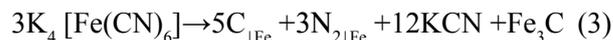


Изоциановая кислота (NHCO) при низкой температуре не разлагается и не принимает участия в дальнейших реакциях, а аммиак диссоциирует с образованием активных атомов азота, которые адсорбируются поверхностью стали



Степень диссоциации аммиака, т.е. активность насыщающей среды по азоту зависит от температуры процесса. При $T=+450-600$ °С степень диссоциации аммиака составляет 20–40 %, что вполне достаточно для насыщения поверхности стали большим количеством азота.

Железосинеродистый калий (желтая кровяная соль, ферроцианид калия) при температуре $T=+650$ °С разлагается с образованием активных атомов азота и углерода



Активные атомы азота и углерода адсорбируются поверхностью стали, а цианистый калий, выделяющийся при разложении железосинеродистого калия, диссоциирует при дальнейшем нагревании с образованием активной группы CN, которая также участвует в насыщении стали азотом и углеродом.

Надо отметить, что железосинеродный калий, хотя и является цианидом, в твердом со-

стоянии не токсичен. Токсичное действие этого вещества проявляется только при его расплавлении, однако в составе пасты свободный расплав не образуется, и токсические свойства железосинеродистого калия не проявляются, поэтому не требуется особых предосторожностей при его использовании.

Таким образом, нитроцементирующая среда, содержащая карбамид, железосинеродистый калий и сажистый углерод, будет проявлять активность в широком диапазоне температур: карбамид начнет выделять активный азот уже при $T=+400-450$ °С, железосинеродистый калий начнет выделять азот и углерод при $T=+600-650$ °С. Наконец, сажа при каталитическом действии продуктов реакций распада двух первых компонентов будет генерировать активный углерод при повышенных температурах, вплоть до $T=+950$ °С. Поочередная, по мере повышения температуры, активизация азотсодержащих и углеродосодержащих компонентов, присутствующих в предлагаемой среде, позволит варьировать насыщение стали, начиная от практически чистого азотирования (при температуре $+500-580$ °С) до азотонауглероживания (при температурах $T=+600-700$ °С) и до чистой цементации $T=(+850-950$ °С и выше).

В качестве пастообразователей для получения нитроцементирующей обмазки можно использовать различные клеящие жидкости: поливинилацетатную эмульсию (ПВА), карбометилцеллюлозу (КМЦ), нитроцеллюлозный лак (НЦ-222), декстрин и т.п. Изменяя количество жидкой составляющей, можно изменять густоту пасты и, соответственно, толщину нитроцементирующей обмазки на поверхности стали.

Был проведен эксперимент по нитроцементации штамповой стали 5ХНМ в пасте следующего состава (% масс.): сажа газовая ДГ100 – 60 %; карбамид – 20 %; железосинеродистый калий – 20 %. Компоненты в сухом виде тщательно перемешивали и разводили лаком НЦ-222 до консистенции густой пасты. Образцы из стали 5ХНМ покрывали нитроцементирующей пастой (толщина покрытия 1,5–2 мм) и просушивали в течение 2-3 часов. Подготовленные образцы с сухим покрытием на поверхности упаковывали в герметичный контейнер с наполнителем в виде чугунной стружки и проводили нитроцементацию при различных температурах – от $+400$ до $+900$ °С. Длительность

нитроцементации во всех случаях составляла 3 часа.

Металлографический анализ нитроцементированных образцов проводили на микроскопе МИМ-8 при различных увеличениях на поперечных микрошлифах, протравленных 4%-ным раствором азотной кислоты в этаноле. Размеры карбонитридных частиц измеряли с помощью окуляр-микрометра с погрешностью измерений $\pm 0,3$ мкм. Содержание карбонитридных частиц в структуре нитроцементированных слоев определяли точечным методом Глаголева с использованием окуляр-микрометра с сеткой. Для определения типа карбонитридных фаз в нитроцементированных слоях рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в характеристическом кобальтовом K_{α} -излучении.

Оценка свойств штамповой стали после нитроцементации

Как показали результаты микроструктурного анализа, заметное насыщение штамповой стали – блестящий нетравящийся слой на поверхности толщиной 0,005–0,01 мм – получилось уже при температуре $T=+450$ °С (рис. 1, а).

При повышении температуры до $+550$ °С толщина нетравящегося слоя увеличилась до 0,05–0,08 мм (т.е. примерно в 10 раз). При повышении температуры процесса еще на 100 °С (до $T=+650$ °С) глубина светлой зоны на поверхности штамповой стали достигла 0,12 мм (см. рис. 1, б).

