

Восточно-Казахстанский государственный технический  
университет им. Д.Серикбаева

УДК 621.785.532:538.911:620.178.1

На правах рукописи

**РАХАДИЛОВ БАУЫРЖАН КОРАБАЕВИЧ**

**Электролитно-плазменное азотирование поверхностных слоев  
быстрорежущих сталей**

6D072300- Техническая физика

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:  
доктор физико-математических  
наук, профессор Скаков М.К.;

доктор физико-математических  
наук Батырбеков Э.Г.;

dr.rer.nat., professor M. Scheffler

Республика Казахстан  
Усть-Каменогорск, 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ АЗОТИРОВАНИЕМ</b> .....	12
1.1 Модифицирование поверхностных слоев быстрорежущих сталей методами химико-термической обработки .....	12
1.2 Особенности образования диффузионного слоя при азотировании быстрорежущих сталей .....	17
1.3 Анализ существующих способов азотирования быстрорежущих сталей .....	23
1.4 Электролитно-плазменное азотирование как перспективное направление процесса азотирования.....	26
1.5 Формирование структуры и свойств поверхности сталей при азотировании электролитно-плазменным методом.....	31
1.6 Постановка задач.....	37
<b>2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	38
2.1 Материалы исследования.....	38
2.2 Установка электролитно-плазменного азотирования.....	40
2.3 Методы исследования азотированного слоя .....	43
2.3.1 Металлографический анализ .....	43
2.3.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	43
2.3.3 Электронно-микроскопические методы исследования .....	44
2.3.4 Метод оптико-эмиссионной спектрометрии.....	45
2.3.5 Атомно-силовая микроскопия и методика измерения шероховатости... 45	
2.4 Методика проведения физико-механических испытаний.....	46
2.4.1 Методика определения микротвердости и красностойкости .....	46
2.4.2 Методики трибологических испытаний.....	48
2.4.3 Методика испытания на абразивный износ.....	49
<b>3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ</b> .....	50
3.1 Экспериментальные исследования энергетических характеристик катодного процесса электролитно-плазменной обработки.....	50
3.2 Разработка режима катодного электролитно-плазменного нагрева.....	57
3.3 Выбор состава электролита для азотирования быстрорежущих сталей.....	61
3.4 Выбор оптимальных режимов электролитно-плазменного азотирования быстрорежущей стали .....	64

3.5	Выводы по третьей главе.....	68
<b>4</b>	<b>ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ.....</b>	<b>70</b>
4.1	Структурно-фазовые состояния быстрорежущих сталей в исходном состоянии .....	70
4.2	Исследование влияния электролитно-плазменного азотирования на микроструктуру быстрорежущих сталей.....	77
4.3	Фазовые превращения в поверхностных слоях быстрорежущих сталей при электролитно-плазменном азотировании .....	83
4.4	Исследования тонкой структуры и вторых фаз быстрорежущей стали после электролитно-плазменного азотирования.....	87
4.5	Модель взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью быстрорежущей стали при электролитно-плазменном азотировании... ..	92
4.6	Выводы по четвертой главе.....	102
<b>5</b>	<b>ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ.....</b>	<b>103</b>
5.1	Влияние режимов электролитно-плазменного азотирования на трибологические характеристики, микротвердость и красностойкость быстрорежущих сталей .....	103
5.2	Высокотемпературные испытания азотированных образцов быстрорежущей стали на износостойкость .....	112
5.3	Стойкость быстрорежущих сталей к абразивному изнашиванию до и после электролитно-плазменного азотирования .....	116
5.4	Особенности фрактографической характеристики поверхности трения азотированных образцов быстрорежущей стали.....	119
5.5	Механизмы, обеспечивающие высокую износостойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей.....	121
5.6	Технологический процесс упрочнения режущих инструментов из быстрорежущих сталей электролитно-плазменным азотированием.....	124
5.7	Выводы по пятой главе.....	127
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>129</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>132</b>

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВКГТУ	-	Восточно-Казахстанский государственный технический университет
НИИ	-	Научно-исследовательский институт
ТМЦКП	-	Томский материаловедческий центр коллективного пользования
ТГУ	-	Томский государственный университет
ХТО	-	Химико-термическая обработка
ЭПО	-	Электролитно-плазменная обработка
ЭПА	-	Электролитно-плазменное азотирование
ВАХ	-	Вольт-амперная характеристика
ОЦК	-	Объемно-центрированная кубическая решетка
ГЦК	-	Гранецентрированная кубическая решетка
ГПУ	-	Гексагональная плотноупакованная решетка
ПЭМ	-	Просвечивающая электронная микроскопия
РЭМ	-	Растровая электронная микроскопия
АСМ	-	Атомно-силовая микроскопия
$\theta_{hkl}$	-	Угол дифракции
$a$	-	Параметр кристаллической решетки
$(hkl)$	-	Индексы отражения
$K_i$	-	Относительная износостойкость
$J$	-	Интенсивность изнашивания
$H_\mu$	-	Микротвердость по Виккерсу

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена экспериментальным исследованиям изменений структурно-фазовых состояний и трибологических свойств поверхностных слоев быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 при электролитно-плазменном азотировании, а также разработке ресурсосберегающего способа электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей. В работе применены передовые апробированные экспериментальные методы исследования, а также теоретические методы анализа результатов.

**Актуальность темы.** Развитие технологии машиностроения в значительной степени зависит от технического уровня инструментального производства. Так, одной из важнейших проблем современного машиностроения является обеспечение максимальной износостойкости металлообрабатывающего инструмента при различных условиях нагружения в процессе обработки деталей резанием. Долговечность инструмента зависит не только от свойств материала, определяемых технологией изготовления и объемного упрочнения, но и в значительной степени от свойств поверхности. Ее роль в обеспечении эксплуатационных свойств изделий постоянно возрастает, что способствовало, наряду с широким использованием традиционных методов химико-термической обработки, появлению и развитию нового направления — инженерии поверхности методами энергетического и физико-химического воздействия. Реализация этой концепции при выборе материала позволит улучшить эксплуатационные свойства инструмента, и в ряде случаев снизить расход дорогостоящих материалов. Так, в последнее время за счет применения защитных покрытий и поверхностного упрочнения, все больше применяются и производятся быстрорежущие стали, что позволило сократить расходы на дорогостоящие твердые сплавы. При этом, важную роль при применении защитных покрытий и поверхностного упрочнения имеет использование ресурсосберегающих технологий, способствующих сокращению затрат ресурсов и энергии, повышению производительности труда.

Наиболее перспективным методом поверхностного упрочнения является метод химико-термической обработки в электролитной плазме, который позволяет интенсифицировать процесс насыщения. Сокращение длительности процесса насыщения является одним из важных направлений дальнейшего развития этого процесса.

Как известно, наиболее распространенным процессом химико-термической обработки, позволяющим повысить стойкость инструмента из быстрорежущих сталей является азотирование. В настоящее время разработано большое количество технологических процессов азотирования, основанных на жидком азотировании в цианистых ваннах, газовом азотировании и ионно-плазменном азотировании. Однако, несмотря на массу достоинств этих процессов, они имеют существенные недостатки — большая длительность процесса, дороговизна и экологическая вредность. Поскольку при азотировании потребляется большое количество энергии и технологических материалов, а

также во многих случаях в качестве насыщающей среды используется аммиак, вредный для окружающей среды. Поэтому целесообразно применить электролитно-плазменный метод для азотирования инструментов из быстрорежущих сталей, позволяющий интенсифицировать процесс поверхностного насыщения, уменьшить время обработки, снизить энергозатраты, улучшить экологические показатели процесса и сократить расход насыщающей среды.

В последнее время достаточно интенсивно ведутся исследования по влиянию электролитно-плазменной обработки на структуру и свойства сталей и сплавов, проводятся работы по разработке и внедрению процесса электролитно-плазменного нагрева для поверхностной обработки, в частности, поверхностной химико-термической обработки различных изделий. Вместе с тем, исследования в этом направлении ограничиваются поверхностной цементацией, нитроцементацией, борированием, сульфидированием и азотированием низкоуглеродистых и низколегированных конструкционных сталей, углеродистых инструментальных сталей и нержавеющей сталей. Литературный анализ показал, что отсутствуют сведения о химико-термической обработке быстрорежущих сталей в электролитной плазме. Это, возможно, связано с трудоемкостью осуществления электролитно-плазменной обработки при сравнительно низких температурах, что не позволяет применить этот метод в качестве финишной обработки, что является важным условием для некоторых легированных сталей, в частности, для быстрорежущих сталей. Кроме того, весьма мало сведений о структурно-фазовых состояниях и трибологических характеристиках сталей, азотированных в электролитной плазме, а также о физических процессах, определяющих формирование состава, структуры и свойств азотированного слоя, при электролитно-плазменном азотировании. Причем экспериментальные данные недостаточно систематизированы в литературе и, часто, весьма противоречивы. Также следует отметить недостаточный уровень развития металловедческого подхода к трибологическим свойствам азотированных сталей, структурных критериев, ответственных за трибологические характеристики азотированных сталей, что тормозит возможность обоснованного выбора технологии обработки и реализации в полной мере существующих скрытых резервов этого эффективного метода химико-термической обработки.

Таким образом, тематика диссертационной работы, направленная на совершенствование процесса электролитно-плазменного азотирования с целью применения его для повышения износостойкости быстрорежущих сталей и изучению структурно-фазовых состояний, ответственных за трибологические характеристики азотированных быстрорежущих сталей, представляется актуальной. Поскольку применение данного метода на практике позволит сократить на порядок время азотирования, а изучение структурно-фазовых превращений в поверхностных слоях быстрорежущих сталей при электролитно-плазменном азотировании дает новые, более глубокие представления о процессе формирования износостойких модифицированных поверхностных слоев при электролитно-плазменном азотировании.

**Целью работы** является разработка ресурсосберегающего способа электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей и исследование влияния электролитно-плазменного азотирования на структурно-фазовые состояния и трибологические свойства поверхностных слоев быстрорежущих сталей.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо решить следующие **задачи**:

- изучить особенности образования низкотемпературной плазмы и формирования модифицированных слоев в быстрорежущих сталях при электролитно-плазменном азотировании в электролите на основе карбамида;

- разработать способ катодного электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей в электролите на основе карбамида, который обеспечит повышение трибологических характеристик поверхностного слоя быстрорежущих сталей;

- экспериментально установить зависимости между параметрами азотирования и структурно-фазовым состоянием азотированного слоя быстрорежущих сталей;

- исследовать влияние электролитно-плазменного азотирования на микротвердость, красностойкость и износостойкость поверхности быстрорежущих сталей P6M5, P9 и P18;

- установить закономерности, связывающие особенности строения и фазового состава азотированного слоя с трибологическими свойствами азотированных быстрорежущих сталей;

- разработать технологический процесс упрочнения режущего инструмента из быстрорежущих сталей электролитно-плазменным азотированием в электролите на основе карбамида.

На наш взгляд, в результате решения поставленных задач, удастся сделать важный вклад в области плазменно-электролитического модифицирования сталей и сплавов, по крайней мере, в совершенствовании процесса плазменно-электролитического азотирования и в понимании основных закономерностей формирования поверхностного модифицированного слоя легированных сталей при электролитно-плазменном азотировании.

**Объект исследования** – технология электролитно-плазменного азотирования и инструментальные быстрорежущие стали P6M5, P9 и P18, подвергнутые стандартной для этих сталей термообработке.

**Предмет исследования** – особенности процесса азотирования электролитно-плазменным воздействием, структурно-фазовые состояния и трибологические свойства азотированных поверхностных слоев быстрорежущих сталей.

**Методы исследования.** Для изучения структурно-фазовых состояний азотированного слоя применялись следующие классические методы экспериментального исследования: металлографический анализ, электронная растровая и просвечивающая микроскопия, рентгеноструктурный анализ. Трибологические и механические характеристики азотированного слоя определялись путем измерения микротвердости и красностойкости, испытания

на износостойкость по схемам «шар-диск», «штифт-диск», и методом скретч тестирования, а также испытаниями на абразивное изнашивание.

#### **Научная новизна работы:**

- впервые получены систематизированные экспериментальные данные о влиянии электролитно-плазменного азотирования на структуру, фазовый состав и трибологические свойства поверхностного слоя быстрорежущих видов стали;

- для повышения износостойкости быстрорежущих сталей разработан новый способ азотирования, включающий в себя насыщение поверхности азотом электролитно-плазменным воздействием в электролите из водного раствора, содержащий 20% карбамида и 10% карбоната натрия, в катодном режиме двухступенчатым электролитно-плазменным нагревом: нагрев до температуры насыщения аномальным дуговым разрядом при напряжениях 300-320 В с последующим переходом на режим пленочного кипения резким снижением напряжения до 180-200 В.

- установлено, что после электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей при температуре 550°C формируется модифицированный поверхностный слой, состоящий из азотированной  $\alpha'$ -фазы с фрагментированной субструктурой, избыточных частиц  $\gamma'$ -фазы и мелкодисперсного нитрида хрома, который является износостойким и твердым.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Ресурсосберегающий способ катодного электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей, который заключается в интенсивном насыщении поверхности азотом в электролите на основе карбамида воздействием низкотемпературной плазмы. При этом низкотемпературная плазма интенсифицирует процесс диффузионного насыщения. Получение низкотемпературной плазмы при напряжениях 180-200 В, обеспечивает снижение энергоемкости процесса. Применение электролита на основе карбамида делает процесс модифицирования экологически безопасным. В целом, разработанный способ позволяет получить модифицированный поверхностный слой с высокими трибологическими характеристиками.

2. Установленные закономерности изменения структурно-фазовых состояний модифицированного поверхностного слоя быстрорежущей стали в зависимости от температуры азотирования. После электролитно-плазменного азотирования при температуре 450°C образуется модифицированный слой, состоящий из  $\alpha'$ -фазы ( $Fe_{\alpha(N)}$ ) и карбидов, при повышении температуры азотирования от 450°C до 500°C в модифицированном слое образуются частицы  $\gamma'$ -фазы ( $Fe_4N$ ), а при температуре азотирования 550°C образуются мелкодисперсные частицы нитрида хрома (CrN).

3. Установленные основные механизмы, обеспечивающие высокую износостойкость поверхностного слоя быстрорежущих сталей, азотированных электролитно-плазменным методом.

#### **Научная и практическая значимость работы.**

Полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований дают новые, более глубокие представления о процессе

формирования модифицированного поверхностного слоя в легированных сталях при электролитно-плазменном азотировании, его структуре, составе и свойствах. Кроме того, закономерности формирования модифицированных слоев в быстрорежущих сталях при электролитно-плазменном азотировании, выявленные в настоящей работе, могут быть использованы исследователями при выборе режимов электролитно-плазменной обработки легированных сталей, а также при анализе структурных превращений быстрорежущих сталей.

Данная работа имеет важное практическое значение, так как разработанный способ электролитно-плазменного азотирования позволяет получить модифицированный поверхностный слой на быстрорежущих сталях с высокими физико-механическими свойствами. Внедрение разработанного способа, увеличивающего долговечность (ресурс) инструмента, в машиностроительное производство дает технико-экономический и экологический эффект за счет применения простого оборудования, не дорогого и экологически чистого электролита на основе карбамида, сокращения длительности процесса насыщения, повышения производительности процесса и уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду.

Наряду с этим, новый разработанный способ азотирования быстрорежущих сталей защищен инновационными патентами на изобретения «Способ плазменно-дугового упрочнения режущего инструмента» (изобретение №26919 опуб. 15.05.2013), «Способ электролитно-плазменного упрочнения пилообразного режущего инструмента» (изобретение №27496 опуб. 15.10.2013), «Способ азотирования изделий из легированных сталей» (изобретение №28222 опуб.17.03.2014). Эти данные могут быть полезны практикам-материаловедам при выборе видов и режимов упрочняющих обработок инструмента из быстрорежущих сталей.

#### **Связь работы с научно-исследовательскими проектами.**

Работа выполнена в соответствии со следующими бюджетными программами:

1) Инновационный грант «Разработка и внедрение инновационной технологии электролитно-плазменного упрочнения материала бурового инструмента» по договору №6 (186-209-10) от 10 декабря 2010 года, финансируемый АО «Фонд Науки» на 2010-2012 гг.;

2) 101 «Грантовое финансирование научных исследований» по приоритету «Фундаментальные исследования в области естественных наук» по теме: «Разработка научных основ формирования модифицированных поверхностных слоев инструментальных сталей при высокоэнергетическом воздействии» на 2012-2014 гг.;

3) 101 «Грантовое финансирование научных исследований» по приоритету «Технология получения новых материалов» по теме: «Разработка технологии получения упрочненного режущего инструмента» на 2013-2015 гг.;

В ходе выполнения работ по заданиям указанных проектов выяснилось, что для объяснения физической природы упрочнения поверхностных слоев сталей, необходимо изучить фазово-структурные превращения, в том числе образование упрочняющих частиц вторых фаз. Анализ известной нам

литературы и патентный поиск показали, что практически отсутствуют работы по исследованию структурно-фазовых превращений в быстрорежущих сталях при электролитно-плазменной обработке.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, анализе литературных данных, в разработке способа электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей, в проведении электронно-микроскопических, металлографических и рентгеноструктурных исследований быстрорежущих сталей, в проведении работ по определению микротвердости, красностойкости и износостойкости быстрорежущих сталей до и после азотирования, а также статистической обработке результатов. Анализ полученных результатов и формулировка основных выводов проведены совместно с научными консультантами.

**Степень обоснованности и достоверности результатов, полученных в работе, обеспечивается:** оригинальностью и четкостью постановки задач и выбором и использованием хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, объемом и статистикой экспериментальных данных и их сопоставлением с полученными ранее экспериментальными результатами известных ученых СНГ и дальнего зарубежья.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: III Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», Юргинский технологический институт (филиал) НИ ТПУ, г. Томск, Россия, 24-25 мая, 2012 г.; IFOST2012 «The 7<sup>th</sup> International forum on strategic technology 2012» National Research Tomsk Polytechnic university, September 17-21, 2012; 32th All-Polish Tribology conference Autumnal school of Tribology 2012, Wroclaw University of Technology Institute of Machine Design and Operation, Wroclaw, Poland, 18-21 September, 2012; XV Международной научно-практической конференции «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика», Санкт-Петербург, Россия, 16-19 апреля, 2013 г.; Международной конференции студентов и молодых ученых «Мир науки», КазНУ, г. Алматы, 17-19 апреля, 2013 г.; IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении», Юргинский технологический институт, г. Юрга, Россия, 23-25 мая, 2013 г.; II Международной научной конференции «Высокие технологии – залог устойчивого развития», Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, 23-25 мая, 2013; X Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, г. Алматы, 5-7 июня, 2013 г.; Международной школе-семинаре «Инновационные технологии и исследования, направленные на развитие зеленой энергетики и глубокую переработку продукции», ВКГУ им. С.Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, 27-30 июня, 2013 г.; 40th Leeds-Lyon Symposium on Tribology & Tribochemistry Forum, Lyon, France, 4 -6 September, 2013; 5<sup>th</sup> World Tribology Congress, Torino, Italy, 9-13

September, 2013; IV Международной конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей», г. Плес, Россия, 16-20 сентября, 2013 г.; IX Международной научной конференции «Ядерная и радиационная физика», ИЯФ НЯЦ РК, г Алматы, 24-27 сентября, 2013 г.

Кроме того, основные результаты докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры технической физики, объединенных научных семинарах факультета машиностроения и транспорта ВКГТУ им. Д.Серикбаева, на Научно-техническом совете ВКГТУ им. Д.Серикбаева, на 1-ом и 2-ом Казахско-Немецком научном семинаре докторантов PhD в Институте Материаловедения и Соединительных Технологий Университета имени Отто-фон-Гуерике (г. Магдебург, Германия), сентябрь 2012 г. и октябрь 2013 г.

**Публикации.** Основные научные результаты диссертации опубликованы в 21 публикации, в том числе в 4-х научных изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, в 3-х зарубежных научных изданиях, входящих в базу данных Scopus, 10-ти в материалах Международных конференций, в том числе 6-ти в материалах зарубежных конференций. А также по результатам диссертации получены 3 инновационных патента на изобретения и 1 патент на полезную модель.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка использованных источников. Она изложена на 144 страницах, содержит 72 рисунок, 14 таблиц и список использованных источников из 202 наименования.

# **1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ АЗОТИРОВАНИЕМ (литературный обзор)**

В настоящей главе изложен литературный анализ основных методов модифицирования поверхностных слоев быстрорежущих сталей на основе химико-термической обработки, которые были реализованы за последние 10-20 лет, а также данные последних лет о формировании структурно-фазовых состояний и свойств модифицированных слоев конструкционных и инструментальных сталей в результате электролитно-плазменного азотирования. Было уделено внимание особенностям упрочнения и изменениям структурно-фазовых состояний быстрорежущих сталей при азотировании.

## **1.1 Модифицирование поверхностных слоев быстрорежущих сталей методами химико-термической обработки**

В настоящее время универсальным материалом для изготовления металлорежущего инструмента являются быстрорежущие стали, которые сочетают в себе высокую прочность, твердость, износостойкость и достаточно высокую пластичность. Получение быстрорежущей стали в 1900 году произвело переворот в машиностроении: резко поднялась производительность механической обработки деталей (в 8-10 раз), появились мощные и быстроходные металлорежущие станки, началась автоматизация промышленного производства. Быстрорежущая сталь и метод ее закалки известны уже более 100 лет и, надо отметить, что за это время не было найдено материала, способного ее заменить. Такие инструментальные материалы как твердые сплавы, сверхтвердые материалы и металлокерамические композиты имеют ограниченные области применения и не могут конкурировать с быстрорежущими сталями при массовом изготовлении инструментов для обработки металлов.

Производство режущего инструмента из быстрорежущих сталей проходит через большое количество технологических операций. При этом одни из самых важных - различные виды термообработок. Сюда входят предварительная термическая обработка и окончательная термическая обработка. Предварительная термическая обработка предусматривает снижение твердости заготовок, улучшение их обрабатываемости резанием и подготовку к последующей термической обработке. Окончательная термическая обработка в классическом варианте в зависимости от типа применяемой стали, включает ступенчатый нагрев под закалку для уменьшения внутренних напряжений и предупреждения деформаций. После окончательного нагрева инструмент подвергают закалке и отпуску по индивидуальным режимам с учетом конкретного типа стали [1].

На протяжении последних 20-ти лет особое внимание уделяется разработкам и исследованию способов дополнительной поверхностной обработки, являющихся заключительным этапом в технологической цепочке

изготовления быстрорежущего инструмента и предназначенных для дополнительного повышения твердости, создания полезных сжимающих напряжений, повышения предела прочности, уменьшения фрикционного взаимодействия обрабатываемого и инструментального материалов в процессе резания.

Все методы упрочняющей поверхностной обработки быстрорежущих инструментов можно разделить на две большие группы, которые принципиально отличаются друг от друга. Первая группа методов направлена на модификации поверхностных свойств быстрорежущего инструмента. Вторая группа методов предполагает нанесение на поверхности инструмента дополнительных покрытий с повышенными физико-механическими свойствами. Более перспективным является первая группа методов.

Методы поверхностной модификации быстрорежущего инструмента условно можно разделить на 3 группы [2]: механические, физические и химико-термические.

Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, однако из экономических соображений и благодаря технологической простоте и эффективности наиболее широкое применение нашли химико-термические методы модификации поверхности инструментов из быстрорежущих сталей. Режущие инструменты, прежде всего, должны быть износостойкими, твердыми, прочными, обладать высокой теплостойкостью и коррозионной стойкостью. Наиболее приемлемыми и обеспечивающими данные требования являются процессы азотирования, нитроцементации (цианирования), борирования, и сульфидирования.

Диффузионное насыщение поверхности металла соединениями бора в виде боридов железа  $Fe_2B$  и  $FeB$  применяют для повышения износостойкости и теплостойкости изделий, в том числе работающих при повышенных либо пониженных температурах, знакопеременных и ударных нагрузках или в агрессивных и абразивных средах. Борирование преимущественно используется для упрочнения металлических поверхностей, работающих на истирание: режущих инструментов из быстрорежущих сталей, штампового инструмента, пресс-форм, деталей дробильных машин, желобов грохотов, башмаков коксовыталивателей и деталей, работающих при  $500-850^{\circ}C$ . Борирование проводят в смеси борсодержащих порошков, паст, газов или в расплаве солей.

В результате борирования возможно изменение размеров детали. Поэтому при изготовлении точных и высокоточных деталей целесообразно их обработку выполнять в такой последовательности: предварительная механическая обработка (обдирка); улучшение (закалка и низкий отпуск по режимам, соответствующим маркам сталей); механическая обработка с припуском на доводку, борирование, термическая обработка для обеспечения требуемого комплекса свойств основного металла; окончательная доводка размеров упрочненных деталей методами механической обработки (шлифование, полирование).

В результате борирования стойкость штампового инструмента из углеродистых сталей повышается до 10 раз, из легированных инструментальных сталей - в 3-4 раза [3-5].

Общие недостатки процесса борирования поверхностей: выкрашивание при эксплуатационных температурах выше 800°C, продавливание и откалывание боридных слоев высокой твердости, опирающихся на более мягкую основу, трудность восстановления изношенной поверхности из-за высокой твердости остатков боридных слоев.

Сульфидированию подвергают технологическую оснастку и инструменты, изготовленные из быстрорежущих сталей всех марок и стали типа ХВГ и 9ХС, с целью улучшения антифрикционных свойств поверхностей.

Как показал анализ, сульфидирование режущих инструментов дает разноречивые результаты: в одних случаях [6] достигается повышение износостойкости в 1,5-2 раза, в других [7] оно не обнаруживается. Поэтому в заводских условиях для повышения стойкости режущих инструментов сульфидирование пока находит очень небольшое применение.

Чаще всего в практике инструментального производства для упрочнения инструментов из быстрорежущих сталей используются методы совместного насыщения их поверхностных слоев азотом и углеродом (цианирование, карбонитрация, нитроцементация).

Цианирование представляет собой процесс поверхностного насыщения стали азотом и углеродом из расплавов цианосодержащих солей. В качестве компонентов насыщающих сред используются цианиды и цианаты щелочных и щелочноземельных металлов, их смеси, мочевины, цианамиды и другие соединения [8, 9].

Цианирование быстрорежущих сталей постоянно совершенствуется, главным образом в направлении интенсификации процесса, для чего предлагаются ванны с ускоряющими добавками к цианистым солям, используется продувка расплавленных солей аммиаком [10], разработаны составы ванн с мочевиной [11], разработана карбонитрация сталей при повышенных температурах - так называемый «тенифер-процесс» [12].

Данный процесс также обладает некоторыми недостатками. Поддержание активности насыщающих сред, при цианировании, требует периодического введения в их состав высокотоксичных соединений (KCN и др.) [13, 14]. В случае использования нетоксичных исходных компонентов ванны, основе карбамида, в расплаве в результате химических реакций образуются цианистые соединения, количество которых составляет порядка 20 % всего объема расплава [15]. Кроме этого, в результате взаимодействия расплава с инструментальным материалом и тиглем наблюдается их растворение. Этот недостаток вынуждает применять тигли из специальных сплавов, что приводит к удорожанию технологии.

В настоящее время цианирование постепенно вытесняется из производства, так как считается неперспективным из-за чрезвычайно высокой

токсичности цианистых солей и продуктов их распада и вытекающих отсюда экологических проблем.

Наряду с цианированием в инструментальном производстве достаточно широко используется насыщение быстрорежущих сталей в газовых средах - низкотемпературная нитроцементация. Низкотемпературная нитроцементация более удобна в массовом производстве, а ее результаты близки по упрочняющему эффекту к результатам, получаемым в цианистых ваннах.

Обработку инструмента при газовой нитроцементации проводят в атмосфере, состоящей из смеси аммиака с углесодержащими газами, такими как метан, продукты пиролиза жидких углеводородов (синтина, керосина и т.п.). Процесс проводят при температуре 570-580°C в течение 2-5 часов в герметичных шахтных камерных или проходных печах. Для равномерного насыщения всех поверхностей инструментов используется интенсивная принудительная циркуляция газовой атмосферы. В результате нитроцементации на поверхности режущих инструментов формируются карбонитридные зоны толщиной 7-25 мм, состоящие в основном из  $\epsilon$ -фазы и азотистого аустенита [8, 12, 15].

Нитроцементация весьма эффективна для упрочнения режущего инструмента из быстрорежущих сталей. В работе [12] показано, что нитроцементация сталей P9, P18, P9K5, P6M5 и т.д. при температурах 550-580°C в течение 1-1,5 ч, позволяет повысить их износостойкость в 1,5-3 раза.

Примеров положительного опыта использования нитроцементации для улучшения физико-механических свойств инструментальных сталей в литературе довольно много, однако необходимо упомянуть и о недостатках этого процесса. Во-первых, нитроцементующая обработка заметно охрупчивает инструментальные стали и без того не отличающиеся большой вязкостью. Механизм такого охрупчивания еще недостаточно изучен, хотя считается, что причиной пониженной ударной вязкости нитроцементованных сталей является наличие на их поверхностях твердых и хрупких карбонитридных корок [16]. Есть и другое объяснение этого явления, связанное с наличием водорода в диффузионных слоях [17]. Второй недостаток связан с проблемами экологии, так как при нитроцементации в отработанной газовой атмосфере содержатся такие вредные вещества, как аммиак, окись углерода, угольная и синильная (цианистый водород) кислоты. Для защиты окружающей среды при нитроцементации необходима интенсивная вентиляция (отсос газов) и нейтрализация или утилизация вредных веществ до выхода их в атмосферу. Решение экологических проблем, связанных с нитроцементацией, значительно (в несколько раз) удорожает ее проведение.

Азотирование быстрорежущего инструмента, т.е. насыщение его поверхности чистым азотом, может дать значительный эффект повышения стойкости без изменения структуры сердцевины инструмента. Низкая температура процесса позволяет азотировать готовый инструмент, прошедший предварительную механическую и термическую обработку. Азотированная поверхность стали имеет пониженный коэффициент трения и улучшенные антифрикционные свойства, что обеспечивает легкий отвод стружки, снижает

нагрев инструмента и уменьшает его износ. Все это дает возможность увеличить подачу и скорость резания, а, следовательно, и скорость металлообработки. Как сообщается в работе [18] в результате азотирования стойкость фрез, сверл и другого инструмента увеличивается от 2 до 8 раз.

В традиционном виде азотирование для повышения стойкости инструментов из быстрорежущих и других инструментальных сталей используется редко. Это связано с тем, что при азотировании традиционными методами таких, как газовое азотирование, реакции азота с железом и легирующими элементами, присутствующими в стали, происходят при низкой температуре достаточно медленно, поэтому для получения на поверхности детали азотированного слоя достаточной глубины необходима длительная выдержка около 15-20 часов и более. Необходимость длительной выдержки при азотировании является главным недостатком этого процесса.

С целью интенсификации процесса насыщения обрабатываемой поверхности, в последние годы все шире применяется высокотемпературное ионное азотирование для повышения эксплуатационных свойств инструментальных сталей, в особенности для режущего (P6M5, P18, P9 и др.) и штампового (X12, X12Ф1, X6ВФ и др.) инструмента [19]. Процесс высокотемпературного азотирования осуществляется в азотсодержащей среде, в диапазоне температур от 600 до 1200°C, т.е. выше температуры эвтектидного превращения Al в системе Fe-N, когда в диффузионном слое образуется  $\gamma$ -фаза [19-21]. В результате высокотемпературного азотирования в конструкционных сталях и сплавах формируется структура, состоящая из дисперсных частиц нитридов, распределенных в твердом растворе. Полученные таким образом тонкодисперсные устойчивые нитридные частицы в сталях и сплавах обеспечивают высокие эксплуатационные характеристики [22, 23].

Авторами работы [24, 25], было предложено проводить высокотемпературное азотирование инструментальных сталей плазмой тлеющего разряда с полым катодом при температурах 700 - 720°C, когда диффузионная подвижность элементов резко возрастает, а время азотирования сокращается до 1-2 часов, а также комбинированную обработку, состоящую из высокотемпературного азотирования и последующей светлой закалкой в условиях вакуума за один технологический цикл. При таких режимах азотирования на поверхности образцов быстрорежущей стали P6M5 происходит значительное увеличение микротвердости [26].

Тем не менее, повышение температуры нагрева для увеличения коэффициента диффузии ухудшает структуру изделия, полученного предшествующей термообработкой, деформирует изделие. Поскольку ХТО быстрорежущих сталей целесообразно проводить после упрочняющих термических обработок.

В общемировой практике наибольшее распространение для азотирования режущего инструмента получила обработка в плазме тлеющего разряда (ионное азотирование) [27]. Энергия тлеющего разряда в разреженном газе используется для переноса ионов азота к поверхности обрабатываемой детали, которая

служит катодом. При этом движущиеся ионы сообщают катоду энергию, достаточную для его нагревания до температуры азотирования.

Ионное азотирование обеспечивает большую скорость насыщения, получение диффузионных слоев заданного состава и незначительные деформации в процессе обработки [28]. Ионное азотирование при 560°C в течение 10-30 часов позволяет заметно увеличить стойкость инструментов из быстрорежущей стали в s-6-5-2 (типа P6M5) [29].

Новым этапом в развитии ионного азотирования быстрорежущих сталей стало азотирование в плазме двухступенчатого вакуумного дугового разряда [30]. Такой разряд может существовать в разнообразных газовых средах, т.е. имеется возможность проводить азотирование в различных насыщающих газах и их смесях. Температура азотирования регулируется величиной потенциала на инструменте или величиной тока дугового разряда. Главное преимущество состоит в том, что скорость азотирования на начальном этапе в 3 раза выше, чем при азотировании в тлеющем разряде.

Таким образом, можно установить, что азотирование является наиболее эффективным методом химико-термической обработки, которое обеспечивает высокий комплекс эксплуатационных свойств обрабатываемых режущих инструментов из быстрорежущих сталей: твердость, износостойкость, противозадирные свойства, теплостойкость, коррозионную стойкость, усталостную прочность. В последнее время все большее развитие и применение получают различные методы и способы плазменного азотирования, которые позволяют не только избавиться от недостатков традиционных методов азотирования. Методы плазменного азотирования обеспечивают формирование на поверхности обрабатываемых деталей азотированного слоя с заданной структурой. При этом повышается износостойкость инструмента и его теплостойкость. Азотированная поверхность инструмента, обладающая пониженным коэффициентом трения и улучшенными антифрикционными свойствами, обеспечивает более лёгкий отвод стружки, а также предотвращает её налипание на режущие кромки и образование лунок износа, что даёт возможность увеличить подачу и скорость резания [31].

В связи с вышеизложенным весь дальнейший материал изложен применительно к процессам азотирования.

## **1.2 Особенности образования диффузионного слоя при азотировании быстрорежущих сталей**

Азотирование повышает твердость, износостойкость, предел выносливости и сопротивление коррозии и т.д. Все это связано со структурными и фазовыми превращениями в поверхностных слоях, происходящих при азотировании.

Механизм этих процессов можно понять на основе анализа диаграммы состояния Fe-N (рисунок 1.1 а). Подобные диаграммы в удобной графической форме показывают фазовый состав и структуру в зависимости от температуры и концентрации.

В метастабильной системе железо-азот образуются следующие фазы (рисунок 1.1):  $\alpha$ -фаза представляет собой азотистый феррит с ОЦК решеткой с

периодами 0,286 - 0,287 нм (рисунок 1.1 б);  $\gamma$ -фаза (азотистый аустенит) имеет ГЦК решетку с неупорядоченным расположением атомов азота в октаэдрических порах (рисунок 1.1 б). При температуре 590°C  $\gamma$ -фаза претерпевает эвтектоидный распад  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ .

В условиях больших переохлаждений  $\gamma$ -фаза претерпевает мартенситное превращение. Азотистый мартенсит ( $\alpha'$ -фаза) (рисунок 1.1 б) представляет собой пересыщенный твердый раствор азота в  $\alpha$ -Fe, образуется из  $\gamma$ -фазы в результате закалки. При распаде (отпуске)  $\alpha'$ -фазы сначала образуется метастабильная  $\alpha''$ -фаза ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ), а затем образуется нитрид  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

$\gamma'$ -фаза соответствует твердому раствору на базе нитрида  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Зона гомогенности (рисунок 1.1 а) при 590°C лежит в пределах 5,30 - 5,75% N.

$\epsilon$ -фаза является твердым раствором на базе нитрида  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , существует в широком интервале концентраций 4,55 - 11,0% N (рисунок 1.1 а). Основой ее кристаллического строения является плотная гексагональная упаковка атомов железа [32].

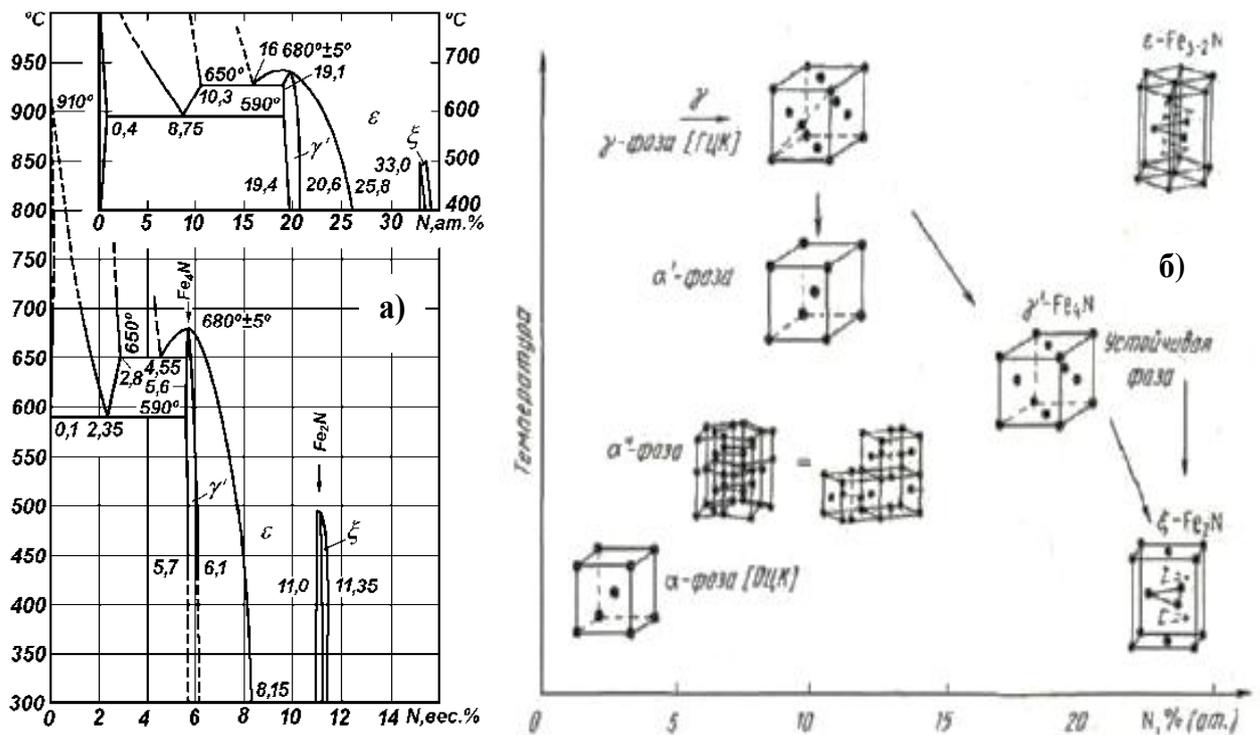


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния Fe-N (а), кристаллическое строение фаз в системе Fe-N (б) [19]

При азотировании легирующие элементы стали изменяют растворимость азота в  $\alpha$ -фазе, растворяются в  $\epsilon$  и  $\gamma'$ -фазах, а также образуют самостоятельные нитриды. Переходные элементы вольфрам, молибден, хром, титан, ванадий и, в меньшей степени, цирконий и ниобий, будучи растворены в феррите, повышают растворимость азота в  $\alpha$ -фазе [20, 21]. Большинство нитридов переходных металлов относятся к фазам внедрения и имеют значительную область гомогенности [19].

Основные закономерности образования диффузионных слоёв на быстрорежущих сталях можно представить из анализа работ [33-38].

Азотирования быстрорежущего инструмента производится при температурах ниже  $590^{\circ}\text{C}$ , когда структура стали представлена твердым  $\alpha$ -раствором с объемно-центрированной кубической решеткой и относительно небольшим количеством карбидной фазы. Растворимость азота, поступающего из внешней среды, в феррите весьма невелика. Так, например, предельное насыщение феррита при температуре  $550^{\circ}\text{C}$  достигается уже при концентрации азота  $\sim 0,03\%$ . При этом один атом азота приходится в среднем на 500 атомов железа [33].

Достаточно на поверхности стали появиться даже незначительному количеству атомов азота, как в тонком наружном слое стали, измеряемом несколькими межатомными расстояниями, устанавливается предельное насыщение феррита, обеспечивающее диффузию азота в глубину изделия и образование зародышей новой фазы [33-35].

Здесь надо отметить, что диффузия азота в феррите происходит гораздо интенсивнее, чем в аустените, несмотря на то, что в ГЦК решетке  $\gamma$ -железа растворяется гораздо больше азота, чем в ОЦК решетке  $\alpha$ -железа. По данным рентгеноструктурного анализа азот растворяется в  $\alpha$ -Fe путем внедрения в междоузлия ОЦК решетки. Соотношение геометрических размеров иона азота ( $r_{\text{N}}=0,071$  нм) и октаэдрической поры в этой решетке свидетельствует о том, что атом азота может разместиться в этой поре лишь при достаточно высокой степени ионизации (при значительном уменьшении радиуса иона) [21].

В связи с этим при комнатной температуре количество растворенных ионов в решетке стали оказывается очень низким  $\sim 0,001\%$  N. С повышением температуры размеры пор увеличиваются и, соответственно, увеличивается растворимость азота, достигая  $\sim 0,1\%$  при  $590^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры в процессе насыщения стали азотом приводит к перестройке  $\alpha$  решетки азотистого феррита в  $\gamma$  решетку. В гранцентрированной кубической решетке  $\gamma$ -Fe увеличиваются размеры октаэдрических пор, и растворимость азота возрастает до  $2,35\%$  (при  $800^{\circ}\text{C}$ ). В ГЦК решетке атомы азота находятся в окружении шести атомов железа, расположенных на равных расстояниях ( $a/2$ ) от оси центров октаэдров. В ОЦК решетке расположение шести атомов, окружающих пору, не является равномерным: четыре атома удалены от центра поры на расстояние  $a\sqrt{2}$ , а два атома - на расстояние  $a/2$ . Благодаря этому, а также тому, что параметр «а»  $\gamma$ -решетки примерно в 1,5 раза больше, чем  $\alpha$ -решетки, места для размещения атомов азота (как и других атомов внедрения) в  $\gamma$ -Fe гораздо больше, чем в  $\alpha$ -Fe [19-21].

Высокий эффект азотирования объясняется специфическим фазовым составом диффузионных слоев, формируемых на поверхности стали при азотировании. Внедряясь в кристаллическую решетку стали, азот может образовать твердые растворы и химические соединения с железом и с легирующими элементами - нитриды. При температуре азотирования –  $550^{\circ}\text{C}$  в

системе Fe-N существует  $\alpha$ - твердый раствор азота в ОЦК решетке железа,  $\gamma'$  и  $\epsilon$  - нитриды [36].

Присутствие вольфрама, ванадия, молибдена и хрома в  $\alpha$ -растворе быстрорежущих сталей увеличивает растворимость азота и способствует образованию дисперсных нитридных фаз большой твердости и устойчивости против коагуляции при нагреве. Строение, свойства и глубина азотированного слоя зависят не только от режима азотирования, но и от состава стали и предварительной термической обработки [37].

Нитрид  $\gamma'$  имеет кубическую гранцентрированную решетку и в идеальном случае соответствует стехиометрическому соотношению  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Нитрид  $\epsilon$  имеет гексагональную плотноупакованную решетку и переменное содержание азота (от 4,35 до 11,0% N), он обозначается иногда как  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ .

Нитриды при азотировании стали образуются на поверхности в виде плотного слоя (корки) или в виде отдельных включений в твердорастворной матрице и обладая высокой твердостью (HV1100-1200) создают высокий упрочняющий эффект. Поскольку диффузионная подвижность азота в  $\alpha$ -железе значительно выше, чем в  $\gamma$ -железе, азотирование проводят ниже  $t_{A_1}$  (в системе Fe-N критическая температура  $\alpha$ - $\gamma$  перехода составляет  $590^\circ\text{C}$ ) [38]. Стальные детали обычно азотируют в муфельных печах в потоке аммиака ( $\text{NH}_3$ ) при температурах  $500$ - $560^\circ\text{C}$ . При этих температурах аммиак диссоциирует на 20-40%, образуя активные атомы азота, реагирующие со сталью. Реакции азота с железом и легирующими элементами, присутствующими в стали, происходят при низкой температуре достаточно медленно, поэтому для получения на поверхности детали нитридного слоя достаточной глубины необходима длительная выдержка около 25-30 часов и более. Необходимость длительной выдержки при азотировании является главным недостатком этого процесса.

В то же время, несмотря на малую растворимость азота в  $\alpha$ -решетке, в ней создаются благоприятные условия для диффузионной подвижности атомов азота. Перемещение атомов азота происходит путем перескока из одного междоузлия в другое. Заполнение атомами железа ОЦК решетки  $\alpha$ - железа, как известно, составляет 68%, а заполнение ГЦК решетки  $\gamma$ -железа составляет 74% объема кристалла, поэтому в  $\alpha$ -решетке имеется значительно больше свободного пространства для перемещения атомов азота, чем в  $\gamma$ -решетке. Этим, очевидно, и объясняется тот факт, что коэффициент диффузии азота в  $\alpha$ -Fe больше, чем в  $\gamma$ -Fe [39].

Кроме того, энергия активации диффузии азота в ОЦК решетке составляет примерно  $7,7 \cdot 10$  Дж/моль, а в более плотноупакованной ГЦК решетке  $\sim 14,6 \cdot 10$  Дж/моль, т.е. почти в 2 раза выше [21]. Это обстоятельство также облегчает диффузию азота в  $\alpha$ -железе, по сравнению с  $\gamma$ -железом.

Внедряясь в кристаллическую структуру стали, азот может образовывать не только твердые растворы, но и химические соединения – нитриды. Возникновение новой фазы (нитридов) сопровождается перекристаллизацией системы, которая начинается в местах с повышенным уровнем свободной энергии (на дефектах решетки, на границах зерен и т.п.). Здесь происходит

накопление диффундирующих элементов, в частности, азота, и облегчается образование новой кристаллической решетки - зародыша новой фазы [39].

В системе Fe - N, охватывающей температурную область 450-590 °С, могут существовать такие соединения, как Fe<sub>4</sub>N ( $\gamma'$ -фаза); Fe<sub>3</sub>N ( $\epsilon$ -фаза) и Fe<sub>2</sub>N ( $\xi$ -фаза).

Кристаллическая структура нитрида Fe<sub>4</sub>N имеет гранецентрированную кубическую решетку, в которой атом азота располагается в центре элементарной ячейки. Исследования механизма выделения нитрида Fe<sub>4</sub>N из феррита показывают, что кристаллики нитрида выделяются из твердого раствора в виде пластинок, ориентированных определенным образом относительно исходной фазы — вдоль плоскости (100) решетки феррита. Нитрид Fe<sub>4</sub>N имеет высокую твердость, благодаря чему твердость азотированного слоя достигает весьма высоких значений — HV1000-1200.

Более богатая азотом  $\epsilon$ -фаза Fe<sub>3</sub>N имеет гексагональную плотноупакованную решетку. Атомы азота располагаются в решетке этого нитрида упорядочено, но занимая места в октаэдрических пустотах между атомами железа. В составе нитрида Fe<sub>3</sub>N одна треть октаэдрических пустот занята таким образом, что каждый атом азота имеет 6 соседних пустот в своей плоскости не занятыми. Также остаются незанятыми октаэдрические пустоты, расположенные ниже и выше атома азота в ближайших двух смежных плоскостях.

Благодаря наличию большого количества свободных мест в кристаллической решетке  $\epsilon$ -нитрида, он обладает высокой степенью гомогенности. Через решетку  $\epsilon$ -нитрида возможна диффузия азота, что является очень важной особенностью этой фазы. По мере поступления азота из внешнего источника (т.е. по мере увеличения концентрации N) атомы его занимают свободные места в октаэдрических пустотах  $\epsilon$ -решетки до тех пор, пока его состав не приблизится к концентрации Fe<sub>2</sub>N, причем гексагональная конфигурация атомов железа сохраняется. Благодаря этому,  $\epsilon$ -нитрид и имеет широкую область гомогенности [21].

В процессе насыщения стали азотом его атомы из внешней среды, попадая на поверхность стали, взаимодействуют с атомами металла на поверхности и адсорбируются там силами связи кристаллической решетки металла.

На начальной стадии процесса азот проникает в поверхностные слои решетки феррита, располагаясь в порах между атомами железа. Постоянный приток атомов азота из внешней среды приводит к тому, что на поверхности стали твердый раствор быстро насыщается до предельной концентрации, после чего происходит его диффузия в глубину изделия, где концентрация азота небольшая. Кроме того, избыточные атомы азота вступают в химические реакции с легирующими элементами и железом, образуя зародыши новой фазы - нитридов.

Первоначальные зародыши нитридов, главным образом  $\epsilon$ -нитрида, имеют минимальную концентрацию азота. При дальнейшем насыщении стали азотом происходит повышение его концентрации на наружной (обращенной к

насыщенной среде) поверхности зародышевого участка до минимальной с сохранением на внутренней границе минимальной концентрации, равновесной с твердым раствором. Кроме того, происходит увеличение размеров зародышей нитридных фаз в сторону насыщенного твердого раствора, т.е. вдоль насыщаемой поверхности.

Таким образом, на втором этапе азотирования происходит развитие участков новой фазы в основном вдоль поверхности стали до их взаимной встречи, т.е. происходит формирование тонкого нитридного слоя (поверхностной нитридной корки).

На третьем этапе насыщения, с момента образования нитридного слоя и установления на его границах предельных концентраций азота, диффузионный процесс начинает идти фронтально от поверхности через слой нитридов.

В настоящее время считается установленным, что в нитридных фазах связь между атомами имеет металлический характер [39]. Атомы азота в этом случае отдают свои валентные электроны и ионизируются положительно, переходя в металлическое состояние. Представление о металлическом состоянии азота, растворенного в металлах переходных групп, позволяет объяснить в том числе относительно высокую диффузионную подвижность атомов азота.

Известно [21], что значение коэффициента диффузии азота в железе в 300 раз превышает коэффициент диффузии кислорода, который не проявляет металлических свойств, хотя его атомный радиус ( $r_0=0,06$  нм) меньше, чем атомный радиус азота ( $r_N=0,076$  нм). Однако, если принять, что растворенные в железе атомы азота теряют часть своих внешних электронов, то размеры их сильно уменьшаются ( $r_N^{+4}=0,015$  нм), а диффузионная подвижность значительно увеличивается.

В составе быстрорежущей высоколегированной стали присутствуют такие элементы, как хром, вольфрам, ванадий, молибден и некоторые другие, которые обладают большим сродством к азоту, чем железо. В соответствии с термодинамической активностью по отношению к азоту эти элементы можно расположить в следующем порядке: V, Cr, Mo, W, Fe [40]. В стали указанные элементы находятся в основном в карбидной части, хотя некоторое их количество остается растворенным в феррите.

Легирующие элементы могут образовывать с азотом нитриды по типу нитридов железа. Наиболее прочное соединение дает ванадий, затем хром и т.д. по вышеприведенному ряду. Однако в стали, основу которой составляет железо, легирующие элементы ввиду их незначительного содержания в твердом растворе самостоятельных нитридов не образуют, они входят в состав нитридов железа, увеличивая их устойчивость. Наличие в быстрорежущей стали легирующих элементов приводит к формированию при азотировании новой фазы сложного состава, типа  $(Fe, V, Cr, Mo, W)_3N$  [40].

Азот, поступающий в быстрорежущие стали из внешней среды, усваивается не только твердым раствором с образованием в нем нитридов, но и первичными и вторичными карбидами, которые в достаточно больших количествах присутствуют в этих сталях.

В быстрорежущих сталях, как известно, существуют сложные карбиды типа  $MC$ ,  $M_6C$  и  $M_{23}C_6$ , состав которых зависит от содержания в сталях легирующих элементов. Азот, поступающий в сталь из внешней среды, частично растворяется в карбидах, замещая углерод в их решетках.

Считается, что карбидами быстрорежущей стали усваивается не более 0,08% азота, поступающего в сталь, причем количество усвоенного азота зависит от содержания в стали легирующих элементов и, прежде всего, от концентрации ванадия.

В сталях с низким содержанием ванадия (типа Р6М5Ф1, Р8М3Ф1 и др.) карбиды ванадия отсутствуют, и азот растворяется преимущественно в карбидах  $M_6C$ . В сталях с повышенным содержанием ванадия (типа Р6М5) азот растворяется в карбидах ванадия, образуя изоморфные карбонитриды  $V(CN)$ . Имеются данные, что примерно 75% азота, имеющегося в карбидной фазе стали Р6М5, связано в карбонитридах ванадия  $V(CN)$ , оставшаяся часть азота (~25%) присутствует в карбонитридах вольфрама и молибдена  $(W, Mo)_6(CN)$ . Замена части вольфрама молибденом и повышенная концентрация ванадия в современных быстрорежущих сталях (Р12Ф3, Р6М3Ф2, Р2М2Ф3 и др.) увеличивает количество карбидов ванадия в их структуре и, соответственно, увеличивает усвоение азота карбидной фазой [21].

### **1.3 Анализ существующих способов азотирования быстрорежущих сталей**

Азотирование широко применяется для упрочнения разнообразных сталей и сплавов, деталей машин и инструментов, работающих в различных условиях эксплуатации. В настоящее время разработано множество технологических вариантов процесса. Процессы азотирования классифицируют по [20, 38]:

- составу среды - азотирование в газах, жидких и твердых средах (в пастах или порошках);
- температуре процесса  $t$  — низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные;
- диффундирующему элементу — азотирование, карбоазотирование, оксиазотирование, оксикарбоазотирование, сульфозотирование;
- давлению в реакторе — азотирование при повышенном, пониженном и пульсирующем давлении;
- способу подвода энергии — нагрев за счет конвекции, излучения, низкотемпературной плазмы, индукционного электронного и лазерного нагрева;
- типу печного устройства - азотирование в камерных, шахтных, тигельных и других печах;
- структуре получаемых слоев на железе и стали - азотирование с получением композиционного слоя (нитридная зона  $\varepsilon$ - и  $\gamma'$ -фазы и диффузионный подслой, состоящий из  $\alpha$ -фазы, избыточной  $\gamma'$ -фазы специальных нитридов и карбидов (карбонитридов) - зона внутреннего азотирования; внутреннее азотирование (только диффузионный подслой -  $\alpha + \gamma' + MN(M_2N)$  фазы + карбиды (карбонитриды); антикоррозионное азотирование

(беспористая плотная поверхностная нитридная  $\epsilon$ -фаза или оксикарбонитридная зона (Fe, M) (N, C, O);

- комбинациям технологических процессов - азотирование + закалка (азотирование, карбоазотирование); азотирование + закалка при нагреве ТВЧ, лазерным излучателем; азотирование + механическое упрочнение ППД; азотирование + оксидирование; цементация + азотирование.

Данные, приведенные на рисунке 1.2, характеризуют процессы азотирования, хорошо зарекомендовавшие себя в настоящее время и перспективные в будущем [21].

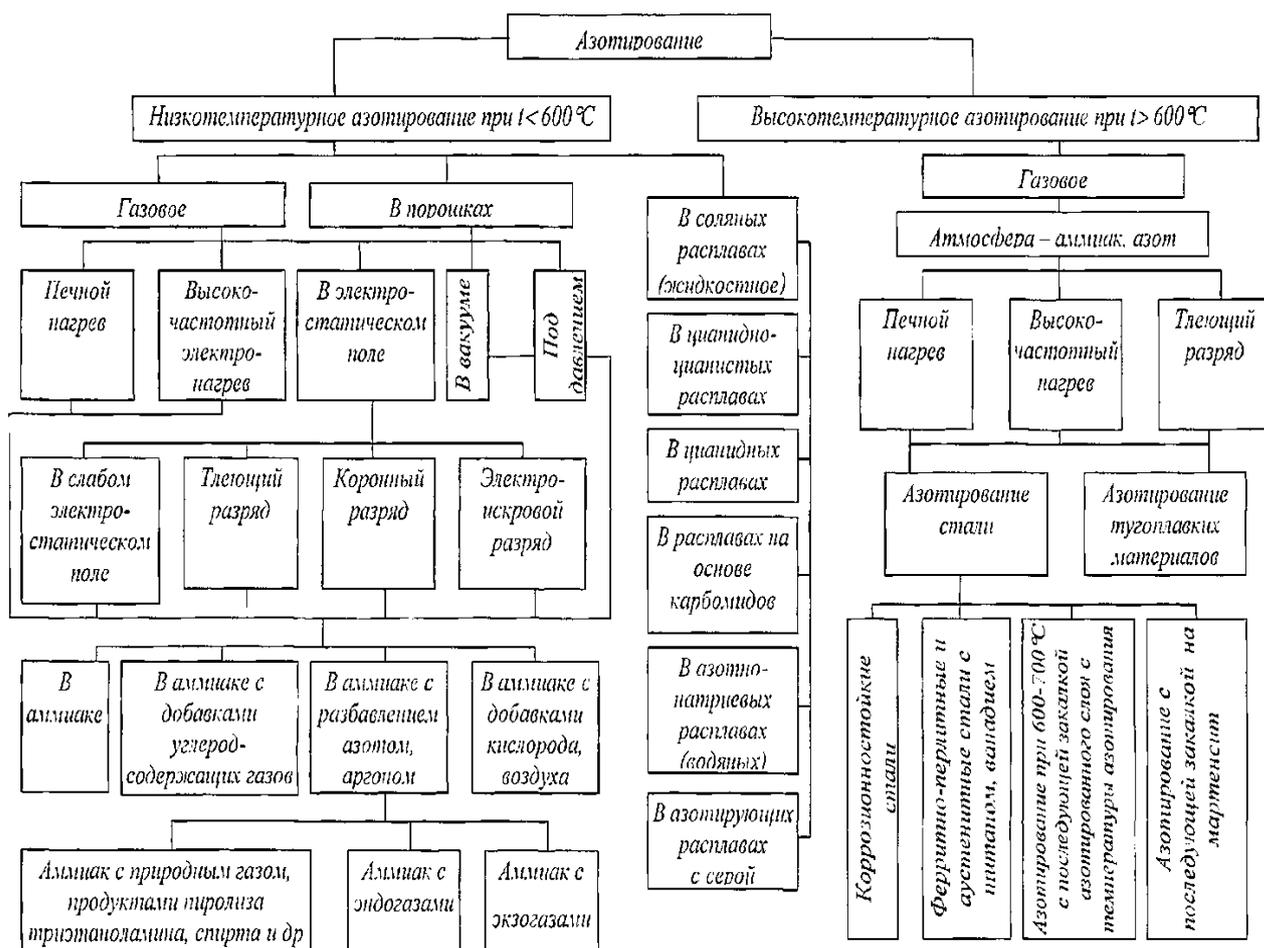


Рисунок 1.2 - Основные процессы азотирования

Наиболее высокую производительность процесса насыщения имеет жидкое азотирование в цианистых ваннах, однако оно является дорогостоящим и экологически вредным, поэтому в настоящее время его стремятся заменить газовым азотированием. Перспективность развития газового азотирования обуславливается еще и тем, что оно является более экономичным и более экологически чистым процессом, чем азотирование в соляных ваннах, а также позволяет осуществлять регулирование процесса, т.е. позволяет получать упрочненные слои с заданной толщиной и заданным составом [20]. Однако газовое азотирование имеет следующие недостатки:

- Большая длительность технологического цикла. Основной причиной медленного протекания процесса является низкая эффективность использования насыщающей среды;

- Образование на поверхности упрочняемых инструментов (деталей) развитой нитридной зоны, требующей обязательной последующей шлифовки, снижающей прочностные свойства поверхности.

Поиск возможностей устранения указанных выше недостатков привел к разработке принципиально нового метода — азотирования с применением в качестве интенсификатора электрического разряда в газе, как тлеющего, так и дугового (ионное или ионно-плазменное азотирование). Применение этих процессов позволило значительно сократить продолжительность азотирования, уменьшить расход электроэнергии и газа, и получить качественный азотированный слой даже на деталях сложной конфигурации. Процесс легко автоматизируется и обеспечивает возможность азотирования сталей без специальной подготовки поверхности.

Азотирование в тлеющем разряде реализуется в газовой среде (аммиак или смесь азота с водородом) пониженного давления при воздействии на газовый промежуток электрического поля между анодом и катодом. В общем случае обрабатываемая деталь может быть как катодом (преимущественно встречающийся вариант), так и анодом или с переменным чередованием этой функции. Активные частицы, генерируемые тлеющим разрядом в рабочем газе, образуют с металлическими компонентами поверхности различные соединения или твердые растворы. Применение процесса азотирования в тлеющем разряде на практике обнаружило следующие преимущества. Во-первых, на один-два порядка уменьшается расход энергии, рабочего газа и продолжительность обработки.

Однако, и процесс азотирования в тлеющем разряде имеет свой существенный недостаток. Это связано с применением в технологии водородсодержащих газовых сред (аммиака или смеси азота с водородом). Присутствие водорода в тлеющем разряде стимулирует водородное охрупчивание. Повышенная хрупкость нитридных слоев является следствием неблагоприятных внутренних напряжений, возникающих в нитридных слоях из-за интенсивного образования на поверхности двух конкурирующих фаз  $\gamma'$  и  $\epsilon$  [41, 42]. Для режущего инструмента, зубчатых колес, а также пар трения, работающих при значительных напряжениях в поверхностном слое, существенным являются не только высокие показатели твердости, но и характеристики пластичности. Хрупкий инструмент не будет работоспособен при малейших динамических нагрузках, а они неизбежны в реальных процессах резания. Отсутствие пластичных свойств у корня зуба приводит к поломке зубчатых колес. Скалывание частичек высокой твердости с азотированной поверхности, подвергнутой значительным контактными напряжениями, по существу является процессом генерации абразива, который разрушает поверхность металлических деталей [32, 39].

С целью устранения водородной хрупкости в процессе азотирования разработана новая технология азотирования в тлеющем разряде с

использованием рабочих газовых сред, не содержащих водород. Этот процесс получил название –«безводородное азотирование в тлеющем разряде».

В последнее время, все большее развитие и применение получают методы ионно-плазменного (ионного) азотирования, которые позволяют избавиться от недостатков традиционных методов азотирования. В настоящее время разработан ряд технологических процессов ионно-плазменного азотирования, таких как безводородного азотирования в тлеющем разряде и азотирования вакуумно-дугового разряда др.

Однако, ионное-плазменное (ионное) азотирование, наряду с преимуществами перед обычным печным азотированием, имеет и некоторые недостатки, а именно: высокая стоимость оборудования, трудность обработки деталей сложной геометрической формы, необходимость индивидуального соединения каждой крупногабаритной детали с электрическим генератором высокого напряжения, а также то, что загрузка деталей в контейнер для азотирования осуществляется с учетом взаимного экранирования [8].

Таким образом, литературный анализ показал, что существующие процессы азотирования, применяемые для упрочнения режущих инструментов, несмотря на массу достоинств, имеют существенные недостатки – большая длительность процесса, дороговизна, трудоемкость и экологическая вредность процесса. Поскольку при азотировании потребляется большое количество энергии и технологических материалов, а также во многих случаях в качестве насыщающей среды используется аммиак, вредный для окружающей среды. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является разработка ресурсосберегающих способов азотирования быстрорежущих сталей, позволяющих интенсифицировать процесс поверхностного насыщения, уменьшение времени обработки, снижение энергозатраты, улучшение экологических показателей процесса и сокращение расхода насыщающего газа.

Одним из перспективных способов азотирования, который практически не имеет вышеизложенных недостатков является способ азотирования в электролитной плазме. Однако этот метод азотирования еще недостаточно изучен. Кроме того, в литературе не представлены сведения об азотировании быстрорежущих сталей в электролитной плазме. В связи с этим, исследования и разработка ресурсосберегающих способов электролитно-плазменного азотирования для упрочнения быстрорежущих сталей представляется актуальной своевременной задачей.

#### **1.4 Электролитно-плазменное азотирование как перспективное направление процесса азотирования**

Одним из перспективных методов азотирования является азотирование электролитно-плазменным нагревом в электролите. Этот метод основан на особенностях протекания электрического тока большой плотности (несколько ампер на квадратный сантиметр) на границе металл-электролит. Последние 15 лет интенсивно внедряется в производство экологически чистый метод электролитно-плазменной обработки металлических изделий.

Совершенствуются и разрабатываются новые способы осуществления данного метода.

Электролитно-плазменное упрочнение представляет собой один из способов скоростного нагрева, при котором обрабатываемая деталь является катодом или анодом относительно водного электролита [43]. В зависимости от режима нагрева, состава электролита, конструктивных параметров оборудования можно производить закалку, химико-термическую и термоциклическую обработку материалов. Химико-термическая обработка электролитно-плазменным нагревом производится путем нагрева и выдержкой в насыщающей среде за счет изменения электрического потенциала в слое плазмы, создаваемом между электролитом и поверхностью образца. Замыкания электрической цепи между электродами происходят через электролит (водный раствор соли). Преобразование электрической энергии в тепловую идет преимущественно в приграничном к изделию слое. В результате нагрева этот слой переходит в парогазовое состояние, в нем под воздействием приложенного напряжения возбуждаются микродуги. Плотность мощности достигает до  $3 \cdot 10^3 \text{ Вт/см}^2$ . Для повышения производительности обработку выполняют несколькими электролитными нагревателями. Технология позволяет в широких пределах изменять скорость нагрева и охлаждения и толщину упрочненного слоя. Путем регулирования температурно-скоростных режимов плазменного поверхностного нагрева и охлаждения, а также применения различных электролитов можно изменять структурно-фазовое состояние поверхности, создавая оптимальный набор микроструктур, обеспечивающих высокие механические свойства [43, 44].

Специфическими особенностями нагрева металлов в электролитной плазме являются:

- возможность поверхностной и локальной закалки, при этом можно свободно регулировать степень и глубину закалки;
- возможность высокоскоростного нагрева, сокращающего время термообработки;
- исключение окисления поверхности нагрева детали и повышение качества ее поверхности;
- возможность использования в качестве закалочной среды водного раствора, в котором осуществляется нагрев;
- наличие электроэрозионных явлений, способствующих повышению эффективности нагрева металлов в электролитной плазме;
- возможность местной закалки изделий с такими формами, которые не позволяют осуществить высокочастотную закалку.

Реальные электрохимико-термические (электролитно-плазменные) технологии появились в СССР на Харьковском тракторном заводе в 1930-х годах. Катодный вариант нагрева деталей или заготовок изучался прежде всего как электрохимический процесс. С 1950-х годов исследователи Великобритании, Франции, Германии, Индии, Японии стали публиковать материалы, посвященные электролитному нагреву металлов и сплавов. Примерно тогда же началось патентование отдельных разработок, чаще всего

японскими авторами. Результаты исследований механизма явления катодного нагрева, а также предложенные технические решения и разработка оборудования для их реализации были осмыслены и описаны в работах И. З. Ясногородского [45]. И.З. Ясногородский установил основные режимы прохождения тока через электролитическую ячейку, когда активный электрод является катодом [46, 47]. Выделение тепла в катодной оболочке он объяснял прохождением через нее электрического тока в виде искровых разрядов. Важная роль в образовании парогазовой оболочки отводилась электролизным пузырькам водорода, однако, в дальнейшем эта роль не подтвердилась.

Преимущественно тепловую природу образования парогазовой оболочки, как для катодного, так и для анодного варианта подтвердил Г. Келлог путем моделирования явления прямым электронагревом [48]. Пропуская ток через погруженную в электролит нихромовую проволоку, ему удалось получить режим пленочного кипения. Та же проволока подвергалась анодному и катодному нагреву в изучаемом растворе. В результате отмечено не только визуально наблюдаемое сходство паровых оболочек, но и близкие значения электрической мощности, потребляемой ячейкой при обоих способах разогрева. В дальнейшем второстепенную роль электролизного газа подтвердил непосредственный анализ состава катодной оболочки, выполненный В.С. Мурасом с сотрудниками [49]. Оказалось, что при нагреве в растворе карбоната калия катодная парогазовая оболочка содержит лишь 4 % водорода, еще меньше оксидов углерода и калия, остальное составляют пары воды.

Механизм проводимости катодной парогазовой оболочки установил В.С. Ванин, моделируя нагрев пленочным кипением [50]. В.С. Ванин считал, что проводимость катодной парогазовой оболочки обусловлена тлеющим разрядом в силу следующих причин. Во-первых, для тлеющего разряда характерны именно такие значения катодного падения потенциала (попутно это объясняет, почему катод разогревается легче, чем анод). Для дугового разряда анодные и катодные падения гораздо меньше. Во-вторых, тлеющему разряду при атмосферном давлении соответствует и наблюдаемая плотность тока 4-6 А/см<sup>2</sup>. В третьих, вид разряда определяется свойствами электролита: если его сопротивление велико, то разряд искровой, а при величине удельной электропроводности 10-100 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> - тлеющий. В растворах с высокой электропроводностью возможен и дуговой разряд. В системе двух металлических электродов тлеющий разряд легко переходит в дуговой. При катодном нагреве в электролите тлеющий разряд более устойчив. В 1960-х годах В.С. Ванин показал возможность эффективного использования анодного варианта нагрева для проведения химико-термической обработки.

Нагрев металлов в электролитной плазме при анодном процессе в результате благоприятного сочетания высокой температуры активного электрода, протекания электрических разрядов в парогазовой оболочке между металлическим и электролитным электродами позволяет осуществить ряд процессов локальной ускоренной термической и химико-термической обработки стальных деталей. К этим процессам можно отнести: термическую обработку с последующим охлаждением в том же электролите (т.е. осуществить

процесс закалки), азотирование, нитроцементацию, цементацию, вольфрамирование, молибденирование и другие виды комплексного диффузионного насыщения [48].

Многие детали машин и механизмов, подвергаемые объемной термической и химико-термической обработке, нуждаются в локальном поверхностном упрочнении: закалке или химико-термической обработке. Традиционной технологией локальной химико-термической обработки с нагревом в печах с последующей объемной закалкой свойственна не только большая длительность процесса диффузионного насыщения (десятки часов при азотировании или часы при науглероживании и нитроцементации), но и необходимость осуществлять множество дополнительных операций (нанесение защитных покрытий, промежуточная механическая обработка и др.), что вызывает рост межцеховых перевозок, значительный расход электроэнергии, дополнительных трудовых и других непроизводительных затрат [19].

Одним из важнейших преимуществ термической и химико-термической обработки с нагревом в электролитной плазме при анодном процессе является возможность проведения локальной обработки без нанесения защитных покрытий на обрабатываемую деталь, что позволяет значительно упростить технологические процессы, а также повысить качество изделий [51].

Среди многих методов ХТО для упрочнения разнообразных сталей и сплавов вот уже более 60 лет широко применяется азотирование. Основное преимущество азотирования заключается в возможности регулирования состава и строения диффузионного слоя путем контроля насыщающей атмосферы; это позволяет упрочнять целую гамму деталей машин и инструментов, работающих в различных условиях эксплуатации [52]. В промышленности активно используется как печное, так и ионное азотирование (азотирование в тлеющем разряде). Эти процессы при всех их достоинствах обладают общим недостатком – большой продолжительностью насыщения (десятки часов), что требует решения проблемы интенсификации технологического процесса [53, 54].

Подход к решению проблемы интенсификации процессов ХТО (цементация, азотирование, карбонитрирование и др.) заключается в активизации элементарных процессов, происходящих при формировании диффузионного слоя: диссоциации и образования активного элемента в газовой фазе, адсорбции атомов диффундирующего элемента на металлической поверхности, диффузии элемента в металл. Одним из перспективных способов ускорения насыщения азотом при азотировании является применение тлеюще-искрового разряда, который является как мощным источником энергии, так и хорошим активатором поверхности. Использование тлеюще-искрового разряда дает возможность образования активного азота в газовой фазе с повышенной температурой.

Электролитно-плазменное азотирование заключается в обработке изделий в тлеюще-искровом разряде (низкотемпературной плазме), создаваемом между электролитом и поверхностью изделия. Для создания и поддержания низкотемпературной плазмы применяется электролит, который является источником ионов для проведения процесса азотирования: водный раствор

солей, содержащих ионы азота, водный раствор аммиака и другие азотосодержащие среды. В процессе азотирования обрабатываемая деталь погружается в открытый реактор, заполненный электролитом. К детали(катоде) и твердому электроду (аноду) подводят выпрямленное напряжение. Вблизи поверхности детали создается газопаровая рубашка толщиной примерно 50-120 мкм [48], состоящая из паров электролита, в котором происходит взаимодействие воды и солей с образованием ионов. Газопаровая оболочка, обволакивающая обрабатываемое изделие, содержит ионы электролита, и, соответственно, и ионы азота. Она представляет собой низкотемпературную плазму и является активной насыщающей атмосферой для азотирования. Эта насыщающая среда является плотной – давление в реакторе соответствует атмосферному [55]. В низкотемпературной плазме возникают микроразряды о поверхность изделия, и создается возможность для протекания стационарного электрического тока. Для эффективного горения плазмы площадь катода должна быть в 5 раз меньше площади твердого анода [51].

Из литературного анализа известно было, что электролитно-плазменное азотирование возможно как при анодном, так и при катодном процессах.

В многочисленных работах П.Н. Белкина с учениками [56-58] приводятся сведения об успешном использовании анодного процесса для насыщения сталей различных классов азотом и углеродом электролитной плазмы. Они для повышения износостойкости и коррозионную стойкость конструкционных сталей предлагается использовать анодную нитроцементацию.

Анодные процессы в последнее время используется гораздо чаще [59, 60]. Анодный нагрев отличается от катодного отсутствием эрозии и невозможностью оплавления детали. Однако, анодные процессы термической или химико-термической обработки сопровождаются неизбежным образованием оксидного слоя. Этот слой, заметно влияющий на процессы растворения и диффузионного насыщения, не позволяет повысить твердость и износостойкость материала на достаточном уровне [58]. Кроме того, при анодных процессах имеет место анодного растворения поверхности, что приводит к изменению размера обрабатываемого материала.

Для традиционных катодных процессов характерны, эрозия поверхности обрабатываемой детали, затруднено регулирование температуры в области 400 - 700°C, имеется опасность оплавления кромок [46, 48], а низкая воспроизводимость результатов [61] препятствует широкому применению данного процесса даже при обработке деталей простой формы невысокой точности. Однако катодный процесс выгодно отличается от анодного отсутствием оксидного слоя, а также высокой износостойкостью и твердостью обработанных изделий [62, 63]. Предполагается, что более глубокое изучение и разработка более эффективного процесса катодного нагрева позволяет широко применить процесса катодного ХТО.

Азотирование в электролитной плазме ускоряет процесс настолько, что превышает по скорости жидкостное цианирование в ваннах, и при той же эффективности обеспечивает высокую экологическую чистоту. В связи с этим, метод электролитно-плазменного азотирования целесообразно использовать для

упрочнения рабочей поверхности инструмента из быстрорежущих сталей. С другой стороны, надо отметить, что в литературе нет сведений о электролитно-плазменном азотировании быстрорежущих сталей, поэтому этот вопрос требует специального исследования. Возможно, это связано с тем, что известные способы электролитно-плазменные модифицирования не позволяют проводить процесс обработки при сравнительно низкой температуре, что не позволяет его применить в качестве финишной обработки термообработанных быстрорежущих сталей.

В связи с вышеизложенным, одной из основных задач в применении электролитно-плазменной технологии для поверхностного упрочнения быстрорежущих сталей является совершенствование катодного процесса нагрева и разработка высокоэффективного способа электролитно-плазменного азотирования, который не имеет вышеуказанные недостатки. Важным направлением совершенствования катодного процесса электролитно-плазменного азотирования является разработка нового экологически чистого электролита и энергосберегающего способа нагрева, который позволяет регулировать температуру в области 400 - 700°C и не приводит к оплавлению кромок. Это необходимо учитывать при разработке ресурсосберегающих технологий, основная задача которых – получение модифицированных слоев с заданными свойствами.

### **1.5 Формирование структуры и свойств сталей при азотировании электролитно-плазменным методом**

При электролитно-плазменном азотировании происходят значительные изменения структурно-фазовых состояний, и, соответственно, свойств материала в тонких поверхностных слоях вследствие физического воздействия ионов низкотемпературной плазмы и электрического разряда. Развивающиеся при этом процессы перестройки структуры, структурно-фазовые превращения происходят в условиях, далеких от термодинамически равновесных состояний, и они позволяют получать модифицированные поверхностные слои с уникальным комплексом физико-механических свойств.

В работе [64] были исследованы влияние электролитно-плазменного (гидроплазменного) азотирования на структурно-фазовые состояния и физико-механические свойства углеродистой стали У18, легированных сталей перлитного и мартенситного классов 40Х, 20Х13. Азотирование проводили в электролите, представляющим собой водный раствор хлористого аммония. Выявлены различия в строении азотированного слоя на углеродистых и легированных сталях. Так, в стали У8 после азотирования в течение 2 мин на поверхности наблюдается плотная зона  $\epsilon$ -фазы толщиной 20–30 мкм, под которой находится зона азотистого мартенсита толщиной 20 мкм, полученного в результате нитрозаковки (рисунок 1.3, а). На поверхности хромистой стали формируется слой  $\epsilon$ -фазы толщиной 15 мкм; под ним расположена зона внутреннего азотирования толщиной около 100 мкм с выделениями нитридов и карбидов хрома (рисунок 1.3, б).

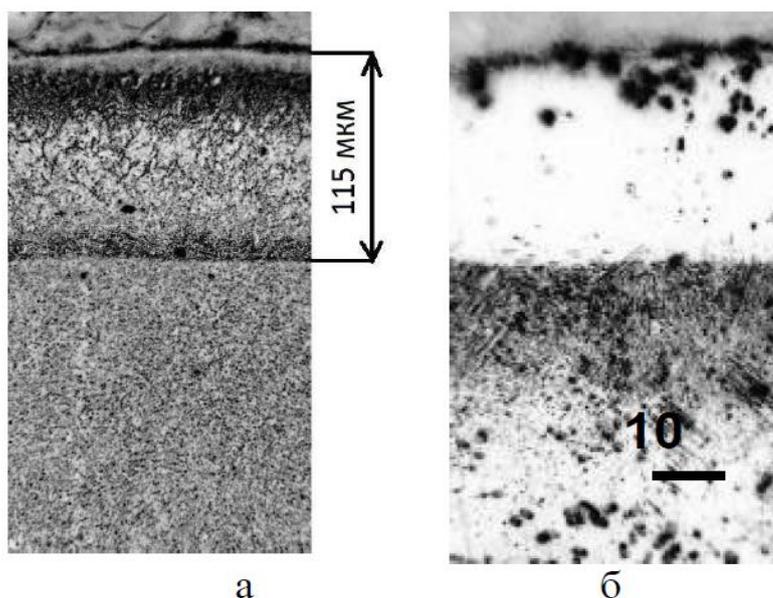


Рисунок 1.3 - Микроструктуры сталей У8 (а) и 20Х13 (б) после гидроплазменного азотирования [64]

Испытания механических свойств модифицированных слоев на сталях после гидроплазменного азотирования показали существенное повышение твердости различных сталей (до 13–16 ГПа), по сравнению с твердостью необработанных изделий. Испытания на износостойкость показали, что потери массы высокохромистых сталей после ГПА уменьшаются в 3 раза (рисунок 1.4).

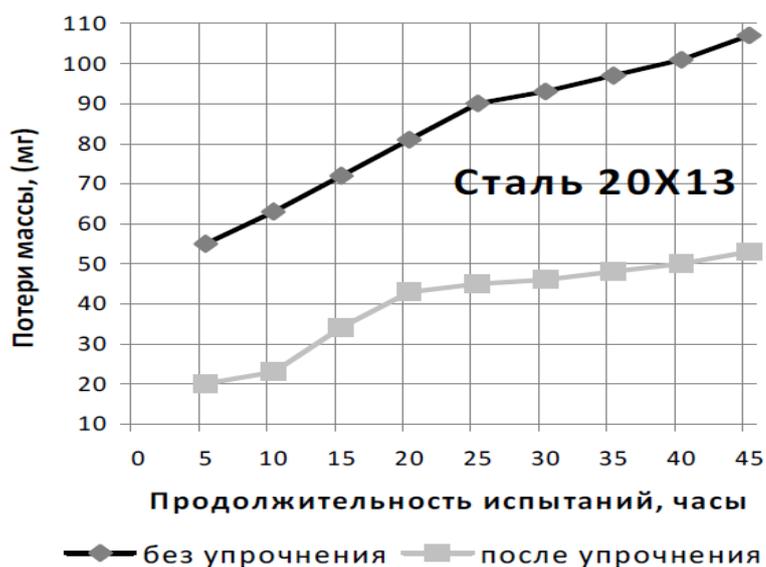
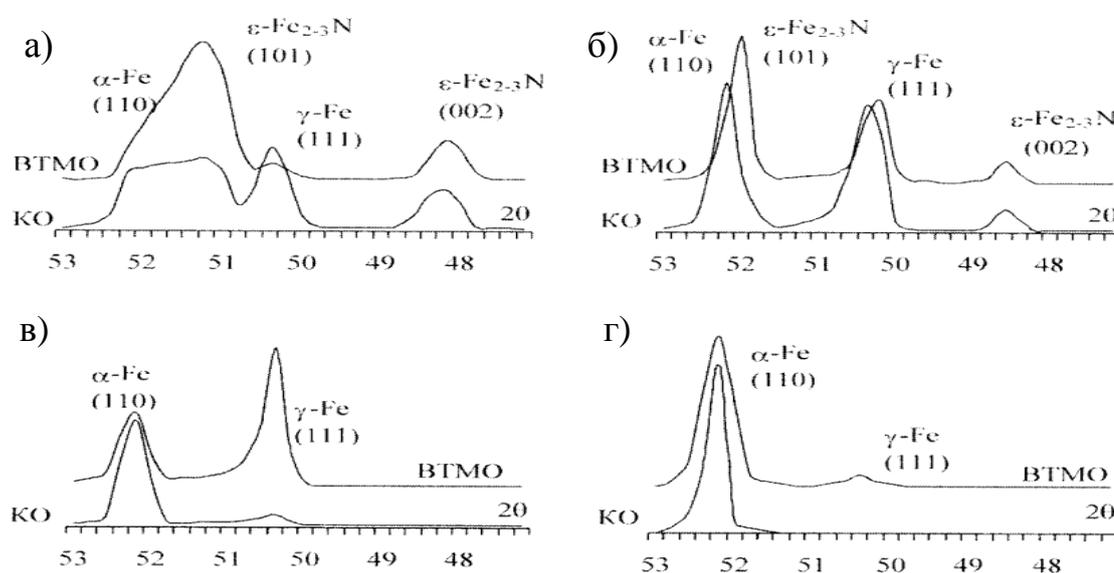


Рисунок 1.4 - Изменение веса образцов стали 20Х13 во времени после испытаний на износ до и после гидроплазменного азотирования [64]

Похожие результаты получены при катодном азотировании стали 38ХМЮА в водном растворе карбоната калия и аммиака [65]. Толщина светлого нетравящегося слоя составила 0,11 - 0,12 мм после нагрева при 150 В в течение 6,5 минут. Максимальная твердость поверхности достигала 6 ГПа (54 НРС). Состав слоя — азотистый аустенит, азотистый мартенсит и исходная структура.

В работе [66] с помощью рентгеноструктурного анализа исследовался фазовый состав поверхностного слоя образцов конструкционных сталей после анодного азотирования. Обнаружены аустенит, нитриды  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$  и все оксиды железа. Нитрид  $\text{Fe}_4\text{N}$  образуется при температурах обработки от  $650^\circ\text{C}$  и выше в течение характерных для анодной электрохимико-термической обработки продолжительностей нагрева. При повышении температуры до  $700^\circ\text{C}$  и выше регистрируются нитриды  $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ .

В работе [67], проведен послойный рентгеноструктурный анализ стали 30X3MФ1 после азотирования. Насыщение азотом осуществлялось при  $690^\circ\text{C}$  в течение 7 мин. Электролитом служил водный раствор, содержащий 11 % хлорида аммония и 11 % нитрата аммония. Обнаружена зона нитридов, распространяющаяся до глубины свыше 10 мкм (рисунок 1.5). Максимальное содержание остаточного аустенита наблюдается на глубинах 10-20 мкм (рисунок 1.5 б, в), далее доминирует азотистый феррит (рисунок 1.5 г).



а - поверхность, б – глубина 10 мкм, в – глубина 20 мкм, г – глубина 30 мкм.

Рисунок 1.5 - Послойный рентгеновский фазовый анализ азотированной стали 30X3MФ1 [67]

Подобный результат получен с помощью рентгеноструктурного анализа сталей 45 и 40X, азотированных в хлоридно-аммиачном (10 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 5 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и хлоридно-нитратном водных растворах (11 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 11 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) [48]. Температура азотирования составляла  $750^\circ\text{C}$ , продолжительность 7 мин. Нитридные фазы выявлялись в случае охлаждения образцов в электролите при образовании тонкого оксидного слоя (4-5 мкм) или после удаления более толстого оксидного слоя (до 30 мкм) при охлаждении на воздухе. Более развитые сплошные нитридные зоны характерны для азотирования в хлоридно-аммиачном электролите, прерывистые скопления нитридов обнаружены в хлоридно-нитратном растворе. Анализ относительной интенсивности дифракционных линий показал, что содержание высших нитридов  $\{\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ,

линия (101) и  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, линия (100)} преобладает над наличием низшего нитрида  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, линия (111).

В работе [68] проведены исследования влияния электролитического азотирования на фазовый состав сталей 40Cr10 и OLC55. Проведенные рентгенографические исследования показали, что после азотирования в структуре сталей 40Cr10 и OLC55 присутствуют азотосодержащий мартенсит (нитромартенсит), остаточный аустенит и сложные химические соединения (нитриты). Установлено, что концентрация фаз зависит от двух основных технологических параметров – температуры и времени диффузии. При азотировании сталей 40Cr10 и OLC 55 отмечается снижение количества нитридов при увеличении температуры диффузии. Также показано, что, использование отпуска в печи после азотирования и закалки в электролитической плазме способствует полной трансформации остаточного аустенита в кубический мартенсит (рисунок 1.6).

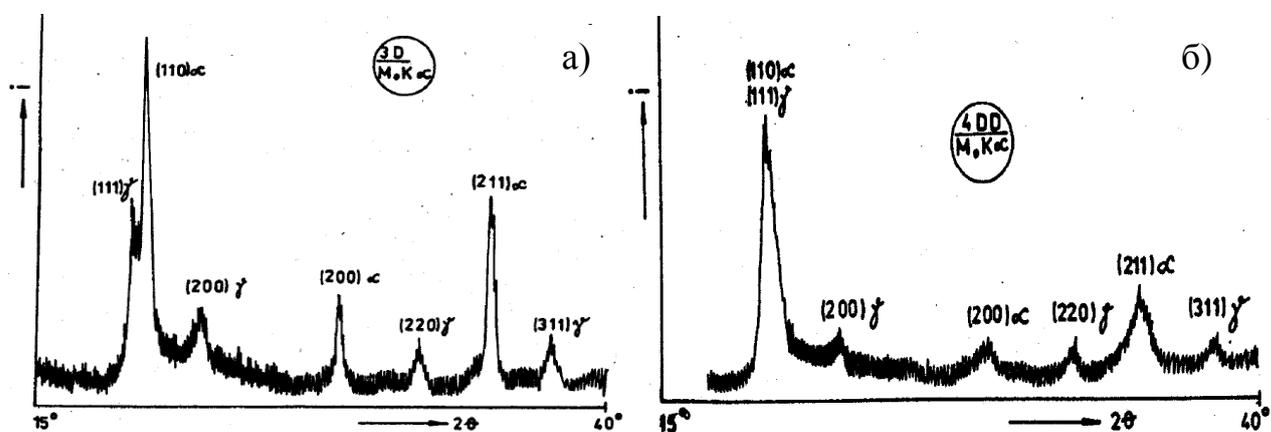
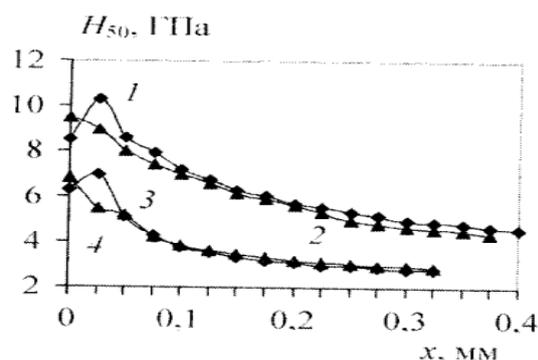


Рисунок 1.6 - Дифрактограммы сталей 40Cr10 (а) и OLC55 (б), азотированные при 700°C и закаленные в электролитической плазме [68]

В работе [69] экспериментально установлено, что уже после 30 с насыщения азотом при 700°C с последующей закалкой в образце стали 45 формируется мартенситно-ферритная структура с микротвердостью 700-800 кгс/мм<sup>2</sup> на глубине 20-30 мкм. Показано, что кратковременное высокотемпературное азотирование поверхностного слоя с последующей закалкой легко позволяет получить совместное содержание азота и углерода в мартенситном подслое, близкое к оптимальному. Обработке подвергались цилиндрические образцы диаметром 15 мм и длиной 20 мм в нагревателе с радиальными потоками электролита. Распределение микротвердости в поверхностном слое после анодной нитрозакалки представлено на рисунке 1.7. Наблюдается несколько пониженные значения микротвердости на поверхности сталей, азотированных в растворе с аммиаком, которые авторы объясняют наличием  $\epsilon$ -фазы и остаточного аустенита. Эта закономерность наблюдается и при более низкой температуре насыщения 650°C, несмотря на ослабление диффузионных процессов и снижении концентрации азота. Аналогичное снижение твердости отмечено при газовом азотировании [70].



Температура насыщения азотом (°С): 1, 2 — 750; 3, 4 — 650. Составы растворов: 1, 3 — 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака; 2, 4 — 11 % хлорида и 11 % нитрата аммония

Рисунок 1.7 - Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 40X после анодной нитрозакалки в течение 5 мин [69]

В работе [71] показано повышение предела прочности среднеуглеродистой стали 45 после нитрозакалки. С помощью металлографического и рентгеноструктурного анализа на поверхности образцов обнаружена оксидная пленка до 5 мкм, далее – карбонитридный слой толщиной от 5 до 15 мкм в зависимости от состава электролита и температуры насыщения азотом. Под ним расположен слой азотистого мартенсита толщиной до 40 мкм и зона внутреннего азотирования. Результаты механических испытаний образцов после нитрозакалки приведены в таблице 1.1.

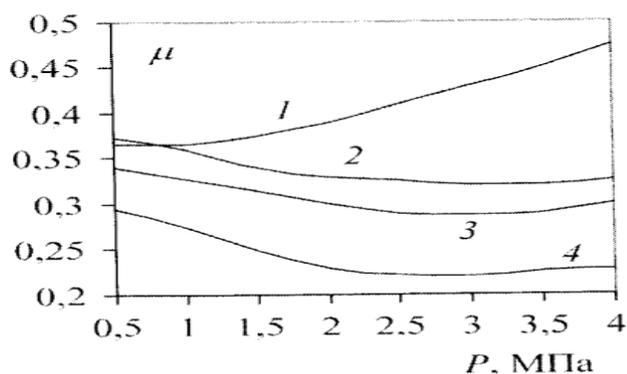
Таблица 1.1 – Характеристики стали 45 после анодной нитрозакалки [71]

Температура нагрева, °С	Толщина слоя, мм	Поверхностная микротвердость, ГПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Пластичность слоя, %
Раствор 10% хлорида аммония и 5% аммиака в воде					
650	0,4	5,0-6,0	730	14,0	85
700	0,8	8,0-9,0	820	11,0	83
750	1,0	8,0-9,0	900	10,0	75
Раствор 11% хлорида и 11% нитрата аммония в воде					
650	0,4	5,5-6,5	740	12,0	80
700	0,8	8,5-9,5	880	6,1	76
750	1,0	8,5-9,5	890	5,4	75

В работе [72] установлено, что катодное азотирование стали SACM1 обеспечивает снижение массового износа на 15—20 % по сравнению с газовым азотированием. Такой результат получен при испытаниях образцов диаметром 10 мм по схеме сухого торцевого трения. Контртелом служил диск диаметром 200 мм и толщиной 20 мм из стали, содержащей 1,2 % углерода и закаленной в воде от 820°С. Скорость вращения диска составляла 95 об/мин. В качестве

электролита для азотирования использовался 25%-й раствор карбоната калия в формамиде.

В работах [73, 74] показано, что анодная нитрозакалка среднеуглеродистых сталей повышает их износостойкость. Рассматриваются испытания на износ по схеме сухого торцевого трения с контртелом из спеченного карбида титана с микротвердостью 29 ГПа. Исследовались образцы из стали 40Х, имеющие форму втулки с наружным диаметром 15 мм, внутренним — 8 мм и высотой 15 мм. Нормальная нагрузка на образец составляла от 0,5 до 4 МПа при средней скорости скольжения 1,25 м/мин. Образцы насыщались азотом в течение 2-5 мин при 650-750 °С и закаливались в том же растворе от температуры насыщения. На рисунке 1.8 представлены зависимости коэффициента трения образцов от величины нагрузки. Для всех упрочненных образцов характерно снижение коэффициента трения с увеличением нагрузки. Это свидетельствует о том, что в изученном диапазоне нагрузок трение происходит в режиме упругого контакта. Наоборот, внедрение контртела в необработанные образцы сопровождается пластической деформацией, способствующей увеличению площади фактического контакта и развитию адгезионных процессов. Вследствие этого с ростом нагрузки повышается коэффициент трения (кривая 1, рисунок 1.8).



Температура: 630<sup>0</sup>С (3) и 750<sup>0</sup>С (2, 4). 1 - контрольные без упрочнения.  
Растворы: 10% хлорид аммония и 5% аммиака (2,3); 11% хлорида и 11% нитрата аммония (4)

Рисунок 1.8 - Зависимость коэффициента трения образцов от величины нагрузки до и после азотирования в течение 5 минут [73]

Аналогичные результаты были получены при азотировании образцов сталей диаметром 2 мм в 45%-м в растворе, содержащем 10 % хлорида аммония и 5 % аммиака [75]. Продолжительность насыщения составляла 5 мин. Относительная износостойкость образцов определялась отношением изменения массы контрольного (необработанного) образца к изменению массы упрочненного образца после трения в равных условиях. Установлено, что износостойкость сталей 45, 40Х, 20Х13 и 20Х13 после нитрозакалки электролитно-плазменным воздействием увеличивается. Условия и результаты испытаний приводятся в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Абразивный износ сталей после нитрозакалки [75]

Марка стали	Температура нагрева, °С	Относительная износостойкость, %
45	750	1,7
40X	750	1,9
20X13	650	1,1
20X13	750	1,7

Таким образом, на основе анализа литературных данных по электролитно-плазменному азотированию различных сталей, можно установить, что электролитно-плазменное азотирование приводит к изменению структурно-фазовых состояний поверхностного слоя и повышению твердости, износостойкости и прочности материала. Поэтому, для того чтобы понять основные закономерности формирования азотированного слоя необходимы комплексные изучения структурно-фазовых превращений в сталях при электролитно-плазменном азотировании.

#### 1.4 Постановка задач

Анализ состояния вопроса позволяет считать перспективной технологию поверхностного упрочнения режущих инструментов электролитно-плазменным азотированием благодаря ее преимуществам. Практическое применение электролитно-плазменного азотирования для упрочнения быстрорежущих сталей затрудняется отсутствием более эффективного электролитно-плазменного нагрева, а также отсутствием информации об обработке быстрорежущих сталей электролитно-плазменным методом. Также мало сведений о структурно-фазовых превращениях в поверхностных слоях сталей при азотировании в электролитной плазме, причем экспериментальные данные недостаточно систематизированы и часто весьма противоречивы. Вместе с тем, разработка ресурсосберегающего способа электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей и комплексные изучения структурно-фазовых превращений в быстрорежущих сталях при электролитно-плазменном азотировании позволят применить этот метод для упрочнения инструментов из быстрорежущих сталей, особенно при мелкосерийном производстве в условиях термических и заточных участков машиностроительных предприятий.

На основании вышеизложенного в настоящей работе определена задача – разработать ресурсосберегающий способ электролитно-плазменного азотирования, который позволяет повысить износостойкость быстрорежущих сталей; изучить структурно-фазовые превращения в быстрорежущих сталях при электролитно-плазменном азотировании с применением современных экспериментальных методов исследования; выявить основные факторы, ответственные за повышение износостойкости.

Для решения поставленных задач необходимо привлечь известные аналитические методы исследования структуры, фазового состава и трибологических свойств материалов.

## 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Материалы исследования

В соответствии с поставленными задачами в качестве материала исследования были выбраны инструментальные быстрорежущие стали Р6М5, Р9 и Р18. Применение быстрорежущих сталей для режущего инструмента позволяют повысить скорость резания в несколько раз, а стойкость инструмента – в десятки раз [76]. Главной отличительной особенностью быстрорежущих сталей является их высокая теплостойкость или красностойкость (600-700°C) при наличии высокой твердости (63-70 HRC) и износостойкости инструмента. Уникальные свойства быстрорежущих сталей достигаются посредством специального легирования и сложной термической обработки, обеспечивающие определенный фазовый состав [77]. В таблице 2.1 показан химический состав быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18.

Таблица 2.1 – Химический состав быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 (ГОСТ 19265-73)

Марка стали	С	Mn	Si	Cr	W	V	Co	Mo	Ni	Cu	S	P
Р9	0.85	до	до	3.80	8.50	2.30	до	до	до	-	до	до
	-	0.50	0.50	-	-	-	0.50	1.00	0.40		0.03	0.03
Р6М5	0.82	0,20	0,20	3.80	5.50	1.70	до	4.80	до	до	до	до
	-	-	-	-	-	-	0.50	-	0.60	0.25	0.02	0.03
Р18	0.73	0,20	0,20	3.80	17.00	1.00	до	до	до	до	до	до
	-	-	-	-	-	-	0.50	1.00	0.60	0.25	0.03	0.03
	0.83	0.50	0.50	4.40	18.50	1.40						

Выбор материалов исследования обоснован так же тем, что быстрорежущие стали Р6М5, Р9, Р18 являются наиболее распространенными в металлообработке, типичными быстрорежущими сталями умеренной теплостойкости [77]. На таблице 2.2 показаны данные по применению выбранных материалов исследования.

В настоящее время, для уменьшения расхода дорогих и дефицитных элементов, особенно вольфрама, преимущественно используют экономно-легированные стали. Из них наиболее широкое применение имеет сталь Р6М5 [78], поэтому более подробное исследование проводилось на быстрорежущей инструментальной стали Р6М5.

Основными легирующими элементами быстрорежущих сталей Р6М5, Р9, Р18, обеспечивающими высокую красностойкость, являются вольфрам, молибден, ванадий. Кроме того, эти стали легируют хромом. Важным компонентом является углерод [77].

Таблица 2.2 - Данные по применению выбранных материалов исследования

Марка стали	Применение
P9	Для инструментов простой формы, не требующих большого объема шлифовальных операций; применяется для обработки обычных конструкционных материалов; обладает повышенной пластичностью и может использоваться для изготовления инструментов методами пластической деформации; шлифуемость пониженная.
P18	Может использоваться для всех видов режущего инструмента, особенно подвергаемых повышенному шлифованию, при обработке обычных конструкционных материалов. Обладает высокой технологичностью.
P6M5	Сталь для всех видов режущих инструментов. Используется для инструментов, работающих с ударными нагрузками; повышенная склонность к обезуглероживанию.

Заготовки образцов для исследований в виде параллелепипедов с размерами 10x20x20 мм<sup>3</sup> вырезали из режущих инструмента (дисковые фрезы) из сталей P6M5, P9 и P18 алмазным диском (толщина 1 мм), который предварительно был погружен в охлаждающую жидкость. При малых оборотах резания  $n = 350$  об/мин и низкой нагрузке  $m=250$  г, образец не испытывает деформации и термического воздействия.

Высокие служебные свойства инструмента из быстрорежущей стали достигаются термической обработкой. Поэтому заготовки образцов для электролитно-плазменной обработки вырезали из инструментов из сталей P6M5, P9 и P18, подвергнутых обычной для этих сталей термообработке [79] (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Режимы предварительной термической обработки быстрорежущих сталей

Марка стали	Виды термической обработки	
	закалка	отпуск
P9	с 1240°C в масло	560°C (трехкратный: длительность каждого отпуска 1 ч, охлаждение в воздухе)
P6M5	с 1230°C в масло	560°C (трехкратный: длительность каждого отпуска 1 ч, охлаждение в воздухе)
P18	с 1270°C в масло	560°C (трехкратный: длительность каждого отпуска 1 ч, охлаждение в воздухе)

Приготовление металлографических шлифов образцов сталей осуществляли по методикам, изложенным в работе [80].

## 2.2 Установка для электролитно-плазменного азотирования

Электролитно-плазменное азотирование образцов быстрорежущих сталей проводили на установке, которая разработана и изготовлена на кафедре «Техническая физика» ВКГТУ им. Д. Серикбаева сотрудниками ТОО «ТехноАналит» и НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» [81]. Общий вид установки электролитно-плазменной обработки показан на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 - Общий вид установки электролитно-плазменной обработки

Установка конструктивно состоит из источника питания, камеры электролитно-плазменной обработки материалов и персонального компьютера. В таблице 2.4 приведены основные технические характеристики установки электролитно-плазменной обработки.

Таблица 2.4 – Основные технические характеристики установки

Наименование параметра	Значение
Напряжение питающей сети, В	380
Частота тока питающей сети, Гц	50
Максимальная потребляемая мощность не более, кВт	40
Выходного напряжения, В	0 до 350
Выходной ток, А	0 до 60
Габаритные размеры источника питания, не более, мм	700×440×600
Габаритные размеры камеры установки, не более, мм	660×660×1520
Масса источника питания, не более, кг	150
Масса камеры установки без раствора, не более, кг	40

Ввиду ограниченного промышленного выпуска источников питания с необходимыми электрическими параметрами для энергопитания установки был изготовлен мощный выпрямитель. Источник питания постоянного тока представляет собой сварной каркас, который укреплен на основании понижающего трансформатора мощностью 40 кВт. Питание источника осуществляется от трехфазной сети переменного тока частоты 50 Гц, напряжением 380 В. Управление источником питания осуществляется кнопками «Пуск» и «Стоп», расположенными на передней панели источника питания. Для защиты цепей управления от коротких замыканий служит предохранитель. Источник питания позволяет регулировать напряжение для проведения процесса в пределах  $U = 0 - 360$  В при силе тока до  $I = 100$  А.

Источник питания (рисунок 2.2) предназначен для получения постоянного регулируемого тока, необходимого для образования электропроводного плазменного слоя между электродами анодом (+) и катодом (-).



Рисунок 2.2 - Внешний вид источника питания установки электролитно-плазменной обработки.