В образцах, нитроцементированных при температурах выше $+600$ °С, поверхностные слои имеют две четко выраженные зоны. Согласно рентгеноструктурным исследованиям (рис. 2), тонкий бордюр на самой поверхности образца представляет собой карбонитрид, изоморфный с цементитом, под ним – в несколько раз более толстый слой гексагонального карбонитрида, изоморфного с одноименным нитридом. При температурах нитроцементации ниже 600 °С карбонитрид цементитного типа в диффузионных слоях стали 5ХНМ не образуется. В этих образцах обнаруживается главным образом ϵ -фаза, а также некоторое количество γ' -фазы (см. рис. 2, а).

Появление карбонитрида цементитного типа в структуре диффузионных слоев штамповой стали, нитроцементированной при $T=+600-700$ °С, свидетельствует о том, что

в этих условиях увеличивается способность среды насыщать сталь углеродом при высокой азотирующей способности. Чем выше температура нитроцементации в этом интервале, тем больше в структуре карбонитридов цементитного типа и меньше карбонитридов ϵ -фазы.

При температуре нитроцементации выше $+750\text{ }^\circ\text{C}$ сплошная корка карбонитридов на поверхности стали 5ХНМ дробится на отдельные фрагменты, а толщина слоя с карбонитридами значительно увеличивается (см. рис. 1, в).

По данным рентгеноструктурного анализа, карбонитридная фаза, образующаяся в диффузионных слоях при этой температуре, представлена одним карбонитридом, изоморфным с цементитом.

Как можно заключить по результатам проведенного исследования, предлагаемая азотонауглероживающая среда может быть с успехом использована для поверхностного упрочнения деталей штампового инструмента, изготовленных из сталей типа 5ХНМ. При этом температура обработки в решающей степени влияет на результаты упрочнения.

При относительно низких температурах ($T=+500\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$) идет, в основном, процесс азотирования, причем этот процесс проходит с весьма высокой скоростью (на порядок выше, чем при традиционном газовом азотировании). На поверхности диффузионных слоев на штамповых сталях при этом образуется тонкая и твердая корка с гексагональной решеткой ϵ -нитрида.

При температурах $+600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ в предлагаемой среде идет процесс собственно нитроцементации, т.е. совместного насыщения сталей азотом и углеродом. На поверхности стали образуется весьма толстая корка, состоящая из карбонитридов двух типов – карбонитрида ϵ -фазы и карбонитрида, изоморфного с цементитом. Микротвердость последнего ($H_u=8\text{--}9\text{ ГПа}$) несколько ниже чем ϵ -фазы, однако упрочняющий эффект обработки при этих температурах значительно выше за счет большой толщины карбонитридного слоя.

Повышение температуры более $+750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к интенсивному насыщению поверхности штамповых сталей углеродом,