Основные технические характеристики источника питания установки электролитно-плазменной обработки приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные технические характеристики источника питания

Наименование параметра	Значение
Напряжение питающей сети, В	380
Частота тока питающей сети, Гц	50
Максимальная потребляемая мощность не более, кВт	40
Выходное постоянное напряжения, В	0 до 350
Выходной постоянный ток, А	0 до 60
Выходная полезная мощность, кВт	25

Камера установки электролитно-плазменной обработки (рисунок 2.3 а) предназначена для проведения в ней обработки материала. Она состоит:

- 1) электролитическая ячейка, состоящая из рабочей ванны, внутри которой

расположены перфорированный анод в виде круглой пластины и диэлектрическая перегородка в виде усеченного конуса, которая направляет поток электролита в сторону катода (рисунок 2.3 б);

- 2) диэлектрический поддон, находящийся внизу электролитической ячейки;
- 3) чанна с электролитом, изготовленная из диэлектрического материала;
- 4) насос для откачки электролита из ванны на электролитическую ячейку;
- 5) теплообменник для стабилизации температуры электролита в ванне;
- 6) кран для регулирования подачи электролита на электролитическую ячейку.
- 7) устройство для регулирования положения активного электрода (глубину погружения).

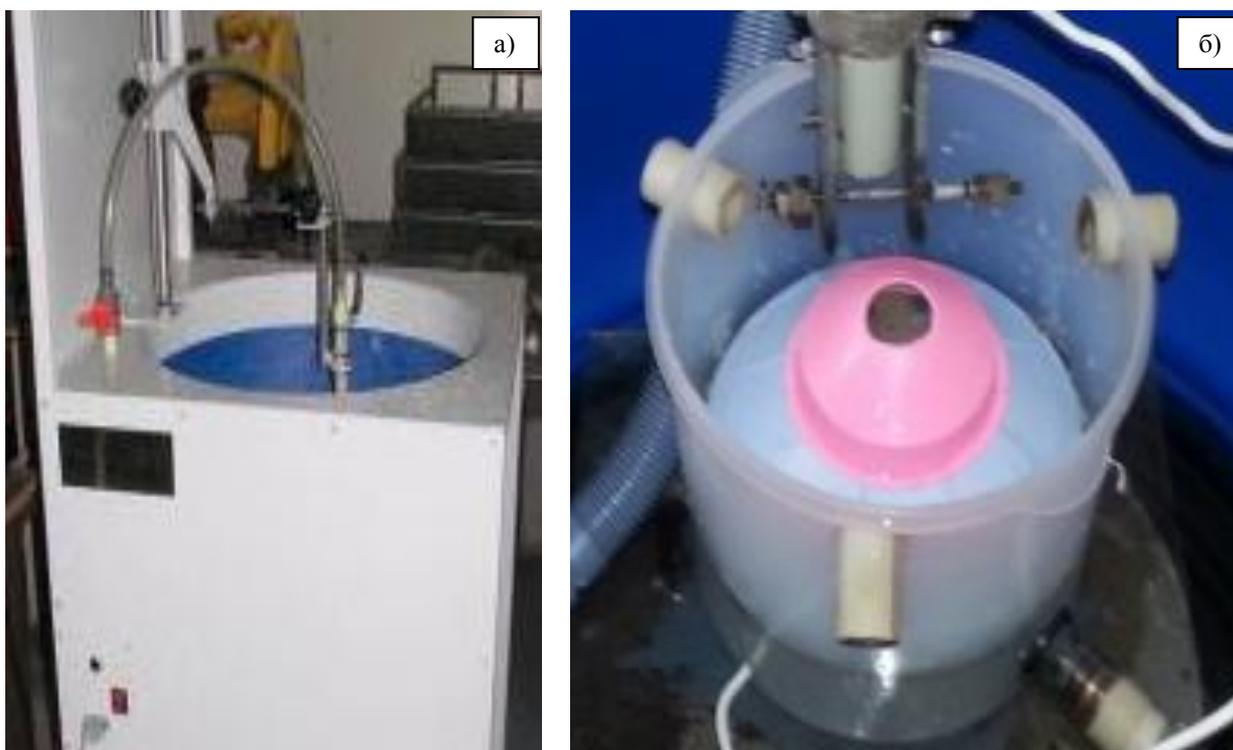


Рисунок 2.3 - Камера (а) и электролитическая ячейка (б) установки электролитно-плазменной обработки

Электролит из ванны подается насосом на электролитическую ячейку. Затем электролит заполняет электролитическую ячейку и сливается через ее отверстия, предназначенные для слива электролита. При этом конусообразная перегородка обеспечивает подвод электролита в обрабатываемую зону катода в виде потока. Тем самым, обеспечивается зонная (точечная) обработка, что позволяет обрабатывать детали сложной формы, крупногабаритных деталей и т.д. С рабочей ванны использованный электролит обратно подается в ванну через поддон.

Блок управления с установленным на нем программным обеспечением, предназначен для управления работой установки электролитно-плазменной обработки. При помощи программы «Plasma» можно задавать различные

режимы обработки (время, напряжение, угол поворота детали, количество обрабатываемых участков).

Для контроля температуры активного электрода и электролита используется цифровые мультиметры марки «UNI-T» и UT-70B со встроенной термопарой, внесенные в реестр средств измерений Республики Казахстан.

Рабочие условия эксплуатации установки электролитно-плазменной обработки согласно ТУ 6310 РК 15138106 ТОО-001-2004.

## **2.3 Методы исследования азотированного слоя**

### **2.3.1 Металлографический анализ**

Для выявления структуры исследуемых материалов применялась оптическая металлография. Для металлографического анализа использовали оптический световой микроскоп «ALTA MI-MET-1M» аналитической лаборатории НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ВКГТУ им.Д. Серикбаева.

Шлифы для исследований готовились по стандартной методике, включающей механическое шлифование и механическое полирование [82]. Полировка осуществлялась на шлифовальном диске, обтянутом фетром, предварительно промытом и вымоченном в воде в течении 1-2 часов. Далее, с целью выявления структуры, шлифы подвергались травлению. Для травления использовался 4-х% спиртовой раствор азотной кислоты.

Качественный и количественный металлографический анализ проводили согласно рекомендациям, приведенным в работах [83-85].

### **2.3.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ**

Рентгеноструктурные исследования образцов стали выполняли известными методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометрах X'PertPRO (инженерная лаборатория «ИРГЕТАС» ВКГТУ им. Д.Серикбаева) и D8 ADVANCE (лаборатория ТМЦКП ТГУ). Съемку дифрактограмм проводили с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda=2,2897 \text{ \AA}$ ) при напряжении 35 кВ. В дифрактометре D8 ADVANCE для выделения узкого участка спектра (монокроматизации) перед детектором применялось отражение от плоского пирографитового монохроматора, в результате чего в блок детектирования отбиралось  $\text{K}_\alpha$  излучение с определенными длинами волн.

Используемый в настоящей работе метод рентгеноструктурного анализа позволил проанализировать следующие важные параметры структуры исследуемых образцов: определение кристаллической структуры (типа элементарной ячейки); точное определение параметров элементарной ячейки; определение фазового состава исследуемого материала; определение параметров тонкой кристаллической структуры (размеров областей когерентного рассеяния).

Расшифровка дифрактограмм проводилась вручную с использованием стандартных методик и базы данных PDF-4, а количественный анализ выполнялся с помощью программы Powder Cell.

Качественный фазовый анализ проводился рентгеноструктурным методом, основанного на сравнении относительной интегральной интенсивности дифракционных линий и экспериментальных значений межплоскостных расстояний с эталонными межплоскостными расстояниями [86-88].

Количественный фазовый анализ основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна, кроме всех факторов интенсивности, и объемной доле данной фазы в смеси. Размеры кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки определялись по уширению профилей Брэгговских максимумов [86].

Факт обнаружения той или иной фазы фиксировался, если на дифрактограммах обнаруживалось два наиболее интенсивных линий этой фазы.

Принцип действия дифрактометра основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества, обозначаемых индексами Миллера  $h$ ,  $k$  и  $l$ . Пучок рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$ , попадая на кристалл, отражается от плоскости  $hkl$ , удовлетворяющей уравнению Вульфа-Брегга

$$n\lambda=2d_{(hkl)}\sin\theta, \quad (2.1)$$

где  $d_{(hkl)}$  - межплоскостное расстояние,  
 $\theta$  - угол отражения дифракционного пучка.

### 2.3.3 Электронно-микроскопические методы исследования

Морфологию и элементный состав образца, обработанного в электролитной плазме, исследовали в инженерной лаборатории «IPGETAC» ВКГТУ им.Д. Серикбаева на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV – фирмы JEOL (Япония), с приставкой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy фирмы «OXFORD Instruments».

Исследования фазового состава карбидных фаз и их размеров проводили методом EBSD-анализа (анализ дифракции обратно рассеянных электронов) на системе с электронным и сфокусированным ионными пучками Quanta 200 3D в лаборатории ТМЦКП ТГУ. Принцип работы EBSD заключается в следующем: образец, наклоненный на угол  $70^\circ$ , помещается в колонну микроскопа (систему), и исследуемая поверхность подвергается автоматическому пошаговому сканированию «от точки к точке». Дифрагированные электроны, обратно рассеянные от каждой точки сканирования, формируют дифракционную (Кикучи-) картину на флуоресцентном экране цифровой видео камеры, установленной внутри микроскопа. Эти дифракционные картины оцифровываются и автоматически индицируются. Перед исследованием образцы были отшлифованы и отполированы. Для выявления границ зерен и частиц карбидных фаз было применено химическое травление шлифов в 4 % спиртовом растворе азотной кислоты (время травления 5-7 с.).

Для исследования тонкой структуры азотированного слоя с целью выявления морфологии, фазового состава и размеров вторых фаз использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125, находящийся в

Национальной научной лаборатории коллективного пользования ВКГУ им. С.Аманжолова. Исследования проводились методом дифракционной электронной микроскопии тонких фольг при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа выбиралось от 10000 до 80000 крат.

Для приготовления фольги для исследования обработанной поверхности образца электроискровым методом вырезали пластинки толщиной ~ 0.2-0.3 мм. Полученные пластинки электролитически утоняли в электролите 90% ортофосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) и 10% хромового ангидрида ( $CrO_3$ ) при напряжении 15-20 В и плотности тока 3-4 А/см<sup>2</sup>. Последующая электролитическая полировка проводилась в растворе 22% хлорной кислоты ( $HClO_4$ ) + 78% уксусной кислоты ( $C_2H_4O_2$ ). Для сохранения исследуемой поверхности полировку производили только с неазотированной стороны.

Для идентификации фаз, присутствующих в материале, применялся микродифракционный анализ. Идентификацию фаз проводили по методикам, описанным в работах [89, 90]. Для этого использовали схемы микродифракционных картин, рассчитанные по табличным значениям параметров соответствующих кристаллических решеток. Для каждого исследуемого конкретного места на образце была просмотрена большая площадь фольги и отснято до 20-30 микроснимков и микродифракционных картин к ним.

#### 2.3.4 Метод оптико-эмиссионной спектроскопии

Элементный анализ поверхностного слоя стали определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии на оптико-эмиссионном искровом спектрометре SPECTROLAB в институте материаловедения и соединительных технологий университета им. Отто-вон-Гуерике (г. Магдебург, Германия). Подобные оптико-эмиссионные спектрометры предназначены для определения массовой доли элементов в твердых металлических образцах с предварительно отшлифованной поверхностью.

Принцип действия оптико-эмиссионных искровых спектрометров основан на измерении интенсивности излучения на определенной длине волны спектра эмиссионного излучения атомов анализируемых элементов, возбуждаемого искровым разрядом между вспомогательным электродом и анализируемым металлическим образцом. Содержание элементов в образце определяется по градуировочным зависимостям между интенсивностью эмиссионного излучения и содержанием элемента в образце [91, 92].

#### 2.3.5 Атомно-силовая микроскопия и методика измерения шероховатости

Изучение рельефа и морфологии поверхности осуществляли методом атомно-силовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе «С3М SolverHV». Этот прибор используется для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного. Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное острие, располагающееся на конце упругой

консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности. Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания [93].

Как известно, шероховатость относится к микрогеометрии твёрдого тела и определяет его важнейшие эксплуатационные свойства. Прежде всего, износостойкость от истирания, прочность, плотность (герметичность) соединений, химическая стойкость, внешний вид.

В данной работе шероховатость поверхности измеряли электронным портативным прибором Diavite ДН-5. В приборе имеется возможность автоматического вывода данных на печать после каждого измерения. При этом используется щуповой метод измерения шероховатости поверхности, который относится к контактным методам. Прибор представляет собой датчик, оснащённый тонкой остро заточенной алмазной иглой с ощупывающей головкой. Игла перемещается по нормали к исследуемой поверхности. Естественно, в местах микронеровностей (впадин и выступов) возникают механические колебания относительно головки. Эти колебания передаются на датчик, который преобразует механическую энергию в электрическую. Сигнал, генерируемый преобразователем, усиливается и измеряется: его параметры точно характеризуют неровности поверхности детали или изделия [94, 95]. Шероховатость охарактеризовали средним арифметическим отклонением профиля -  $R_a$ . Это среднее арифметическое абсолютных значений отклонения между пиками и впадинами.

## **2.4 Методики проведения физико-механических испытаний**

### **2.4.1 Методика определения микротвердости и красностойкости**

Микротвердость, наряду с усталостной прочностью и износостойкостью, является одной из наиболее широко используемых механических характеристик металлов и сплавов [96, 97]. При этом испытание на микротвердость отличается от других методов определения механических свойств материалов высокой чувствительностью и малым временем проведения испытаний. Оно осуществляется без разрушения образцов, требует минимум затрат при их подготовке. Измерение микротвердости образцов сталей проводили в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ВКГТУ на приборе ПМТ-3М в соответствии с ГОСТ 9450–76, при нагрузках на индентор  $P=1$  Н и времени выдержки при этой нагрузке 10 сек. В ряде работ имеются достаточно полные сведения о методе определения микротвердости материалов, о микроструктурных изменениях, которые имеют место при испытаниях, о физической природе процессов микроиндентирования [98].

В качестве индентора при измерении микротвердости использовали правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине между противоположащими гранями  $136^\circ$ , аналогично определению твердости по Виккерсу. Число измерений на один образец составляло не менее 20. Микротвердость  $H_\mu$  определяли в соответствии с ГОСТ 9450-76 по формуле:

$$H_\mu = \frac{P}{S} = \frac{1854P}{d^2} [\text{кгс/мм}^2] = \frac{18,2 \times 10^6 P (\text{кГ})}{d^2 (\text{мкм})} [\text{МН/м}^2 = \text{МПа}], \quad (2.2)$$

где  $d$  – диагональ отпечатка, мкм;

$S = (d^2/1854)$  - площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка.

При проведении испытаний в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9450-76 соблюдали следующие правила:

- расстояние от центра отпечатка до края предмета должно быть не менее двойного размера отпечатка;

- расстояние между центрами соседних отпечатков должно превышать размер отпечатка более чем в 3 раза;

- минимальная толщина предмета или слоя должна превышать глубину отпечатка не менее чем в 10 раз.

Для режущего инструмента, работающего при высоких нагрузках и в условиях значительного разогрева режущей кромки, очень важной является красностойкость (тепlostойкость), т.е. ее способность сохранять режущие свойства (высокую твёрдость) при нагреве до температур красного каления.

Красностойкость характеризуется температурой отпуска, при которой за 4 часа твердость снижается до 58 HRC (обозначение  $K_{p58}^4$ ) [99].

Существуют несколько методов определения красностойкости [100, 101]. В данной работе использовали методику, в которой определение красностойкости производится измерением твердости отпущенных образцов стали при комнатной температуре [102]. Красностойкость быстрорежущих сталей целесообразно определять измерениями холодной твердости. Они просты в выполнении и в то же время (как и измерения горячей твердости) выявляют влияние состава стали и ее термической обработки. Для определения красностойкости образцы нагревали 4 часа до температур, при которых ожидается развитие необратимого разупрочнения: при  $600^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$ ,  $640^\circ\text{C}$ ,  $660^\circ\text{C}$ , и  $680^\circ\text{C}$ . Нагрев образцов сталей проводили в лабораторных трубчатых электропечах сопротивления типа СУОЛ-0,4.4/12-М2-У4.2 в вакууме с остаточным давлением не более 1 Па. Температура измерялась и регулировалась прецизионным регулятором температуры ВРТ-2, с помощью двух термопар типа ТПП 1378 (ГОСТ 6616-74).

После охлаждения при комнатной температуре измеряли микротвердость по вышеуказанному методу. Определение красностойкости осуществляли переводом данных микротвердости на твердость [96].

#### 2.4.2 Методики трибологических испытаний

Трибологические испытания на трение скольжения проводили на высокотемпературном трибометре ТНТ-S-BE-0000 в лаборатории ТМЦКП ТГУ с использованием стандартной методики «шар-диск» (рисунок 2.4 а) (международные стандарты ASTM G 133-95 и ASTM G 99). В качестве контртела использовали шарик диаметром 6,0 мм, из сертифицированного материала –  $Al_2O_3$ . Испытания проводили при нагрузке 1 Н и линейной скорости 2 см/сек, радиусом кривизны износа 5 мм, путь трения составлял 31,4 м. Трибологические испытания проводили при комнатной температуре, а также при высоких температурах при 500, 550 и 600°C. Трибологические характеристики модифицированного слоя характеризовались интенсивностью изнашивания и коэффициентом трения [103].

Трибологические испытания образцов быстрорежущей стали проводили в условиях сухого трения скольжения на трибометре (машине трения) CETR UMT-3 методом «скреч-тестирование» в институте материаловедения и соединительных технологий университета им. Отто-вон-Гуерике (г. Магдебург, Германия). Трибометр CETR UMT-3 предназначен для определения коэффициентов трения образцов плоской и цилиндрической формы при варьировании уровня контактной нагрузки, траектории относительного движения образцов, температуры и среды [104]. Тестирование соответствует международному стандарту ASTM G 99. Трибометр позволяет проводить испытания образцов на трение в диапазоне контактных нагрузок от 1 до 100 Н со скоростью продольного перемещения образцов от 0,001 до 1 мм/с при температуре до 350°C. Испытания плоских образцов из быстрорежущей стали проводили при их поступательном движении вдоль оси X со скоростью 0,2 мм/с при равномерном увеличении контактной нагрузки от 0 до 32 Н (рисунок 2.4 б). Длина пути трения по оси X составляла 8 мм.

С целью изучения коэффициента трения при постоянной нагрузке проводили трибологические испытания методом «Штифт - диск» на трибометре "Pin-on-Disc Tribotester" (рисунок 2.4 в). В качестве контртела использовали штифт с размером контакта 100 мкм, из сертифицированного материала –  $Al_2O_3$ . Испытания проводили на воздухе при комнатной температуре при нагрузке 10 Н и линейной скорости 20 мм/сек, радиусом кривизны износа 4 мм, путь трения составлял 60 м. Тестирование соответствует международному стандарту ASTM G 99-95а и ASTM G 133-95.

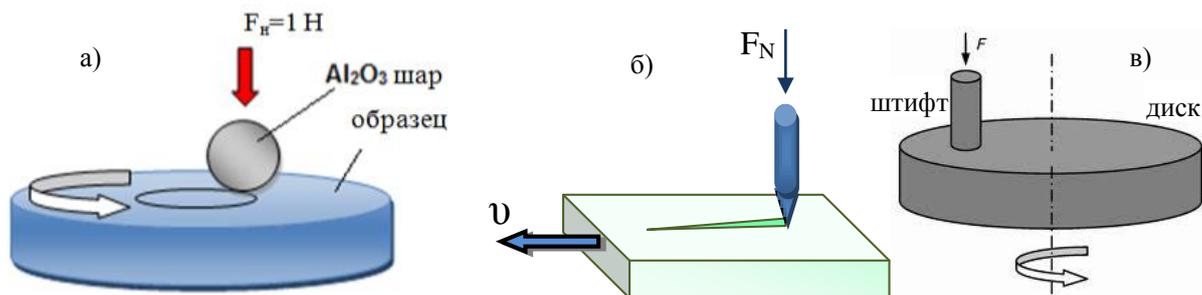


Рисунок 2.4 - Трибологические испытания по схеме «шар-диск» (а), по методу «скреч-тестирование» (б), по схеме «штифт - диск» (в)

### 2.4.3 Методика испытания на абразивный износ

Испытания образцов на абразивное изнашивание проводили на экспериментальной установке для испытаний на абразивное изнашивание при трении о не жестко закрепленные частицы абразива по схеме «вращающийся ролик – плоская поверхность» в соответствии с ГОСТ 23.208-79, который совпадает с американским стандартом АСТМ С 6568 в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ВКГТУ. Для тестирования абразивного истирания на резиновом круге, поверхности образцов были отшлифованы и отполированы, так же они были очищены с помощью ацетона и высушены [105].

Цилиндрический резиновый ролик, прижатый радиальной поверхностью к плоской поверхности исследуемого образца с усилием 22 Н, вращался с частотой  $1 \text{ с}^{-1}$ . Внешний вид и схема прибора представлена на рисунке 2.5. Скорость поступления абразивных частиц между резиновым колесом и образцом, то есть в зону испытания составила 41-42 г/мин. В качестве абразивных частиц использовался электрокорунд зернистостью 200-250 мкм. Износостойкость испытуемого азотированного образца оценивалась путем сравнения его износа с износом эталонного образца (не азотированного образца). Износ замеряли весовым методом на аналитических весах АДВ-200 с точностью до 0,0001 г. Образцы взвешивались каждую минуту и тестировались в течение трех минут, длина всего износа составляла 28,8 м. Перед взвешиванием образцы сжигались с помощью сжатого воздуха для удаления оставшихся частиц песка на пробах. Износостойкость испытуемого материала оценивали путем сравнения его износа с износом эталонного образца (сталь 45) по убыли массы образцов за время испытания согласно ГОСТ-23.208-79. Относительную износостойкость вычисляли по формуле [106]

$$K_{\text{И}} = \frac{g_{\text{э}} \rho_{\text{и}} N_{\text{и}}}{g_{\text{и}} \rho_{\text{э}} N_{\text{э}}}, \quad (2.3)$$

где  $g_{\text{э}}$ ,  $g_{\text{и}}$  – значения потерь массы при испытаниях эталонного образца и образцов исследуемого материала, г;  $\rho_{\text{э}}$ ,  $\rho_{\text{и}}$  – плотность эталонного и исследуемого материала, г/см<sup>3</sup>;  $N_{\text{э}}$ ,  $N_{\text{и}}$  – количество оборотов ролика при испытаниях эталонного и исследуемого материалов.

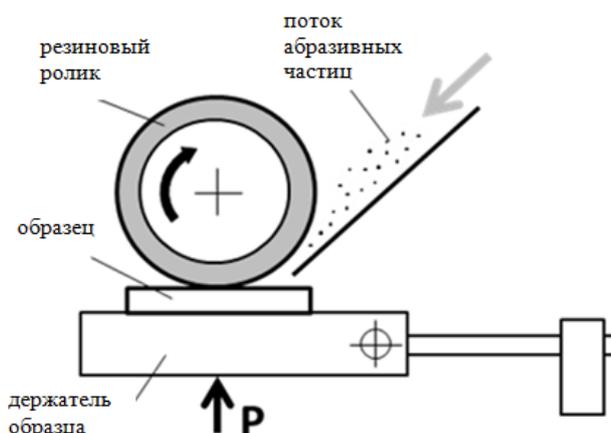


Рисунок 2.5 - Схема проведения испытания образцов на абразивный износ

### **3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ**

В настоящей главе приводятся результаты работ по разработке способа электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей. Изучены энергетические характеристики процесса электролитно-плазменной обработки. Разработан эффективный режим катодного электролитно-плазменного нагрева для азотирования быстрорежущих сталей, а также определены оптимальные режимы процесса электролитно-плазменного азотирования.

Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [107, 108, 114-118, 131-133].

#### **3.1 Экспериментальные исследования энергетических характеристик электролитно-плазменного процесса обработки быстрорежущих сталей**

Нами была поставлена цель разработки способа азотирования режущего инструмента из быстрорежущих сталей с помощью электролитной плазмы, отличающейся высокой производительностью, экологической чистотой и высокой энергосбережением. Поэтому, учитывая специфику электролитно-плазменного разряда, основное внимание уделено энергетическим характеристикам процесса. Наибольшее значение в работе уделяется изучению вольт-амперных характеристик процесса. Поскольку, наиболее наглядно природа электролитно-плазменного разряда видна при построении вольт-амперных характеристик процесса.

Изучение ВАХ произведено на экспериментальной установке, которая подробно описана в главе 2. Установка представляет собой электролитическую ячейку, внутри которой расположен анод и конусообразная диэлектрическая перегородка. Анод выполнен в виде перфорированной пластины с диаметром 120 мм из стали 12Х18Н9Т [107]. Активный электрод (катод) диаметром 22 мм и длиной 20 мм, представляющий собой модель режущего инструмента, был изготовлен из стали Р6М5. В образцах стали Р6М5 для контроля температуры делалось отверстие с диаметром 3 мм и глубиной 19,5 мм, в котором устанавливалась термопара для измерения температуры электрода. Диаметр спая термопары – 1,5 мм. Глубина погружения электрода в электролит составляло 8-10 мм. В процессе электролит находился в циркуляционном режиме, и скорость подачи электролита составляла 3 л/мин. Диаметр отверстия конусообразной перегородки составлял 20 мм, что позволяло создавать разряд только в торцевой поверхности электрода (катада). При этом расстояние от поверхности катада до отверстия составляло 3-5 мм. Вторую термопару помещали в электролит на расстоянии 30 мм от поверхности активного электрода. С ее помощью измерялась температура электролита около активного электрода. Температура электролита, находящегося в ванне измерялась также ртутным термометром. Для регулирования температуры электролита использовался теплообменник, работающий на проточной воде [107, 108].

Во всех экспериментах регистрировалось напряжение на электродах и средняя сила тока между ними с помощью стрелочных приборов. При

построении ВАХ напряжение изменялось ступенчато с интервалом 10 В. Для каждой величины напряжение контролировалось достижением стационарных показаний амперметра и термопар.

Эксперименты по изучению энергетических характеристик проведены с электролитами, содержащими карбамид и карбонат натрия с различными концентрациями:

- 1) 15% карбамида, 10 % карбоната натрия;
- 2) 20% карбамида, 10 % карбоната натрия;
- 3) 25% карбамида, 10 % карбоната натрия.

На рисунке 3.1 показаны вольт-амперные характеристики процесса электролитно-плазменного азотирования при активном катоде. Видно, что величина плотности тока для всех концентраций электролита при одинаковых значениях напряжения имеет приблизительно одинаковое значение, т.е. величина тока, проходящего через образец в данном диапазоне концентраций, не сильно зависит от концентрации электролита. По виду вольт-амперных характеристик в электролитах и визуального наблюдения при катодной области можно проследить четыре области. Первая область, в которой величина тока пропорциональна приложенному напряжению, простирается до напряжений 200-220 В. Для данного участка характерно пропорциональное увеличение силы тока при увеличении напряжения. При этом увеличивается и температура электролита, что является следствием прохождения тока через электролит. Температуры электрода и электролита в этой области меньше температуры кипения электролита. Эта область, где температурные градиенты незначительны, и теплота передается естественной конвекцией к свободной поверхности жидкости [109, 110].

При дальнейшем увеличении напряжения на поверхности активного электрода (катада) начинает вскипать электролит, происходит активное выделение пузырьков у поверхности (пузырьковое кипение). Наблюдается более медленное увеличение силы тока вплоть до максимального значения. Эта вторая область характеристики, при которой температура активного электрода достигает температуры кипения воды (100-110°C).

В конце этой области (230-250 В) происходит резкое уменьшение силы тока при неизменных температурах электрода и электролита. Наступает третья область, характеризующаяся неустойчивостью системы, что связано с бурным кипением электролита и отдельными разрядами в разных точках активного электрода. При этом вблизи поверхности активного электрода создается газопаровая рубашка толщиной примерно 50-120 мкм [111], изолирующая активный электрод от электролита. Для третьей области характерно исчезновение пузырькового кипения и резкое падение силы тока, вследствие того, что образующаяся газопаровая оболочка имеет большее электрическое сопротивление, чем жидкий электролит. Наблюдается пленочное кипение. Поскольку газопаровая рубашка является менее электропроводной, то основное падение напряжения происходит именно в этой зоне, где и выделяется большее количество тепла. Вследствие образования газопаровой рубашки и прохождения через нее электрического тока образуется низкотемпературная плазма, которая

имеет характерный голубой цвет свечения оболочки вокруг детали. Чем ярче голубой цвет горения плазмы, тем больше в ней содержится ионов электролита, и, соответственно, ионов азота [112].

При дальнейшем увеличении напряжения до 320-330 В наблюдается образование аномального разряда, который приводит к более быстрому увеличению силы тока и резкому увеличению температуры электрода вплоть до его плавления. Это четвертая область ВАХ.

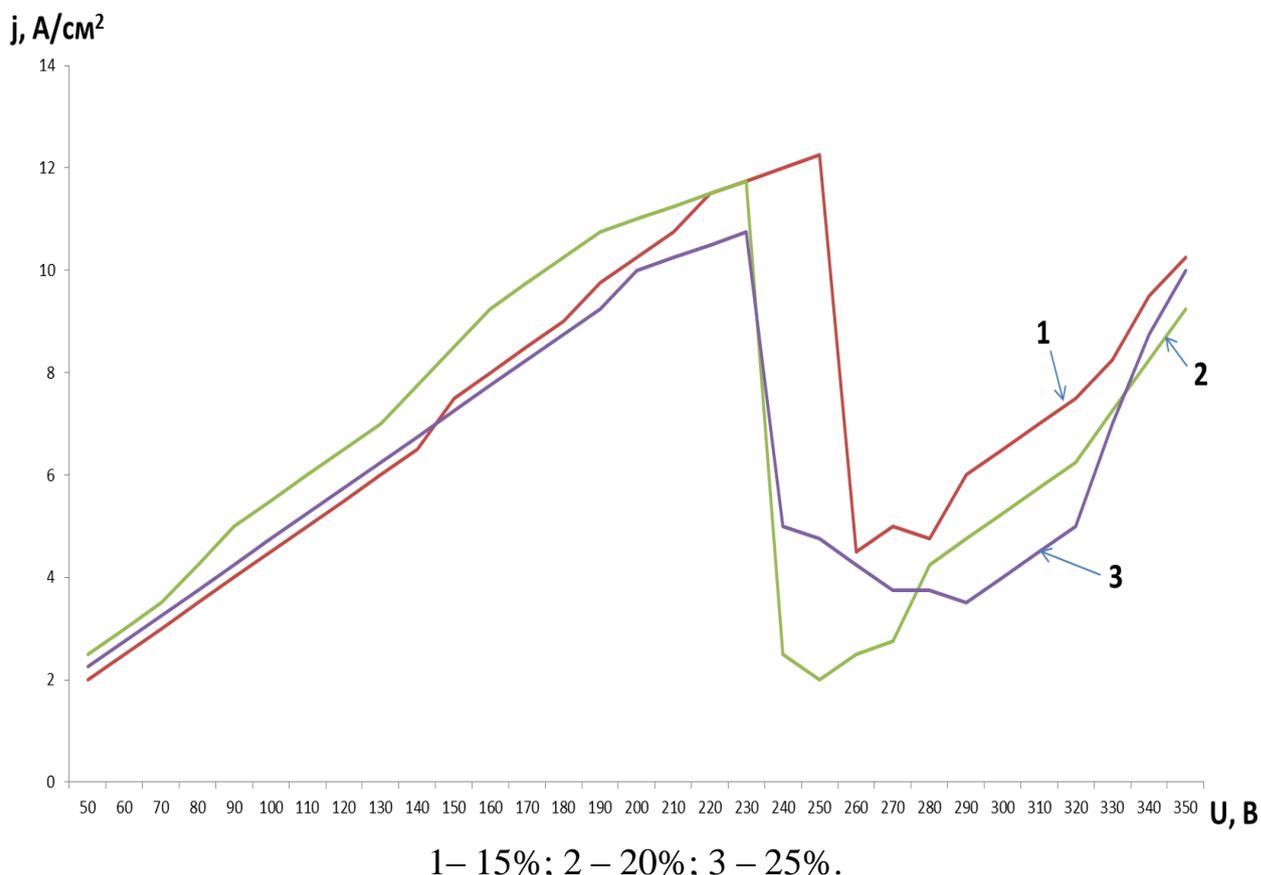


Рисунок 3.1. Вольт-амперные характеристики электролитической ячейки (по повышению напряжения) при активном катоде для электролитов с различными концентрациями карбамида

На рисунке 3.2 показаны ВАХ для карбамидо-натриевых электролитов, полученные по снижению напряжения. Наблюдается сдвиг вышеописанных областей ВАХ в сторону меньших напряжений. В ВАХ на многих участках ток значительно выше при тех же напряжениях, по сравнению с ВАХ, полученных по повышению напряжения. Протяженность четвертой и третьей области значительно больше, а протяженность первой области наоборот меньше. При этом на третьей области наблюдаются участки, в которых ток остается постоянным, и на этих участках обнаружено стабильное горение разряда. Все это связано с нагревом активного электрода в начале процесса за счет больших напряжений, что приводит к нагреву активного электрода и электролита вблизи поверхности активного электрода. Так, в начале процесса температура

электролита для всех электролитов составляла 30-35°C. В процессе она составила 50-60°C. Таким образом, за счет нагрева электролита появляются благоприятные условия для горения устойчивого разряда до сравнительно низких напряжений.

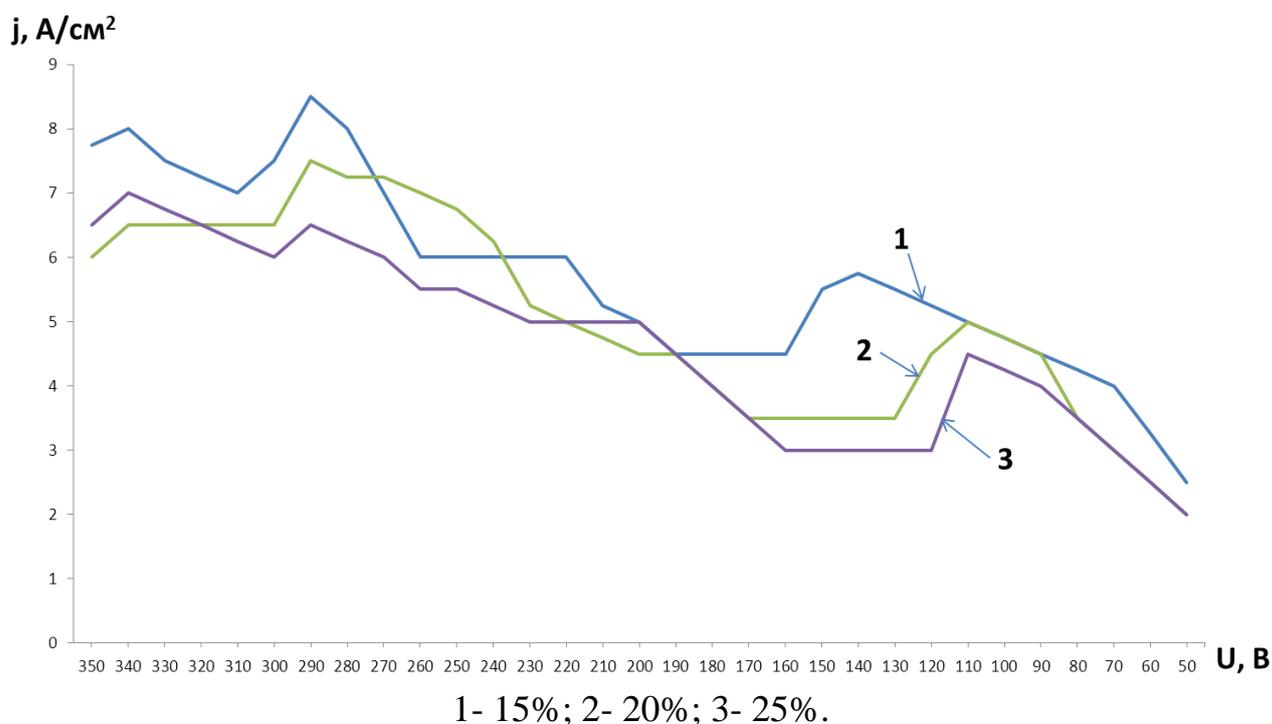


Рисунок 3.2 - Вольт-амперные характеристики электролитической ячейки (по снижению напряжения) при активном катоде для электролитов с различными концентрациями карбамида

На рисунке 3.3 показаны ВАХ для электролита, содержащего 20 % карбамида и 10% карбоната натрия, полученная по увеличению напряжения с последующим уменьшением. Обнаружено, что снижение напряжения после наступления четвертой стадии - устойчивого аномального разряда с нагретым электродом приводит к гистерезису в вольт-амперной характеристике процесса электролитно-плазменной обработки. При этом, при последующем снижении напряжения область устойчивого горения аномального разряда простирается до существенно более низких напряжений (до 250-260 В), чем это было на четвертой стадии в ВАХ по повышению напряжения. При этом происходит плавное снижение температуры активного электрода. При снижении напряжения до 260 В наблюдается снижение тока и появление пленочного кипения с образованием более стабильной низкотемпературной плазмы (парогазовой оболочки), и она простирается до напряжения 120 В. Это третья область ВАХ. Затем наблюдается резкое увеличение тока и возникновение пузырькового кипения (вторая область). При дальнейшем уменьшении напряжения опять приходим к первой области. Однако, вследствие нагрева электролита его сопротивление изменяется и обратная ветвь характеристики не совпадает с прямой ветвью.

Таким образом, в ВАХ при последующем уменьшении напряжения обнаружено увеличение протяженности третьей и четвертой области и уменьшение протяженности первой и второй области. Это связано в первую очередь с нагревом активного электрода (катода). Так, в конце процесса при получении ВАХ по увеличению напряжения (четвертая область) активный электрод был нагрет до 400-500°C за счет воздействия аномального разряда и в начале процесса последующего уменьшения напряжения активный электрод претерпевает четвертую область, и его нагрев продолжается до наступления третьей области. В третьей области активный электрод за счет пленочного кипения очень медленно остывает, что приводит к увеличению протяженности третьей области. Нагретый электрод в свою очередь будет нагревать электролит вблизи его поверхности. Вследствие нагрева активного электрода и электролита, возможно, уменьшается толщина парогазовой оболочки, что дает благоприятное условие для горения устойчивого разряда с большой протяженностью. При этом в ВАХ можно наблюдать две области, представляющие практический интерес: область 1, характеризующиеся устойчивым интенсивным горением аномального разряда и область 2 устойчивого стабильного (тлеюще-искрового) разряда.

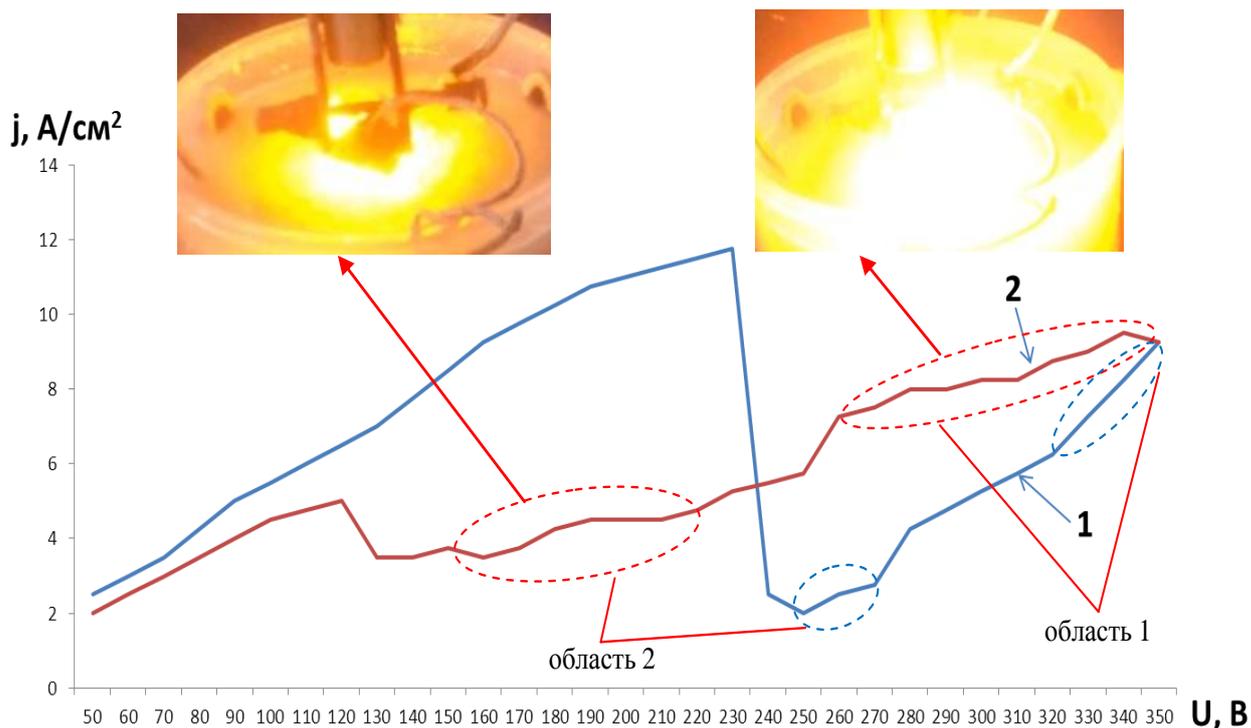


Рисунок 3.3 - Вольт-амперные характеристики электролитической ячейки при активном катоде для электролита, содержащей 20% карбамида и 10% карбоната натрия по повышению (1) с последующим снижением (2) напряжения

Для того чтобы установить возможность управления электролитно-плазменным разрядом и установить границы рабочих областей, нами были получены ВАХ процесса ЭПА при различных температурах электролита и активного электрода (катода).

На рисунке 3.4 показаны ВАХ при температурах электролита 60, 70, 80 и 90°C. Из рисунка видно, что с повышением температуры электролита уменьшается протяженность первой и второй области - области нормального электролиза и области пузырькового кипения. А протяженность третьей и четвертой области увеличивается. При этом первая и вторая область по виду ВАХ не различается, их можно выявить визуальным наблюдением. Обнаружено, что при электролитах, нагретых до 70, 80 и 90°C, процессы третьей области – процессы пленочного кипения более стабильны и характеризуются большой продолжительностью.

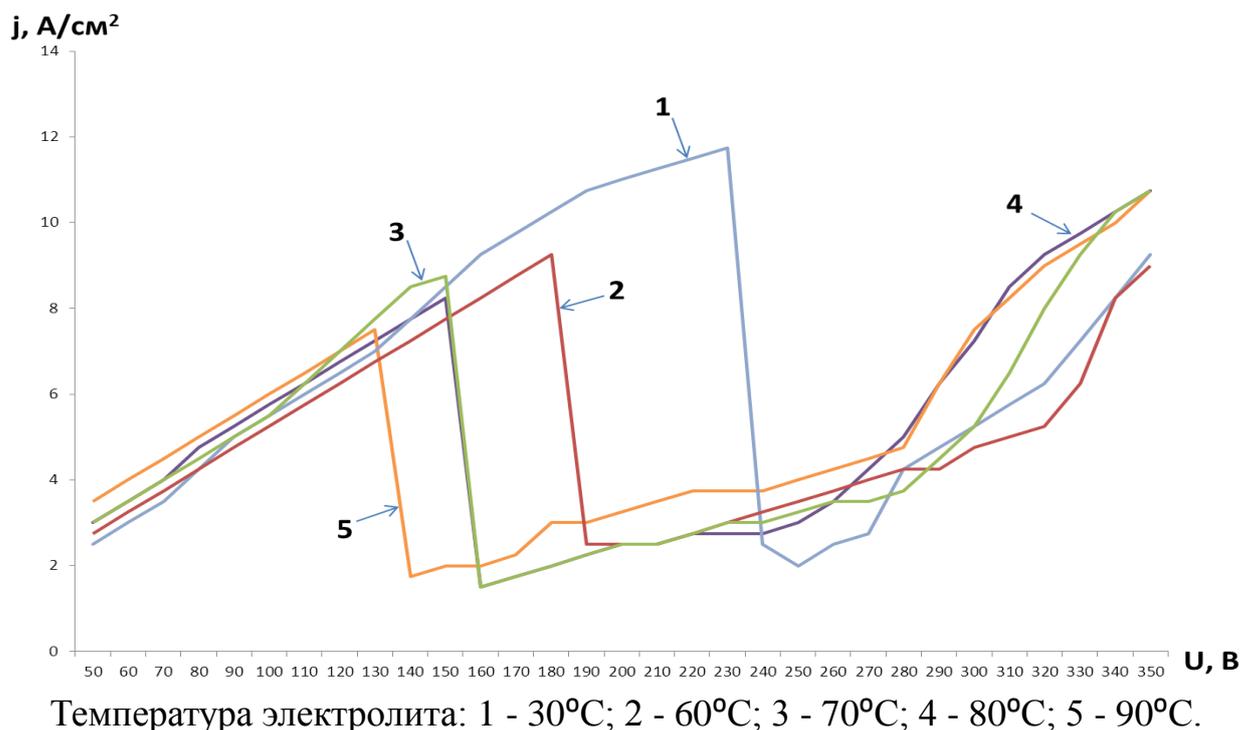


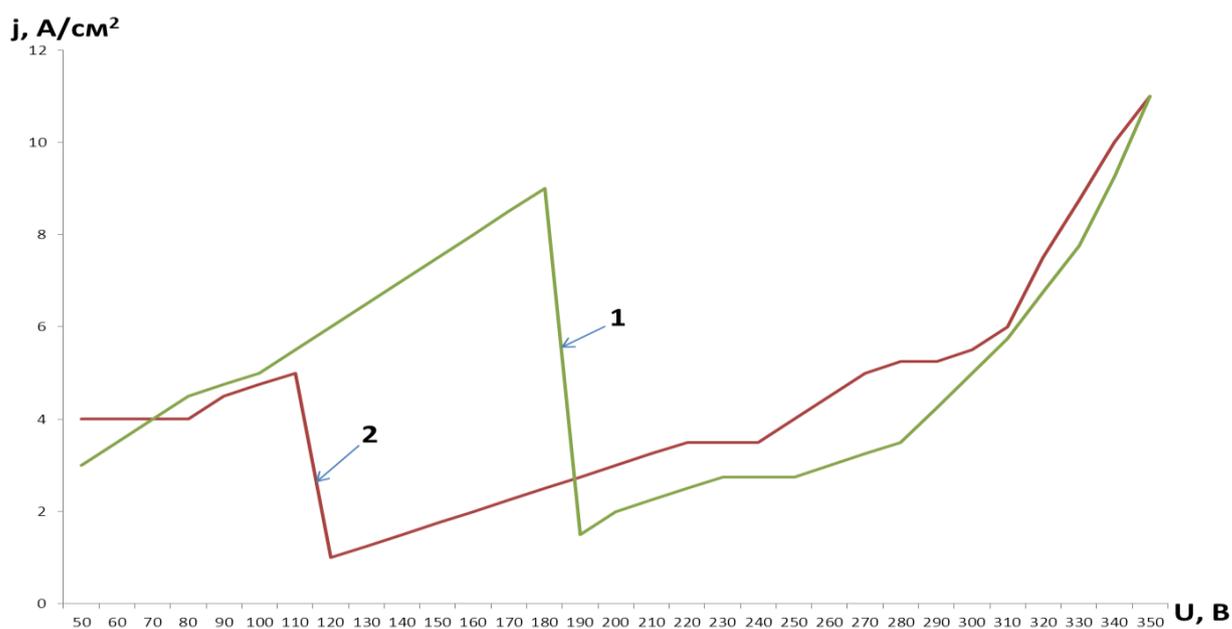
Рисунок 3.4 - Вольт-амперные характеристики электролитической ячейки при активном катоде для предварительно нагретых электролитов, содержащей 20% карбамида и 10% карбоната натрия

ВАХ, полученные при предварительном нагревом активном электроде (катада) показали, что процесс очень похож на процесс при нагревом электролите (рисунок 3.5). При предварительном нагревом до 300°C электроде наблюдается все четыре вышеперечисленные области, а при предварительном нагревом до 500°C электроде наблюдается только три области. При этом процесс начинается с пузырькового кипения (вторая область). Наблюдается увеличение протяженности третьей области, которая является необходимой для проведения процесса насыщения.

Известно, что электролитно-плазменный процесс стабилен при больших значениях напряжения (при 260 и 320 В). В этом случае также не столь существенны отклонения температуры нагрева и трудность управления температурой нагрева, что приводит вплоть до плавления обрабатываемого

материала. Из полученных ВАХ при предварительно нагретых электролитах или нагретого активного электрода можно наблюдать такие участки, в которых наблюдается более стабильный разряд при напряжении 140-240 В. Такие стабильные разряды не наблюдаются при предварительном не нагревании электролита или активного электрода. Так, при обычных условиях при низком напряжении до 240 В процесс протекает нестабильно и происходят броски тока. Таким образом, предварительным нагревом активного электрода появляется возможность получения устойчивого стабильного разряда при более низких температурах. Поскольку, получение стабильного разряда при более низких напряжениях является актуальной задачей с точки зрения энергосбережения.

Предполагается, что наблюдаемые стабильные разряды при более низких напряжениях при предварительном нагреве электролитах или активного электрода позволяют проводить насыщения поверхности материалов при более низких температурах (450-550), не ухудшая их шероховатости при низкой энергоемкости. Поскольку энергосберегающий эффект в значительной степени зависит от плотности тока и связан с минимально допустимым напряжением при процессе обработки.



Температура активного электрода: 1 - 300°C; 2 - 500°C.

Рисунок 3.5 - Вольт-амперные характеристики электролитической ячейки при активном катоде для предварительно нагретого активного электрода (катада)

Таким образом, на основе проведенных исследований определены энергетические параметры процесса, которые позволили получить более устойчивый, стабильный разряд. Тем не менее для получения стабильного разряда при более низких напряжениях необходимо либо, чтобы электролит был нагрет от 70°C, либо был нагрет активный электрод (катод) до 500°C, что является трудоемким и снижает производительность процесса обработки. В

связи с этим нами поставлена задача по разработке эффективного режима катодного электролитно-плазменного нагрева с высокой производительностью, который позволит проводить процесс азотирования в стабильном разряде.

### **3.2 Разработка режима катодного электролитно-плазменного нагрева**

Для получения эффекта азотирования в электролитной плазме необходимым условием является существование устойчивой парогазовой оболочки (низкотемпературной плазмы) вокруг обрабатываемого материала, в которой имеются активные ионы азота, которые внедряясь в глубь поверхности материала образуют азотированные слои. Парогазовая оболочка образуется и существует в определенном диапазоне различных параметров: электрические характеристики цепи, тепловые условия пленочного кипения, свойства электролита, гидродинамические условия.

Энергетические характеристики цепи для рассматриваемых электролитов достаточно подробно изучены в разделе 3.3. Определены возможности получения стабильного разряда, энергетические параметры для получения более устойчивого разряда. На основе этих исследований поставлена задача по разработке эффективного режима катодного электролитно-плазменного нагрева, который позволяет проводить процесс азотирования в стабильном разряде, также по повышению производительности процесса электролитно-плазменной обработки за счет снижения трудоемкости и энергетических затрат.

Как известно [48, 113], при электролитно-плазменной обработке энергосберегающий эффект в значительной степени зависит от обрабатываемого материала и связан с плотностью тока и напряжением. Снизить плотность тока можно добавкой в электролит поверхностно-активных веществ, которые облегчают условия возникновения парогазовой оболочки. Однако такие добавки при катодном процессе приводят к неустойчивости парогазовой оболочки, что не позволяет проводить процесс из-за трудности регулировки температуры катода.