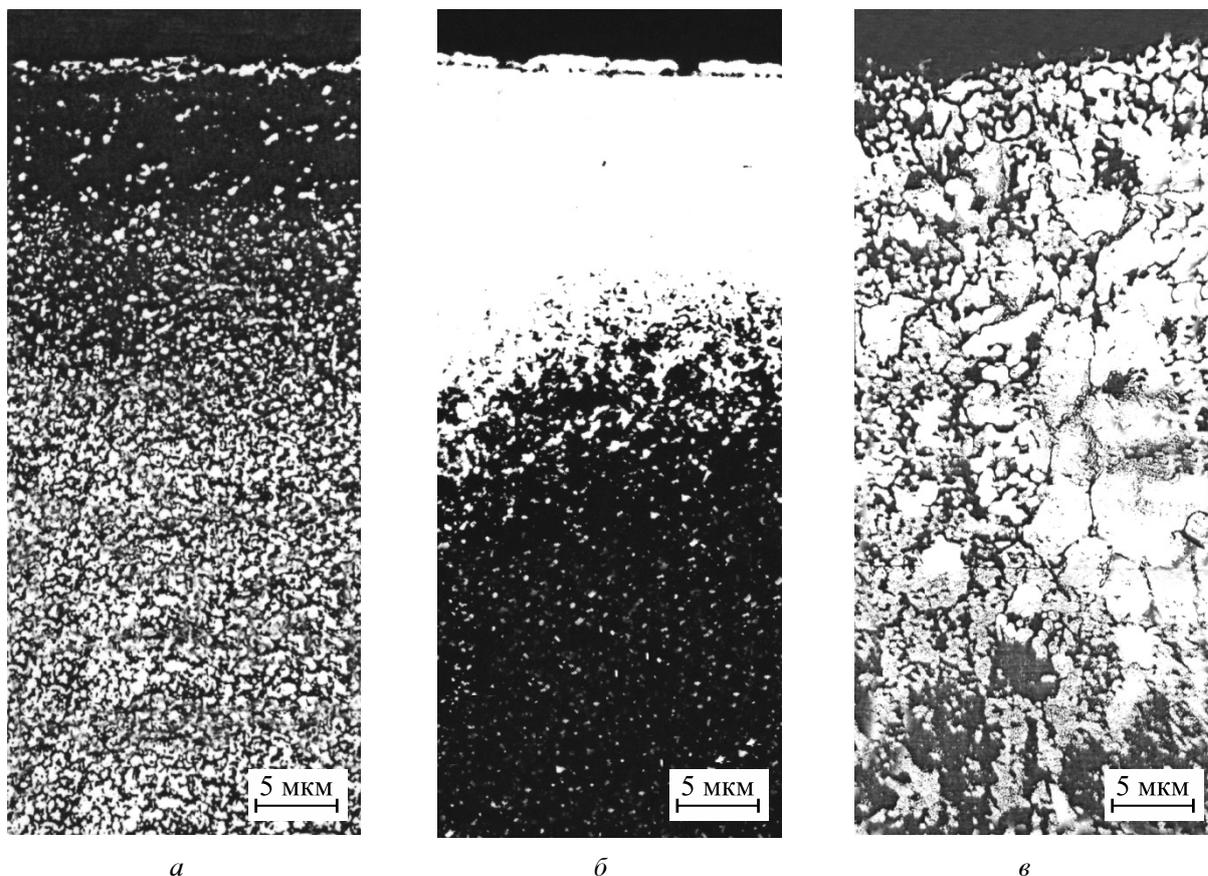


Рис. 1. Микроструктура стали 5ХНМ после нитроцементации в течение 3 ч при температурах:
а – $T=+450\text{ }^\circ\text{C}$; б – $T=+650\text{ }^\circ\text{C}$; в – $T=+750\text{ }^\circ\text{C}$

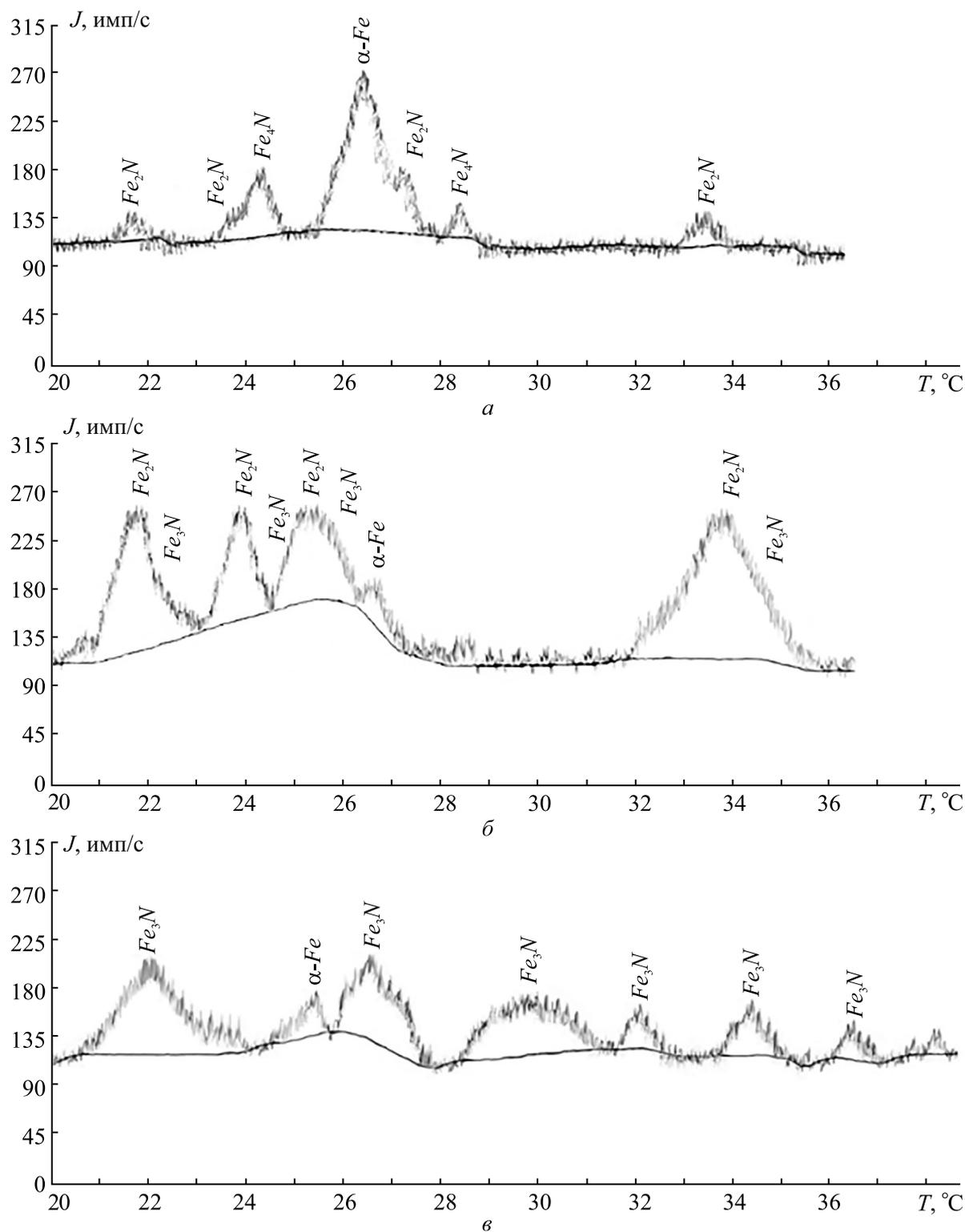


Рис. 2. Дифрактограммы диффузионных слоев стали 5ХНМ, полученных при различных температурах нитроцементации: а – $T_{\text{нц}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $T_{\text{нц}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $T_{\text{нц}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

в результате чего образуются глубокие диффузионные слои, насыщенные углеродистыми фазами – цементитными включениями. Твердость таких слоев, в зависимости от содержания в них цементита, может составлять

HRC 62–66. Надо отметить, что влияние азота, находящегося в нитроцементирующей среде, заметно и при высоких температурах. Оно выражается в увеличении скорости насыщения стали углеродом, которая в пастообразной ни-

троцементирующей среде в 1,5–2 раза выше, чем в стандартном твердом карбюризаторе.

Заключение

На основании проведенных исследований можно заключить, что нитроцементация в высокоактивной азотисто–углеродистой среде может быть весьма эффективным методом упрочнения штампового инструмента из стали 5ХНМ и других подобных ей сталей. Предполагаемый метод химико-термической обработки, ввиду высокой твердости нитроцементированных поверхностей, по нашему мнению, будет эффективным для повышения износостойкости рабочих элементов штампов.

Список литературы

1. Прженосил Б. Нитроцементация. М.: Машиностроение, 1969. – 212 с.
2. Арзамасов В.Б., Волчков А.Н., Головин В.А. Материаловедение и технология конструкционных материалов. М.: Академия, 2011. – 448 с.
3. Костин Н.А., Трусова Е.В. Исследование насыщающей способности азотирующей пасты при низких и высоких температурах нитроцементации штамповой стали // Ученые записки: электронный журнал Курского государственного университета. 2013. № 1. С. 80–86.
4. Костин Н.А., Трусова Е.В. Нитроцементация сталей 40Х13 и 40Х5МФС для повышения стойкости режущего инструмента // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика – 2014: Сб. матер. 16-й Международн. науч.-техн. конф. Ч. 2. СПб., 2014. С. 90–93.
5. Пат. 2501884 Российская Федерация, МПК С23С 8/76. Способ нитроцементации деталей из штамповых сталей / Н.А. Костин, Е.В. Трусова, Колмыков В.И., Колмыков Д.В.; заявитель и патентообладатель Курский государственный университет. – № 2011149311\02 от 02.12.2011; опубл. 20.12.2013, бюл. № 35.

Материал поступил в редакцию 19.06.2015

КОСТИН Николай Анатольевич

E-mail: nikolay-kostin@yandex.ru
Тел.: (910) 311-10-98

Кандидат технических наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин, декан индустриально-педагогического факультета Курского государственного университета. Сфера научных интересов – ресурсосберегающие технологии и технологии упрочнения металлов. Автор 40 публикаций и 10 изобретений.