При катодном режиме парогазовая оболочка более устойчива при больших значениях напряжения 260-320 В. Однако при таких напряжениях наблюдается интенсивное свечение парогазовой оболочки с высокоскоростным нагревом изделия, что затрудняет процесс регулирования температуры. Все это связано с образованием аномального дугового разряда в контакте катода с электролитом. Кроме того, обработка при больших напряжениях повышает энергоемкость процесса обработки. А при более низких напряжениях 150-250 В процесс обработки нестабилен, происходят броски тока и ряде случаев невозможно проводить нагрев изделия. Однако, на основе проведенных в предыдущем разделе исследований, определено, что при напряжениях 170-220 В можно получить устойчивую парогазовую оболочку. В этом случае либо температура электролита должна быть более высокой и составлять 80-90°C, либо температура активного электрода выше 400°C.

Нами проведенные опыты показали, что при более низких напряжениях 170-220 В при температуре электролита 80-90°C или при температуре катода выше 400°C можно получить устойчивую парогазовую оболочку. Однако при

предварительно нагретом электролите процесс нагрева до температуры насыщения происходит медленно, и при достижении температуры насыщения возникает трудность удержания температуры на определенном уровне из-за сравнительно высокой температуры электролита. При этом необходимо быстрое остывание электролита до рабочей температуры (50-70°C) после достижения температуры насыщения. А в процессе обработки предварительно нагретого активного электрода (катода) температура активного электрода быстро достигает температуры насыщения и при удержании температуры на определенном уровне не возникает трудностей. Таким образом, при обработке изделий по первому варианту возникает трудность удержания температуры на определенном уровне, а по второму варианту необходимо будет предварительно нагревать активный электрод до температур выше 400°C, что является трудоемким процессом.

В таблице 3.1 показано влияние напряжения и температуры электролита на стабильность процесса электролитно-плазменного нагрева в катодном режиме. Опыты проводились в электролите из водного раствора, содержащем 20% карбамида, 10% карбоната натрия.

Из анализа таблицы 3.1 видно, что когда температура электролита и активного электрода (катода) соответствует комнатной температуре в процессе нагрева при напряжении 200 В процесс нестабильный и наблюдаются броски тока, при напряжении 320 В процесс стабильный, но наблюдается интенсивный нагрев катода вплоть до его плавления. На основе таблицы можно утверждать, что для получения стабильного разряда необходимо либо предварительно нагреть электролит, либо предварительно нагреть активный электрод, что являются не эффективными из-за трудоемкости. Для того чтобы получить стабильный разряд без каких либо дополнительных операций, авторами предложен способ двухступенчатого электролитно-плазменного нагрева [108, 114, 115].

Таблица 3.1 - Влияние различных условий нагрева на состояние процесса

Рабочее напряжение, В	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Температура электролита, °С	Температура катода, °С	Стабильность процесса
200	2-3	20-30	20-30	Нестабильный, броски тока
200	2-3	60	20-30	Нестабильный
200	2-3	80	20-30	Стабильный
320	6-7	20-30	20-30	Стабильный, интенсивный
200	2-3	20-30	200-220	Нестабильный
200	2-3	20-30	300-220	Нестабильный
200	2-3	20-30	400-420	Стабильный

Способ двухступенчатого электролитно-плазменного нагрева представляет собой нагрев активного электрода (катода) до 400-500<sup>0</sup>С аномальным разрядом при напряжениях 300-320 В с последующим переходом на режим пленочного кипения резким снижением напряжения до 180-200 В. Схема процесса электролитно-плазменного нагрева материала в двухступенчатом режиме показана на рисунке 3.6. Разработанный режим позволяет получить стабильный разряд без применения каких либо дополнительных операций на одной и той же установке, что снижает трудоемкость процесса с одновременным повышением производительности процесса.

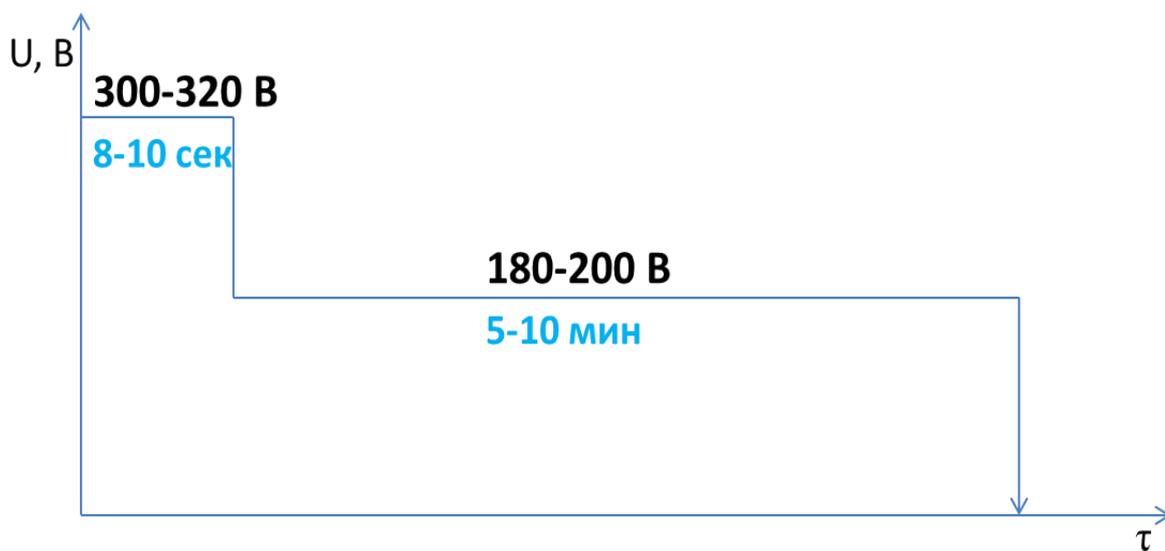


Рисунок 3.6 - Схема процесса электролитно-плазменного нагрева материала в двухступенчатом режиме

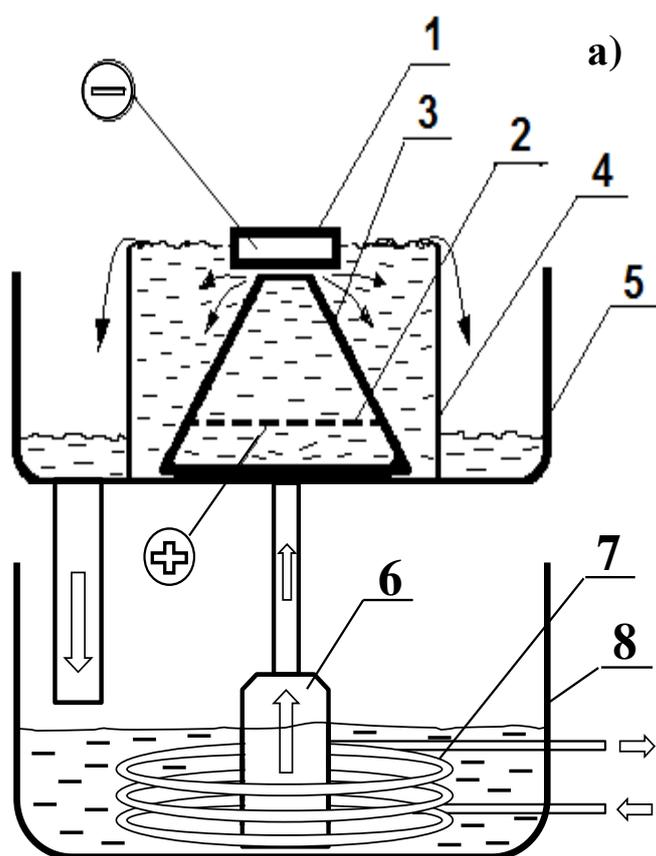
При нагреве в разработанном двухступенчатом режиме при подаче напряжения 300-320 В температура активного электрода быстро достигает температуры насыщения, и последующее снижение напряжения до 180-200 В позволяет удерживать температуру на определенном уровне. Регулирование температуры насыщения также можно производить путем изменения скорости подачи электролита.

При двухступенчатом электролитно-плазменном нагреве изделия на первой ступени обработки используется более высокое напряжение, а на второй ступени более низкое [114-117]. Первая ступень используется для нагрева образца до температуры выше 200<sup>0</sup>С и получения стабильной парогазовой оболочки, а вторая ступень для насыщения поверхности азотом в электролитной плазме за счет выдержки температуры катода на определенном уровне. Разработанный режим двухступенчатого электролитно-плазменного нагрева позволяет поддерживать стабильное горение низкотемпературной плазмы, обеспечивает плавное регулирование температуры и исключение образования аномального дугового разряда в процессе насыщения, который ухудшает шероховатость поверхности детали.

На основе разработанного режима двухступенчатого электролитно-плазменного нагрева разработан способ электролитно-плазменного

азотирования быстрорежущих сталей. Разработанный способ азотирования быстрорежущих сталей осуществляется следующим образом (рисунок 3.7) [116-118]. Перед началом работы рабочая ванна заполняется электролитом. Затем электролит с помощью насоса, установленного на дне рабочей ванны, поступает в электролитическую ячейку. При этом электролит выходит через отверстие конусообразной перегородки в виде струи и заполняет электролитическую ячейку. Затем электролит сливается через отверстия электролитической ячейки, предназначенные для слива электролита, в поддон, а затем обратно в рабочую ванну. Таким образом, электролит находится в циркуляционном режиме. Скорость подачи электролита 2 (расход) составляет 4-7 л/мин. Скорость подачи охлаждающей проточной воды в теплообменник составляет 3-6 л/мин. Принятые параметры охлаждения электролита позволяют поддерживать температуру электролита в пределах 40-70°C при нагреве образцов до температуры 500-600°C. С помощью устройства для крепления обрабатываемое изделие погружается в электролит так, чтобы обрабатываемая зона изделий находилась на расстоянии 2-3 мм от отверстия конусообразной перегородки. При этом через отверстие конусообразной перегородки, находящейся ниже высоты электролитической ячейки на 10-15 мм, на обрабатываемую зону подается струя электролита. Затем анод подключается к положительному полюсу источника питания, а обрабатываемое изделие – катод к его отрицательному полюсу. Для нагрева до температуры насыщения между электродами подается напряжение 260-320 В и при этом плотность тока составляет 3-4 А/см<sup>2</sup>. При таких напряжениях формируется интенсивно светящийся плазменный слой в прикатодной области, и изделие нагревается со скоростью 60-100°C/сек. При этом между электродами образуется аномальный дуговой разряд, из-за которого обрабатываемый инструмент быстро нагревается [119]. После достижения температуры насыщения (через 5-8 сек), резкое снижение напряжения до 110-200 В инициирует переход аномального дугового разряда в тлеюще-искровой разряд. При этом в прикатодной области образуется устойчивый парогазовый слой (парогазовая оболочка), за счет которого температура поддерживается на определенном уровне. При необходимости температура также управляется изменением напора электролита. Такой режим двухступенчатого нагрева в свою очередь не позволяет подвергать инструмент эрозии сильным увеличением шероховатости, а также обеспечивает возможность управления температурой разогрева обрабатываемого инструмента-катада, а, следовательно, и процессом диффузионного насыщения, то есть позволяет плавно регулировать и выдерживать температуру на определенном уровне. Величина вторичного напряжения в свою очередь зависит от состава электролита и от соотношений площади анода к катоду.

На рисунке 3.7 приведена схема экспериментальной установки для электролитно-плазменного азотирования сталей и изделий, изготовленных из них [118].



1-обрабатываемый образец (катод), 2-анод из нержавеющей стали с отверстиями, 3-конусообразная перегородка, 4-электролитическая ячейка, 5-поддон, 6-насос, 7-теплообменник, 8-ванна с электролитом

Рисунок 3.7 - Схема установки и процесс электролитно-плазменного азотирования образца быстрорежущей стали

Таким образом, разработанный двухступенчатый режим нагрева позволяет применить катодный процесс электролитно-плазменного нагрева для азотирования изделий, причем при низких температурах, что позволяет применить данный метод в качестве финишной обработки изделий, в частности, азотировать режущие инструменты из быстрорежущих сталей, прошедших упрочняющую термическую обработку. Также этот режим позволяет автоматизировать процесс электролитно-плазменного азотирования.

### 3.3 Выбор состава электролита для азотирования быстрорежущих сталей

Образование устойчивой сплошной парогазовой оболочки вокруг активного электрода является необходимым условием для осуществления электролитно-плазменного азотирования. На образование устойчивой сплошной парогазовой оболочки влияют не только параметры электрической цепи, но и молекулярные свойства жидкости, которые зависят от состава электролита и его концентрации [120, 121]. Кроме того, основные показатели качества электролитно-плазменного азотирования, к которым можно отнести твердость, толщину азотированного слоя и износостойкость, зависят от ряда факторов:

состав электролита, плотность тока, напряжения, температуры электролита, времени обработки. Среди этих факторов важнейшая роль принадлежит составу электролита. Для азотирования сталей наиболее широко применяются водные растворы аммиака, хлористого аммония, ацетона, азотной кислоты [122-126]. Однако эти электролиты являются экологически вредными.

В связи с этим, для проведения азотирования был выбран электролит на основе карбамида. Электролит на основе карбамида выбран, т. к. данное вещество является источником азота, а так же характеризуется дешевизной и экологической безопасностью. В отличие от ранее применявшихся растворов (аммиака, азотной кислоты) азотный потенциал парогазовой оболочки для карбамида меняются по мере выработки раствора с одинаковой скоростью. Кроме того, данное вещество не улетучивается из раствора (в отличие от аммиака). Важно также, что карбамид хорошо растворим в воде: при 20°C растворимость карбамида 51,83 % (масс) [127].

Как известно [48, 128], для катодного процесса наиболее оптимальным компонентом, обеспечивающим устойчивый разряд является карбонат натрия. Кроме того карбонат натрия хорошо взаимодействует с карбамидом. В связи с этим в качестве компонента, обеспечивающего электропроводность электролита, выбран карбонат натрия.

На основе полученных ВАХ нами были выбраны для ЭПА следующие электролиты, содержащие карбамид и карбонат натрия с различными концентрациями:

- 1) 15% карбамида, 10% карбоната натрия;
- 2) 20% карбамида, 10% карбоната натрия;
- 3) 25% карбамида, 10% карбоната натрия.

Данные электролиты были выбраны исходя из следующих соображений:

- При проведении процесса электролитно-плазменного разряда указанные электролиты не образуют токсичных соединений;

- Оптимальные значения вязкости электролита и удельного электрического сопротивления.

Основными критериями выбора оптимального состава из этих электролитов были обеспечение устойчивости парогазовой оболочки и качество обработанной поверхности (шероховатость).

Полученные в разделе 3.1 вольт-амперные характеристики для рассматриваемых электролитов показали, что величина плотности тока для электролитов с различным содержанием карбамида имеет приблизительно одинаковое значение, т.е. величина тока, проходящего через образец не сильно зависит от концентрации карбамида в электролите в рассматриваемом диапазоне концентрации.

Тем не менее, насыщающая способность для рассматриваемых электролитов может быть различаться, так как насыщающая способность электролита сильно зависит от содержания в нем насыщаемого вещества, в нашем случае им является азот.

Для определения насыщающей способности рассматриваемых электролитов было проведено электролитно-плазменное азотирование образцов

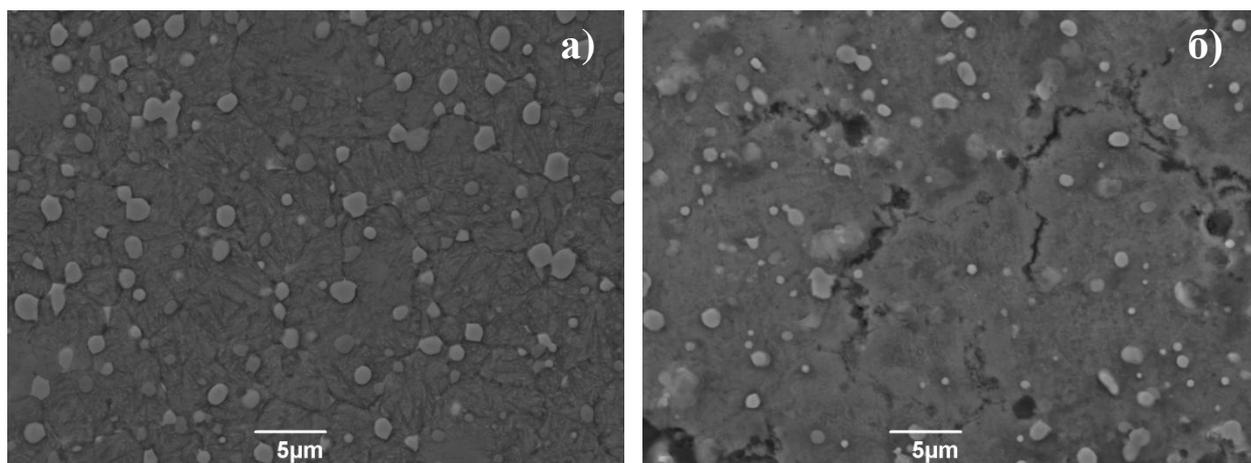
стали Р6М5 при температуре 500°С в рассматриваемых электролитах. Для определения концентрации азота на поверхностном слое был проведен элементный анализ на оптико-эмиссионном спектрометре (таблица 3.2). Анализ показал, что после азотирования в электролите, который содержит 15%, 20% и 25% карбамида, в поверхностном слое наблюдается азот 0,084%, 0,1087% и 0,1262%, соответственно.

Таблица 3.2 -Элементный состав поверхностного слоя стали Р6М5 после азотирования

Элементный состав, после азотирования в электролите, содержащего 15 % карбамида									
№	C, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %	Cr, %	Mo, %	Ni, %	Al, %
1	0,821	0,4985	0,251	0,0339	0,0202	4,097	5,33	0,2703	0,0454
	Co, %	Cu, %	Ti, %	V, %	W, %	Sn, %	N, %	Fe, %	
1	0,1282	0,22	0,0044	2,1617	6,59	0	0,0084	79,52	
Элементный состав, после азотирования в электролите, содержащего 20 % карбамида									
№	C, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %	Cr, %	Mo, %	Ni, %	Al, %
2	0,871	0,506	0,2523	0,0351	0,0222	3,819	5,45	0,2623	0.1320
	Co, %	Cu, %	Ti, %	V, %	W, %	Sn, %	N, %	Fe, %	
2	0,126	0,2169	0,0049	2,329	7,0266	0	0,1087	78,97	
Элементный состав, после азотирования в электролите, содержащего 25 % карбамида									
№	C, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %	Cr, %	Mo, %	Ni, %	Al, %
3	0,866	0,496	0,2529	0,0345	0,0202	3,985	5,231	0,2818	0.1320
	Co, %	Cu, %	Ti, %	V, %	W, %	Sn, %	N, %	Fe, %	
3	0,1267	0,2186	0,0041	2,227	6,69	0	0,1262	79,44	

Из анализа таблицы 3.2 можно заключить, что для азотирования быстрорежущих сталей наиболее оптимальными составами электролита являются электролиты, содержащие 20 и 25% карбамида. Кроме того при использовании этих электролитов концентрацией карбамида 20, 25 % образуется стабильный, устойчивый разряд. Однако, полученные в растровом электронном микроскопе изображения поверхности стали Р6М5, показали, что обработка в электролите, содержащем 25% карбамида и 10% карбоната натрия сопровождается образованием трещин и пор на некоторых участках поверхности (рисунок 3.8). Возможно, это связано со сравнительно интенсивным нагревом до температуры насыщения за счет низкого электросопротивления электролита, содержащего 25 % карбамида, что приводит к возникновению и развитию ямок травления, представляющих собой места карбидов, также трещины образуются из-за температурного воздействия. Так, повышение содержания карбамида приводит к снижению электросопротивления раствора и это в свою очередь приводит к быстрому

разогреву активного катода при нагреве аномальным разрядом на первой ступени разработанного двухступенчатого процесса нагрева.



а - в электролите из водного раствора, содержащего 20% карбамида и 10 карбоната натрия; б - в электролите из водного раствора, содержащего 25% карбамида и 10 карбоната натрия

Рисунок 3.8 - РЭМ-изображение поверхности стали Р6М5 после азотирования

Таким образом, результаты проведенных работ показали, что более эффективным и оптимальным составом электролита на основе карбамида является электролит из водного раствора, содержащий 20% карбамида, 10% карбоната натрия.

### **3.4 Выбор оптимальных режимов электролитно-плазменного азотирования быстрорежущей стали**

Азотирование является процессом многоцелевого назначения, которым упрочняется широкая гамма металлов и сплавов. Получающийся после азотирования диффузионный слой обеспечивает широкий диапазон физико-механических характеристик упрочняемых материалов [129]. Однако конкретные условия эксплуатации требуют создания регулируемого диффузионного слоя с формированием тех или иных фазовых и структурных составляющих, которые обеспечивают работоспособность изделий при повышенных износе, коррозии и знакопеременных нагрузках.

Для режущего и штампового инструмента, а также деталей из высоколегированных сталей, режим эксплуатации которых сопровождается повышенным износом и ударным нагрузками, желательно формирование развитой высокопрочной зоны внутреннего азотирования без хрупкого поверхностного нитридного слоя [129, 130].

В связи с этим, с целью получения диффузионного слоя на базе твердого раствора и нитридов легирующих элементов без образования хрупких нитридов железа были исследованы влияния режимов электролитно-плазменного азотирования на структуру и свойства образцов быстрорежущей стали Р6М5.

Процесс обработки проводили в электролите из водного раствора, содержащего 20% карбамида, 10% карбоната натрия в следующем режиме: температура азотирования образцов – 450-550°C, подаваемое напряжение между анодом и образцом при нагреве до температуры азотирования – 320 В, а при выдержке при 450-550°C – 180-200 В, время азотирования варьировалось от 3 до 12 минут.

Металлографический анализ показал, что при азотировании электролитно-плазменным воздействием при 550°C протекает процесс диффузионного насыщения стали азотом с ускоренным образованием модифицированного слоя на поверхности стали Р6М5. Микроструктура модифицированного слоя стали Р6М5 показана на рисунке 3.10. Видно, что после азотирования при 550°C в течение 3-7 мин на поверхности образцов стали Р6М5 формируется модифицированный слой толщиной 20-40 мкм, состоящий только из диффузионного слоя на базе твердого раствора (рисунок 3.9 а, б, в). А повышение продолжительности процесса электролитно-плазменного азотирования от 7 мин приводит к формированию на поверхности нитридного слоя, который может привести к хрупкому разрушению инструмента (рисунок 3.9 г). Ранее металлографические исследования, результаты которые обсуждались в работах [131-133], показали, что модифицированный слой, состоящий только из зоны внутреннего азотирования, представляет собой азотистый мартенсит.

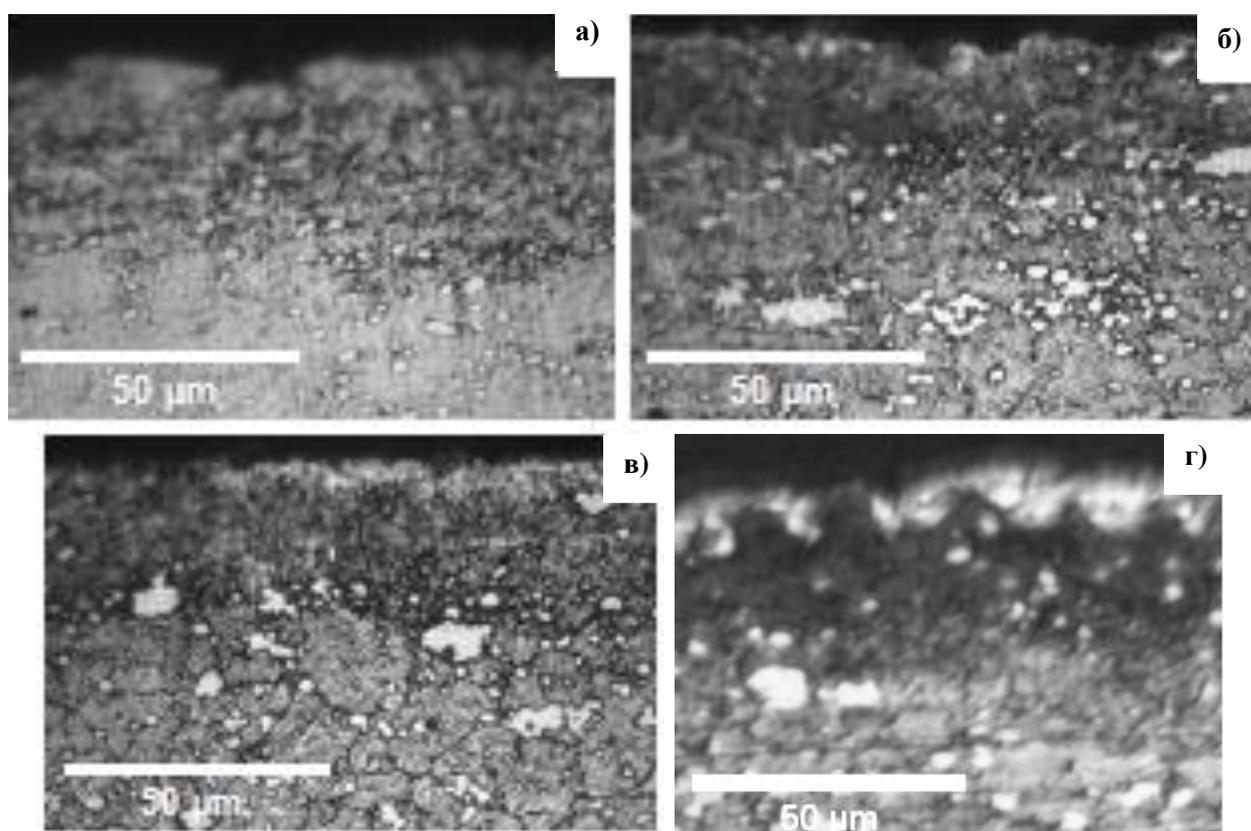


Рисунок 3.9 - Микроструктура поверхностных модифицированных слоев стали Р6М5 после азотирования при 550°C в течение 3 мин (а), 5 мин (б), 7 мин (в) и 9 мин (г)

На рисунке 3.10 приведены зависимости микротвердости стали Р6М5 от продолжительности азотирования при температуре 550°C. Видно, что микротвердость в зависимости от времени азотирования возрастает, и, после 7 минут азотирования рост микротвердости становится незначительным.

Исследования морфологии поверхности, проведенные методом атомно-силовой микроскопии, показали, что поверхность в исходном состоянии обладает менее выраженной топографией, чем поверхность, подвергнутая электролитно-плазменному азотированию (рисунок 3.11). Азотированная поверхность отличается большей величиной поверхностных микронеровностей. Это может быть объясняется распылением поверхностного слоя в процессе модифицирования налетающими заряженными частицами электролитной плазмы и электрическими разрядами [51, 134]. При этом микронеровность модифицированных поверхностных слоев увеличивается с ростом времени выдержки, что вполне закономерно.

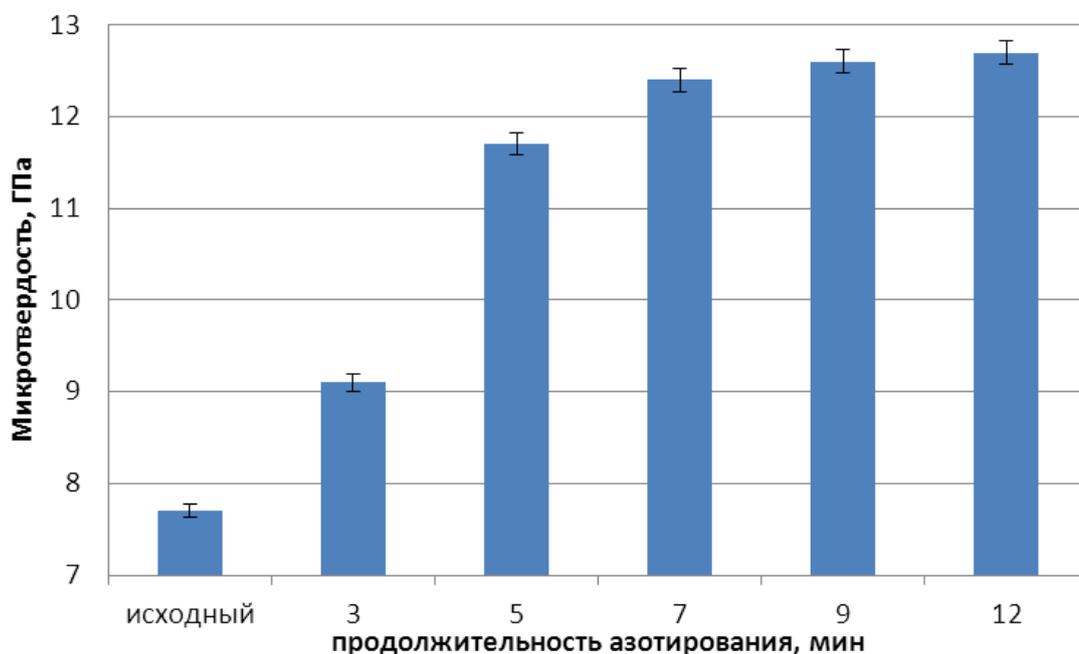
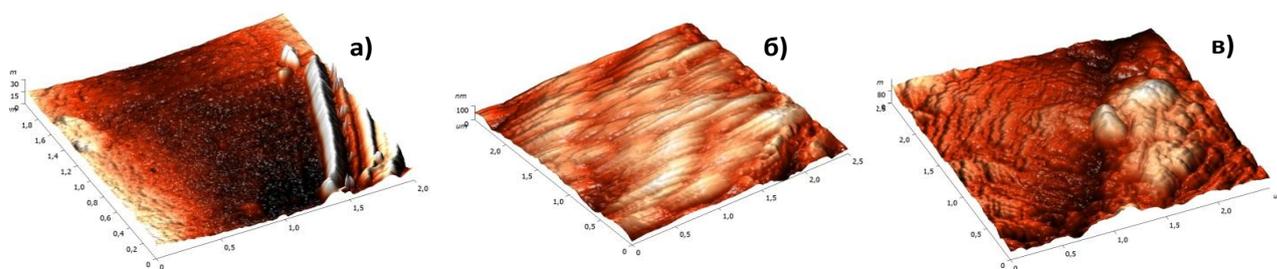


Рисунок 3.10 - Зависимость микротвердости стали Р6М5 от продолжительности азотирования при 550°C



а - 3 мин; б - 5 мин; в - 7 мин.

Рисунок 3.11 - Изображения рельефа поверхности образцов стали Р6М5, азотированных электролитно-плазменным воздействием при 550°C с продолжительностью 3 мин (а), 5 мин (б) и 7 мин (в)

На рисунке 3.12 показана зависимость параметра шероховатости поверхности образцов стали Р6М5 от продолжительности процесса азотирования. Видно, что параметр шероховатости увеличивается с увеличением времени азотирования. При этом, при азотировании в течение 9 и 12 минут наблюдается резкое увеличение шероховатости. Сильное увеличение шероховатости при обработке с продолжительностью 9, 12 мин, возможно, связано с изменением состава электролита, других технологических характеристик обработки, что приводит к интенсивному воздействию ионов электролитической плазмы и электрического разряда. Металлографический анализ, данные микротвердости и шероховатости показывают, что азотирование с продолжительностью до 7 мин позволяет получить упрочненный слой необходимой толщины и допускаемой шероховатости для режущих инструментов из быстрорежущих сталей. Таким образом, можно установить, что оптимальное время электролитно-плазменного азотирования быстрорежущей стали Р6М5 в рассматриваемом электролите на основе карбамида составляет 7 минут. В связи с этим, далее исследовали только те образцы, которые были азотированы в течение 7 мин.

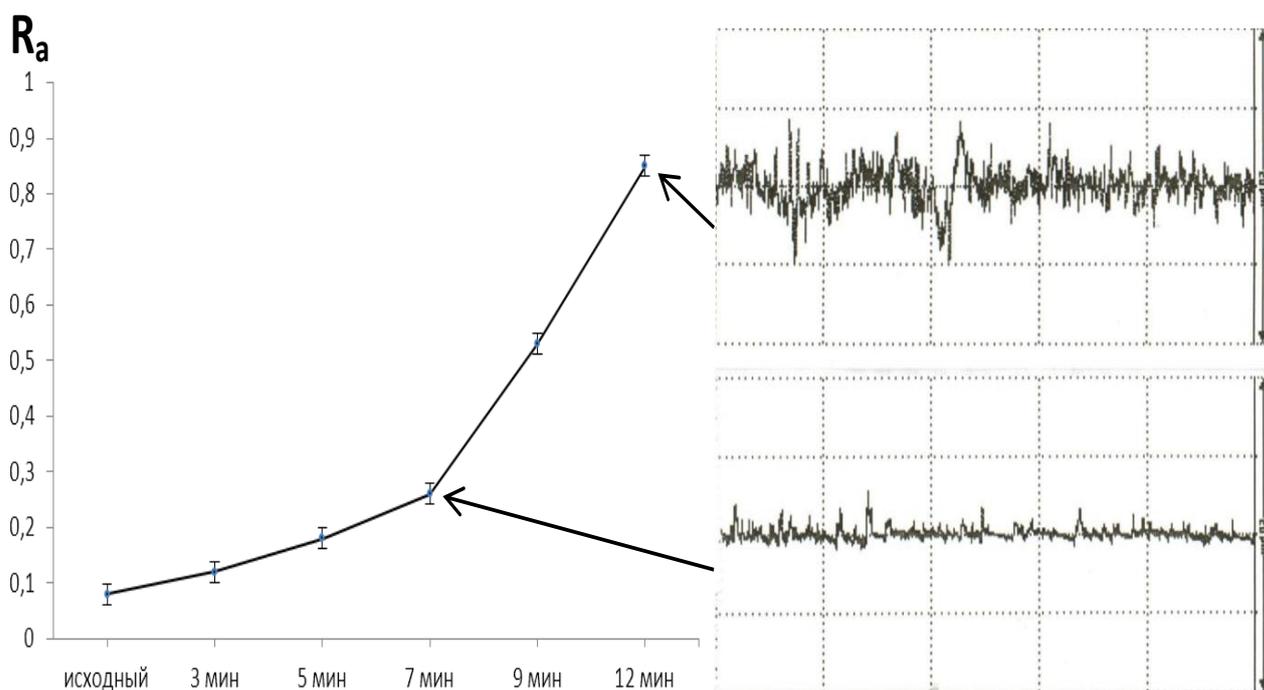


Рисунок 3.12 - Зависимости шероховатости образцов стали Р6М5 от продолжительности азотирования при 550°C

На рисунке 3.13 представлены изменения интенсивности изнашивания  $J$ , относительной износостойкости к абразивному износу  $K_i$  и микротвердости  $H$  в зависимости от температуры азотирования при постоянной длительности процесса - 7 минут. Видно, что образцы стали Р6М5, азотированные при температуре 550°C показывают наивысшую микротвердость и минимальную интенсивность изнашивания по сравнению с остальными образцами.

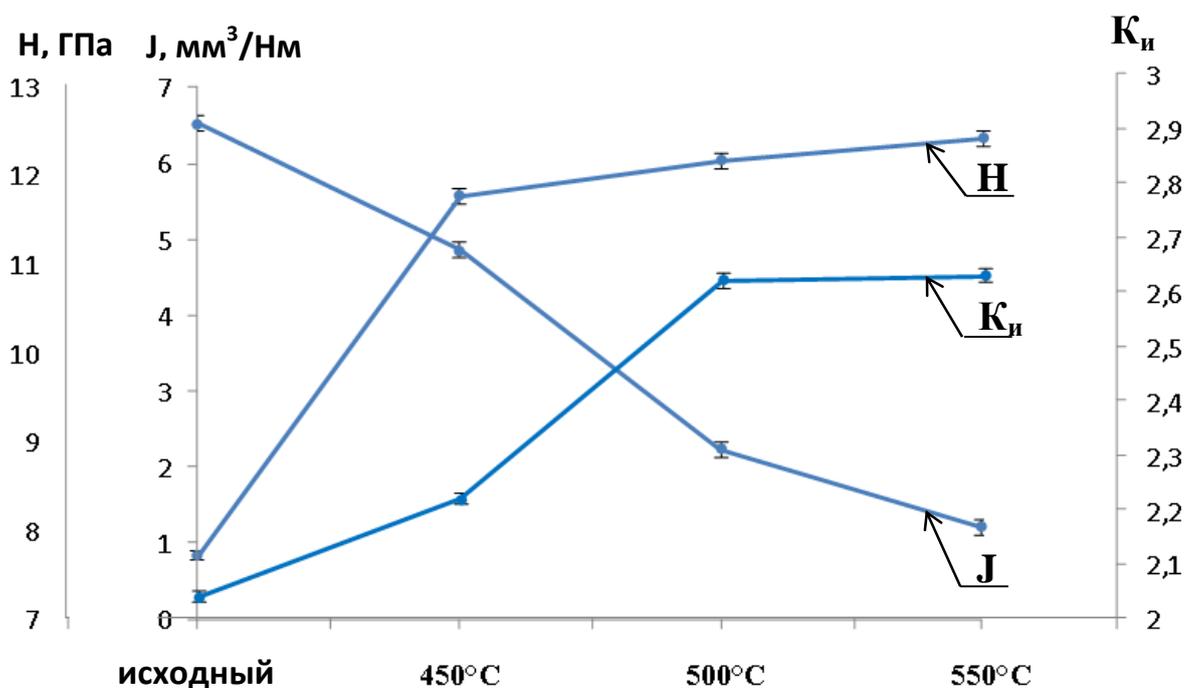


Рисунок 3.13 -Изменения интенсивности изнашивания J, относительной износостойкости к абразивному износу K<sub>н</sub> и микротвердости H стали P6M5 в зависимости от температуры азотирования

Таким образом, на основе экспериментальных исследований, выбраны оптимальные режимы электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей, в которых формируется равномерный модифицированный слой, состоящий из диффузионного слоя на базе твердого раствора без слоя хрупких нитридов железа: температура азотирования – 500-550°С, продолжительность процесса азотирования – до 7 минут.

### 3.5 Выводы по третьей главе

Таким образом, на основе полученных результатов работ, приведенных в третьей главе можно сделать следующие выводы:

1. На основе исследования энергетических характеристик электролитно-плазменного процесса определены возможности получения стабильного разряда и необходимые условия существования устойчивой парогазовой оболочки вблизи поверхности катода (обрабатываемый материал) при более низких напряжениях. Установлено, что для проведения катодного электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей в электролите на основе карбамида необходимо, либо предварительно нагревать электролит, либо предварительно нагреть активный электрод с целью получения устойчивого разряда, обеспечивающего насыщение поверхности ионами азота;

2. Разработан эффективный способ катодного электролитно-плазменного нагрева быстрорежущих сталей для азотирования их поверхностного слоя. Разработанный способ двухступенчатого электролитно-плазменного нагрева представляет собой нагрев активного электрода (катода) до 400-500°С аномальным разрядом при напряжениях 300-320 В с последующим переходом на режим пленочного кипения резким снижением напряжения до 180-200°С.

Так, в режиме пленочного кипения создается благоприятное условие для проведения процесса насыщения и управления температурой процесса. Разработанный режим позволяет получить стабильный разряд без применения дополнительных трудоемких операций, и процесс осуществляется на одной и той же установке, что снижает трудоемкость процесса с одновременным повышением производительности;

3. Разработан способ азотирования быстрорежущих сталей электролитно-плазменным нагревом в катодном двухступенчатом режиме в электролите на основе карбамида, который позволяет проводить модифицирование поверхности быстрорежущих сталей и обеспечить высокую кинетическую эффективность процесса диффузионного насыщения. Преимущество разработанного способа электролитно-плазменного азотирования перед классическими способами печного и ионного азотирования заключается в интенсификации процесса насыщения стали азотом за счет активации ионов в низкотемпературной плазме;

4. Установлен оптимальный режим электролитно-плазменного азотирования быстрорежущей стали в электролите, содержащем 20% карбамида и 10% карбоната натрия, который позволяет проводить насыщение поверхности азотом из низкотемпературной плазмы и получить модифицированный слой с высокой твердостью и износостойкостью, состоящий из диффузионного слоя на базе твердого раствора без слоя хрупких нитридов железа: температура азотирования – 500-550°C, продолжительность процесса азотирования – до 7 минут. Установлено, что после электролитно-плазменного азотирования стали Р6М5 уменьшается ее интенсивность изнашивания и повышается ее стойкость к абразивному износу в зависимости от режима азотирования. Значительное повышение износостойкости быстрорежущей стали после электролитно-плазменного азотирования указывает на перспективность применения данного метода для повышения работоспособности режущих инструментов.

## **4 ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ**

Настоящая глава посвящена исследованию изменений структуры, фазового состава поверхностных слоев быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 в результате электролитно-плазменного азотирования. Как известно [135-137], в процессе обработки электролитно-плазменным воздействием происходят значительные изменения структурно-фазовых состояний материала в тонких поверхностных слоях вследствие физического воздействия ионов низкотемпературной плазмы и электрического разряда. Развивающиеся при этом процессы перестройки структуры, структурно-фазовые превращения происходят в условиях, далеких от термодинамически равновесных состояний, и они позволяют получать модифицированные поверхностные слои с уникальным комплексом физико-механических свойств [138]. В связи с этим исследование изменений структурно-фазового состояния быстрорежущих сталей в результате электролитно-плазменного азотирования представляет научный и практический интерес.

Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [143-145, 155-157, 159, 160, 165].

### **4.1 Структурно-фазовые состояния быстрорежущих сталей в исходном состоянии**

Высокие режущие свойства быстрорежущих сталей (высокая теплостойкость при наличии высокой твердости и износостойкости) достигаются посредством специального легирования и сложной термической обработки, обеспечивающих определенный фазовый состав [139]. Кроме того с увеличением скорости резания возрастают требования к теплостойкости стали. Теплостойкость быстрорежущих сталей обусловлена легированием их карбидообразующими элементами: вольфрамом, ванадием, молибденом и хромом. Данные элементы в определенных температурно-временных условиях формируют в стали частицы карбидной фазы, которые являются упрочняющей фазой материала [140]. Высокую теплостойкость инструмент из быстрорежущих сталей приобретает после закалки и многократного отпуска. Отпуск после закалки в пределах температур, установленных для режущих инструментов, приводит к снижению содержания углерода в мартенсите и образованию ультрамикроскопических карбидов [141]. Эти карбиды играют важную роль в механических свойствах стали, в том числе в твердости, износостойкости и теплостойкости [142].

В связи с этим, в данной работе в качестве исходного состояния быстрорежущих сталей выбрано состояние, которое исследуемые стали приобретают после стандартной термической обработки, т.е. после закалки и трехкратного отпуска. Как известно, анализ микроструктуры и фазового состава стали после закалки с последующим отпуском позволяет оценивать ее свойства в условиях эксплуатации. В настоящее время разработано большое число

концепций, выявлен целый ряд закономерностей, связывающих микроструктуру материала с его физическими и механическими свойствами. Тем не менее, особенности карбидных фаз, которые играют важную роль в механических свойствах быстрорежущих сталей мало изучены. В связи с этим, для установления основных закономерностей структурно-фазовых превращений в быстрорежущих сталях при электролитно-плазменном азотировании предварительно были исследованы структурно-фазовые состояния образцов быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 в исходном состоянии.

На рисунке 4.1 показаны микроструктуры сталей Р6М5, Р9 и Р18 в исходном состоянии, т.е. после стандартной термообработки. Режим термической обработки подробно описан во второй главе. Из рисунка видно, что микроструктуры сталей Р6М5, Р9 и Р18 очень похожи друг на друга и состоят из мартенсита отпуска и специальных карбидов (рисунок 4.1). Ранее в работах [143-145] нами установлено, что после стандартной термической обработки в структуре стали присутствуют мартенсит и специальные карбиды. Не наблюдалось остаточного аустенита в матрице. Предварительная оценка была подтверждена методом рентгеноструктурного фазового анализа.

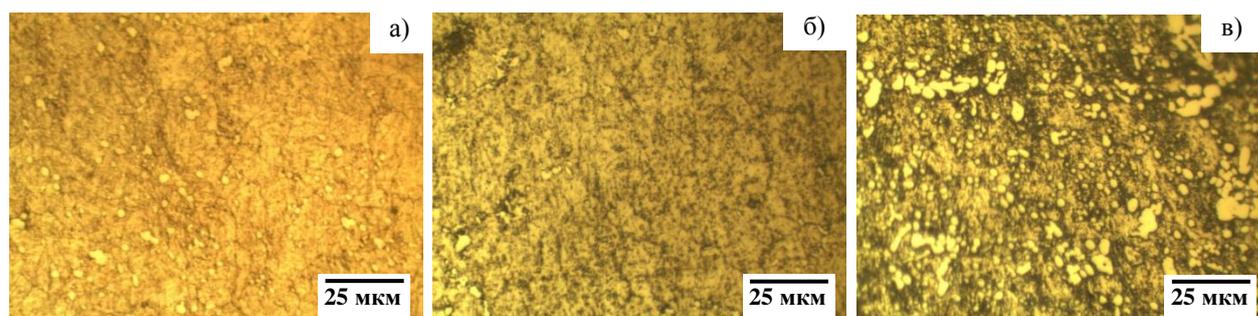


Рисунок 4.1 - Микроструктура сталей Р6М5 (а), Р9 (б) и Р18 (в)

На рисунке 4.2 показаны РЭМ-изображения поверхности сталей Р6М5, Р9 и Р18. Структура сталей состоит из мартенсита и карбидов. Частицы карбидов равномерно распределены в матрице и близки к правильной сферической форме. В структуре быстрорежущих сталей Р6М5 и Р9 наблюдаются два типа карбидов: светлые и серые карбиды (рисунок 4.2 а, б, г). А в структуре стали Р18 присутствуют только светлые карбиды (рисунок 4.2 в). На рисунке 4.2 г показана микроструктура стали Р6М5, полученная с помощью полупроводникового детектора на обратно рассеянных электронах, дающие картины поверхности с отображением химического контраста с высоким пространственным разрешением. Из этого изображения хорошо видны серые карбиды. Таким образом, можно установить, что после стандартной термической обработки в структуре сталей Р6М5 и Р9 присутствуют два типа карбидов: очень яркие цвета карбидов (светлые карбиды), содержащие элементы выше атомного числа и серые карбиды, содержащие элементы ниже атомного числа, а в структуре стали Р18 присутствуют только светлые карбиды. Оценивалась объемная доля каждой фракции. Также определены размеры карбидных частиц в исследуемых сталях. Результаты количественных

параметров структуры сталей показаны в таблице 4.1.

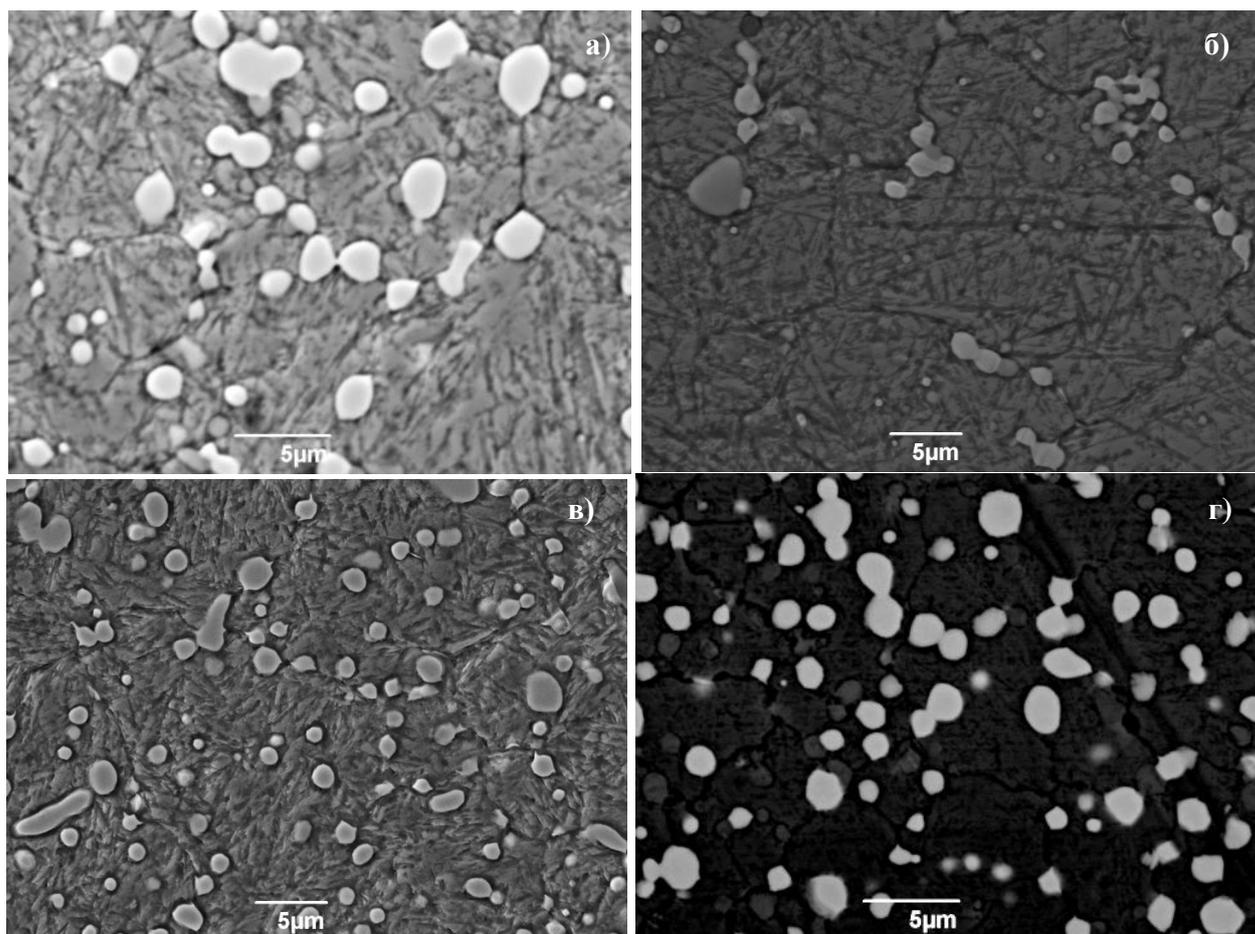


Рисунок 4.2 - Микроструктура поверхности быстрорежущих сталей Р6М5 (а, г), Р9 (б), Р18 (в).

Таблица 4.1 - Количественные параметры структуры сталей Р6М5, Р9 и Р18

№	Сталь	Карбиды	Объемная доля	Средний размер частиц
1	Р6М5	Светлые карбиды	$10.4 \pm 0.6\%$	2,1 мкм
		Темные карбиды	$2,3 \pm 0.4\%$	0,8 мкм
2	Р9	Светлые карбиды	$3.1 \pm 0.6\%$	1,6 мкм
		Темные карбиды	$1,7 \pm 0.4\%$	1,8 мкм
3	Р18	Светлые карбиды	$13.4 \pm 0.6\%$	1,9 мкм

Для выявления состава карбидов и их распределения была получена карта распределения легирующих элементов в структуре стали. Общий характер распределения легирующих элементов в структуре сталей Р6М5, Р9 и Р18 показаны на рисунках 4.3, 4.4 и 4.5, соответственно. Из рисунков видно, что светлые сферические карбиды обогащены вольфрамом и молибденом, а серые ванадием. Полученные карты распределения легирующих элементов подтвердили, что в структуре сталей Р6М5 и Р9 присутствуют два типа карбидов – светлые и темные, а в структуре стали Р18 только светлые. Отсутствие серых карбидов, которые обогащены ванадием в структуре стали

P18 возможно связано, с тем, что в составе стали P18 содержание ванадия мало по сравнению со сталями P6M5 и P9. Кроме того из рисунка 4.5 видно, что основная масса ванадия находится в светлых карбидах в структуре стали P18. Следует иметь в виду, что V, W, Mo и Cr являются карбидообразующими элементами. Иными словами, карбиды этих металлов обладают большой энергией связи и устойчивостью [146]. Именно поэтому большая часть легирующих элементов находится в карбидах, а не в твердом растворе.

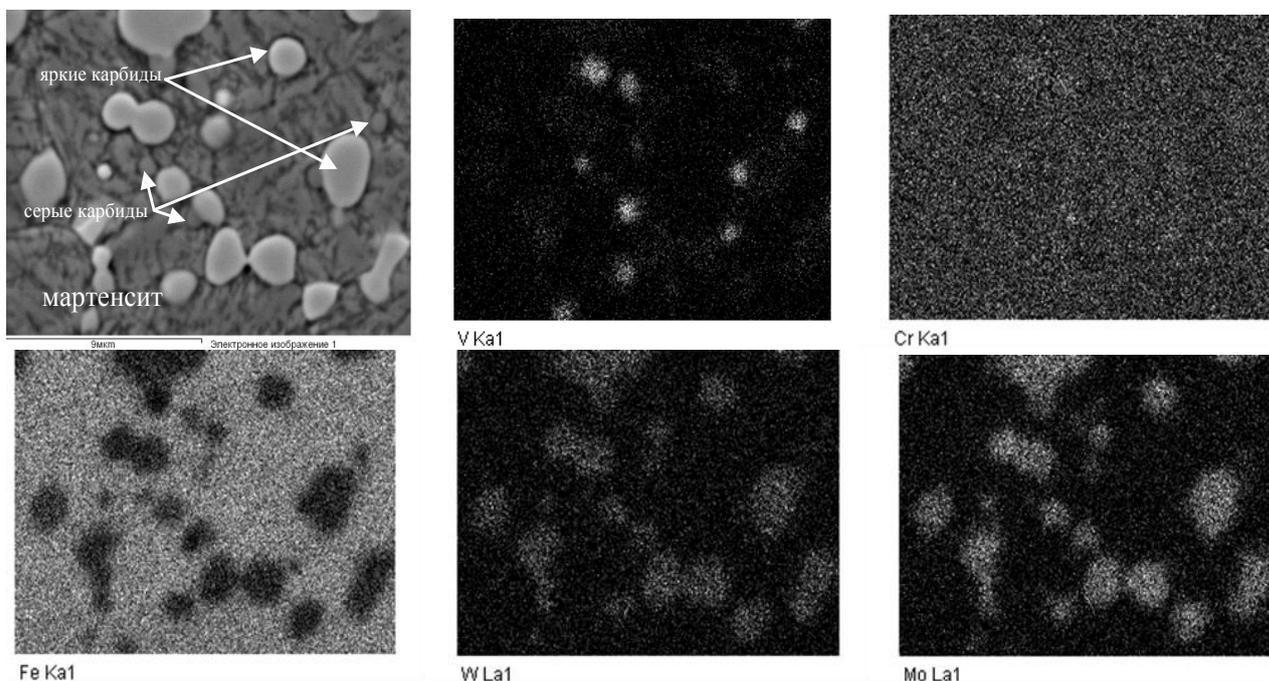


Рисунок 4.3 - Микроструктура поверхности и карта распределения легирующих элементов стали P6M5

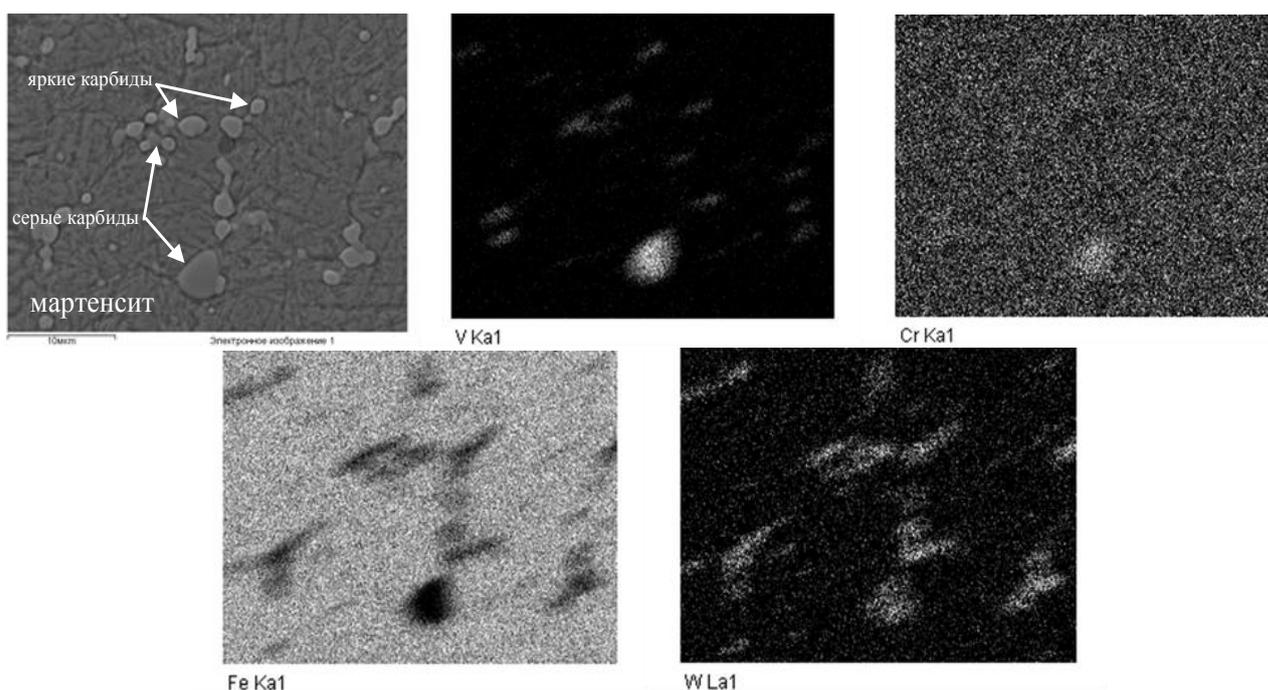


Рисунок 4.4 - Микроструктура поверхности и карта распределения легирующих элементов стали P9

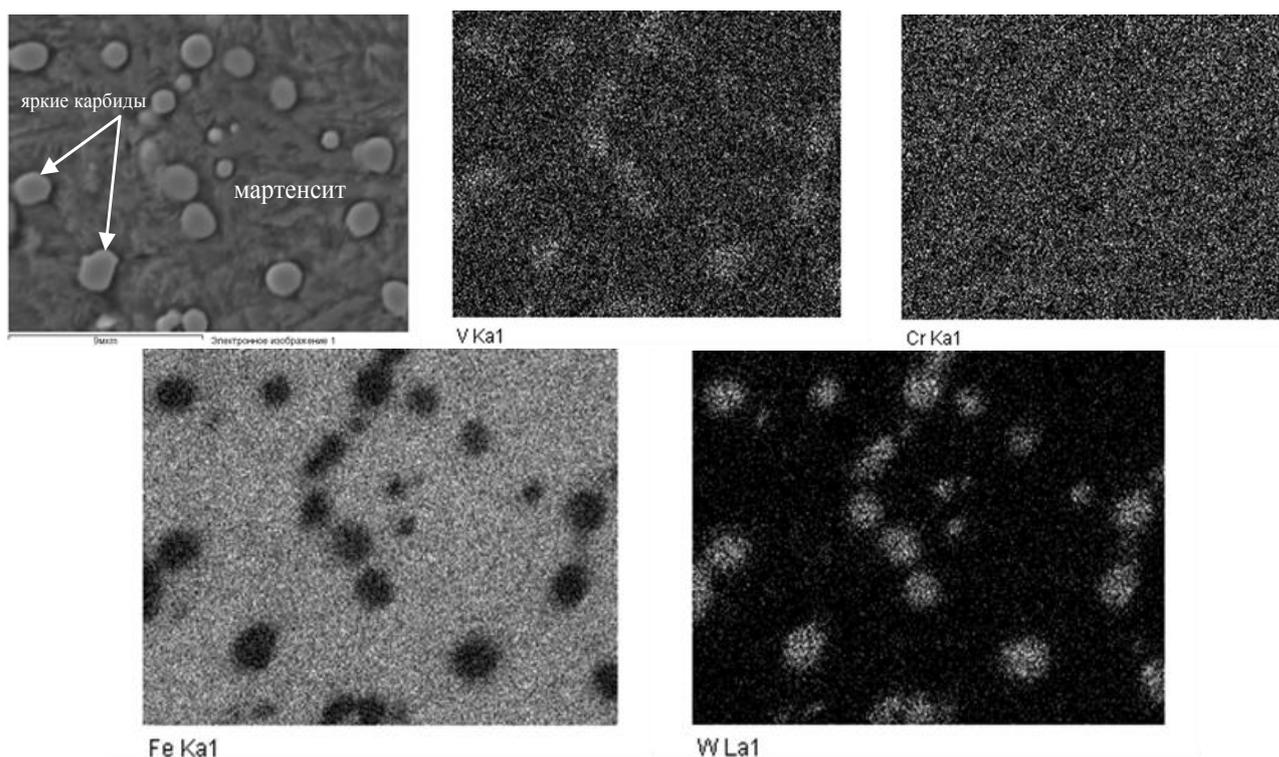


Рисунок 4.5 - Микроструктура поверхности и карта распределения легирующих элементов стали P18

Для определения элементного состава частиц выделяющихся карбидов и матрицы (мартенсита) был проведен микрозондовый анализ (рисунок 4.6). В таблице 4.2 приведены содержания легирующих элементов в карбидах и матрице для сталей P6M5, P9 и P18. Вольфрам, молибден, ванадий и хром образуют в стали специальные карбиды:  $M_6C$  на основе вольфрама и молибдена,  $MC$  на основе ванадия и  $M_{23}C_6$  на основе хрома. Результаты картирования и микрозондового анализа показывают, что в структуре стали P6M5 после стандартной термообработки присутствуют карбиды  $M_6C$  и  $MC$  и отсутствуют карбиды  $M_{23}C_6$ , что хорошо согласуется литературными данными [146, 147]. Однако, в некоторых работах [148,149] высказываются, что после стандартной термической обработки в структуре стали P6M5 присутствуют только частицы карбида типа  $M_6C$ . По-видимому, это связано с малой объемной долей частиц карбидов типа  $MC$  и схожестью этих частиц с матрицей, что не позволяет обнаружить их. Кроме того, примененные в этих работах методы имеют ограничения при обнаружении карбидных частиц с малой концентрацией. Поэтому в данной работе наряду с рентгеноструктурным фазовым анализом, применены специальные методы растровой электронной микроскопии.

Предполагаемая конфигурация карбида  $M_6C$  находится между формулами  $Fe_3(W,Mo)_3C$  -  $Fe_3(W,Mo)_2C$  [150]. Иными словами, наряду с атомами вольфрама и молибдена в карбиде  $M_6C$  может находиться до 2/3 атомов железа от общего числа металлических атомов. Помимо этого, могут растворяться атомы хрома и ванадия, которые замещают атомы железа. По результатам микрозондового

анализа можно предполагать, что серыми карбидными частицами являются карбиды  $M_6C$  на основе ванадия.

Таблица 4.2 – Содержание легирующих элементов в структурных составляющих быстрорежущих сталей

Структурные составляющие	Содержание элементов, % (масс.)				
	V	Cr	Fe	Mo	W
P6M5					
Светлые карбиды	3.42	3.31	30.85	26.05	36.37
Темные карбиды	26.47	4.45	30.82	16.62	21.64
Мартенсит	1.33	4.62	84.50	4.25	5.30
P9					
Светлые карбиды	3.15	3.52	28.83	3,1	61.4
Темные карбиды	28.64	4.55	40.99	-	25.82
Мартенсит	3.11	4.95	80.78	-	11.16
P18					
Светлые карбиды	3.50	3.80	34.77	2.7	55.23
Мартенсит	1.07	4.64	84.39	-	9.90

На рисунке 4.6 представлены дифрактограммы сталей P6M5, P9 и P18. Рентгеноструктурный анализ показал, что в исходном состоянии, т.е. после термообработки в структуре сталей P6M5 и P9 присутствует  $\alpha$ -фаза и карбиды  $M_6C$ ,  $MC$ , а в структуре стали P18 только карбиды  $M_6C$ .

Таким образом, рентгеноструктурный анализ подтвердил, что основными карбидами в исследуемой стали являются карбиды  $M_6C$  и  $MC$ . Определено, что карбиды типа  $M_6C$ , которые имеют сложную ГЦК кристаллическую решетку и пространственную группу  $Fd\bar{3}m$ , соответствуют составу  $Fe_3W_3C$ , а карбиды типа  $MC$ , которые имеют кубическую кристаллическую решетку и пространственную группу  $Fm\bar{3}m$  соответствуют составу  $VC$ . При этом следует иметь в виду, что карбид типа  $M_6C$  может иметь форму как  $Fe_3W_3C$ , так и  $Fe_3Mo_3C$ . Как известно, одно из преимуществ рентгеноструктурного анализа (XRD) заключается в том, что позиция пика и параметры решетки могут быть достаточно точно определены. Тем не менее, в данном случае, при изучении отдельных карбидов целесообразно применить EBSD-анализ. Поэтому, для подтверждения полученных результатов рентгеноструктурного анализа была изучена кристаллическая структура карбидов  $M_6C$  и  $MC$  методом EBSD-анализа с помощью детектора отраженных электронов на сканирующем микроскопе (системе) с электронным и сфокусированным ионными пучками.

На рисунке 4.7 показаны результаты EBSD-анализа поверхности стали P6M5. EBSD-анализ показал, что богатые вольфрамом карбиды  $M_6C$  наиболее оптимально сочетаются с кубической фазой  $Fe_3W_3C$ , а карбидам типа  $MC$  соответствует фаза  $VC$ . Однако, стоит отметить, что в этом случае  $Fe_3W_3C$  может также означать, что другие карбидообразующие элементы присутствуют в форме  $M_6C$  карбидов.

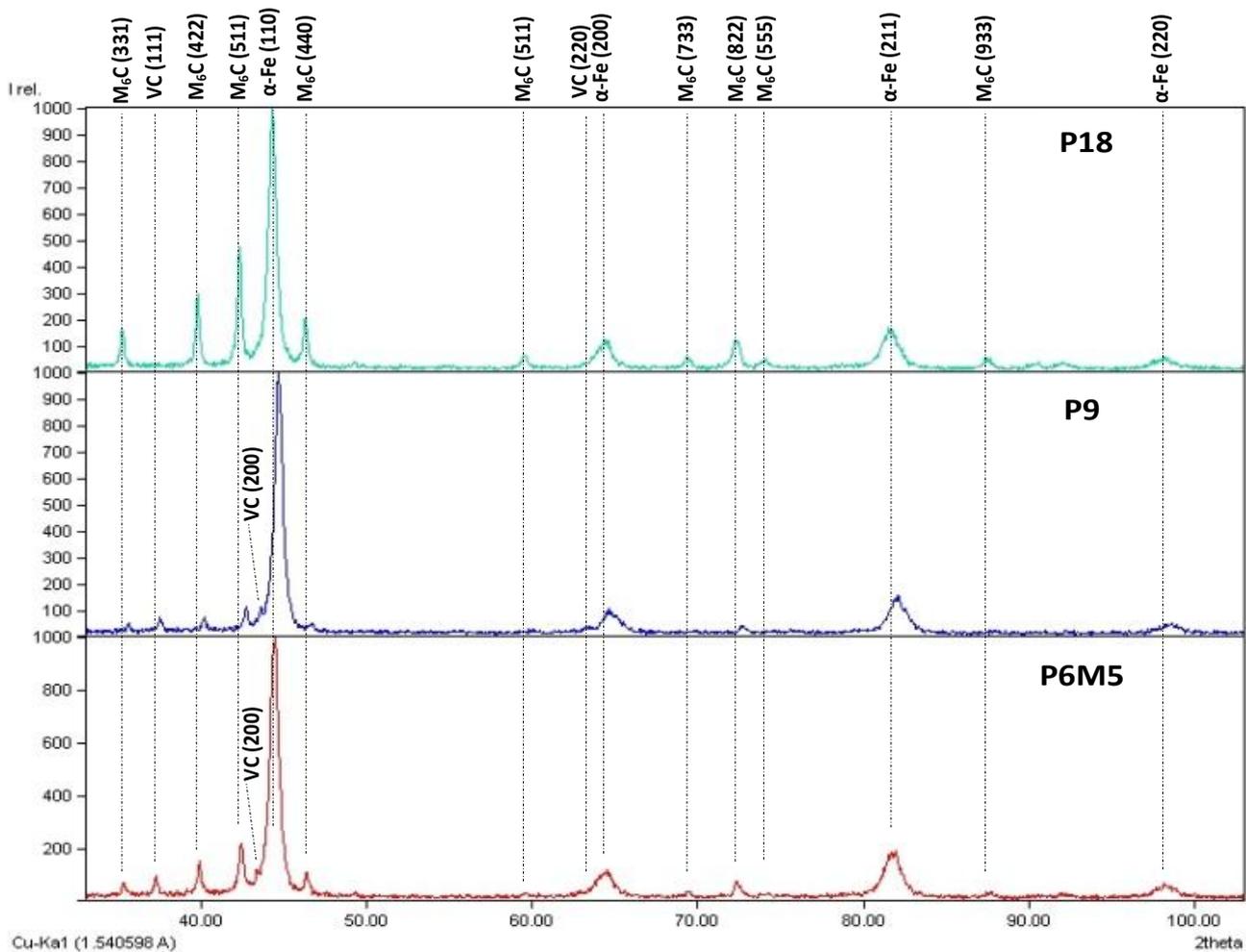


Рисунок 4.6 – Дифрактограммы быстрорежущих сталей в исходном состоянии (после термической обработки)

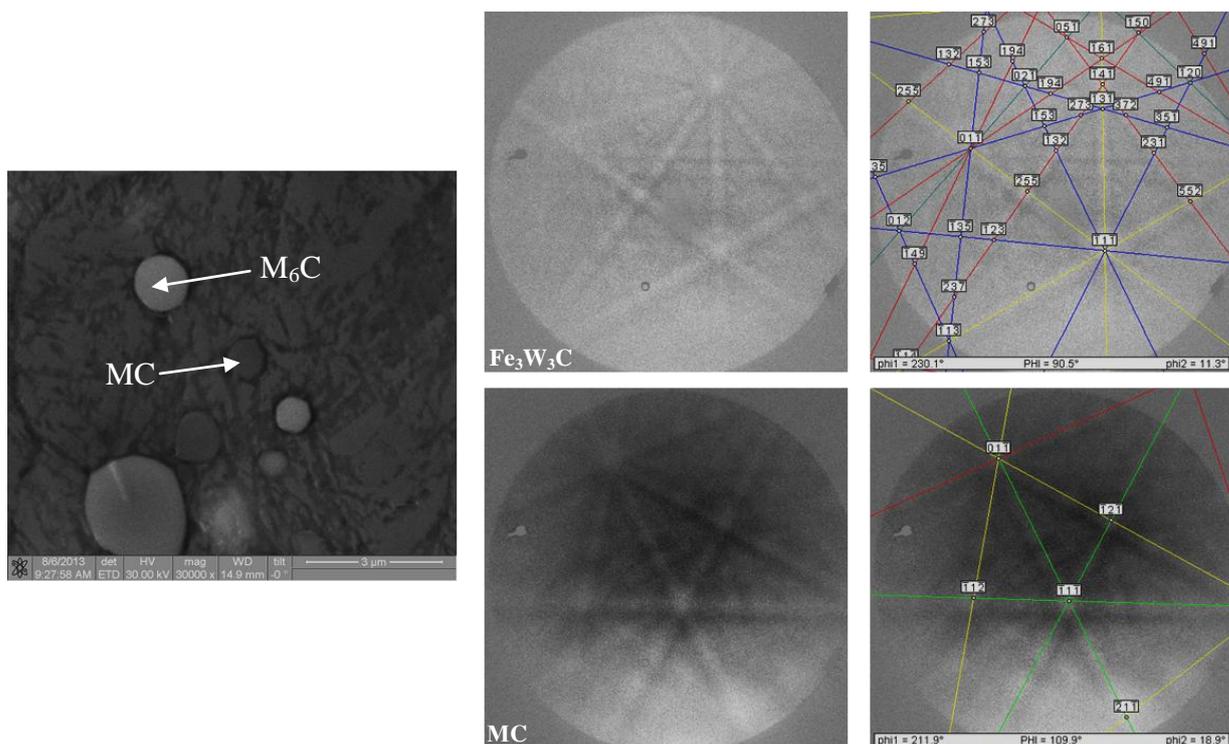
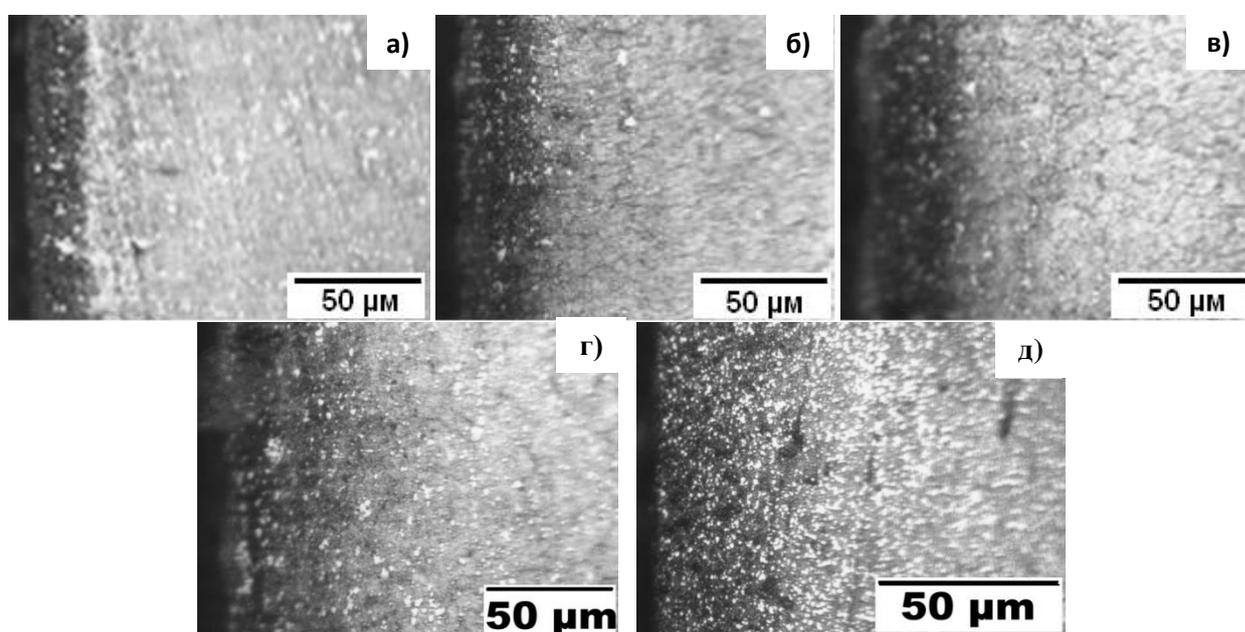


Рисунок 4.7 – Результаты EBSD-анализа стали P6M5

Таким образом, мы охарактеризовали структуры и карбидные фазы быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 в исходном состоянии, т.е. после стандартной термической обработки. Исследования структурно-фазовых состояний перед определенной обработкой является необходимым в плане выявления закономерностей изменения структуры и ее влияния на свойства. Поскольку физико-механические свойства быстрорежущей стали в значительной степени определяются структурой и состоянием карбидных фаз и их формой, размером, распределением в объеме.

#### 4.2 Исследование влияния электролитно-плазменного азотирования на микроструктуру быстрорежущих сталей

На рисунке 4.8 представлены микроструктуры модифицированного поверхностного слоя образцов быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18, азотированных в течение 7 минут. Видно, что после азотирования на поверхности наблюдается темнотравящийся азотированный слой, представляющий собой зону внутреннего азотирования. При этом темнотравящаяся зона плавно переходит в основу. После азотирования при температурах 450°C, 500°C и 550°C толщина азотированного слоя стали Р6М5 составляет 25-40 мкм и возрастает с ростом температуры азотирования, что вполне закономерно. А толщина азотированного слоя сталей Р9 и Р18 составляет в среднем 45 мкм, 35 мкм, соответственно, после азотирования при 550°C.



а - Р6М5, при 450°C; б - Р6М5, при 500°C; в - Р6М5, при 550°C; г - Р9, при 550°C; д - Р18, при 550°C.

Рисунок 4.8 - Микроструктура модифицированного слоя быстрорежущих сталей после азотирования при различных температурах

Таким образом, металлографическим анализом установлено, что при азотировании электролитно-плазменным воздействием протекает процесс диффузионного насыщения стали азотом с ускоренным образованием модифицированного слоя, состоящий только из хорошо развитой зоны внутреннего азотирования, т.е. диффузионного слоя. При этом, диффузионный слой представляет собой азотистый мартенсит, поскольку исходная структура стали состояла из отпущенного мартенсита. Формирование диффузионного слоя без сплошного нитридного слоя на быстрорежущих сталях позволяет, с одной стороны, повысить твердость и износостойкость инструмента, а, с другой стороны, избежать больших напряжений, приводящих к повышенной хрупкости поверхностного слоя. Так как, известно [151], что образование на поверхности азотированной стали нитридной зоны и зоны внутреннего азотирования, обладающих большим удельным объемом, чем сердцевина, приводит к возникновению в диффузионном слое больших остаточных напряжений сжатия, а в сердцевине растяжения.

Была получена зависимость толщины диффузионного слоя  $h$  на стали Р6М5 от времени её выдержки при различных температурах азотирования (рисунок 4.9). Из рисунка 4.9 видно, что толщина модифицированного слоя растет с увеличением температуры азотирования и времени выдержки, что позволяет получить модифицированный слой заданной толщины, варьируя температуру и время азотирования. По данным литературных источников [151-153] для режущего инструмента значение  $h$  не должно превышать 50-60 мкм. Поэтому рассматриваемые режимы азотирования вполне пригодны для упрочнения режущих инструментов. В разделе 3 показано, что оптимальное время электролитно-плазменного азотирования для быстрорежущей стали составляет 7 минут. В связи с этим далее исследовались только образцы, азотированные с продолжительностью 7 минут.

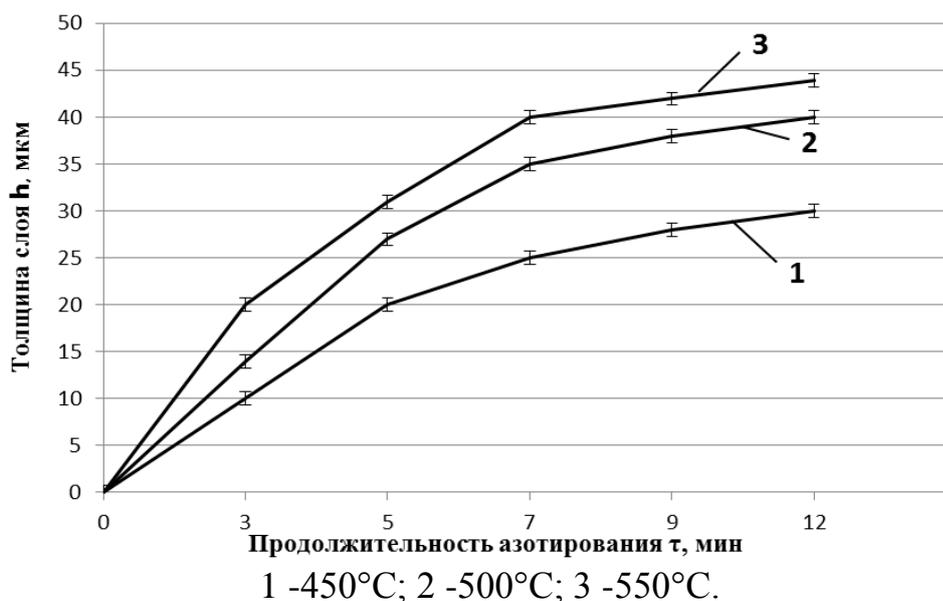


Рисунок 4.9 - Кинетика роста азотированных слоев стали Р6М5 при различных температурах в зависимости от времени выдержки

На рисунках 4.10, 4.11, 4.12 показаны РЭМ-изображения поверхности сталей Р6М5, Р9 и Р18 до и после азотирования с продолжительностью 7 минут. Результаты растровой электронной микроскопии показали, что после электролитно-плазменного азотирования при 550°C на поверхности стали Р6М5 образуются мелкодисперсные частицы (рисунок 4.10 г, стрелками отмечены мелкодисперсные частицы). А при азотировании при 450°C и 500°C они не наблюдаются (рисунок 4.10 б, в).

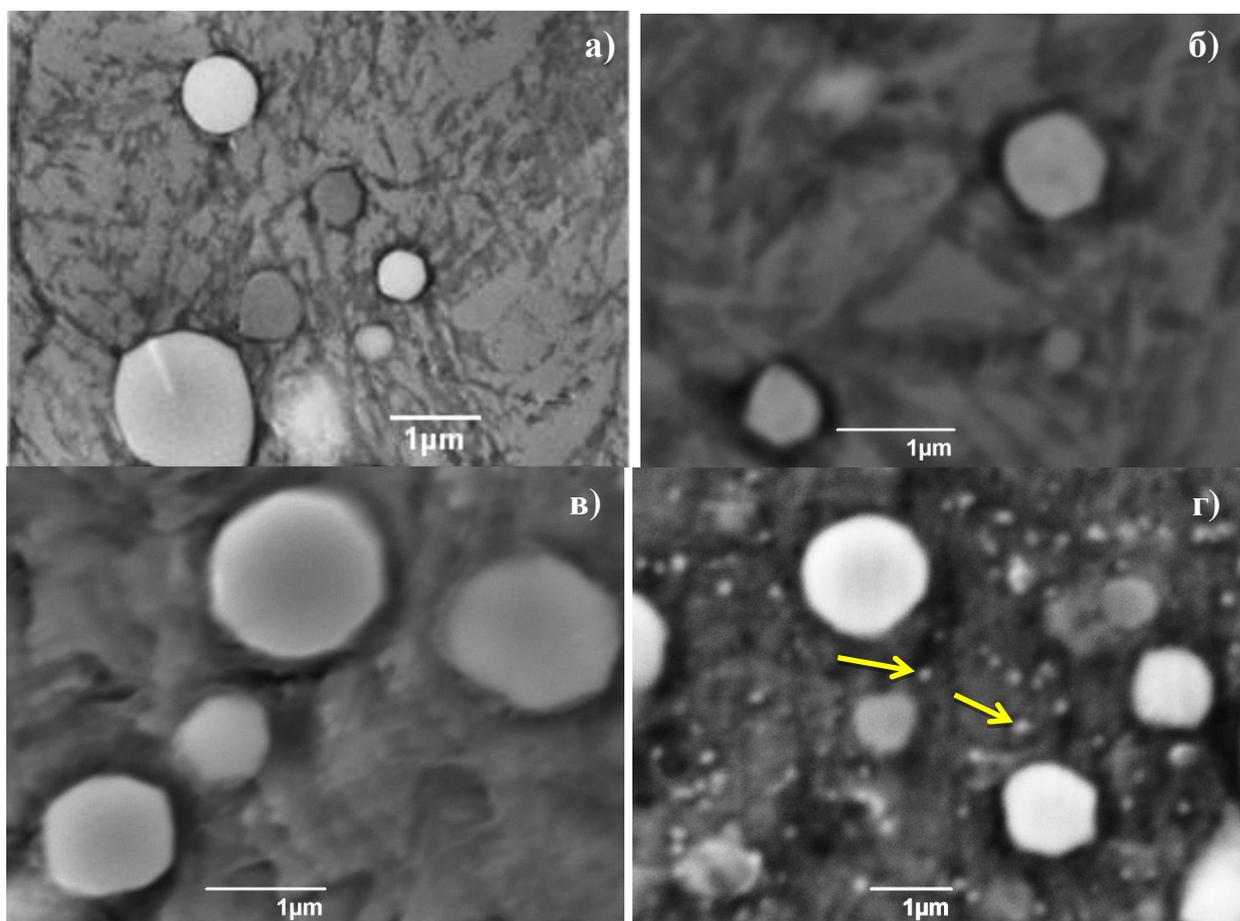


Рисунок 4.10 – Микроструктура быстрорежущей стали Р6М5 до (а) и после электролитно-плазменного азотирования при температурах 450°C (б), 500°C (в), 550°C (г)

В структуре сталей Р9 и Р18 после азотирования при 550°C так же наблюдаются мелкодисперсные частицы (рисунки 4.11 б, 4.12 б, стрелками указаны мелкодисперсные частицы). Предполагается, что эти частицы являются мелкодисперсными нитридами легирующих элементов, в частности, хрома. Так как, легирующие элементы, такие как вольфрам, молибден и ванадий, входящие в состав быстрорежущих сталей, на 95% связаны в карбиды, то можно предположить, что основная доля образованных нитридов легирующих элементов приходится на нитриды хрома. Поскольку во всех рассматриваемых в данной работе марках быстрорежущих сталей содержание хрома одинаково и составляет ~ 4%. Образование мелкодисперсных нитридов легирующих элементов именно при температуре 550°C возможно, связано с тем, что эта

температура соответствует температуре отпуска этой стали. Поскольку при отпуске стали Р6М5 при температуре 550-560°C происходит дисперсионное твердение в результате частичного распада мартенсита и выделения мелкодисперсных включений упрочняющих фаз [79].

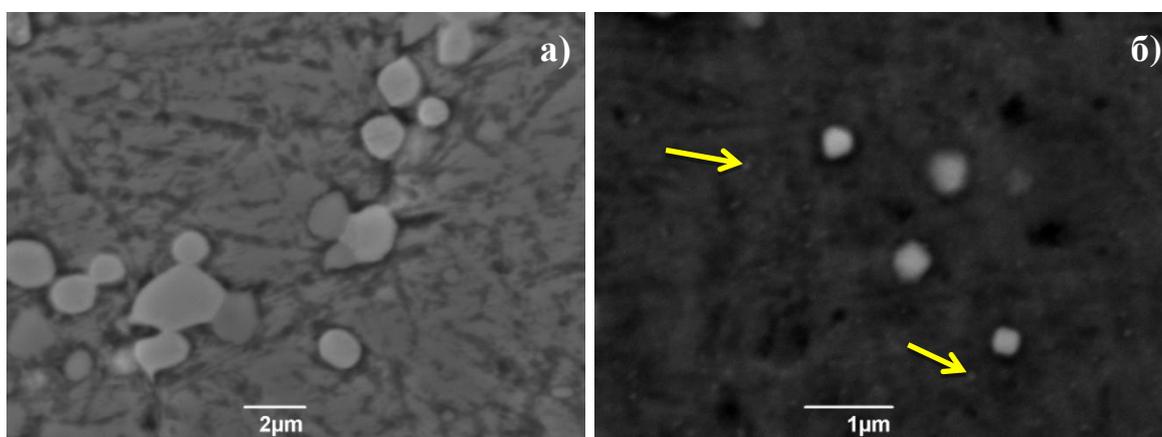


Рисунок 4.11 – Микроструктура быстрорежущей стали Р9 до (а) и после (б) электролитно-плазменного азотирования при температурах 550°C

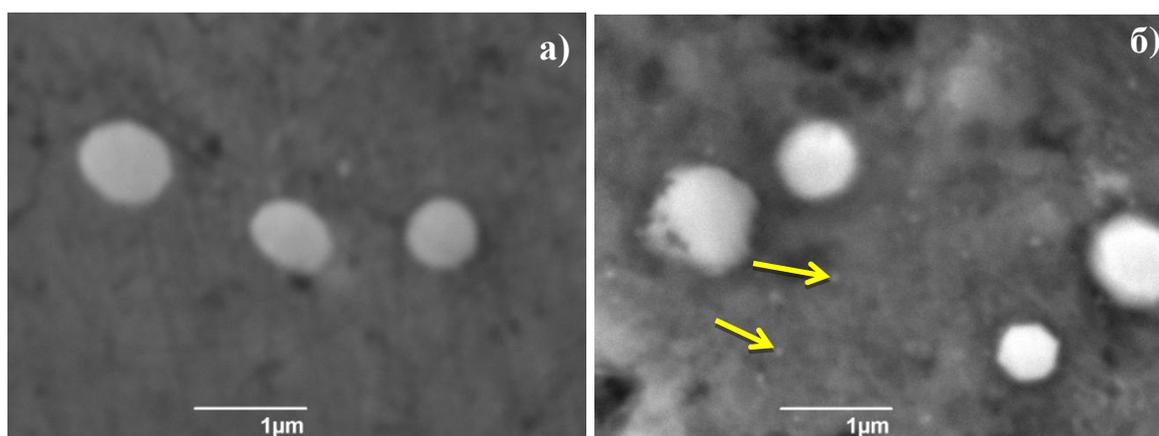


Рисунок 4.12 – Микроструктура быстрорежущей стали Р18 до (а) и после (б) электролитно-плазменного азотирования при температурах 550°C

На рисунках 4.13, 4.14 и 4.15 показаны результаты картирования поверхности стали Р6М5 после азотирования при 450°C, 500°C и 550°C. Результаты картирования показали, что после азотирования поверхность стали Р6М5 насыщается азотом. При этом после азотирования при 500°C и 550°C в поверхности наблюдаются участки, где содержания азота больше. Эти участки наиболее соответствуют матрице. Тем не менее, картирование не позволяет точно определить какое структурное составляющее более насыщено азотом, т.е. где локализованы нитриды. Поэтому для выявления содержания азота в структурных составляющих и изменений химического состава поверхности в целом необходимо провести количественный энергодисперсионный анализ поверхности. С целью выявления изменений элементного состава поверхности после азотирования был проведен энергодисперсионный анализ поверхности образцов стали Р6М5, азотированных при 450°C, 500°C и 550°C. На рисунках 4.16, 4.17 и 4.18 показаны результаты энергодисперсионного анализа.

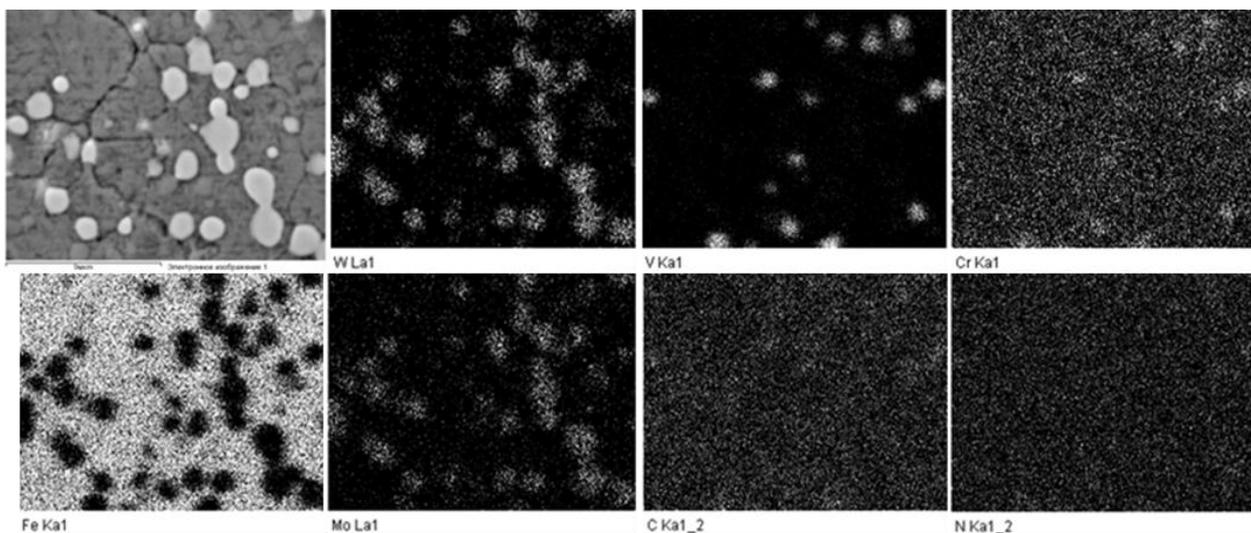


Рисунок 4.13 - Микроструктура поверхности и карта распределения легирующих элементов стали P6M5 после азотирования при 450°C

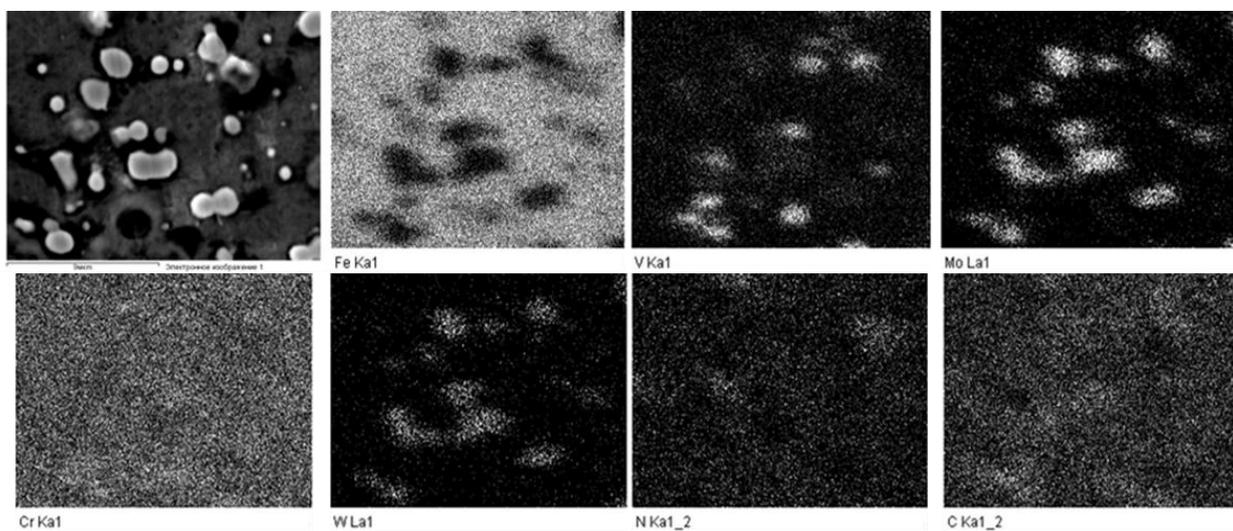


Рисунок 4.14 - Микроструктура поверхности и карта распределения легирующих элементов стали P6M5 после азотирования при 500°C

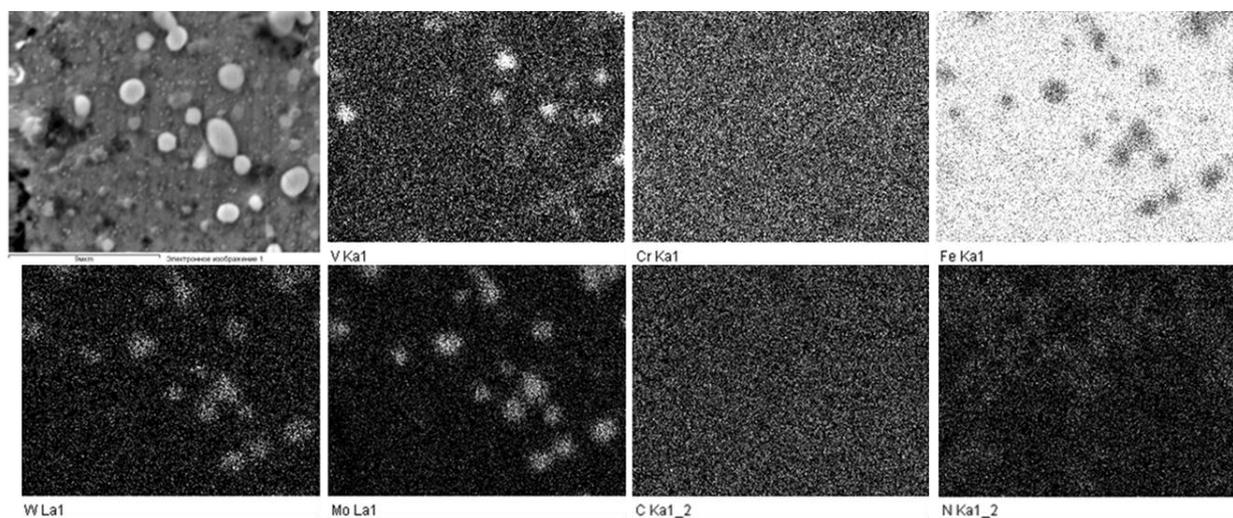


Рисунок 4.15 - Микроструктура поверхности и карта распределения легирующих элементов стали P6M5 после азотирования при 550°C

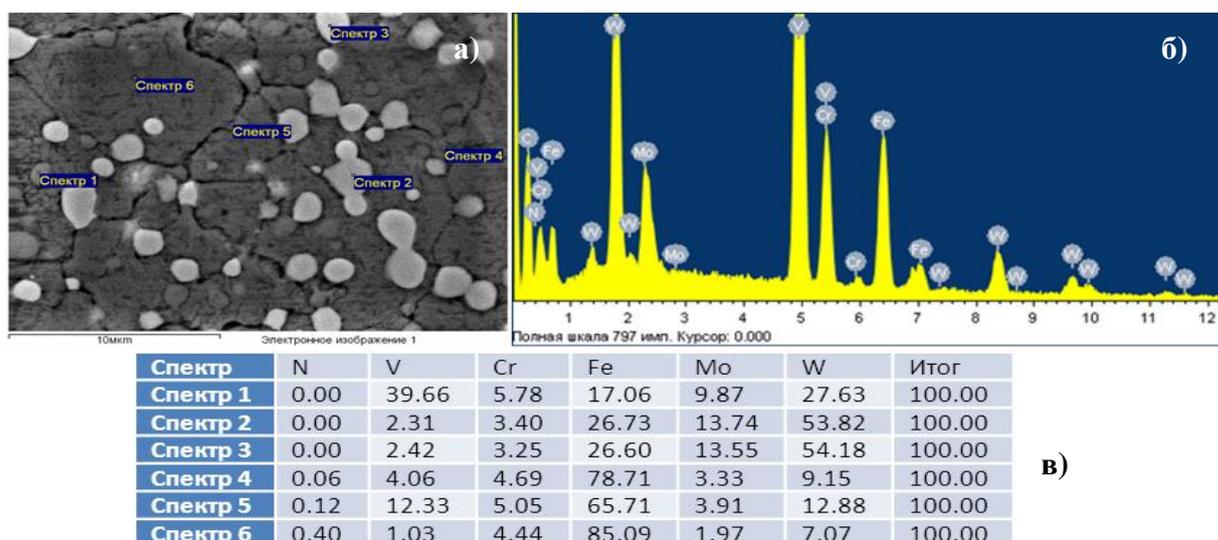


Рисунок 4.16 - РЭМ-изображение стали Р6М5 после азотирования при 450°C (а), спектры характеристического излучения (б) и результаты микроанализа (в)

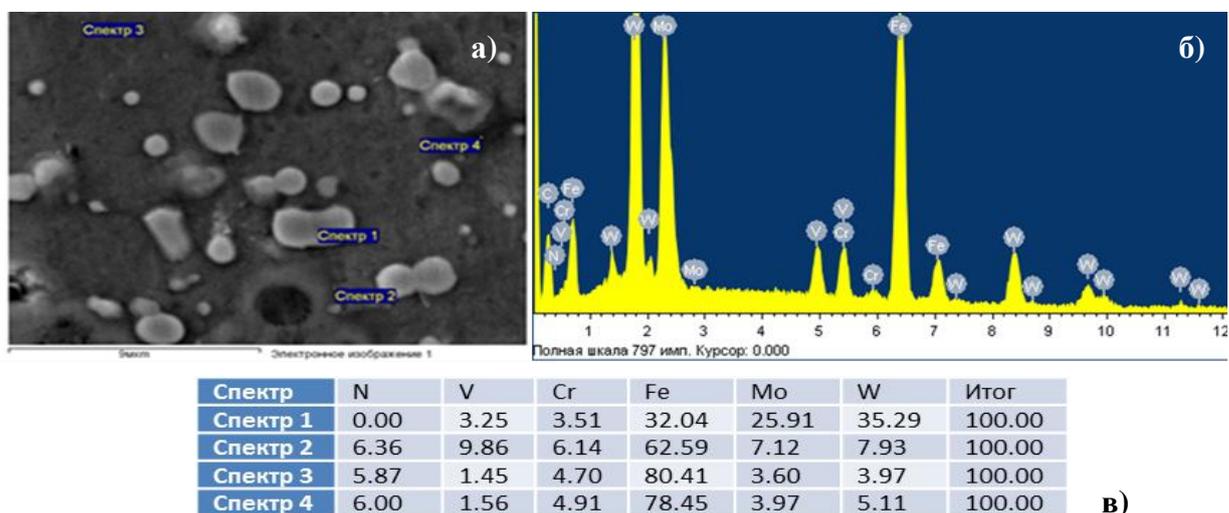


Рисунок 4.17 - РЭМ-изображение стали Р6М5 после азотирования при 500°C (а), спектры характеристического излучения (б) и результаты микроанализа (в)

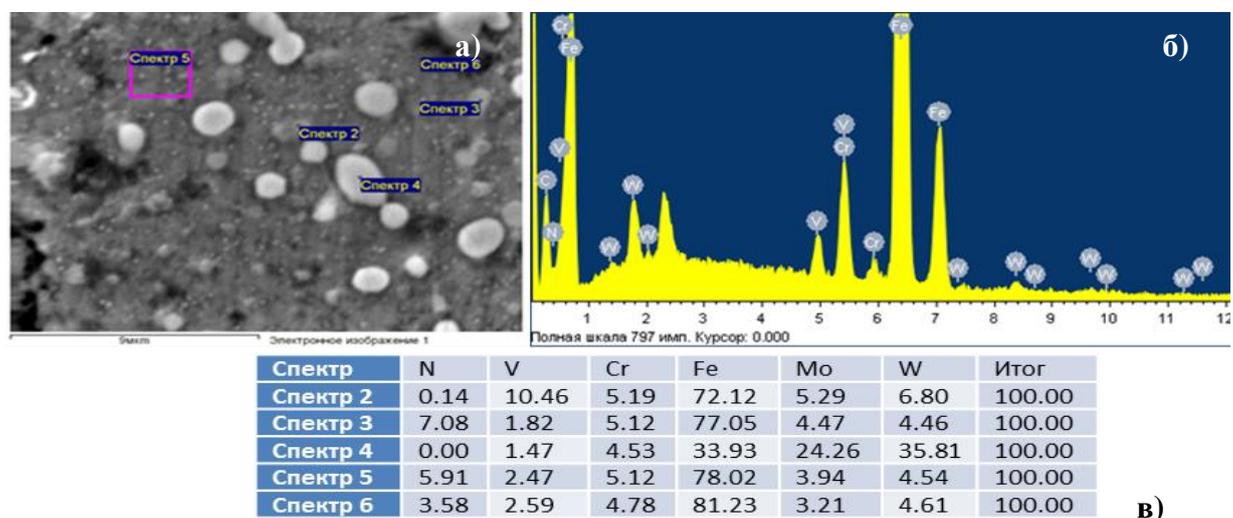


Рисунок 4.18 - РЭМ-изображение стали Р6М5 после азотирования при 550°C (а), спектры характеристического излучения (б) и результаты микроанализа (в)

Анализ показал, что азот наблюдается только в матрице, как и предполагалось по результатам картирования. Содержание азота в поверхности стали Р6М5 достигает до 7 % (в весовых %).

Результаты картирования и энергодисперсионного анализа показали более равномерное распределение азота по матрице азотированного слоя. Наблюдаемое явление равномерной адсорбции и равномерного роста азотированного слоя следует объяснить появлением в объеме зерна особой дефектной субструктуры (дислокационно-дисклинационной структуры зерен в приповерхностной зоне). Образующаяся дефектность, по-видимому, приближается к дефектности границ зерен. Поскольку, электролитно-плазменное азотирование проводят в условиях чрезмерного возбуждения поверхности металла и подповерхностных слоев. Важным фактором, влияющим на скорость роста азотированного слоя и на его структуру при этом процессе, является исключение преобладающей роли граничной диффузии. Плазма, ускоряя направленный массоперенос ионов к поверхности образца, создает условия для равномерной адсорбции атомов азота по всей поверхности металла, а не избирательно по границам зерен, как это наблюдается при обычном азотировании традиционными методами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что после электролитно-плазменного азотирования на поверхностном слое быстрорежущих сталей формируется модифицированный слой, состоящий из диффузионного слоя, представляющий собой азотистый мартенсит с мелкодисперсными нитридами легирующих элементов. Определено, что поверхность насыщается азотом до 7 % (в весовых %). Тем не менее, для того, чтобы удостовериться в полученных результатах и установить закономерности формирования модифицированного слоя необходимо изучить фазовые превращения в поверхностных слоях быстрорежущей стали при азотировании методом рентгеноструктурного анализа.

### **4.3 Фазовые превращения в поверхностных слоях быстрорежущих сталей при электролитно-плазменном азотировании**

Одним из наиболее эффективных направлений улучшения физико-механических свойств поверхностного слоя быстрорежущих сталей, является разработка оптимальных режимов азотирования. Подобрать необходимые режимы азотирования практически невозможно без детального изучения фазовых превращений в материале при азотировании.

На рисунке 4.19 представлены рентгеновские дифрактограммы стали Р6М5 до и после азотирования. Рентгеноструктурный анализ показал, что в исходном состоянии, то есть, после стандартной термообработки в структуре стали Р6М5 присутствуют - мартенсит ( $\alpha$ -фаза) и карбиды  $M_6C$ ,  $MC$ . После азотирования наблюдается уширение, спад интенсивности и сдвиг в сторону меньших брегговских углов интерференционной линии (110)  $\alpha$ -фазы, что свидетельствует об образовании твердого раствора азота в железе, т.е. зона внутреннего азотирования [154]. На дифрактограммах образцов стали Р6М5, азотированных при 500°C и 550°C обнаружены интерференционные линии  $Fe_4N$ -фазы.

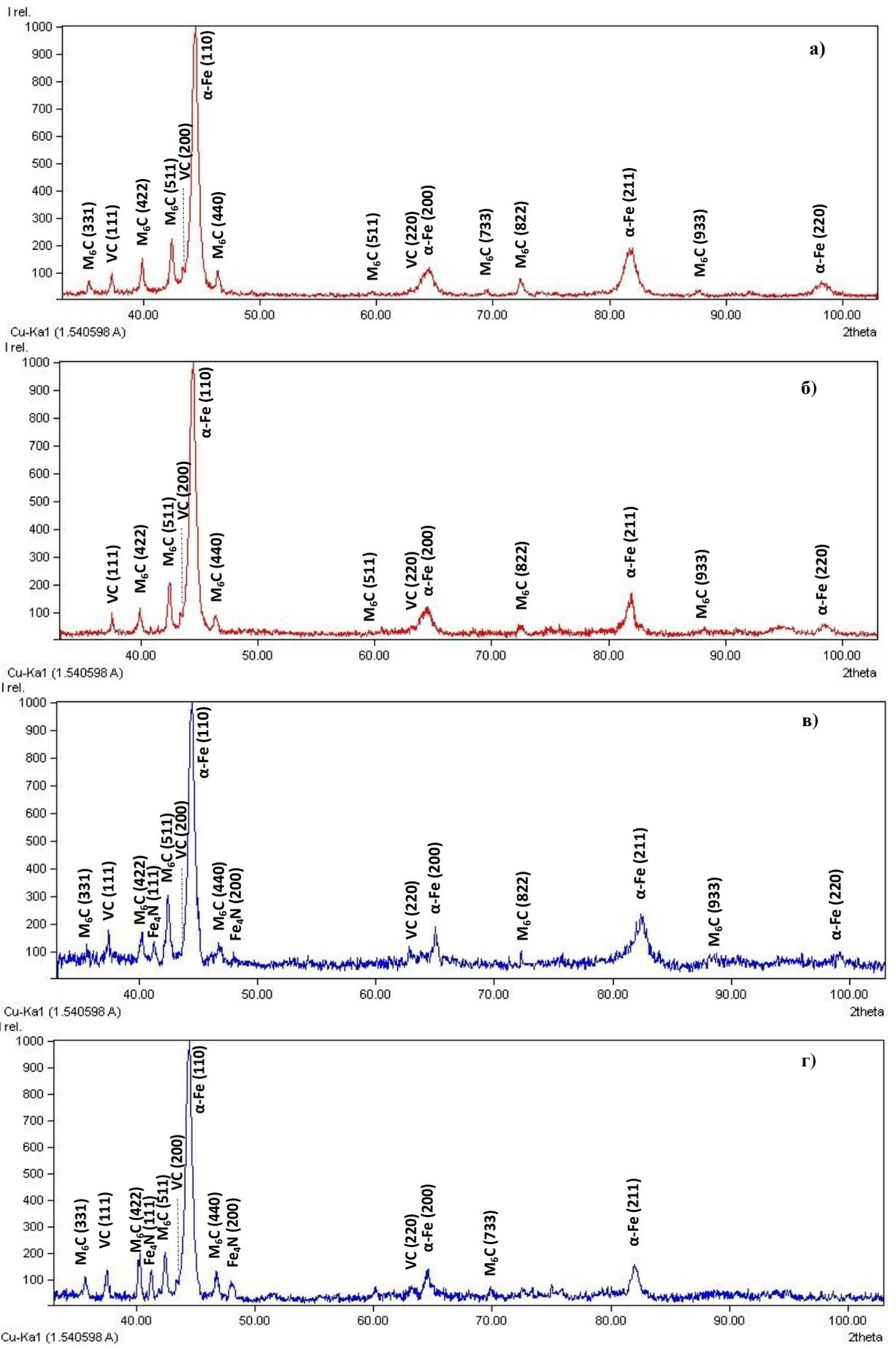


Рисунок 4.19 – Дифрактограммы образцов быстрорежущей стали Р6М5 до (а) и после азотирования при температурах 450°С (б), 500°С (в) и 550°С (г)

На рисунках 4.20 и 4.21 представлены рентгеновские дифрактограммы быстрорежущих сталей Р9 и Р18. Рентгеноструктурный анализ показал, что в исходном состоянии, то есть, после стандартной термообработки в структуре стали Р9 присутствуют - мартенсит ( $\alpha$ -фаза) и карбиды  $M_6C$ ,  $MC$ . А в структуре стали Р18 присутствуют - мартенсит ( $\alpha$ -фаза) и карбиды  $M_6C$ . После азотирования на дифрактограммах обнаружены интерференционные линии  $Fe_4N$ -фазы (рисунок 4.20 б, 4.21 б). Таким образом, можно установить, что диффузионный слой быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 состоит из  $\alpha$ -фазы с избыточными нитридами -  $Fe_4N$ , образующихся в процессе охлаждения в приповерхностном слое. Поскольку металлографический анализ показал, что после азотирования на поверхности быстрорежущих сталей образуется модифицированный слой, состоящий только из диффузионного слоя.

Результаты рентгеноструктурного анализа отражены в таблице 4.3. Анализ показал, что основными карбидами в исследуемых сталях являются карбиды  $M_6C$  и  $MC$ . Определено, что карбиды типа  $M_6C$  наиболее оптимально сочетаются с фазой  $Fe_3W_3C$ , а карбиды типа  $MC$  соответствуют фазе  $VC$ . Количественный анализ показал, что после азотирования не наблюдается заметное изменение содержания карбидных фаз. При этом определено, что содержание  $\gamma'$ -фазы ( $Fe_4N$ ) в сталях Р9, Р6М5 и Р18 составляет 5,5 %, 3,9 % и 3,7 % соответственно.

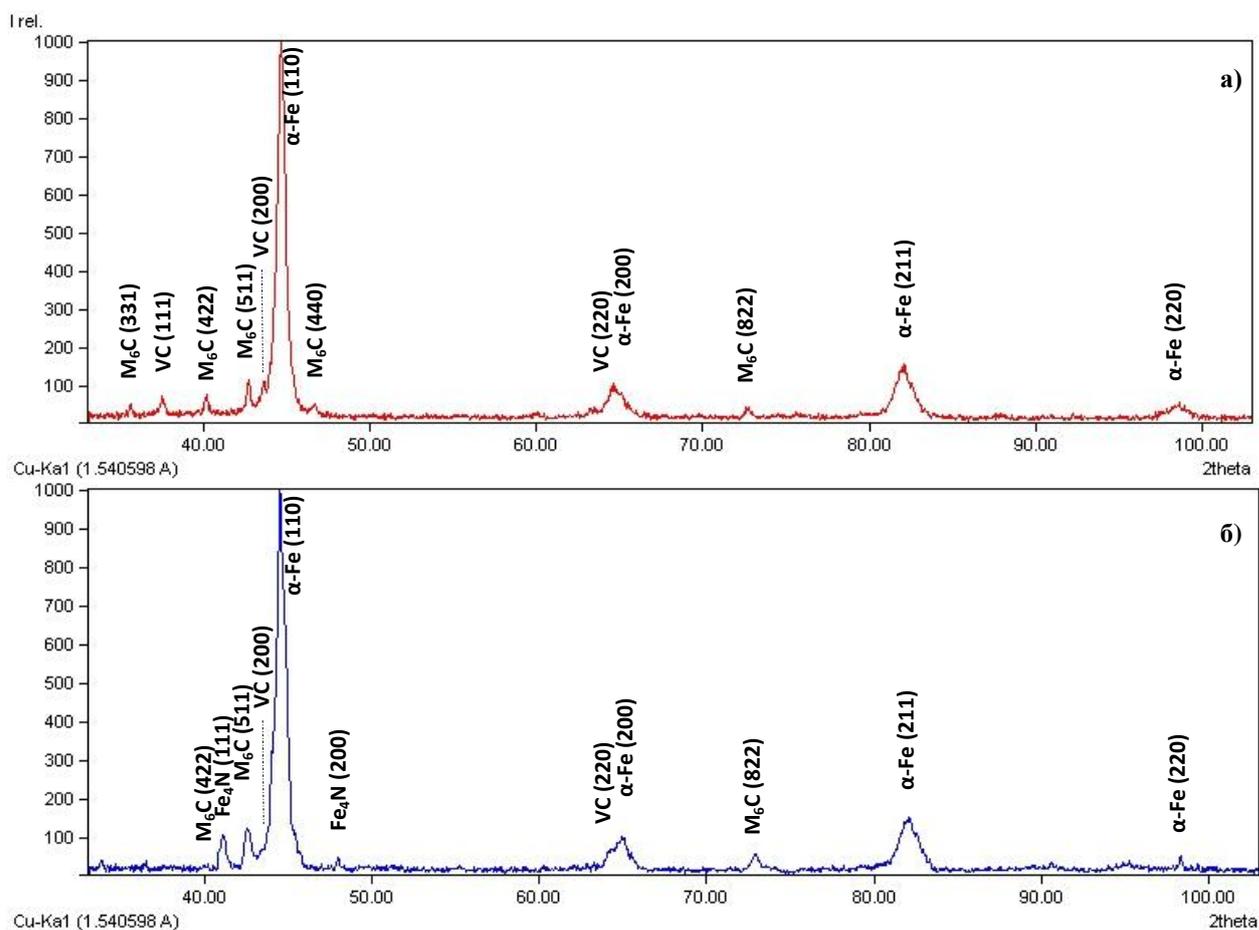


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы быстрорежущей стали Р9 до (а) и после (б) азотирования при температуре 550°С

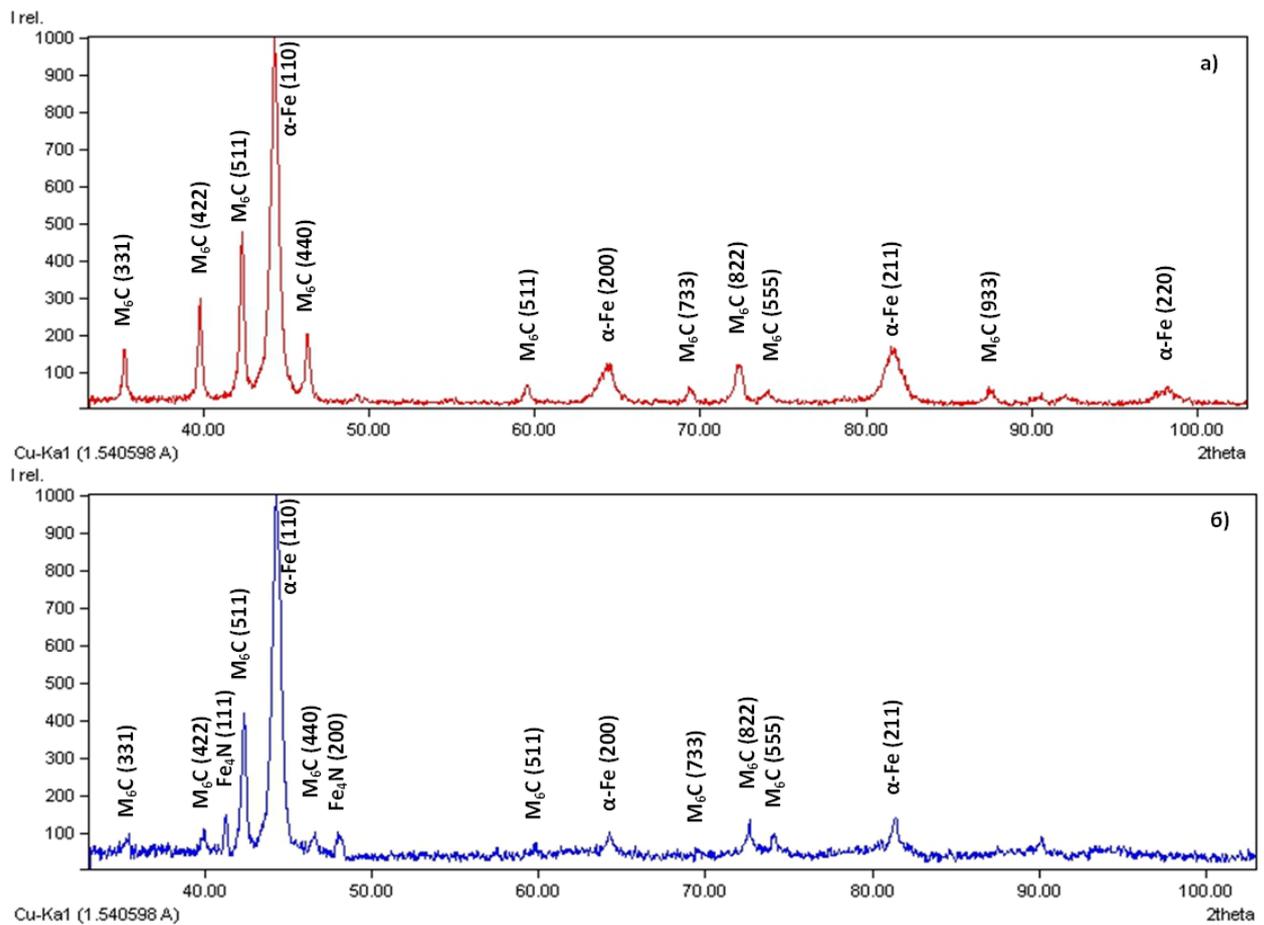


Рисунок 4.21 – Дифрактограммы быстрорежущей стали P18 до (а) и после (б) азотирования при температуре 550°С

Таблица 4.3 - Результаты рентгеноструктурного анализа

Образец	Обнаруженные фазы	Об.доля фаз, %	Параметры решетки, нм	Размеры ОКР, нм
P9, исходный	α-Fe	81	0,28680	23,30 (все реф.)
	M <sub>6</sub> C	11,8	1,10543	26,14 (100)
	MC	7,2	0,41566	25,01 (100)
P9, азотированный	α-Fe	76,6	0,28712	34,90 (все реф.)
	M <sub>6</sub> C	11,4	1,10804	32,79 (100)
	MC	6,5	0,41625	17,43 (100)
	γ'-Fe <sub>4</sub> N	5,5	0,37945	27,43 (100)
P6M5, исходный	α-Fe	75,2	0,28781	19,20 (все реф.)
	M <sub>6</sub> C	13,7	1,10867	38,77 (все реф.)
	MC	11,1	0,41663	18,72 (100)
P6M5, азотированный	α-Fe	73,2	0,28784	26,53 (все реф.)
	M <sub>6</sub> C	13,1	1,10818	40,98 (100)
	MC	9,8	0,41576	16,61 (100)
	γ'-Fe <sub>4</sub> N	3,9	0,37923	40,22 (100)
P18, исходный	α-Fe	72,2	0,28720	50,36 (все реф.)
	M <sub>6</sub> C	27,8	1,10429	39,43 (100)
P18, азотированный	α-Fe	70,5	0,28822	41,68 (все реф.)
	Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	25,8	1,10472	106,98 (100)
	γ'-Fe <sub>4</sub> N	3,7	0,37756	97,44 (100)

В разделе 4.2 методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что в поверхностном слое сталей после азотирования образуются мелкодисперсные нитриды легирующих элементов. Однако, рентгеноструктурные исследования не выявили нитридных фаз легирующих элементов, возможно, ввиду их низкой концентрации и малого размера. Возможно, это также связано с образованием мелкодисперсных нитридов, распределение которых по слою не обеспечивает их выявление при имеющейся чувствительности рентгеноструктурного фазового анализа. В таком случае для исследования этих частиц необходимо применить метод просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, главным достоинством азотирования электролитно-плазменным воздействием является возможность получения диффузионного упрочненного слоя из  $\alpha$ -фазы с избыточными нитридами  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -фаза), в отличие от газового азотирования в аммиаке, где образуется нитридный слой, состоящий из двух  $\gamma'$ - и  $\epsilon$ -фаз, что является источником внутренних напряжений на границе раздела фаз и вызывает хрупкость и отслаивание упрочнённого слоя режущих инструментов при эксплуатации [155-157]. Образование диффузионного слоя из азотистого мартенсита в поверхностных слоях будет положительно влиять на эксплуатационные свойства режущего инструмента из быстрорежущей стали Р6М5. Так, как нитриды железа обладают большей теплоемкостью по сравнению с железом [158]. При этом создаются благоприятные условия для предотвращения температурных вспышек на поверхности режущего инструмента.

#### **4.4 Исследования тонкой структуры и вторых фаз быстрорежущей стали после электролитно-плазменного азотирования**

Интенсивные успехи физического материаловедения сталей создали основы науки об их прочности, которые продолжают интенсивно развиваться в настоящее время. В то же время ряд важных вопросов в физическом материаловедении сталей не получил надлежащего развития. В этой связи необходимо отметить явно недостаточное внимание к тонкой структуре сталей и ее эволюции в ходе химико-термической обработки. Особенно это касается быстрорежущих сталей. Особый интерес представляет образование вторичных фаз в поверхностных слоях быстрорежущих сталей при плазменном азотировании.

Как уже отмечалось предыдущих разделах, структура быстрорежущей стали в исходном (термообработанном) состоянии представляет собой отпущенный мартенсит с твердыми карбидами. В разделе 4.2 рентгеноструктурным анализом установлено, что после азотирования в поверхностном слое образуется нитрид  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Также, методом сканирующей электронной микроскопии определено, что после азотирования при  $550^\circ\text{C}$  в поверхностном слое быстрорежущей стали образуются мелкодисперсные нитриды легирующих элементов. Однако рентгеноструктурный анализ не показал наличие нитридов легирующих элементов, возможно, это связано с низкой концентрации и малой глубиной их образования [159, 160]. В связи с

этим, с целью выявления кристаллических структур вторых фаз, образующихся при азотировании, в данном разделе исследуется тонкая структура образцов стали Р6М5 до и после азотирования при 550°С в течение 7 мин, с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Ранее рентгеноструктурные исследования, результаты которых обсуждаются в работах [143-145] и приведены в разделе 4.1, показали, что структура стали Р6М5 в исходном состоянии, т.е. после стандартной термообработки, состоит из  $\alpha'$ -фазы на основе железа со специальными карбидами  $M_6C$  и  $MC$ . Результаты ПЭМ-исследований подтверждают эти данные. Тонкая структура стали Р6М5, наблюдаемая методом электронной микроскопии, представлена на рисунке 4.22. Хорошо видно, что основной фазой является  $\alpha'$ -фаза (мартенсит) и что карбидные частицы глобулярной морфологии занимают значительную часть объема. Морфологически карбидные фазы более четко огранены. При этом необходимо отметить, что  $\alpha'$ -фаза имеет объемно-центрированную кубическую ОЦК – кристаллическую решетку и может представлять собой твердые растворы на основе железа атомов внедрения (С, N, В, S, Р и др.) и замещения (Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, W и др.) одновременно. В случае исследуемой стали,  $\alpha'$ -фаза, возможно, является твердым раствором замещения Cr, W и Mo и твердым раствором внедрения по углероду.

После азотирования структура мартенсита более фрагментирована и характеризуется дефектной субструктурой. Образующаяся дефектность, по-видимому, приближается к дефектности границ зерен. Возможность формирования такой субструктуры зерен при электролитно-плазменном азотировании обеспечивается повышенным энергетическим состоянием поверхности и подповерхностных слоев, подвергаемых на всем протяжении обработки бомбардировке ионами и нейтральными атомами низкотемпературной плазмы.

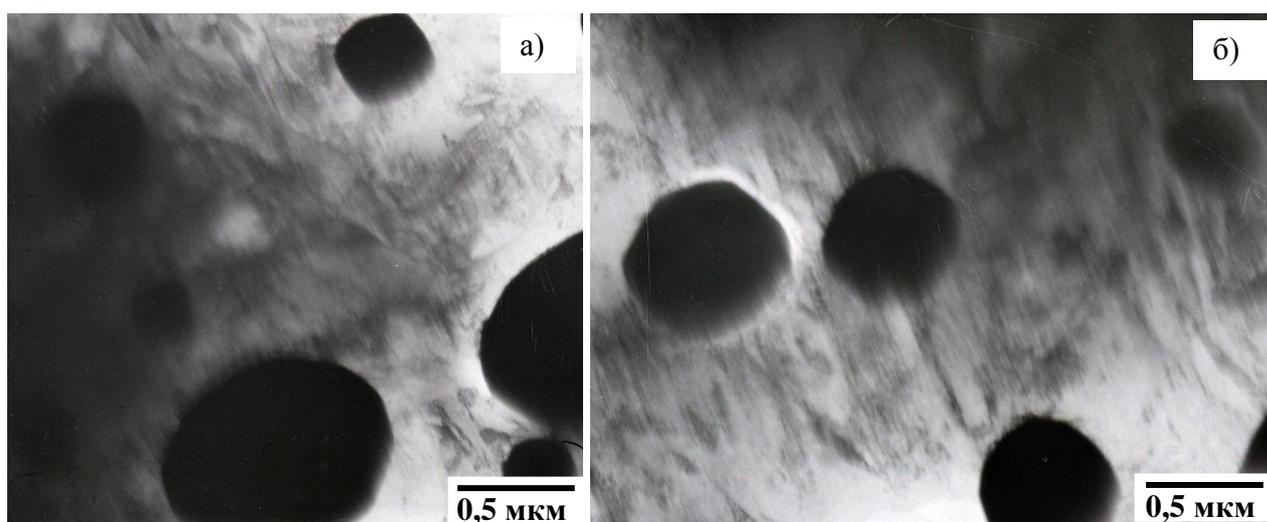


Рисунок 4.22 - Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали Р6М5 до (а) и после (б) азотирования при 550°С

На рисунке 4.23 показаны электронно-микроскопические изображения тонкой структуры стали Р6М5 до азотирования и их микродифракционные картины, полученные с матрицы и карбидов  $M_6C$  и  $MC$  и схемы их индирования. Микродифракционные исследования подтвердили, что основными карбидами в стали являются карбид  $M_6C$ , который имеет сложную ГЦК кристаллическую решетку и пространственную группу  $Fd\bar{3}m$  и карбид  $MC$ , который имеет ГЦК решетку типа  $NaCl$  и пространственную группу  $Fm\bar{3}m$ .

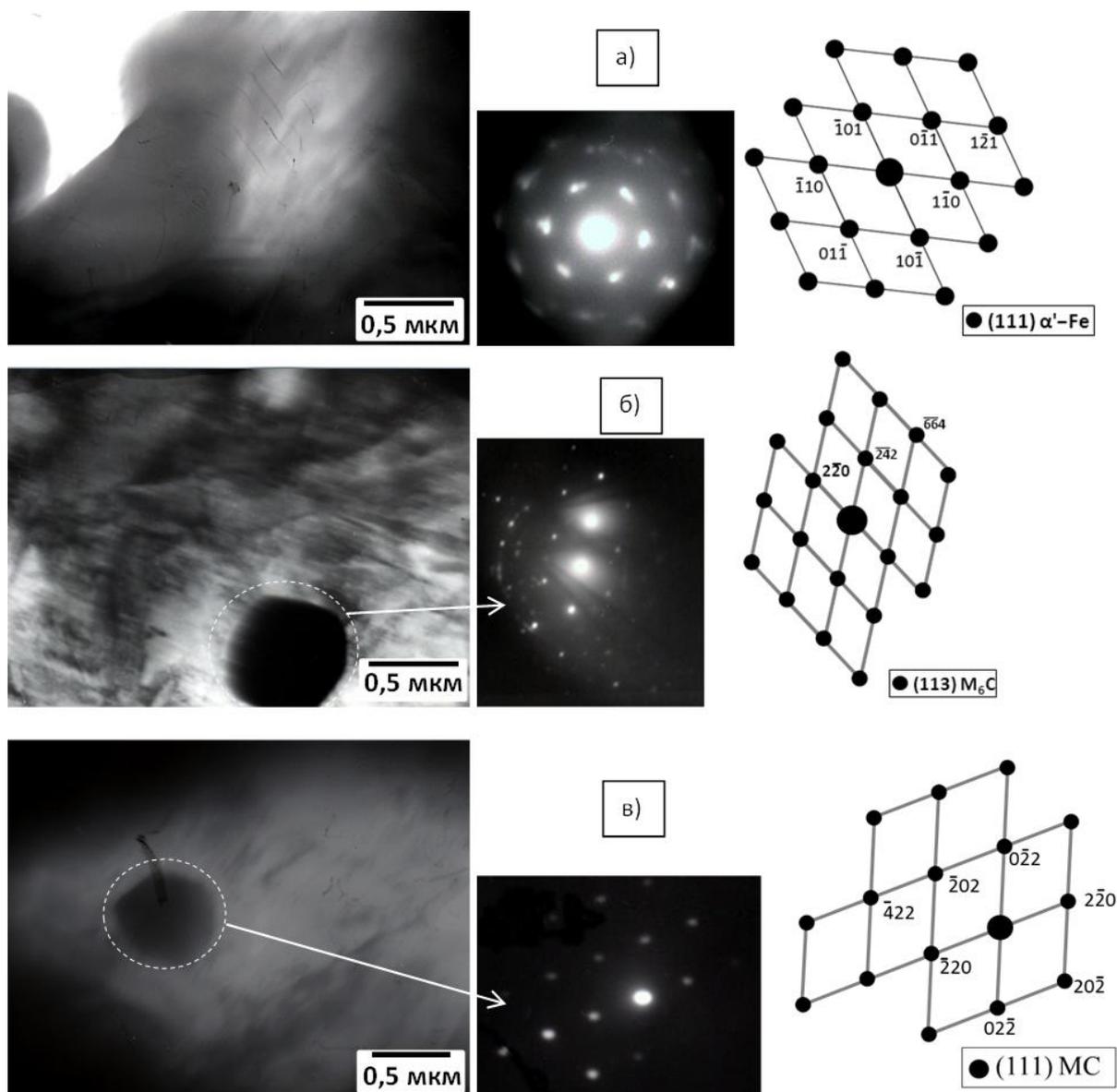


Рисунок 4.23 - Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры стали Р6М5 до азотирования и их микродифракционные картины, полученные с матрицы (а) и карбидов  $M_6C$  (б) и  $MC$  (в) и схемы их индирования

На рисунке 4,24 показаны электронно-микроскопические изображения тонкой структуры стали Р6М5 после азотирования при  $550^{\circ}C$ . Обнаружено, что после азотирования в поверхностном слое формируются частицы, имеющие форму тонких прослоек (рисунок 4.24 а, указано стрелками) и мелкодисперсные выделения неправильной формы (рисунок 4.24 б, указано

стрелками), хаотически расположенных в мартенситной матрице. Таким образом, электронно-микроскопическим методом подтверждено образование мелкодисперсных выделений вторичных фаз в поверхностном слое после азотирования.

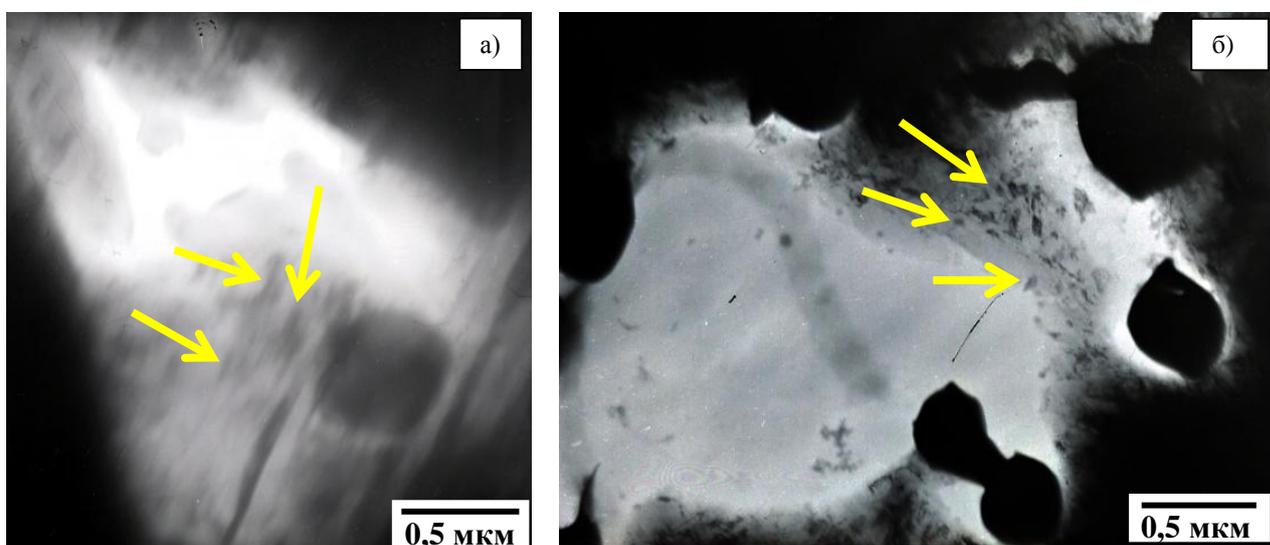


Рисунок 4.24 - Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры стали Р6М5 после азотирования при 550°С (стрелками отмечены частицы  $\gamma$ -фазы (а) и мелкодисперсные выделения вторичных фаз (б))

Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры стали Р6М5 после азотирования и их микродифракционные картины, полученные с карбида, матрицы и мелкодисперсных нитридов и схемы их индицирования показаны на рисунке 4.25.

В предыдущих разделах рентгеноструктурным анализом определено, что после азотирования при 500 и 550°С в структуре быстрорежущих сталей образуется  $\gamma$ -нитрид. Из электронно-микроскопического изображения, полученного с поверхности стали Р6М5, азотированной при 550°С, можно увидеть частицы  $\gamma$ -нитридов в виде тонких прослоек. Индицирование микроэлектронограммы, приведенной на рисунке 4.25, показало, что образующиеся тонкие прослойки (частицы пластинчатой формы) являются нитридами железа состава  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma$ -фаза). Нитриды железа состава  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma$ -фаза) образуются при охлаждении. Так, в процессе охлаждения до комнатной температуры вследствие слабой растворимости азота в  $\alpha$ -фазе при низких температурах возникает сильно пересыщенный твердый раствор. И это приводит к выделению предпочтительно на дислокациях  $\alpha$ '-нитридных частиц пластинчатой формы определенной ориентацией, которые в дальнейшем трансформируются в  $\gamma$ -нитриды [39]. Механизм соответствует выделению углерода и образованию карбидов при отпуске закаленной стали.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после азотирования на поверхности стали Р6М5 образуются мелкодисперсные выделения с размером 50-100 нм, находящиеся в нанокристаллическом состоянии.

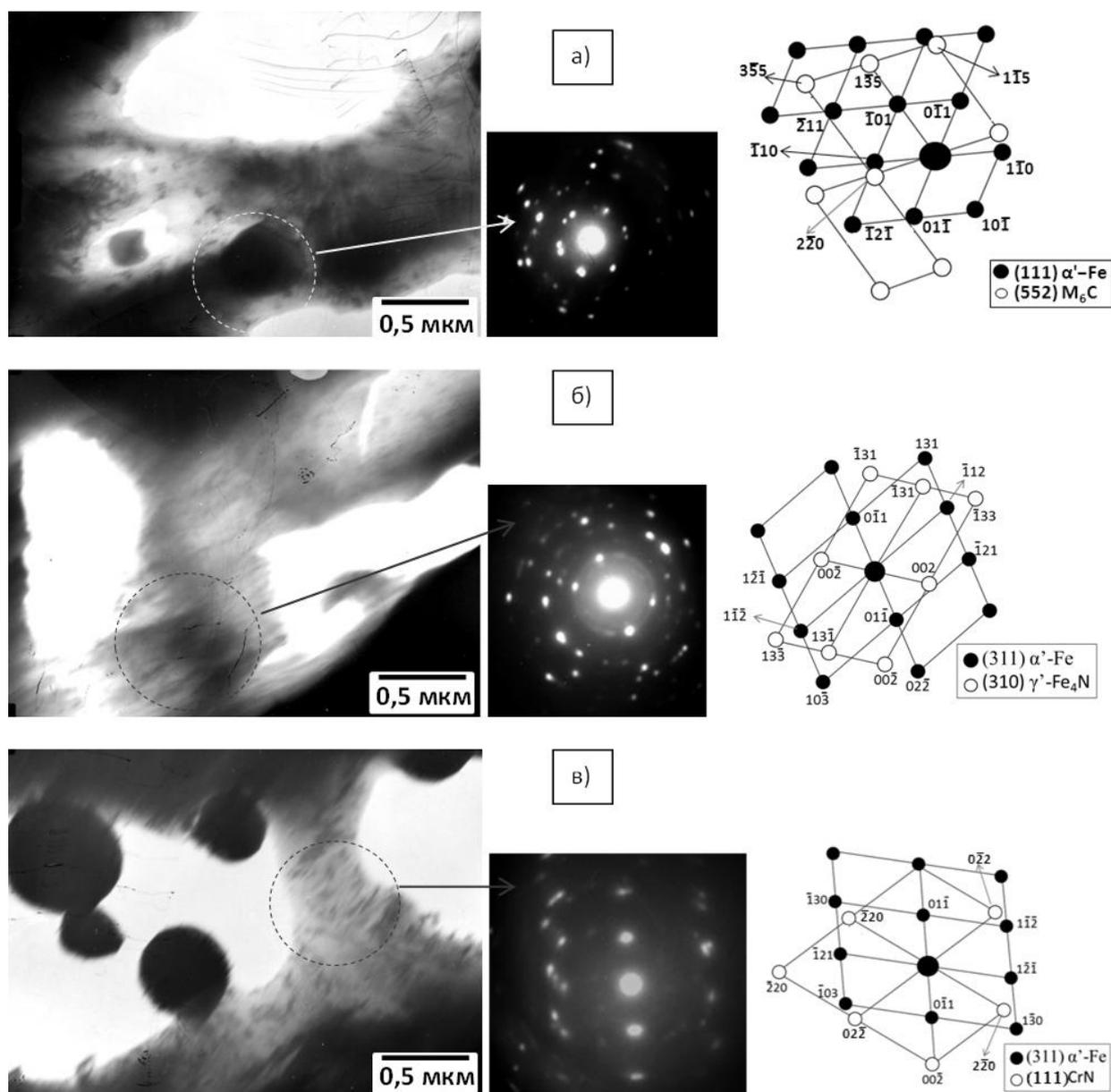


Рисунок 4.25 - Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры поверхностного слоя стали P6M5, сформированной после азотирования и их микродифракционные картины, полученные с карбида (а), матрицы (б) и мелкодисперсных нитридов (в) и схемы их индирования

Микродифракционный анализ также показал, что кристаллическая структура этих мелкодисперсных выделений соответствует нитриду хрома состава CrN, который имеет ГЦК решетку типа NaCl и пространственную группу Fm3m. Образование таких нитридов CrN в поверхностных слоях инструментальных сталей P6M5 и X12 после азотирования наблюдалось ранее в работах [161, 162]. Образование нитрида CrN в быстрорежущих сталях возможно при наличии флуктуаций с достаточно высокой концентрацией [163]. Наличие флуктуации концентраций в растворах вообще и в твердых растворах в частности не вызывает сомнений и подтверждены экспериментально во многих системах. В условиях, когда флуктуации хрома возникают в среде, пересыщенной углеродом, на начальной стадии они стабилизируются за счет

взаимодействия с углеродом [164]. Это тем более вероятно, что хром является карбидообразующим элементом. Стабилизация флуктуации углеродом создает предпосылки при азотировании для трансформации хромоуглеродистого кластера в нитридную фазу. Последнее закономерно в связи с более высоким сродством хрома к азоту по сравнению со сродством к углероду.

Таким образом, мы охарактеризовали все вторичные фазы, образующиеся после азотирования в поверхностных слоях быстрорежущей стали Р6М5. Эти исследования являются практически значимыми, потому что механические свойства быстрорежущей стали в значительной степени определяются структурой и составом вторичных фаз [150]. Предполагается, что образование  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) и мелкодисперсного нитрида состава  $\text{CrN}$  приводит к повышению твердости и износостойкости стали Р6М5.

#### **4.5 Модель взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью быстрорежущей стали при электролитно-плазменном азотировании**

Электролитно-плазменная обработка основана на взаимодействии ионов, электронов, возбужденных атомов и других энергетических частиц, полученных в низкотемпературной плазме, с поверхностью твердого тела. При электролитно-плазменном азотировании для создания и поддержания низкотемпературной плазмы применяется электролит, который является источником ионов для проведения процесса азотирования: водный раствор из солей, содержащих ионы азота, водный раствор аммиака и другие азотосодержащие среды. Из третьей главы на основе экспериментальных исследований установлено, что самым эффективным и перспективным электролитом для проведения электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей является электролит из водного раствора, содержащий 20% карбамида и 10% карбоната натрия. В разработанном электролите азотосодержащий компонент является карбамид, а компонентом, обеспечивающим электропроводность электролита является карбонат натрия [165]. В качестве растворителя используется вода. Главным достоинством этого электролита является ее исключительная дешевизна, так как исходные компоненты выпускаются в массовых количествах и широко используются в народном хозяйстве. Также они не относятся к высокотоксичным веществам, требующим соблюдения специальных мер безопасности.

Результаты, полученные в разделах 4.2 и 4.3 показали, что электролитно-плазменное азотирование в электролите из водного раствора, содержащего 20% карбамида и 10% карбоната натрия позволяет получить модифицированный поверхностный слой, состоящий из азотистого мартенсита, карбидов  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{MC}$  и нитридов  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ .

Как показано в третьей главе, азотирования электролитно-плазменным нагревом не только сокращают время достижения необходимой температуры детали, но и ускоряют формирование диффузионных слоев. Причиной этого является положительное влияние условий нагрева и насыщающей среды на некоторые элементарные процессы азотирования.

Для того, чтобы глубже понять физические процессы, определяющие формирование состава, структуры и свойств азотированного слоя, при электролитно-плазменном азотировании необходимо изучить особенности образования низкотемпературной плазмы и ее взаимодействия с металлической поверхностью.

Как известно [166, 167], взаимодействие насыщающей среды с поверхностью обрабатываемого металла при ХТО обычно разделяют на следующие стадии:

1. Образование активных веществ в окружающей среде или реакционном объеме.
2. Подвод насыщающего вещества к поверхности металла.
3. Адсорбция активных атомов или молекул поверхностью металла.
4. Химические реакции на поверхности (рост слоя за счет химической реакции или диффузии), а также образование продуктов реакции, находящихся в адсорбированном состоянии.
5. Десорбция продуктов реакции.
6. Отвод продуктов реакции из зоны взаимодействия в реакционный объем или окружающую среду.

На основе этого рассмотрим основные стадии взаимодействия насыщающей среды с обрабатываемой поверхностью при электролитно-плазменной обработке быстрорежущих сталей в электролите из водного раствора, содержащем 20% карбамида и 10% карбоната натрия.

В процессе азотирования обрабатываемая деталь погружается в открытый реактор (электролитическую ячейку), заполненный электролитом. К детали (катоде) и твердому электроду (аноду) подводят выпрямленное напряжение. Вблизи поверхности детали создается газопаровая рубашка толщиной примерно 100-120 мкм (рисунок 4.26) [48]. Газопаровая оболочка, обволакивающая обрабатываемое изделие, содержит ионы электролита, и, соответственно, и ионы азота. Она представляет собой низкотемпературную плазму и является активной насыщающей атмосферой для азотирования. Эта насыщающая среда является плотной – давление в реакторе соответствует атмосферному [55].

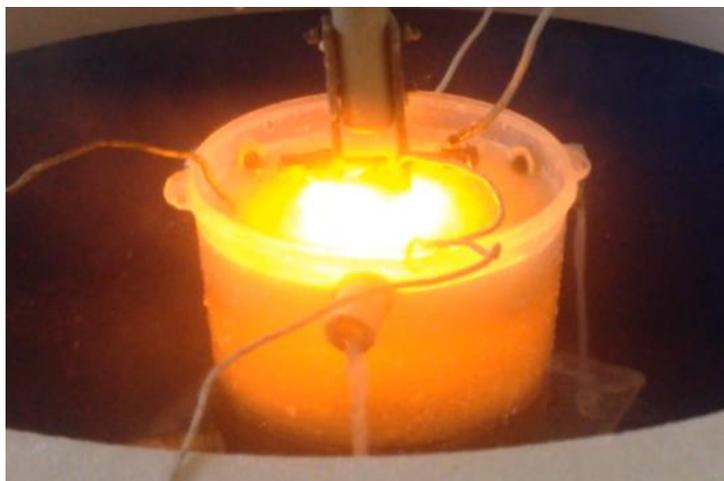
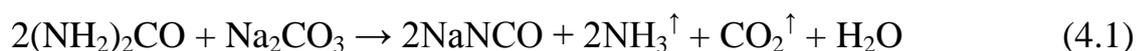


Рисунок 4.26 – Процесс электролитно-плазменного азотирования образца быстрорежущей стали

Таким образом, электролитно-плазменное азотирование заключается в обработке изделий в низкотемпературной плазме (парогазовой оболочке), создаваемом между электролитом и поверхностью изделий.

Рассмотрим особенности образования активных веществ в парогазовой оболочке при азотировании сталей в электролите из водного раствора, содержащего 20% карбамида и 10% карбоната натрия.

Вблизи парогазовой оболочки компоненты водного раствора поступают в реакцию, с выделением большого количества газов – аммиака, углекислого газа и паров воды, которые поступает в парогазовую оболочку:



Цианат натрия, синтезированный при сплавлении карбамида с карбонатами натрия умеренно растворим в воде. В воде и в парах воды цианат натрия гидролизуется до  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ :



На границе между электролитом и парогазовой оболочки гидролиз усиливается, так как температура в ней высокая.

В ходе реакции на границе между электролитом и парогазовой оболочкой выделенный аммиак, поступая в парогазовую оболочку, распадается с выделением атомарного азота:



В результате в парогазовой оболочке образуется азот, находящийся в атомарном состоянии, и в этой форме химически очень активен.

Для того чтобы обеспечить стабильные образования активных ионов атомарного азота и насыщения, необходимо поддерживать состав парогазовой оболочки. Для этого нужен постоянный подвод насыщающего вещества (электролита) к парогазовой оболочке (низкотемпературная плазма), тем самым сохраняется состав парогазовой оболочки. Это также обеспечивает устойчивый разряд в парогазовой оболочке. Таким образом, подвод активной среды к поверхности металла и отвод продуктов реакции из зоны взаимодействия обеспечивается циркуляцией электролита. От соотношения скоростей доставки активных атомов к поверхности и их диффузии в металл зависит поверхностная концентрация элемента, определяющая толщину диффузионного слоя. Для достижения высокой концентрации насыщающего компонента на поверхности металла необходимо, чтобы скорость его адсорбции превышала скорость диффузии [168].

Начальным этапом процесса диффузии является бомбардировка заряженными частицами ( $\text{H}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) металлической поверхности катода, приводящая к очистке и разогреву поверхности на расстояние более 100 мкм, а

также к инициированию возникновения вакансий и других дефектов кристаллической решетки, за счет которых возрастает доля диффузии через кристаллическую решетку металла (рисунок 4.30). Лавины электронов, возникающие при развитии разряда в электролите и образующие, хорошо проводящие каналы стримеров, по которым с большой скоростью  $\sim 10^7 - 10^8$  м/с пробегает импульс тока и распространяется обратная волна напряжения, вносят большой вклад в разогрев металла. При прохождении обратной волны напряжения в следующий промежуток времени, длительностью порядка  $10^{-7}$  с в канале выделяется большое количество энергии. В результате чего происходит скачкообразное увеличение давления, и в пространство, окружающее канал, распространяется цилиндрическая ударная волна, температура, на фронте которой составляет порядка  $10^4$  К. При этом происходит ионизация частиц парогазовой среды, образование дополнительных веток каналов с вовлечением в лавину заряженных ионов [169].

Атомарный азот, выделяющийся в парогазовой оболочке в ходе химических реакций, адсорбируется железом и диффундирует вглубь материала с образованием твердого раствора азота в железе. При этом воздействие направленной бомбардировки заряженных частиц усиливает адсорбцию и диффузию азота. Поскольку, во время процесса, около изделия, которое является катодом, в основном находятся положительные ионы, возбужденные атомы и электроны. Эти частицы бомбардируют поверхность с энергией, не меньшей энергии релаксации [170]. Поскольку электролитно-плазменное азотирование проводят в условиях чрезмерного возбуждения поверхности металла и подповерхностных слоев. Важным фактором, влияющим на скорость роста азотированного слоя и на его структуру при этом процессе, является исключение преобладающей роли граничной диффузии. Плазма, ускоряя направленный массоперенос ионов к поверхности образца, создает условия для равномерной адсорбции атомов азота по всей поверхности металла, а не избирательно по границам зерен, как это наблюдается при обычном азотировании. Результаты экспериментов, проведенные в главе 4, в частности, результаты металлографического анализа, картирования и энергодисперсионного анализа показали равномерное распределение толщины диффузионного слоя и более равномерное распределение азота по поверхности азотированного слоя. Наблюдаемое явление равномерной адсорбции и равномерного роста азотированного слоя следует объяснить появлением в объеме зерна особой дефектной субструктуры (дислокационно-дисклинационной структуры зерен в приповерхностной зоне), которые наблюдались в экспериментальных исследованиях тонкой структуры, проведенных в разделе 4.4. Образующаяся дефектность, по-видимому, приближается к дефектности границ зерен. Возможность формирования такой субструктуры зерен при электролитно-плазменном азотировании обеспечивается:

- повышенным энергетическим состоянием поверхности и подповерхностных слоев, подвергаемых на всем протяжении обработки бомбардировке ионами и нейтральными атомами низкотемпературной плазмы;

- встречным потоком атомов металла и легирующих элементов к поверхности раздела металл - насыщающая среда, вследствие их высокого сродства к азоту;
- фазовым наклепом и периодической рекристаллизацией;
- одновременным протеканием диффузии атомов азота и образования дефектов кристаллического строения.

Таким образом, применение электрического разряда в электролите (низкотемпературной плазмы) позволяет увеличить скорость нагрева и диффузионного насыщения поверхности материалов. Большая глубина модифицированного слоя обусловлена интенсификацией процесса, а интенсификация процесса насыщения связана с образованием дефектной субструктуры при воздействии низкотемпературной плазмы.

Мы охарактеризовали основные процессы образования низкотемпературной плазмы и ее воздействия на металлическую поверхность. Тем не менее, для полного понимания процессов, происходящих в поверхностных слоях металла, при электролитно-плазменном азотировании в низкотемпературной плазме, а также максимального использования потенциальных возможностей технологического процесса необходимо наличие его модели, которая бы по возможности наиболее точно отображала реальную сущность явлений. Именно в этом случае создаются условия для прогнозирования результатов обработки деталей, а также оптимизации технологии.

Азотирование в электролитной плазме по специфическим особенностям относится к технологиям, реализуемым с использованием электрического разряда в газе (парогазовой оболочке) в качестве интенсификатора процесса. В классическом варианте деталь при этом служит катодом. Относительно такого принципа известны несколько теоретических моделей взаимодействия газовой среды с металлической поверхностью, следствием чего и есть создание на поверхности диффузионных азотосодержащих слоев, модифицирующих ее с целью изменения свойств [39]. Теоретические положения процесса к настоящему времени характеризуются двумя основными подходами.

Первый из них сформирован солидарно учеными школы Лахтина Ю. М. и немецкой школы [171]. Суть этой модели демонстрируется на рисунке 4.27 [21, 39, 172], который стал уже классикой теории азотирования в тлеющем разряде.

Исходной посылкой данной модели является предположение о том, что атомы железа в плазме тлеющего разряда соединяются с азотом, образуя при этом нитриды железа. Они в свою очередь под воздействием направленной бомбардировки заряженными частицами двигаются в направлении катода, адсорбируются поверхностью. Затем уже на поверхности под действием бомбардировки поверхности падающим потоком нитриды преобразуются, постепенно превращаясь из  $\epsilon$ -фазы в  $\gamma'$ -фазу, высвободившийся при этом атомарный азот образует твердый раствор  $\alpha$ -фазы, диффундируя в глубь поверхности. Таким образом, азот поступает в поверхность не только из газовой фазы, но и в результате преобразования нитридов, а движущей силой процесса является высокий градиент концентрации азота.

Основополагающие второй модели, ученые школы Арзамасова Б.Н., сформулировали иной принцип процесса, который демонстрируется рисунком 4.28 [19]. Согласно этой модели ведущую роль в процессе азотирования в тлеющем разряде играют атомарные ионы азота. Интенсивность процесса определяется именно количеством атомарных ионов азота. В результате бомбардировки поверхности может происходить ее распыление, как в виде нейтральных частиц металла, так и его отрицательных ионов совместно с электронами. В то же время на поверхности формируется слой адсорбированных частиц азота как следствие направленного движения частиц в поле, рекомбинации ионов непосредственно на поверхности, а также выхода некоторых частиц, уже внедрившихся в поверхность, на границу газ-металл. Под воздействием падающего потока частицы адсорбированного слоя могут распыляться или внедряться в поверхность, создавая твердый раствор.

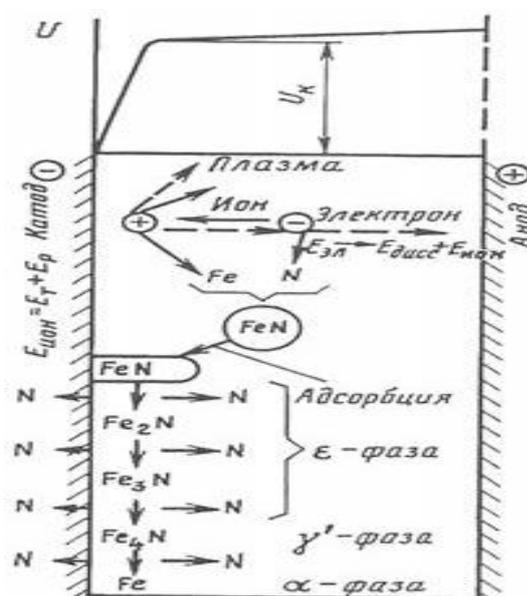


Рисунок 4.27 – Схема взаимодействия плазмы с поверхностью катода при азотировании в тлеющем разряде [39]

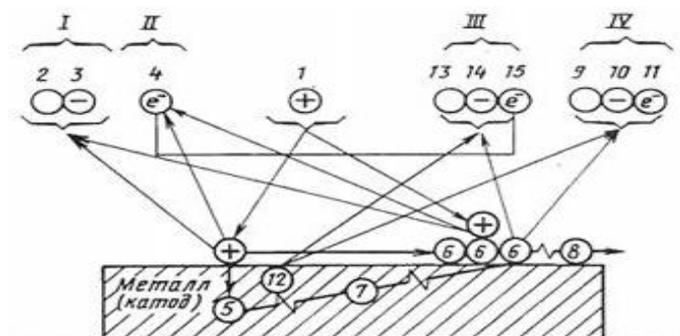


Рисунок 4.28 – Схема процесса взаимодействия атомных частиц с металлом в вакууме [39]

Таким образом, принципиально важным отличием между изложенными подходами является, прежде всего, вопрос о первичности образования в поверхностных слоях металла нитридов или твердого раствора. Согласно

первой модели сначала образуются нитриды, следствием преобразования которых и будет образование твердого раствора. По второй же модели избыточная концентрация азота в твердом растворе в совокупности с энергетическим влиянием падающего потока способствует химическим преобразованиям.

На основе этих двух моделей и рассмотренных вышеописанных процессов, происходящих при электролитно-плазменном азотировании, а также результатов, полученных в данной главе и в главе 3, можно представить качественную физическую модель взаимодействия низкотемпературной плазмы, создаваемой в электролите на основе карбамида, с поверхностью быстрорежущей стали, вследствие которой, происходит формирование износостойких модифицированных поверхностных слоев. Поскольку в литературе отсутствует единая модель взаимодействия низкотемпературной плазмы с металлической поверхностью при электролитно-плазменном азотировании.

Таким образом, обобщая имеющиеся результаты исследований и учитывая специфические особенности электролитно-плазменного процесса, разработана качественная модель взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью быстрорежущей стали при электролитно-плазменном азотировании. Суть разработанной модели демонстрируется рисунком 4.29.

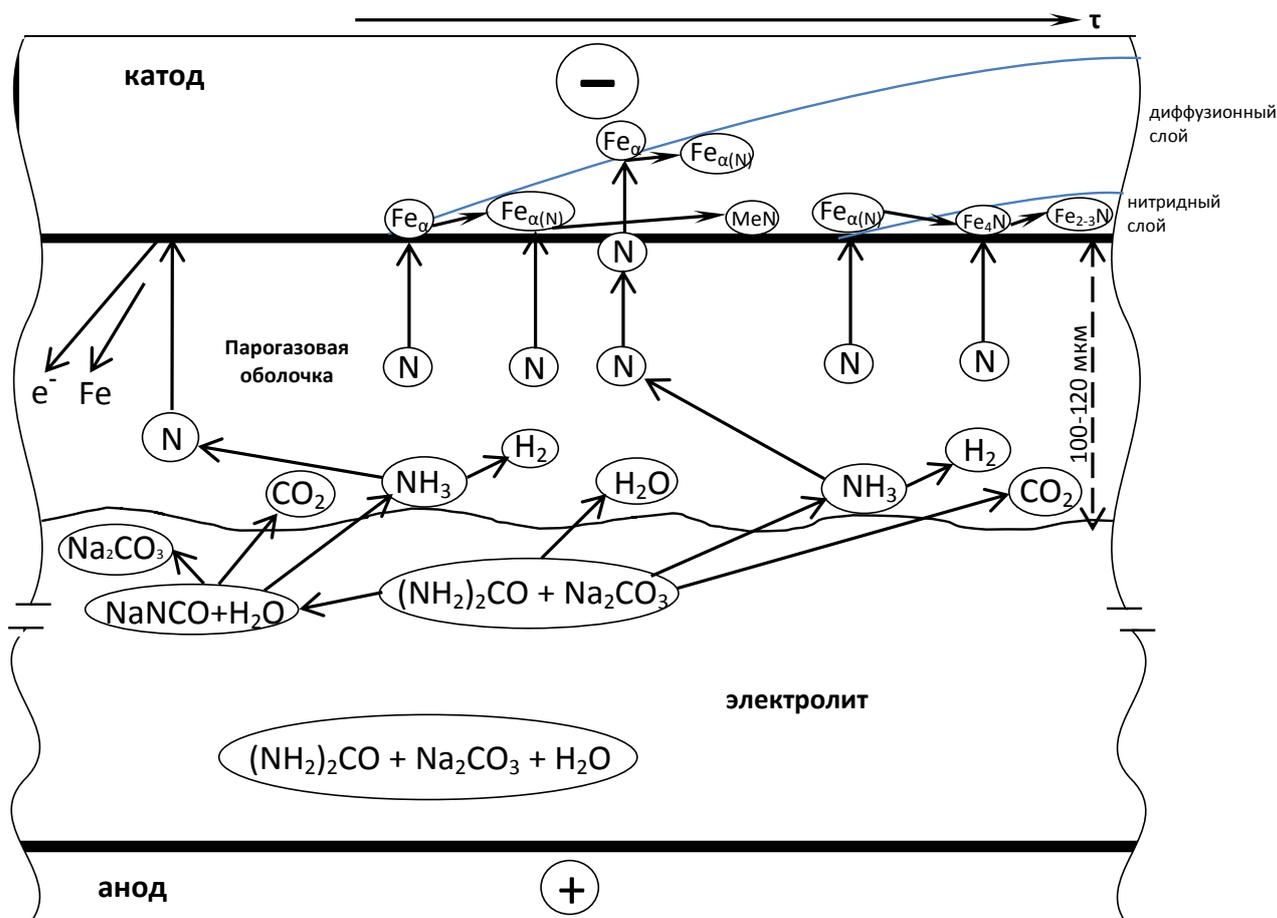


Рисунок 4.29 – Модель взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью быстрорежущей стали при электролитно-плазменном азотировании

С помощью этой модели можно объяснить полученные экспериментальные данные в данной работе. В соответствии с этой моделью, в первые моменты взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью быстрорежущей стали в приповерхностном объеме стали происходит ускоренное образование твердого раствора  $Fe_{\alpha(N)}$  за счет воздействия направленной бомбардировки заряженных частиц, усиливающей адсорбцию и диффузию азота в глубь материала, затем по мере дальнейшего насыщения в местах с повышенным уровнем свободной энергии (на дефектах решетки, на границах зерен и т.п.) образуются дисперсные частицы нитридов легирующих элементов. В дальнейшем, при превышении предельной растворимости азота в  $\alpha$ -железе в поверхностной зоне слоя происходят превращения, приводящие к образованию в ней нитридов  $\gamma'$ -фазы ( $Fe_4N$ ) и  $\epsilon$ -фазы ( $Fe_{2-3}N$ ). А в процессе охлаждения в диффузионном слое могут образовываться избыточные  $\gamma'$ -нитридные частицы пластинчатой формы за счет возникновения сильно пересыщенного твердого раствора.

Разработанная модель сформулирована на основе экспериментальных данных и известных закономерностей. Так, в первые моменты взаимодействия парогазовой оболочки (низкотемпературной плазмы) с поверхностью железа (стали) атомарный азот, выделяющийся в парогазовой оболочке в ходе химических реакций, адсорбируется железом и диффундирует вглубь материала. При этом процессы адсорбции и диффузии усиливается за счет воздействия направленной бомбардировки заряженных частиц - положительных ионов и возбужденных атомов. В результате бомбардировки поверхности может происходить ее распыление в виде нейтральных частиц, отрицательных ионов металла и электронов. В то же время на поверхности формируется слой адсорбированных частиц азота как следствие направленного движения частиц в поле, рекомбинации ионов непосредственно на поверхности, а так же выхода некоторых частиц, уже внедрившихся в поверхность, на границу парогазовая оболочка-металл. Под воздействием падающего потока частицы адсорбированного слоя могут распыляться или внедряться в поверхность, создавая твердый раствор.

Внедряясь в кристаллическую структуру стали, азот может образовывать не только твердые растворы, но и химические соединения - нитриды. Возникновение новой фазы (нитридов) сопровождается перекристаллизацией системы, которая начинается в местах с повышенным уровнем свободной энергии (на дефектах решетки, на границах зерен и т.п.). Здесь происходит накопление диффундирующих элементов, в частности, азота, и облегчается образование новой кристаллической решетки - зародыша новой фазы.

По этой модели, при насыщении железа азотом первичным результатом взаимодействия низкотемпературной плазмы и обрабатываемого материала является образование твердого раствора азота в железе. Образование же химического соединения (нитридов) есть процесс вторичный и происходит тогда, когда содержание азота превышает максимальную концентрацию азота в твердом растворе. Так, при превышении предельной растворимости азота в

железе образуется нитрид  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma'$ -фаза), а при дальнейшем повышении концентрации азота образуется нитрид  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ( $\varepsilon$ -фаза).

Следует отметить, что за счет постепенности образования твердого раствора и слоя соединений процесс диффузионного насыщения поверхности материалов и образования диффузионного слоя происходит быстрее, поскольку, скорость диффузии азота в  $\gamma'$ -фазе в 25 раз меньше, а в  $\varepsilon$ -фазе в 60 раз меньше, чем в  $\alpha$ -фазе [173]. Также важным фактором, влияющим на скорость роста азотированного слоя и на его структуру при этом процессе, является исключение преобладающей роли граничной диффузии. Поскольку электролитно-плазменное азотирование проводят в условиях чрезмерного возбуждения поверхности металла и подповерхностных слоев. Плазма, ускоряя направленный массоперенос ионов к поверхности образца, создает условия для равномерной адсорбции атомов азота по всей поверхности металла, а не избирательно по границам зерен, как это наблюдается при обычном азотировании.

Как известно, в системе Fe–N при температурах азотирования могут образовываться следующие фазы:  $\alpha$ -раствор азота в железе, промежуточная  $\gamma'$ -фаза переменного состава с ГЦК решеткой (ей приписывают формулу  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) и промежуточная  $\varepsilon$ -фаза с ГПУ решеткой и широкой областью гомогенности (от 8.1 до 11.1% N при комнатной температуре). Согласно предложенной модели, азот первоначально диффундирует в  $\alpha$ -фазу с образованием твердого раствора азота в железе (азотистый мартенсит), при дальнейшем насыщении в местах с повышенным уровнем свободной энергии (на дефектах решетки, на границах зерен и т.п.) образуются дисперсные частицы нитрида легирующих элементов. Поскольку, такие элементы, как Cr, Mo, V и другие, растворенные в матрице, повышают растворимость азота в  $\alpha$ -фазе и образует специальные нитриды MN и  $\text{M}_2\text{N}$ . А после достижения предела растворимости азота в  $\alpha$ -железе на поверхности образуются  $\gamma'$ -фаза ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) и высокоазотистая  $\varepsilon$ -фаза ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). Однако в выбранных и рассматриваемых режимах электролитно-плазменного азотирования на поверхности не обнаруживается нитридный слой, состоящий из этих фаз. При этом в диффузионном слое наблюдается образования частиц из избыточной  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) пластинчатой формы в процессе охлаждения после азотирования. Образование сплошного нитридного слоя, состоящего из  $\gamma'$ -фазы и  $\varepsilon$ -фазы наблюдается только при больших продолжительностях процесса азотирования в рассматриваемом электролите.

Таким образом после азотирования образования в привоверхностном слое быстрорежущей стали мелкодисперсных нитридов легирующих элементов, а также частиц из избыточной  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) пластинчатой формы вполне закономерно. Поскольку, ранее проведенное школами Лахтина [20, 21], системное изучение кинетики и фазового состава азотированного слоя в легированных сталях, показало различия в специфике роста слоя на легированном феррите и чистом железе. Основное различие заключается в том, что азот может взаимодействовать с некоторыми легирующими элементами, образуя помимо нитридов железа специальные нитриды. При этом, было

установлено, что именно эти нитриды легирующих элементов и степень их дисперсности, в конечном счете, определяют твердость азотированной стали.

Также, образование частицы  $\gamma'$ -нитрида в диффузионном слое в процессе охлаждения можно объяснить следующим образом. В процессе охлаждения до комнатной температуры вследствие слабой растворимости азота в  $\alpha$ -фазе при низких температурах возникает сильно пересыщенный твердый раствор. И это приводит к выделению предпочтительно на дислокациях  $\alpha''$ -нитридных частиц пластинчатой формы определенной ориентацией, которые в дальнейшем трансформируются в  $\gamma'$ -нитриды [39, 174]. Механизм соответствует выделению углерода и образованию карбидов при отпуске закаленной стали.

Экспериментальные исследования, проведенные в данной работе, подтверждают правдивость данной модели. Так, после электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей при температуре 450°C в течение 7 мин азотированный слой состоит только из диффузионного твердого раствора (азотистого мартенсита), а повышение температуры азотирования до 500-550°C приводит к образованию в твердом растворе нитридов  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). При электролитно-плазменном азотировании быстрорежущих сталей при температуре 550°C в течение 7 мин азотированный слой состоит из диффузионного слоя -  $\alpha + \gamma' + \text{MN}$  фазы. Образование азотированного слоя, состоящего только из диффузионного слоя без нитридного слоя в выбранных режимах, связано с низкой концентрацией азота в низкотемпературной плазме (парагазовой оболочке), а также с меньшей продолжительностью азотирования. Поскольку для образования диффузионного слоя на поверхности легированных сталей обычно требуется намного меньше азота, чем для образования слоя соединения (нитридного слоя). Кроме того, металлографический анализ модифицированного слоя, проведенный в разделе 3.5, показал, что после электролитно-плазменного азотирования продолжительностью 12 мин в электролите на основе карбамида на поверхности наблюдалось образование сплошного нитридного слоя (слоя нитрида железа). Аналогичные результаты получены в работах [65, 68], при электролитно-плазменном азотировании конструкционных сталей в более активных электролитах на основе аммиака.

Возможность получения модифицированного слоя, состоящего только из диффузионного слоя ( $\alpha + \gamma' + \text{MN}$  фазы) на поверхности быстрорежущих сталей является главным достоинством электролитно-плазменного азотирования, в отличие от классического газового азотирования в аммиаке, где образуется нитридный слой, состоящий из двух фаз -  $\gamma' + \epsilon$ , что является источником внутренних напряжений на границе раздела фаз и вызывает хрупкость и отслаивание упрочненного слоя при эксплуатации.

Таким образом, электролитно-плазменное азотирование открывает множество новых возможностей, в частности: варьирование температурой азотирования в широких пределах (400 – 700°C), целенаправленное получение азотированного слоя, состоящий только из диффузионного слоя без слоя соединений, при этом получение диффузионного слоя с частицами  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) пластинчатой формы и с мелкодисперсными нитридами MN (CrN).

#### 4.6 Выводы по четвертой главе

Таким образом, на основании анализа результатов исследований, полученных в четвертой главе можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что структура быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 в исходном состоянии, т.е. после стандартной термообработки, состоит из  $\alpha'$ -фазы и специальных карбидов. При этом в структуре сталей Р6М5 и Р9 присутствуют карбиды типа  $M_6C$ ,  $MC$ , а в структуре стали Р18 только карбиды типа  $M_6C$ . Методом рентгеноструктурного анализа и EBSD-анализа установлено, что карбиды типа  $M_6C$ , которые имеют сложную ГЦК кристаллическую решетку и пространственную группу  $Fd3m$ , соответствуют составу  $Fe_3W_3C$ , а карбиды типа  $MC$ , которые имеют кубическую кристаллическую решетку и пространственную группу  $Fm3m$ , соответствуют составу  $VC$ .

2. Металлографическим анализом установлено, что при электролитно-плазменном азотировании протекает процесс диффузионного насыщения стали азотом с ускоренным образованием модифицированного слоя, состоящий только из хорошо развитой зоны внутреннего азотирования, т.е. диффузионного слоя.

3. Рентгеноструктурным анализом установлено, что на поверхности сталей Р9, Р6М5 и Р18 после электролитно-плазменного азотирования при температуре  $450^\circ C$  образуется диффузионный слой, состоящий из  $\alpha'$ -фазы ( $Fe_{\alpha(N)}$ ), а при температурах  $500^\circ C$  и  $550^\circ C$  наряду с  $\alpha'$ -фазой формируется  $\gamma'$ -фаза ( $Fe_4N$ ).

4. Выявлено, что после электролитно-плазменного азотирования при температуре  $550^\circ C$  в течение 7 минут на поверхности быстрорежущих сталей Р9, Р6М5 и Р18 образуются мелкодисперсные выделения. Методом микродифракционного анализа, установлено, что эти мелкодисперсные выделения являются частицами нитрида хрома состава  $CrN$  с ГЦК решеткой типа  $NaCl$ .

5. Установлено, что после электролитно-плазменного азотирования при температуре  $550^\circ C$  в течение 7 минут структура стали Р6М5 состоит из азотистого мартенсита фрагментированной субструктурой, карбидов ( $M_6C$  и  $MC$ ), нитрида  $Fe_4N$  и мелкодисперсного нитрида  $CrN$ .

6. Разработана качественная модель взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью быстрорежущей стали при электролитно-плазменном азотировании. В соответствии с этой моделью, в первые моменты взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью быстрорежущей стали в приповерхностном слое происходит ускоренное образование твердого раствора  $Fe_{\alpha(N)}$  за счет воздействием направленной бомбардировки заряженных частиц, усиливающее адсорбцию и диффузию азота в глубь материала, затем по мере дальнейшего насыщения в местах с повышенным уровнем свободной энергии (на дефектах решетки, на границах зерен и т.п.) образуются дисперсные частицы нитрида легирующих элементов. В дальнейшем, при превышении предельной растворимости азота в железе в поверхностной зоне слоя происходят превращения, приводящие к образованию в ней нитридов  $\gamma'$ -фазы ( $Fe_4N$ ) и  $\epsilon$ -фазы ( $Fe_{2-3}N$ ).

## **5 ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРОРЕЖУЩИХ СТАЛЕЙ**

Обеспечение максимальной износостойкости металлообрабатывающего инструмента при различных условиях нагружения при обработке деталей резанием – одна из важнейших проблем современного машиностроения. Поскольку, рабочие поверхности режущего инструмента изнашиваются как от механического воздействия на него обрабатываемого материала, так и в результате молекулярно-термических процессов, происходящих в зоне резания на поверхностях контакта инструмента с обрабатываемым материалом. Кроме того, сопротивление изнашиванию металлических материалов является структурно-чувствительной характеристикой. Для технологического обеспечения процесса формирования износостойкой структуры при азотировании необходимым условием является знание закономерностей, описывающих взаимосвязи микроструктуры поверхностного слоя с триботехническими характеристиками сопряжения. Поэтому актуальным и перспективным направлением развития и совершенствования технологии электролитно-плазменного азотирования является трибологический подход к оценке качества азотированного слоя и разработке структурных критериев износостойкости поверхностных слоев для повышения работоспособности азотированных быстрорежущих сталей в условиях трения и изнашивания [175, 176].

В данной главе описаны результаты трибологических испытаний поверхностного слоя быстрорежущих сталей, азотированных в электролитной плазме. Обсуждаются основные факторы, влияющие на повышение износостойкости поверхностного слоя быстрорежущей стали после электролитно-плазменного азотирования. Разработан и предложен технологический процесс ЭПА режущего инструмента из быстрорежущих сталей. Результаты исследования, приведенные в данном разделе, опубликованы в работах [165, 178-180, 193].

### **5.1 Влияние режимов электролитно-плазменного азотирования на трибологические характеристики, микротвердости и красностойкости быстрорежущих сталей**

Как известно, износостойкость быстрорежущей стали является одной из ее важнейших характеристик, так как она определяет стойкость инструмента и связанные с ней особенности технологии металлообработки. Повышенная стойкость снижает время, необходимое на переустановку и переточку инструмента, тем самым повышает производительность работы и позволяет уменьшить расход дорогостоящего режущего инструмента, что самым благоприятным образом отражается на экономике.

При этом необходимо отметить, что износостойкость – очень сложное свойство. Она зависит не только от структуры и свойств инструментальной стали, но и от свойств обрабатываемого материала, а также от коэффициента

трения и внешних условий, при которых происходит изнашивание: температуры в зоне трения и механических воздействий. При изменении отдельных из этих условий в свою очередь изменяется износостойкость инструментальной стали [177].

В настоящей работе изучены трибологические характеристики быстрорежущих сталей до и после азотирования в электролитной плазме.

На рисунке 5.1 показана интенсивность изнашивания ( $\text{мм}^3/\text{Нм}$ ) образцов быстрорежущей стали Р6М5 после испытания по схеме «шар - диск». Методика проведения испытания подробно описана в главе 2. Из рисунка 5.1 видно, что интенсивность изнашивания азотированных образцов значительно изменяется в зависимости от времени азотирования. Все азотированные образцы показывают значительное снижение интенсивности изнашивания по сравнению с исходным состоянием. Определено, что интенсивность изнашивания образцов, азотированных в течение 7 мин, на 5 порядков меньше чем у исходного.

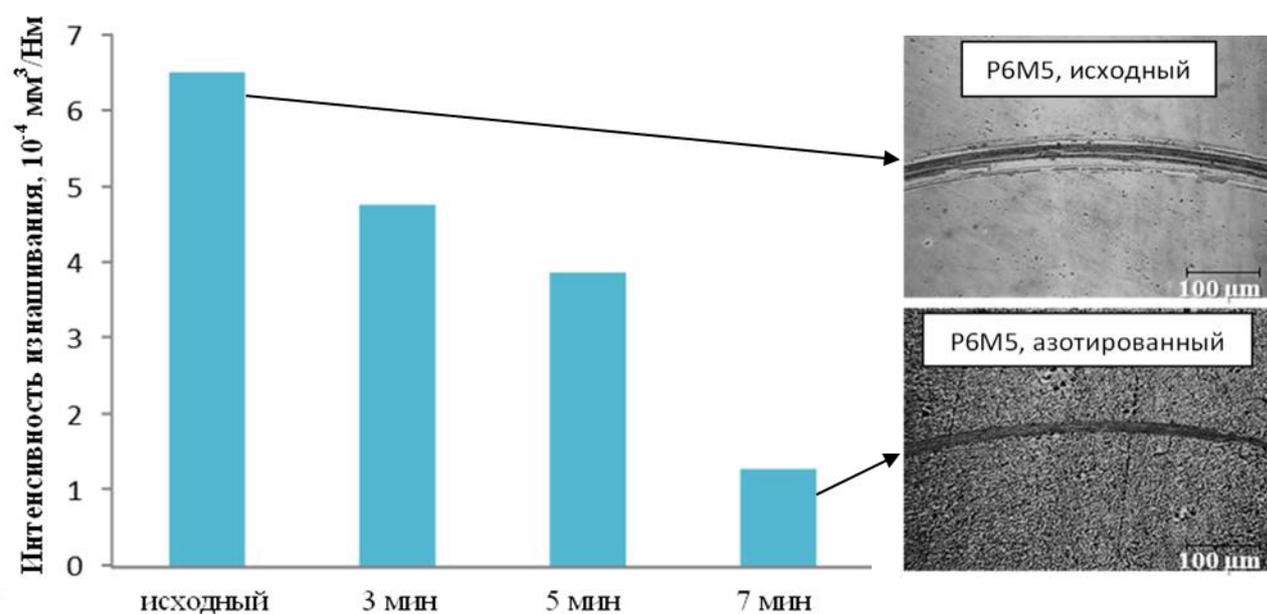


Рисунок 5.1 – Интенсивность изнашивания образцов быстрорежущих сталей до и после азотирования при температуре  $550^{\circ}\text{C}$

На рисунке 5.2 представлены изменения интенсивности изнашивания образцов быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 в зависимости от температуры азотирования при постоянной длительности процесса - 7 мин. Все азотированные образцы показывают значительное снижение интенсивности изнашивания по сравнению с исходным.

Таким образом, можно заключить, что интенсивность изнашивания быстрорежущих сталей зависит от температуры азотирования. При температуре азотирования  $550^{\circ}\text{C}$  интенсивность изнашивания азотированных образцов быстрорежущих сталей Р9, Р6М5 и Р18 снижается на 77%, 81% и 83% соответственно, что указывает на значительное повышение износостойкости быстрорежущих сталей после азотирования поверхности [178-180]. Возможно, это связано с образованием мелкодисперсных нитридов, обнаруженных после

азотирования при 550°C методом электронной микроскопии в глава 4. Поскольку, известно [181-183], что дисперсные выделения, такие как мелкодисперсные нитриды легирующих элементов, предохраняют объем зерен относительно мягкой матрицы от истирания.

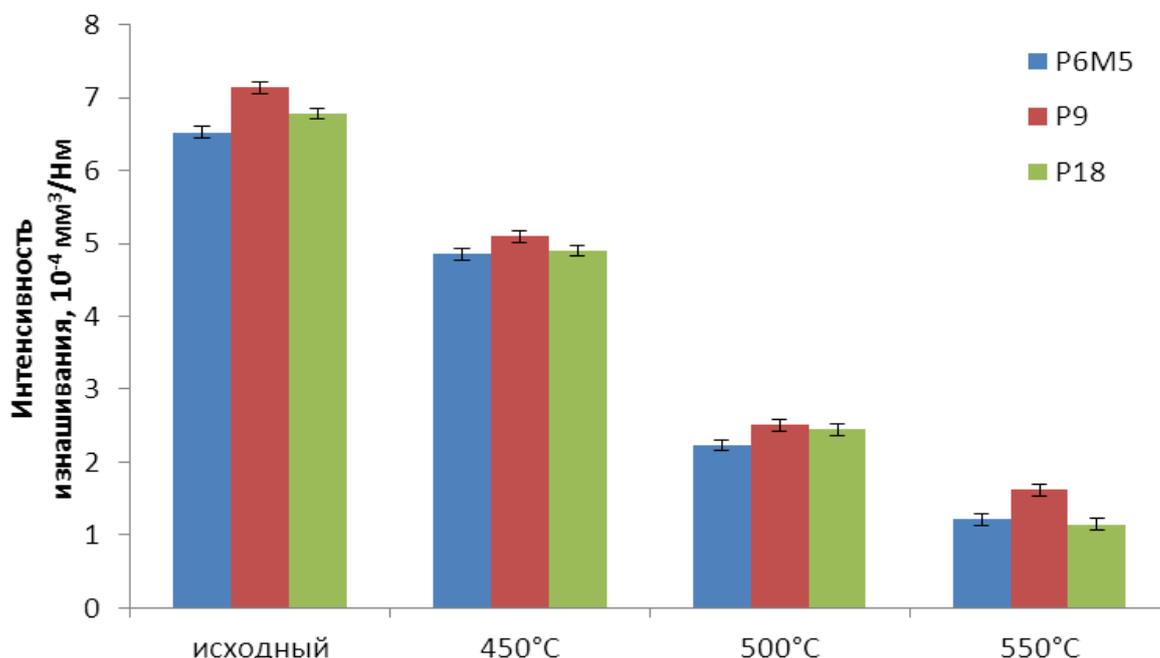


Рисунок 5.2 – Зависимость интенсивности изнашивания образцов быстрорежущей стали от температуры азотирования

Как известно, на практике действующие нагрузки, приводящие к износу, в большинстве случаев очень сложны и разнообразны, невозможно дать универсальный рецепт по выбору стали, по наиболее оптимальным состояниям структуры и параметрам азотирования.

В связи с этим, в работе трибологические характеристики образцов быстрорежущих сталей также определены методом скретч-тестирования (метод контролируемого царапания), который является одним из современных методов испытания материалов на износостойкость. Метод основан на контролируемом царапании алмазным индентором на выбранном участке образца (изделия).

Испытания образцов стали P6M5 на трение проведены, по методике описанной в подразделе 1.1.4, при поступательном движении образца вдоль оси X со скоростью 0,2 мм/с и длиной хода 8 мм. При этом наконечник индентора перемещался по поверхности образца с возрастающей нагрузкой. Типичные графики изменения коэффициента трения, глубины изнашивания и контактной нагрузки от времени (трения) поступательного движения образцов стали P6M5 в исходном состоянии и после азотирования показаны на рисунке 5.3. Из рисунка видно, что максимальная глубина шрама поверхности образца стали P6M5, образовавшегося при трении, составляет до азотирования 9,4 мкм, а после азотирования 4,4 мкм, что показывает значительное повышение твердости и износостойкости поверхности стали после азотирования. Из графика, представленного на рисунке 5.3, видно уменьшение коэффициента

трения после азотирования. Уменьшение коэффициента трения возможно связано с повышением износостойкости [184]. Так как, повышение износостойкости поверхностного слоя стали при азотировании проявляется в уменьшении коэффициента трения.

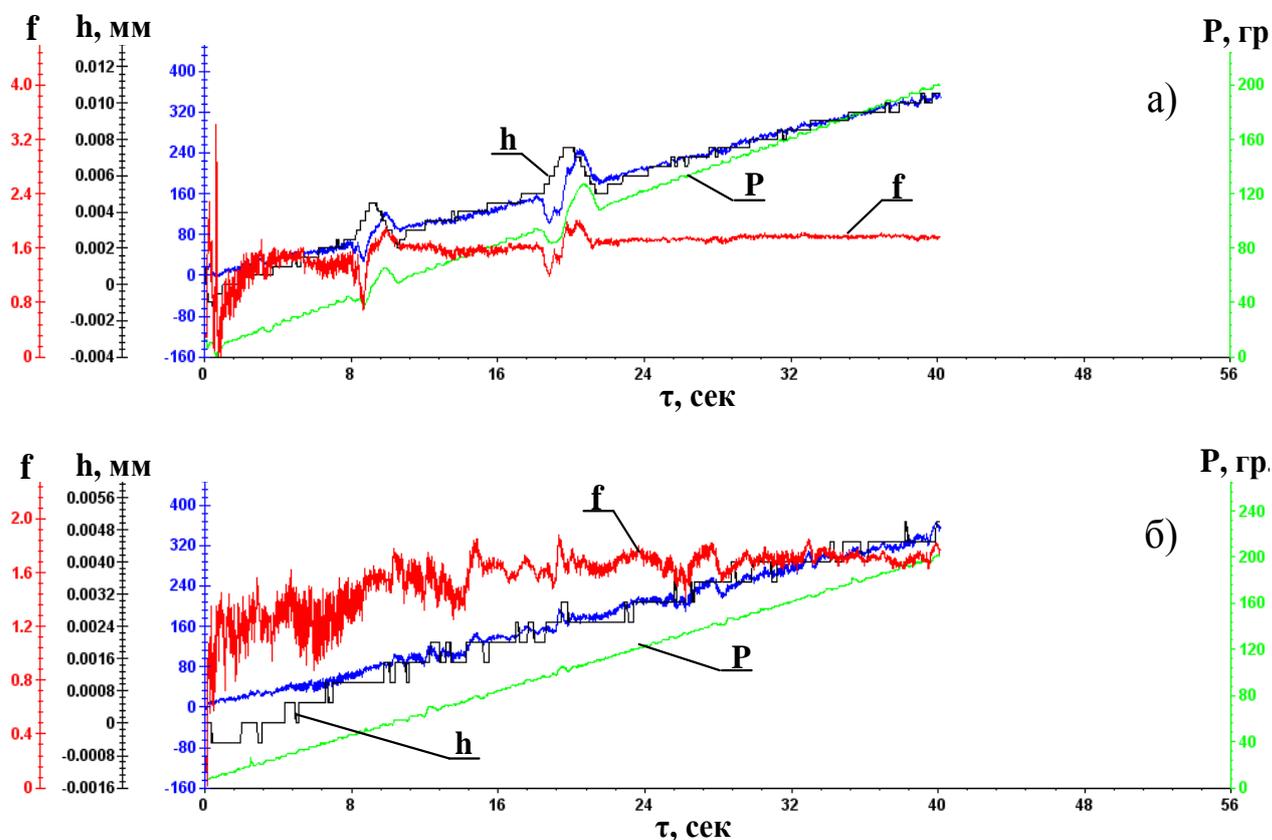


Рисунок 5.3 – Графики зависимостей коэффициента трения  $f$ , глубины шрама  $h$  и нагрузки  $P$  от времени трения  $\tau$ : а – до, б – после азотирования стали Р6М5

Таким образом, испытания, проведенные методом скреч-тестирования показали, что после азотирования коэффициент трение уменьшается. Однако этот метод испытания не позволяет точно определить коэффициент трения, так за счет постоянного увеличения нагрузки коэффициент трения оказывается большей.

В связи с этим для изучения коэффициента трения азотированных образцов были проведены испытания по схеме «штифт-диск» на трибометре TRIBOtester. На рисунке 5.4 показаны изменения коэффициента трения образцов со временем до и после азотирования при различных температурах. Из рисунка видно, что коэффициент трения после азотирования уменьшается в зависимости от температуры азотирования. Коэффициент трения исходного образца составлял  $6,8 \pm 0,4$ . После электролитно-плазменного азотирования при  $450$  и  $500^\circ\text{C}$  коэффициент трения уменьшается до  $5,5 \pm 0,5$  и  $5,3 \pm 0,2$ , соответственно. А после электролитно-плазменного азотирования при  $550^\circ\text{C}$  наблюдается значительное снижение коэффициента трения поверхности образца стали до  $4,1 \pm 0,2$ .

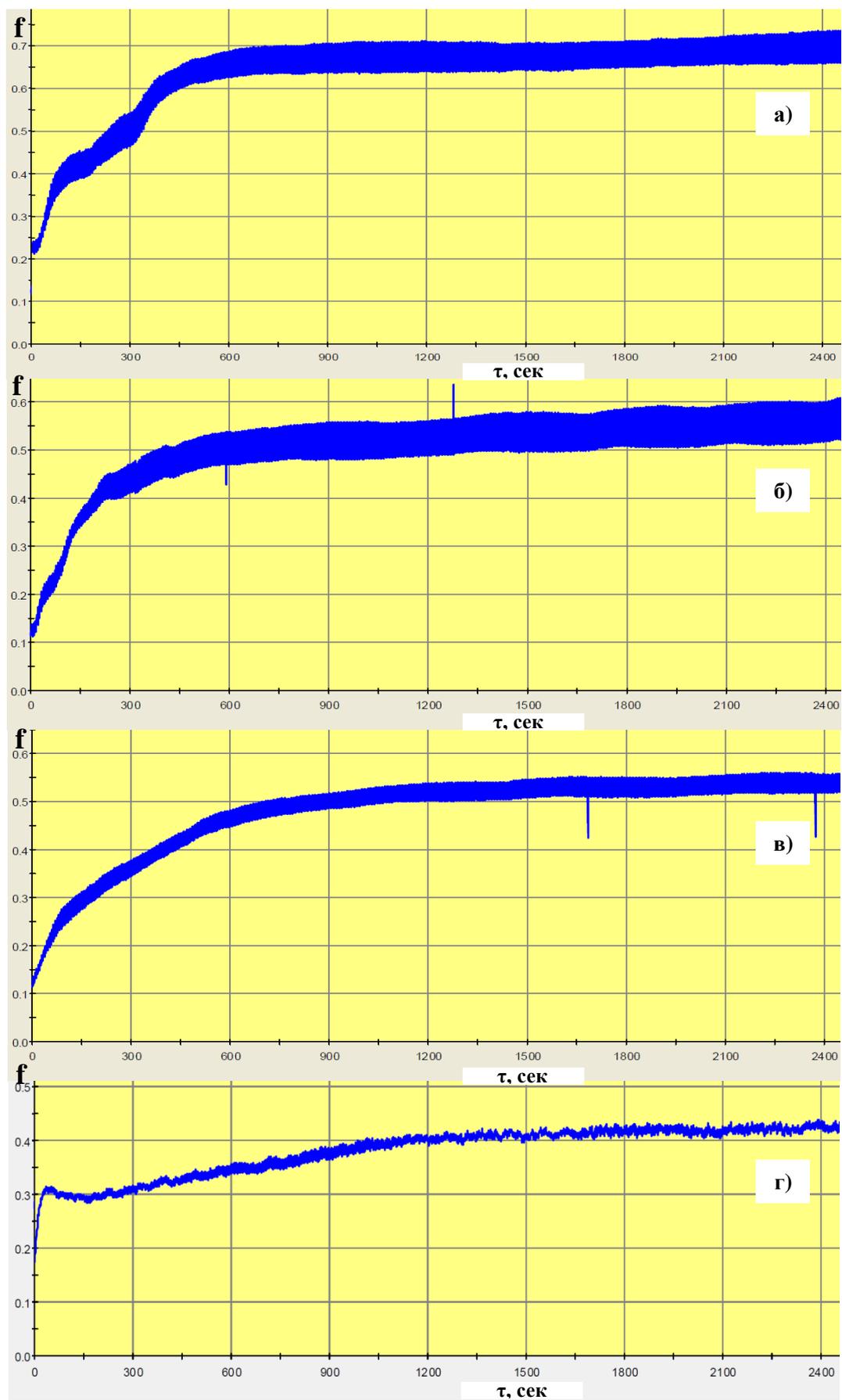


Рисунок 5.4 - Изменения коэффициента трения  $f$  образцов стали P6M5 с течением времени, до (а) и после азотирования при 450°C (б), 500°C (в) и 550°C (г) в течение 7 мин

Уменьшение коэффициента трения объясняется повышением износостойкости поверхности образца с образованием частиц нитридов железа и легирующих элементов. Как известно [185], при уменьшении коэффициента трения при скольжении (в виде трения, наиболее характерного для работы большинства инструментов) возрастает их стойкость за счет происходящего менее интенсивного выделения тепла в процессе резания и деформирования, снижения интенсивности адгезии и налипания обрабатываемого материала, особенно мягкого, на рабочую поверхность. Кроме того, известно [174], что увеличение количества и твердости карбидов и нитридов сопровождается более значительным уменьшением коэффициента трения.

Как известно [186], важным критерием износостойкости азотированных сталей является высокая твердость поверхностного слоя. Считается, что при более высокой твердости слоя, его износостойкость повышается. Этот принцип лежит в основе выбора химического состава сталей и режимов азотирования. В то же время анализ работ [174], посвященных вопросам трения и изнашивания различных материалов, показывает, что не всегда следует стремиться к получению высокой твердости для обеспечения максимальной износостойкости, так как структура материала, отвечающая максимальной твердости и максимальной износостойкости, может быть разной.

Учитывая, что одним из наиболее важных свойств азотированного слоя, который в значительной степени влияет на износостойкость, является твердость в данном разделе изучены изменения микротвердости поверхностного слоя быстрорежущих сталей при электролитно-плазменном азотировании. На рисунке 5.5 показана зависимость микротвердости поверхностного слоя стали Р6М5 от температуры азотирования. Видно значительное увеличение микротвердости поверхности образцов стали после азотирования. При этом микротвердость возрастает в зависимости от температуры азотирования. Это связано, по-видимому, со структурно-фазовым состоянием поверхностного модифицированного слоя.

Поскольку, рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования показали (см. разделы 4,3 и 4,4), что структурно-фазовые состояния модифицированного слоя стали Р6М5 изменяются в зависимости от температуры азотирования. Так, в модифицированном слое, состоящем из азотистого мартенсита, при повышении температуры азотирования от 450°С до 500°С на поверхности стали Р6М5 образуется  $\gamma'$ -фаза ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). А при 550°С на поверхности стали Р6М5 наблюдаются нитриды состава CrN в виде мелкодисперсных включений. Из рисунка 5.5 видно, что наибольший прирост микротвердости наблюдается после азотирования при 550°С. Микротвердость модифицированного слоя стали Р6М5 при 550°С достигает до 12,4 ГПа. Возможно, это связано с образованием мелкодисперсных нитридных частиц CrN-фазы, искажающих решетку матрицы и затрудняющих пластическую деформацию (движение дислокаций) [42, 186].

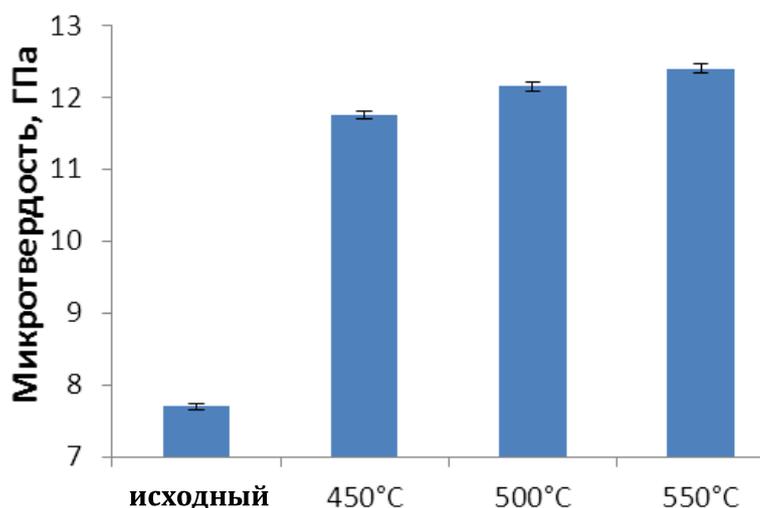


Рисунок 5.5 - Зависимость микротвердости поверхностного слоя стали P6M5 от температуры азотирования

На рисунке 5.6 приведены распределения микротвердости по глубине азотированного слоя быстрорежущих сталей P6M5, P9 и P18 после азотирования при 550°C в течение 7 мин. Видно значительное увеличение микротвердости вблизи поверхности обработанных образцов стали. Характер переходной зоны имеет плавный переход от упрочненного слоя к основе, при этом микротвердость основы существенно не изменяется. После азотирования микротвердость поверхности сталей P6M5, P9 и P18 увеличивается до 1,6 раза.

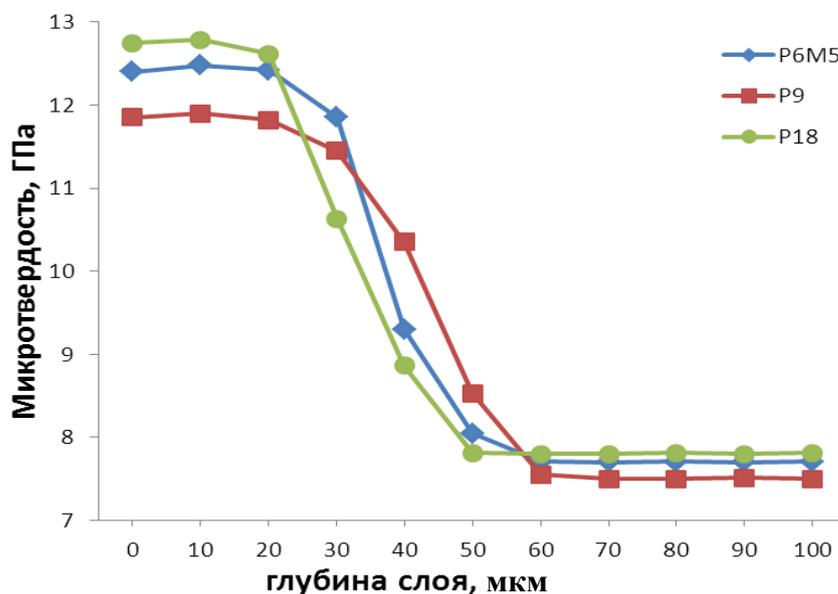


Рисунок 5.6 - Распределение микротвердости по глубине азотированного слоя быстрорежущих сталей

По характеру распределения микротвердости выявлено, что электролитно-плазменное азотирование обладает важным преимуществом перед обычным газовым процессом азотирования. Так, при насыщении в электролитной плазме не происходит резкого понижения твердости, характерное для обычного

насыщения в аммиаке. Поскольку при азотировании в аммиаке наблюдается резкое понижение твердости при переходе с азотированного слоя в основу [187]. Из рисунка 5.6 видно, что микротвердость азотированного слоя сталей Р9, Р6М5 и Р18 отличается друг от друга. Это связано с тем, что у этих сталей легирующие элементы присутствуют в различных концентрациях. Высокая твердость азотированного слоя стали Р18 по сравнению со сталями Р6М5 и Р9 связана с тем, что в стали Р18 в большем количестве присутствуют легирующие элементы. Так как, чем больше легирующих элементов в стали, тем больше будет твердость азотированного слоя [186].

В результате электролитно-плазменного азотирования при 550°C, образцов из быстрорежущих сталей, произошло увеличение микротвердости поверхности в 1,6 раз. Экспериментально установлено, что основной рост микротвердости диффузионного слоя происходит после азотирования при 550°C, что может быть результатом выделения мелкодисперсных, полностью или частично когерентных с матрицей, нитридов в пересыщенной  $\alpha$ -фазе, которые искажают кристаллическую решетку матрицы. Таким образом, можно установить, что основным фактором, влияющим на повышение микротвердости быстрорежущей стали, является образование диффузионного слоя из азотистого мартенсита, а также формирование в поверхностных слоях мелкодисперсных частиц нитрида CrN. Поскольку, известно из [188-191], что высокая твердость азотированного слоя на сталях, легированных нитридообразующими элементами (Al, Cr, Mo, V, W), является результатом суммарного упрочняющего воздействия:

- а) образования нитридов легирующих элементов в процессе азотирования;
- б) выделения и предвыделения дисперсных нитридов легирующих элементов в процессе промежуточного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения;
- в) выделения или предвыделения нитридов легирующих элементов за счет уменьшения растворимости при снижении температуры.

Для режущего инструмента, работающего при высоких нагрузках и в условиях значительного разогрева режущей кромки, очень важной является красностойкость (тепlostойкость) быстрорежущей стали, т.е. ее способность сохранять режущие свойства (высокую твердость) при нагреве до температур красного каления. Чем выше красностойкость, тем при более высоких скоростях резания сможет работать инструмент, и тем большая производительность обработки может быть достигнута при его использовании. Красностойкость определяется стойкостью твердого раствора (металлической матрицы) против распада при нагреве, природой и дисперсностью, выделившихся из него карбидов, нитридов и их стойкостью против коагуляции, температурой фазового ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) превращения. Красностойкость характеризуется минимальной температурой, при которой наступает заметное изменение стойкости (твердости) инструмента [192].

Определение красностойкости быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 производили следующим образом.

Образцы быстрорежущих сталей нагревали до температур 600, 620, 640, 660 и 680°C (через 20°C) и выдерживали при каждой из названных температур в

течение четырех часов, т.е. отпускали. Для предотвращения окисления их поверхностей, нагрев и выдержку проводили в вакууме. После выдержки образцы охлаждали и проводили измерение микротвердости по Виккерсу. На рисунке 5.7 показана зависимость микротвердости от температуры отпуска для образцов быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18. Видно, что с повышением температуры отпуска, микротвердость начинает снижаться. Поскольку при высоких температурах происходят процессы коагуляции карбидов снижающих твердость [99]. Пунктиром выделена область, характеризующая красностойкость исследуемых сталей до и после азотирования. Как известно [177], красностойкость характеризуется температурой отпуска, при которой за 4 часа твердость снижается до 58 HRC (обозначение  $K_{p58}^4$ ). Используя приближенные соотношения между числами твердости HRC и HV определено, что значению 58 HRC соответствует значение 655 HV (6,55 ГПа). Таким образом, температура соответствующая к выделенной области характеризует красностойкость соответствующего образца стали. Из рисунка 5.7 видно, что наиболее интенсивно процесс разупрочнения развивается у образцов сталей, не подвергнутых электролитно-плазменному азотированию. Азотированные образцы характеризуются высокой красностойкостью. Таким образом, установлено, что электролитно-плазменное азотирование позволяет повысить красностойкость быстрорежущих сталей примерно на 40°C.

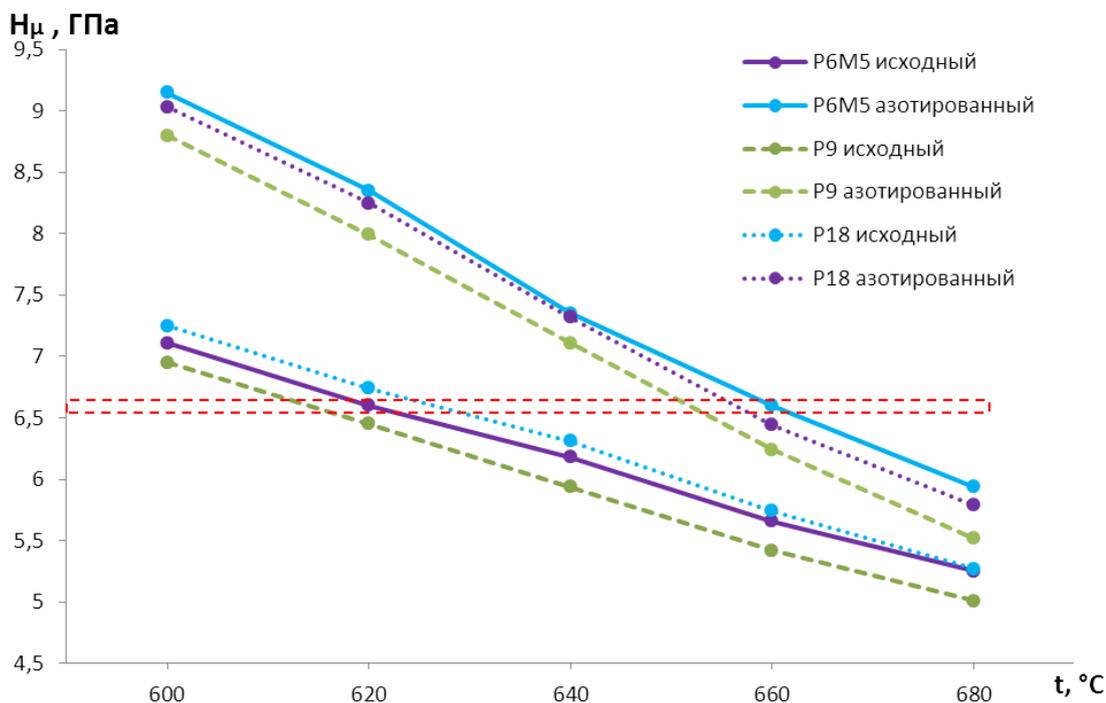


Рисунок 5.7 - Зависимость микротвердости от температуры отпуска для образцов быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18

На основе данных рентгеноструктурного анализа, приведенных в главе 4, можно утверждать, что высокая износостойкость, твердость и красностойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей связана с образованием азотистого мартенсита, а также  $\gamma^2$ -фазы и мелкодисперсных включений упрочняющих фаз

[193]. Образование диффузионного слоя из азотистого мартенсита в поверхностных слоях будет положительно влиять на эксплуатационные свойства режущего инструмента. Поскольку нитриды железа обладают большей теплоемкостью по сравнению с железом [158]. При этом создаются благоприятные условия для предотвращения температурных вспышек на поверхности режущего инструмента. Вместе с тем, для предохранения объема зерен относительно мягкой матрицы от истирания необходимы дисперсные выделения, такие, как мелкодисперсные нитриды легирующих элементов.

Таким образом, проведенные трибологические испытания азотированных слоев быстрорежущих, показали, что наблюдается общая закономерность для рассматриваемых сталей: повышение износостойкости при 450°C обуславливает  $\alpha'$ -фаза (азотистый мартенсит), при 500°C обуславливает  $\alpha'$ -фаза с избыточными  $\gamma'$ -фазами, а при 550°C -  $\alpha'$ -фаза,  $\gamma'$ -фаза и мелкодисперсные нитриды CrN.

## **5.2 Высокотемпературные испытания азотированных образцов быстрорежущей стали на износостойкость**

Современное машиностроение характеризуется сложными условиями эксплуатации режущих инструментов, связанными с высоким уровнем действующих напряжений, широким температурным интервалом, агрессивными средами и т.п. Поэтому необходимо соблюдение особых требований к материалам, в частности высокой износостойкости при высоких температурах и долговечности режущих инструментов, из которых они выполнены. В связи с этим, в данном разделе изучены износостойкость азотированных образцов быстрорежущей стали при высоких температурах испытания.

Высокотемпературные испытания проводили по методике, описанной в главе 2 настоящей работы. Испытания проводились при температурах 500°C, 550°C и 600°C по схеме «шар-диск». Износостойкость оценивалась интенсивностью изнашивания и коэффициентом трения. Значения интенсивности изнашивания в каждой позиции усреднены по результатам тестирования трех образцов. На рисунке 5.8 приведена зависимость величины интенсивности изнашивания исходных и азотированных образцов стали Р6М5 от температуры испытания. При испытаниях при комнатной температуре интенсивность изнашивания азотированных образцов стали Р6М5 оказалась значительно ниже, чем не азотированных образцов. Интенсивность изнашивания азотированных образцов при испытаниях при 500°C и 550°C в среднем имеет значение  $3,1 \cdot 10^{-4}$  и  $3,5 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Нм, а при испытании при 600°C -  $6,7 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Нм. При температурах испытания 500°C и 550°C наблюдается заметное увеличение значения интенсивности изнашивания для азотированных и не азотированных образцов. А при температуре испытания при 600°C наблюдается более значительное увеличение значения интенсивности изнашивания. Возможно, это связано с коагуляцией карбидов, снижающей твердость.

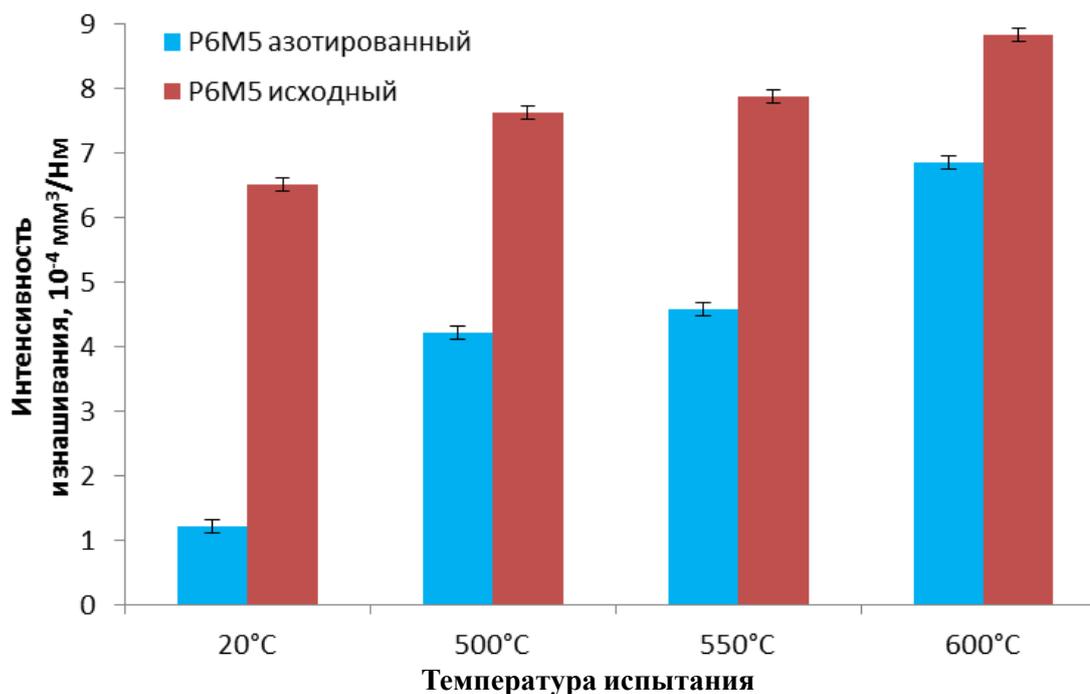


Рисунок 5.8 – Зависимость интенсивности изнашивания образцов быстрорежущей стали от температуры испытания

Результаты трибологических испытаний при высоких температурах образцов стали Р6М5, прошедших азотированию при температуре 550°C, представлены на рисунках 5.9 и 5.10.

На рисунке 5.9 показаны кривые изменения коэффициента трения, глубина проникновения контртела в зависимости от времени трения при испытаниях при температурах 20°C, 500°C и 550°C азотированных образцов стали Р6М5. При высоких температурах наблюдается повышение коэффициента трения. Однако, изменение температуры испытания в пределах от 500 до 550°C практически не оказывает влияния на коэффициент трения.

На рисунке 5.10 показаны кривые изменения коэффициента трения, глубина проникновения контртела в зависимости от времени трения при испытаниях при температуре 600°C образцов стали Р6М5 до и после азотирования. Повышение температуры испытания до 600°C приводит к значительному повышению коэффициента трения исходного и азотированного образцов по сравнению с образцами испытанных при комнатной температуре и при 500, 550°C. При этом коэффициент трения имеет большое значение во время всего процесса испытания, оставаясь по величине на достаточно высоком уровне. Снижение износостойкости, а также увеличение коэффициента трения при температуре испытания 600°C, возможно, связано с процессами, аналогичными процессам коагуляции или диффузионного подрастания когерентных частиц нитридной фазы. Так, известно из [99, 151], что при температурах выше 550°C на поверхностном слое быстрорежущей стали развиваются диффузионные процессы, в результате которых происходят

процессы коагуляции специальных карбидов, снижающих твердость, а также окисление поверхности и обезуглероживания.

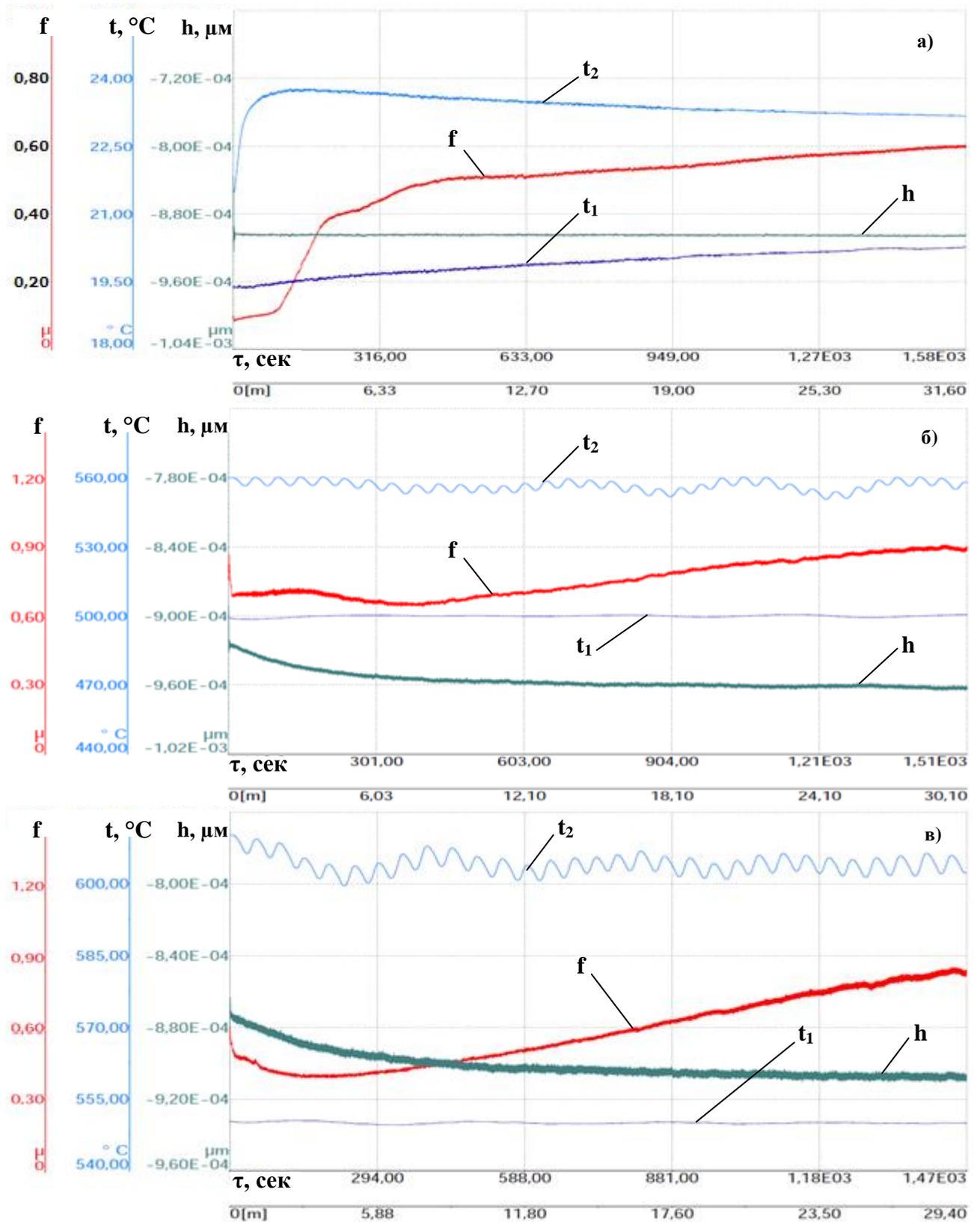


Рисунок 5.9 - Графики зависимостей коэффициента трения  $f$ , глубины проникновения контртела  $h$ , температур образца  $t_1$  и печи  $t_2$  от времени трения  $\tau$  при испытаниях при температуре 20°C (а), 500°C (б), 550°C (в) азотированных образцов стали Р6М5

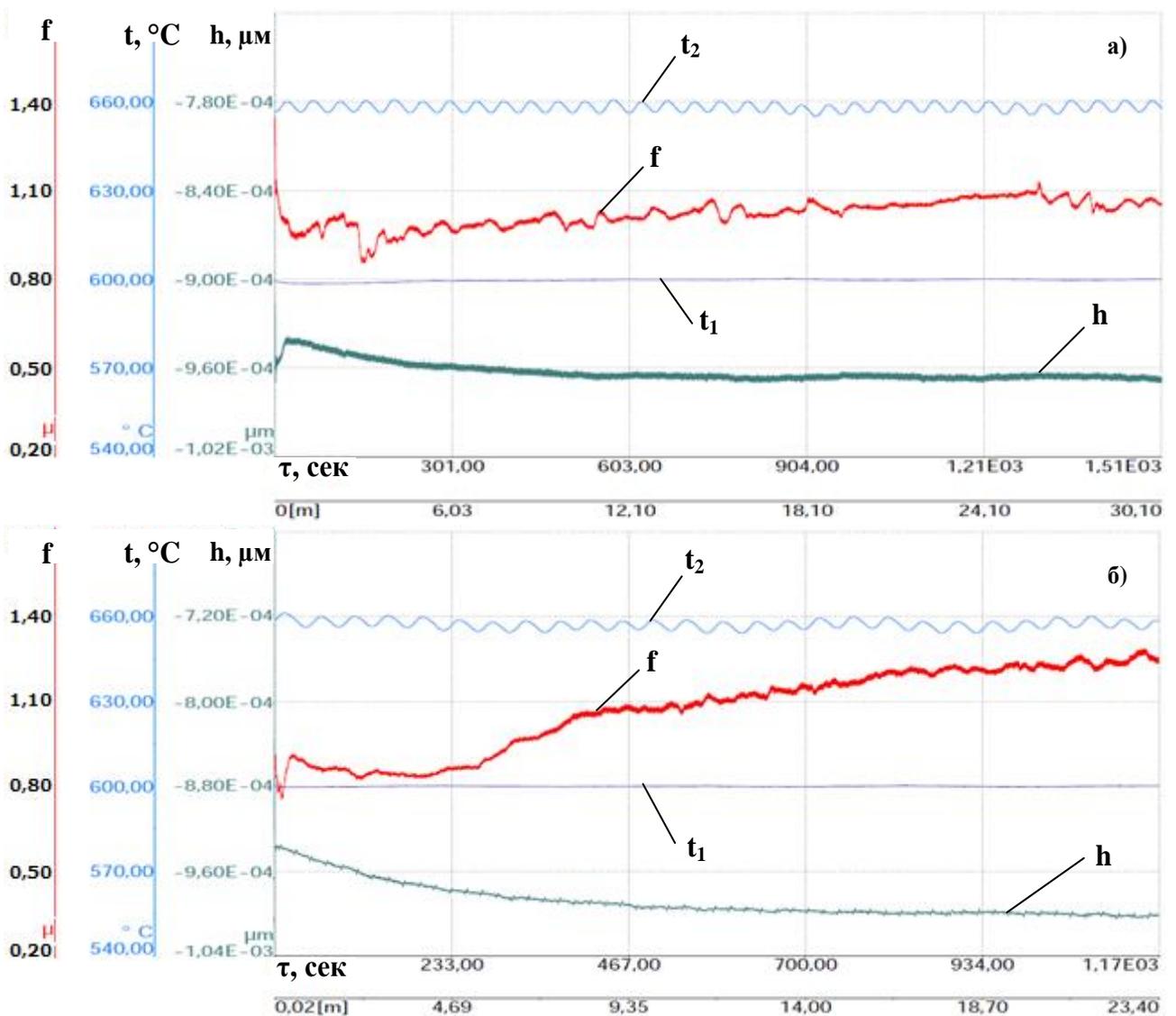


Рисунок 5.10 - Графики зависимостей коэффициента трения  $t$ , глубины проникновения контртела  $h$ , температур образца  $t_1$  и печи  $t_2$  от времени трения  $\tau$  при испытаниях при температуре 600°C образцов стали Р6М5 до (а) и после (б) азотирования

Сравнение интенсивности изнашивания и коэффициента изнашивания азотированных слоев для разных температур испытания (500°C, 550°C и 600°C) дает основание заключить, что износостойкость азотированной стали изменяется в зависимости от температуры окружающей среды, т.е. температуры эксплуатации, и азотированный слой более устойчив до температуры 550°C.

На основе рентгеноструктурного и электронно-микроскопических анализов азотированных слоев, приведенных в разделе 4, можно утверждать, что основным фактором отвечающим за износостойкость азотированных слоев при высоких температурах является образование азотистого мартенсита с избыточными нитридами  $\gamma'$ -фазы и мелкодисперсными нитридами частиц вторичных фаз состава CrN. Поскольку нитриды железа обладают большей теплоемкостью по сравнению с железом. Кроме того, образовавшаяся вторичная фаза состава CrN относится к тугоплавким соединениям [194].

### 5.3 Стойкость быстрорежущих сталей к абразивному изнашиванию до и после электролитно-плазменного азотирования

Механизм износа инструмента при резании металлов сложен и включает в себя абразивный, адгезионный и диффузионный износы. Удельное влияние каждого из них зависит от свойств материала, инструмента, детали и условий обработки [195, 196]. Тем не менее, для материала режущего инструмента при эксплуатации более характерен абразивный износ. В связи с этим проводили испытания азотированных быстрорежущих сталей на стойкость к абразивному изнашиванию по схеме «плоская поверхность – вращающийся диск». Испытания образцов из быстрорежущих сталей проводили истиранием их поверхности резиновым роликом. Результаты испытания образцов на абразивный износ охарактеризовали потерей массы образцов после испытания (см. главу 2).

На рисунке 5.11 показаны зависимости значения потери массы образцов стали Р6М5 до и после азотирования от времени истирания. Для того, чтобы исследовать износостойкость по всей глубине модифицированного слоя, оценку износа проводили ежеминутно. При этом после каждой минуты образец снимали и взвешивали. Видно, что интенсивность изнашивания азотированных образцов меньше чем у исходного образца на первой и второй минутах. А на третьей минуте интенсивность изнашивания азотированных и не азотированных образцов приравнивается. Далее износ всех образцов идет почти одинаково, так как модифицированный слой после 3-й минуты истирается, как показал опыт.

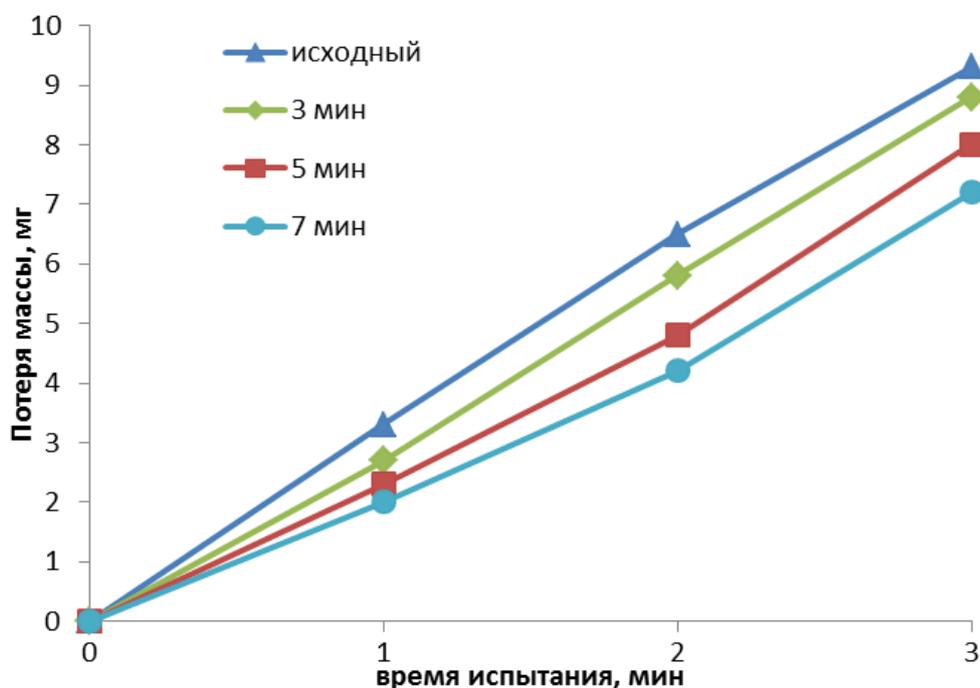


Рисунок 5.11 – Зависимость значения потери массы от времени испытания для образцов стали Р6М5 азотированных при 550°C в течение 3, 5 и 7 мин

Таким образом, определено, что в поверхностном модифицированном слое абразивная износостойкость больше, чем в основе. Установлено, что

поверхностный модифицированный слой азотированного образца обладает высокой износостойкостью, и он уменьшается по глубине образца. На основе проведенных исследований износостойкости по глубине (ежеминутно) определено, что для азотированных образцов сталей оптимальное время испытания на абразивное изнашивание - 3 минуты.

На рисунке 5.12 показана зависимость значения потери массы образцов стали Р6М5 от температуры азотирования. Испытания проводили в течение 3-х минут. Видно, что потеря массы образцов после азотирования при 500°C и 550°C низкая по сравнению с образцами, азотированными при 450°C. Так как после азотирования при 450°C на поверхности стали Р6М5 формируется модифицированный слой с малой толщиной и не образуются нитриды Fe<sub>4</sub>N, обеспечивающие высокую износостойкость. А потеря массы образцов стали, азотированных при 500°C и 550°C близка, лежит в пределах погрешности.

По данным, полученным в главе 4, структурно-фазовым состояниям этих образцов, можно предполагать, что основным фактором, влияющим на повышение стойкости образцов к абразивному изнашиванию является образования на поверхностном слое азотистого мартенсита и нитрида Fe<sub>4</sub>N.

При этом можно увидеть, что мелкодисперсные нитриды легирующих элементов, которые образуются только после азотирования при 550°C, в данном случае, особой роли не играют. Возможно, это связано с тем, что размеры этих нитридов очень маленькие по сравнению с абразивными частицами, также в виду их малой глубины образования.

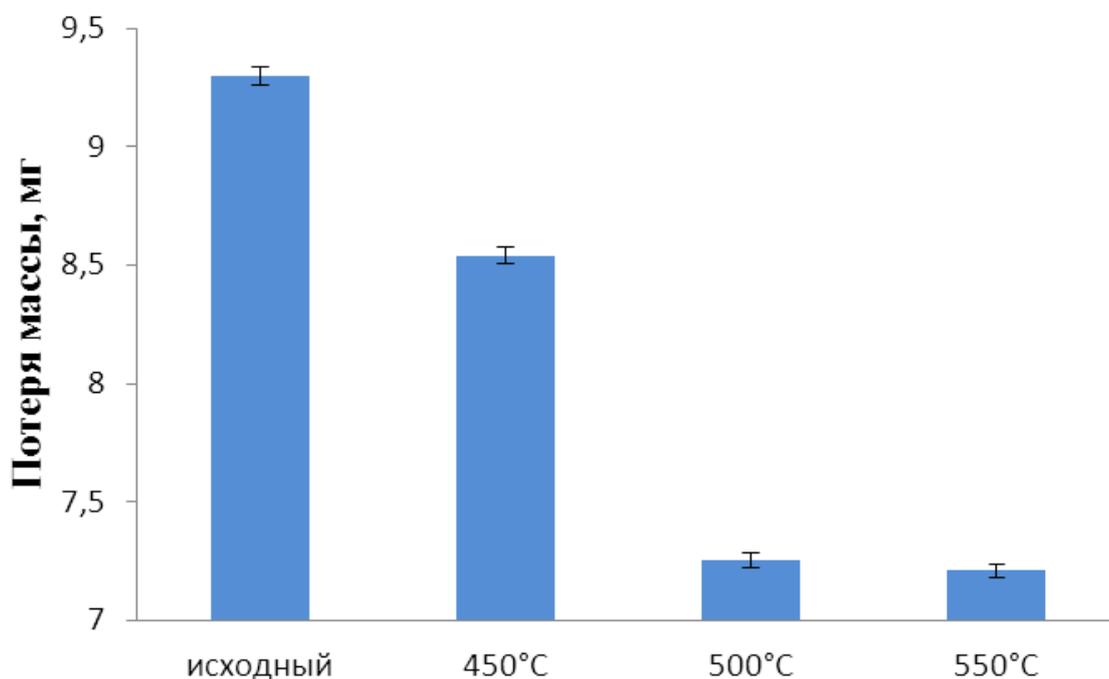


Рисунок 5.12 – Зависимость значения потери массы образцов стали Р6М5 от температуры азотирования (азотирование проводилось в течение 7 мин)

На рисунке 5.13 показаны значения потери массы образцов сталей Р9, Р6М5 и Р18 до и после азотирования при температуре 550°C,

продолжительностью 7 минут. Видно, что потеря массы азотированных образцов меньше чем не азотированных образцов, что указывает на повышение стойкости абразивному износу быстрорежущих сталей после азотирования. По данным потери массы определена относительная износостойкость образцов быстрорежущих сталей (таблица 5.1).

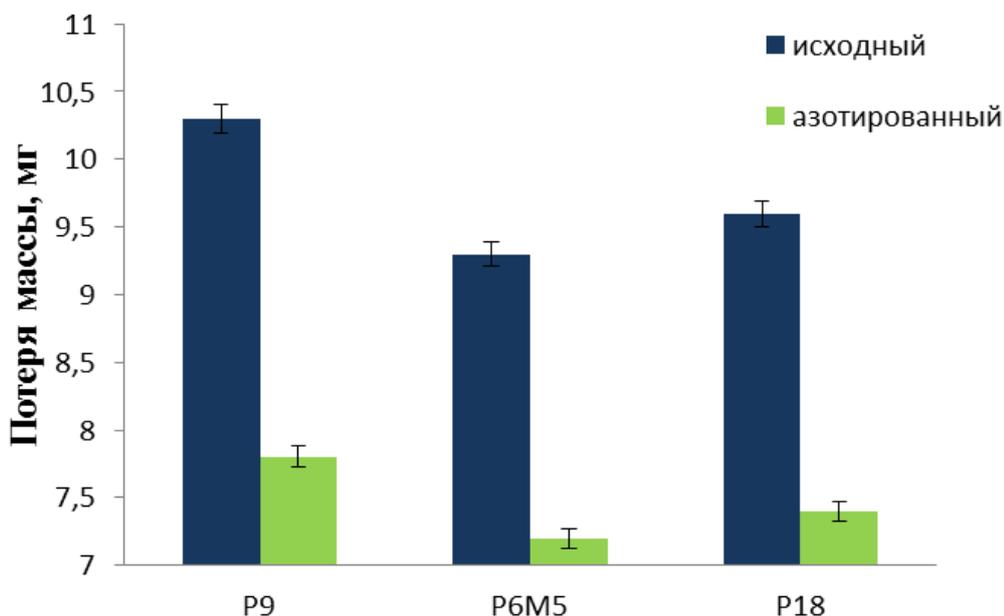


Рисунок 5.13 – Стойкость образцов быстрорежущих сталей к абразивному износу

Таблица 5.1 - Результаты испытаний на стойкость к абразивному износу

№	Образец	Относительная износостойкость $K_{и}$
1	P9, исходный	1,84
2	P9, азотированный	2,43
3	P6M5, исходный	2,04
4	P6M5, азотированный	2,64
5	P18, исходный	1,98
6	P18, азотированный	2,57

Из таблицы 5.1 также видно, что стойкость к абразивному износу азотированных быстрорежущих сталей оказалась в 1,3 раза выше износостойкости этих же сталей в исходном состоянии. При этом относительная износостойкость сталей P6M5 и P18 выше по сравнению со сталью P9 до и после азотирования. Это связано с тем, что сталь P9 характеризуется меньшим количеством твердых карбидов. Известно [197-199], что существенное влияние на износостойкость быстрорежущих сталей оказывает природа, количество, характер распределения и размер карбидов.

Таким образом, установлено, что поверхностный слой азотированного образца обладает высокой стойкостью к абразивному износу.

#### **5.4 Особенности фрактографической характеристики поверхности трения азотированных образцов быстрорежущей стали**

Фрактографический анализ поверхности трения позволил выявить некоторые отличительные особенности износа модифицированных поверхностных слоев образцов быстрорежущих сталей. На рисунке 5.14 представлены фрактограммы поверхности трения не азотированного и азотированного образца стали Р6М5 после испытаний на износостойкость по схеме шар-диск. Для не азотированных образцов на поверхности наблюдаются следы износа, представляющие собой бороздки и рытвины. При этом, из рисунка видны следы абразивного износа в виде белых шрамов, царапаний (рисунок 5.14, 1 участок, стрелками показаны). Поскольку, механизм абразивного износа состоит в том, что твердые включения обрабатываемого материала, внедряясь в контактные поверхности инструмента, царапают эти поверхности, действуя как микроскопические резцы. Также наблюдаются следы адгезионного износа в виде черных точек и полосы (рисунок 5.14, 2 участок). На поверхности трения наблюдаются частицы карбидов, выкрошившиеся в процессе износа, которые играют роль абразивных частиц. Это также показывает, что имеет место адгезионного износа. Поскольку при скольжении одной поверхности по другой, происходит непрерывный процесс срезания и возникновения адгезионных соединений за счет устанавливаемой адгезионной связи при непосредственном контакте поверхностей с одной поверхности на другую переносятся металлические частицы, величина которых велика по сравнению с размерами атомов. Непрерывное схватывание и срез в отдельных точках контакта наиболее интенсивно происходят при резании металлов.

На азотированных образцах наблюдаются следы износа с меньшим размером и малым количеством следов абразивного износа в виде белых полосок, шрамов. Это связано с упрочнением поверхностного слоя, поскольку наиболее сильно абразивный износ проявляется в том случае, когда твердость режущей части инструмента в процессе резания падает, а срезаемый материал упрочняется.

При этом, на поверхности трения не наблюдаются выкрошившиеся карбидные частицы на поверхности трения. Если материал инструмента более изотропен, более тверд и прочен, чем обрабатываемый материал, то срез и отрыв произойдут только от обрабатываемого материала. При этом зона следов представляет собой более гладкую поверхность трения.

Минимальный износ для азотированных образцов обусловлен, тем, что на поверхностном слое образцов сформированы мелкодисперсные нитридные частицы, которые предохраняет объем зерен относительно мягкой матрицы от истирания. Это подтверждается уменьшением следа абразивного износа после азотирования. Кроме того, они обладают лучшей прирабатываемостью, снижается склонность к схватыванию при контакте трущихся поверхностей.

После испытаний на абразивный износ на поверхности наблюдаются следы износа, представляющие собой бороздки (рисунок 5.15). На не азотированных образцах наблюдаются следы износа с большей шириной бороздки. А на азотированных образцах наблюдается меньшая ширина

бороздки. При этом бороздки имеются в виде тонких линий. Длина бороздок на азотированных образцах меньше, чем на не азотированных образцах. Предполагается, что за счет повышения твердости после азотирования ширина бороздки уменьшается, также за счет образования дисперсных частиц упрочняющих фаз длина бороздок уменьшается.

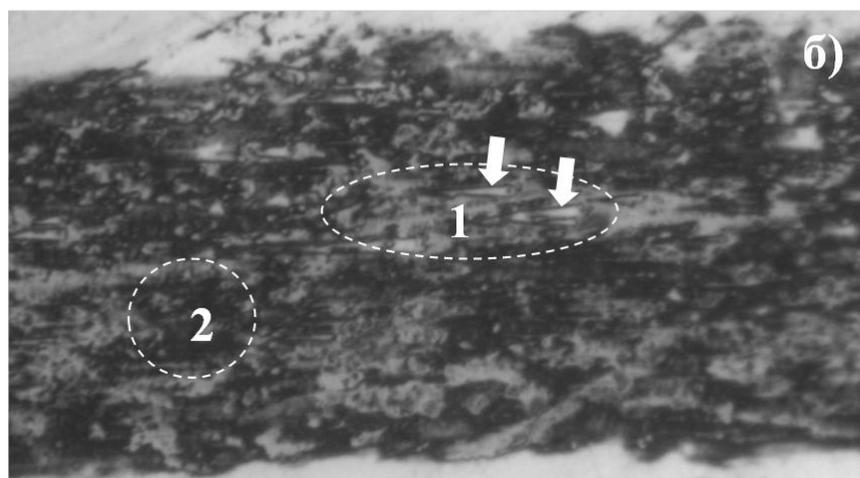
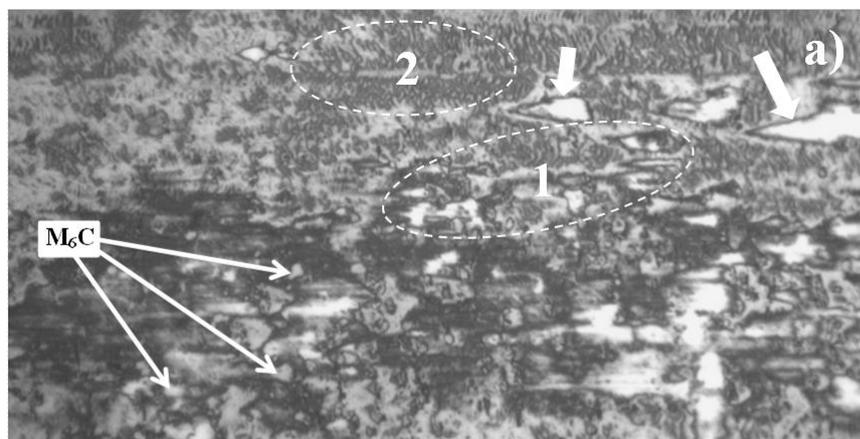


Рисунок 5.14 – Фрактограммы поверхности трения не азотированного (а) и азотированного (б) образца стали Р6М5 после испытаний на износостойкость по схеме шар-диск (x4000)

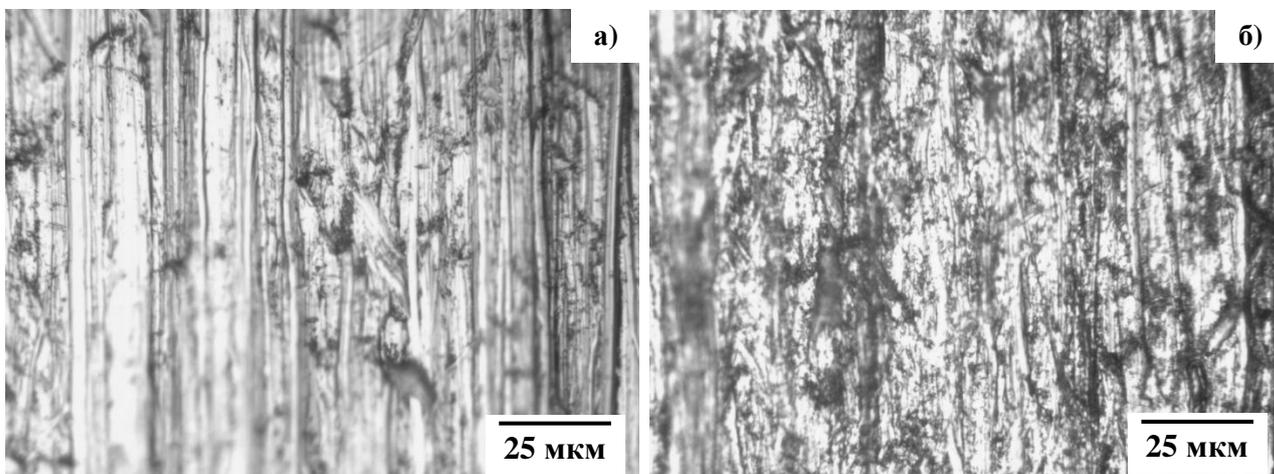


Рисунок 5.15 – Фрактограммы поверхности трения не азотированного (а) и азотированного (б) образца стали Р6М5 после испытаний на абразивный износ

На основе фрактографического анализа поверхности трения можно утверждать, что высокая износостойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей связана с образованием азотистого мартенсита и  $\gamma'$ -фазы, а так же с выделением мелкодисперсных нитридных частиц.

### **5.5 Механизмы, обеспечивающие высокую износостойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей**

В предыдущих разделах настоящей главы было показано, что быстрорежущие стали Р6М5, Р9 и Р18 после электролитно-плазменного азотирования имеют высокую износостойкость и повышенную микротвердость. Как известно [174], основным критерием износостойкости азотированных сталей является их высокая твердость. Однако структура поверхностного слоя, отвечающая максимальной износостойкости, и структура, соответствующая максимальной твердости, не всегда одинаковы. Износостойкость является структурно-чувствительной характеристикой. Поэтому не всегда следует стремиться к достижению максимальной твердости стали при азотировании. В процессе трения происходит изменение структуры и свойств материала зоны поверхностной пластической деформации, создается структура трения, которая контролирует степень износа. В свою очередь, структура зоны деформации при трении зависит от исходной структуры азотированного слоя. Следовательно, существует связь между условиями предварительной обработки стали, формирующей определенное структурное состояние поверхностного слоя, условиями азотирования, создающими характерное для них структурное состояние азотированного слоя, и триботехническими характеристиками структурного состояния зоны деформации при трении. Определение этой связи — ключ к решению задачи оптимизации технологического процесса азотирования для обработки материалов изделий триботехнического назначения.

Кроме того, в литературе нет единого мнения по вопросу о строении и причинах резкого изменения свойств азотированного слоя на высоколегированных сталях различного состава. Правильное представление о механизмах формирования и упрочнения азотированного слоя позволяет предполагать структуру слоя и предвидеть те изменения, которые могут произойти с ней в зависимости от характера легирования.

В связи с этим, необходимо выяснить основные механизмы, обеспечивающие высокую износостойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей.

Свойства определяются характером формирующейся в процессе азотирования структуры и превращениями, протекающими в слое при охлаждении. Нами проведено систематическое исследование изменения трибологических характеристик (интенсивности изнашивания и коэффициента трения) азотированного слоя быстрорежущих сталей в зависимости от температуры азотирования и времени выдержки при азотировании, а также от температуры испытания. В работе показано, что за счет варьирования

температуры азотирования можно получить разные структурные состояния и разный фазовый состав поверхностного модифицированного слоя.

В таблице 5.2 показаны данные о структуре и трибологических характеристиках азотированного слоя, полученных при температурах азотирования 450, 500 и 550°C. Экспериментальные данные наглядно иллюстрируют корреляцию между структурными и триботехническими характеристиками азотированного слоя.

Таблица 5.2 – Экспериментальные данные о структуре и трибологических характеристиках азотированного слоя стали Р6М5

t <sub>азот.</sub> , °С	Характеристики					
	h, мкм	фазовый состав	H <sub>μ</sub> , МПа	f	j, 10 <sup>-4</sup> мм <sup>3</sup> /Нм	K <sub>и</sub>
исходный	-	α <sub>c</sub> ', М <sub>6</sub> С, МС	7,7	6,8±0,4	6,52	2,04
450°C, 7 мин	25	α <sub>N</sub> ', М <sub>6</sub> С, МС	11,75	5,5±0,5	4,85	2,24
500°C 7 мин	35	α <sub>N</sub> ', γ', М <sub>6</sub> С, МС	12,15	5,3±0,2	2,23	2,58
550°C 7 мин	40	α <sub>N</sub> ', γ', NC, М <sub>6</sub> С, МС	12,4	4,1±0,2	1,21	2,64

Примечание: h – толщина азотированного слоя; H<sub>μ</sub> - микротвердость; f – коэффициент трения; j – интенсивность изнашивания; K<sub>и</sub> – относительная износостойкость к абразивному износу.

Из обобщенных данных, приведенных в таблице, четко прослеживается зависимость интенсивности изнашивания модифицированных слоев от структурно-фазовых состояний. Износ модифицированного слоя, состоящего из азотированной α'-фазы (азотистый мартенсит), полученного после азотирования при 450°C, существенно ниже, чем слоя, состоящего из азотированной α'-фазы с избыточными частицами γ'-фазы, полученного после азотирования при 500°C. Особого внимания заслуживают результаты по износостойкости модифицированного слоя, полученного после азотирования при 550°C. Этот слой, состоящий из азотированной α'-фазы с частицами γ'-фазы и мелкодисперсных частиц вторичных фаз, показал повышенную износостойкость при испытаниях как при комнатной температуре, так при высоких температурах испытания. Известно из [174, 190], что эффекты повышения твердости и износостойкости прямым образом связаны с размерами и количеством дисперсных включений, которые образуются в процессе насыщения поверхности стали азотом. Особая роль при этом отдается мелкодисперсным частицам вторичных фаз состава CrN, находящимся в нанокристаллическом (ультрамелкокристаллическом) состоянии. При таких состояниях частицы CrN оказываются когерентно связанными с матрицей. Подобные результаты получены в работах [163, 164], в которых на сталях,

легированных хромом, обнаружено значительное количество дисперсных частиц CrN, когерентно связанных с матрицей.

Следует отметить особенность поведения износа модифицированного слоя, сформулированного после азотирования при 550°C, при испытаниях при 500°C и 550°C. Это, возможно, связано со сложным структурно-фазовым состоянием этого слоя.

Таким образом, совокупность экспериментальных результатов по оценке параметров структурного состояния и износостойкости дает основание предполагать, что в обеспечении высокой износостойкости азотированной быстрорежущей стали в условиях трения скольжения важная роль принадлежит подповерхностному слою с дисперсными нитридами и изменению его субструктуры имеет в общем случае три основных составляющих: дисперсность частиц, уровень микродеформации кристаллической решетки, составляющая микродиффузионных процессов.

Следовательно, на основе экспериментальных данных можно сказать, что особая роль в процессах поверхностного упрочнения отводится мелкодисперсным частицам вторичных фаз состава CrN. Поскольку согласно современным представлениям о дислокационной природе пластической деформации [200], дисперсные выделения вторичных фаз являются эффективным барьерами на пути движущихся дислокаций и способствуют упрочнению металла.

Высокую износостойкость азотированного слоя также подтвердил фрактографический анализ, который показал, что в исходном состоянии на поверхности трения наблюдаются выкрошившиеся частицы специального карбида  $M_6C$ , которые оказывают абразивное действие на поверхность сопряженного образца, износ которого оказывается значительным. А на азотированных поверхностях трения такие частицы не наблюдаются, что, возможно, связано с образованием азотистой  $\alpha'$ -фазы, а также избыточных частиц  $\gamma'$ -фазы и мелкодисперсных частиц вторичных фаз.

Таким образом, обобщая имеющиеся в литературе данные и результаты, полученные в настоящем исследовании, можно сформулировать следующие выводы:

- модифицированный слой, состоящий из азотированной  $\alpha'$ -фазы фрагментированной субструктурой, карбидов  $M_6C$  и  $MC$ , избыточных частиц  $\gamma'$ -фазы ( $Fe_4N$ ) и мелкодисперсного нитрида хрома состава CrN, полученный после азотирования при 550°C является износостойким, твердым, антифрикционным и обладает эффектом предельно высокой износостойкости при высоких температурах;

- основными механизмами, обеспечивающими высокую износостойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей, полученного при электролитно-плазменном азотировании являются во-первых, образование модифицированного слоя, состоящего только из диффузионной зоны (т.е. зоны внутреннего азотирования), во-вторых, выделение при охлаждении в диффузионном слое предпочтительно на дислокациях  $\gamma'$ -нитридов пластинчатой

формы, в-третьих, образование в диффузионном слое мелкодисперсных частиц нитрида хрома состава CrN за счет флуктуации хрома.

### 5.6 Технологический процесс упрочнения режущих инструментов из быстрорежущих сталей электролитно-плазменным азотированием

В результате экспериментальных исследований изменений структурно-фазовых состояний и трибологических свойств быстрорежущих сталей при азотировании и на основе разработанного способа электролитно-плазменного азотирования и выбранных оптимальных режимов разработан технологический процесс азотирования рабочей поверхности режущих инструментов из быстрорежущих сталей, включающий в себя:

- предварительную подготовку обрабатываемой поверхности инструмента;
- загрузку обрабатываемого инструмента в камеру так, чтобы обрабатываемая зона находилась под слоем электролита;
- электролитно-плазменное азотирование рабочей поверхности;
- охлаждение обработанного инструмента в воздухе.

Предварительная подготовка обрабатываемой поверхности заключается в удалении с поверхности видимых слоев органических загрязнений таких, как остатков масел, смазочных материалов и жировых пятен с помощью этилового спирта или ацетона.

На рисунке 5.16 показана схема процесса электролитно-плазменного азотирования инструмента из быстрорежущих сталей.

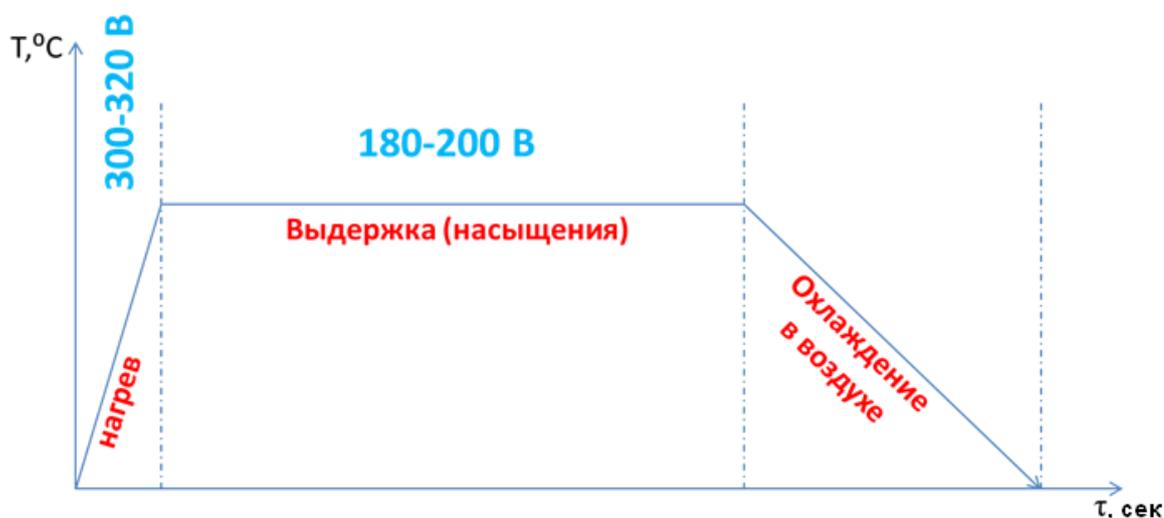


Рисунок 5.16 - Схема процесса электролитно-плазменного азотирования материала

Последовательность операции при проведении технологического процесса следующая.

Перед началом работы ванна заполняется электролитом. Затем электролит с помощью насоса, установленного на дне ванны, поступает в электролитическую ячейку. При этом электролит выходит через отверстие конусообразной перегородки в виде струи и заполняет электролитическую ячейку. Затем электролит сливается через отверстия электролитической ячейки,

предназначенные для слива электролита, в поддон, а затем обратно в ванну. Таким образом, электролит находится в циркуляционном режиме. Скорость подачи электролита 2 (расход) составляет 4-7 л/мин. Для охлаждения и поддержания необходимой температуры электролита на дне ванны располагается теплообменник. Скорость подачи охлаждающей проточной воды в теплообменник составляет 3-6 л/мин. Принятые параметры охлаждения электролита позволяют поддерживать температуру в пределах 40-70°C при нагреве образцов до температуры 450-550°C.

С помощью устройства для крепления обрабатываемых изделий обрабатываемый инструмент погружается в электролит так, чтобы обрабатываемая зона инструмента находилась под слоем электролита в глубине 10-15 мм. При этом через отверстие конусообразной перегородки на обрабатываемую зону поддается струя электролита. Затем анод подключается к положительному полюсу источника питания, а обрабатываемый инструмент – катод к его отрицательному полюсу. Для нагрева до температуры насыщения между электродами подается напряжение 260-320 В и при этом плотность тока составляет 3-4 А/см<sup>2</sup>. При таких напряжениях формируется интенсивно светящийся плазменный слой в прикатодной области и инструмент нагревается со скоростью 60-100°C/сек. При этом между электродами образуется аномальный дуговой разряд, из-за которого обрабатываемый инструмент быстро нагревается [201, 202]. Рабочая температура процесса (500-550С) достигается за 5-10 сек. После достижения температуры насыщения (через 5-10 сек), резко снижается напряжение до 180-200 В для осуществления изотермической выдержки инструмента. Это инициирует переход аномального дугового разряда в тлеюще-искровой разряд. При этом в прикатодной области образуется устойчивый парогазовый слой (парогазовая оболочка), за счет которого поддерживается температура в определенном уровне. При необходимости температура также управляется изменением напора электролита. Процесс азотирования осуществляется двухступенчатым электролитно-плазменным нагревом, который подробно описан в Главе 3. Такой режим двухступенчатого нагрева в свою очередь не позволяет подвергать инструмент эрозии, ухудшению шероховатости, а также обеспечивает возможность управления температурой разогрева обрабатываемого инструмента-катада, а следовательно, и процессом диффузионного насыщения, то есть позволяет плавно регулировать и выдерживать температуру на определенном уровне. Величина вторичного напряжения в свою очередь зависит от состава электролита и от соотношений площади анода к катоду.

После изотермической выдержки, инструмент охлаждают до комнатной температуры в открытом воздухе. Температура обрабатываемого инструмента контролируется с помощью термодпары. После подбора оптимального параметра обработки для каждого вида инструмента процесс азотирования можно проводить в автоматизированном режиме. При этом подобранные параметры обработки (напряжение и длительность процесса в первой и во второй степени нагрева, скорость подачи электролита) задается компьютером, который управляет за процессом азотирования.

Схема технологического процесса электролитно-плазменного азотирования рабочей поверхности режущих инструментов из быстрорежущих сталей представлена на рисунке 5.17.

Разработанный технологический процесс упрочнения режущего инструмента в электролите на основе карбамида, позволяет получить на поверхности инструмента слои, обеспечивающие повышение микротвердости в 1,6 раз, износостойкости в 2 раза, стойкости к абразивному износу в 1,3 раз, а также обеспечить равномерное распределение всех фазообразований в тонком поверхностном слое, легированном азотом, что в целом приведет к улучшению эксплуатационных характеристик инструмента из быстрорежущих сталей. Кроме того, локальное упрочнение обеспечивает достижение технико-экономического эффекта за счет отсутствия необходимости изолировать нежелательные участки инструмента, обрабатывая только требующие упрочнения участки.

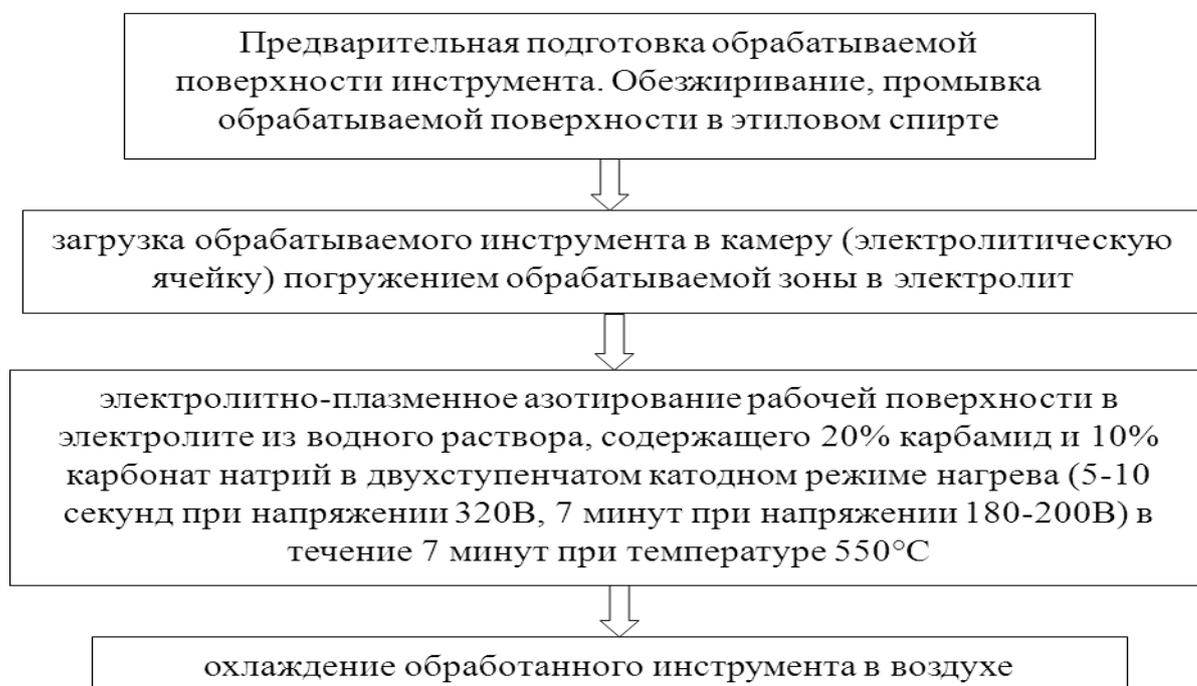


Рисунок 5.17 - Технологический процесс электролитно-плазменного азотирования рабочей поверхности режущих инструментов из быстрорежущих сталей

Таким образом, разработанный технологический процесс азотирования режущих инструментов по сравнению с широко используемыми процессами азотирования имеет следующие основные преимущества:

- более высокая поверхностная твердость азотированных инструментов;
- отсутствие деформации деталей после обработки;
- увеличение износостойкости поверхностного слоя;
- более низкая температура обработки, благодаря чему, быстрорежущая сталь не разупрочняется, что можно применить в качестве финишной обработки;
- возможность обработки инструментов сложной формы;

- сохранение твердости азотированного слоя быстрорежущих сталей после нагрева до 660-680<sup>0</sup>С;
- возможность получения слоев заданного состава;
- возможность обработки изделий неограниченных размеров и форм;
- сокращение продолжительности обработки в 2–20 раз и соответственно, сокращение расхода электроэнергии от 2-х до 5 раз по сравнению с традиционными методами азотирования;
- отсутствие хрупкого нитридного слоя;
- отсутствие загрязнения окружающей среды;
- улучшение санитарно-гигиенических условий производства;
- полное соответствие технологии всем современным требованиям по охране окружающей среды.

Таким образом, можно утверждать, что применение электролитно-плазменного азотирования вместо ионного, газового и жидкостного азотирования позволяет сэкономить основное оборудование и производственные площади, уменьшить расход электроэнергии и накладных расходов.

### **5.7 Выводы по пятой главе**

Таким образом, на основании анализа полученных результатов механических и трибологических испытаний образцов быстрорежущих сталей, прошедшие электролитно-плазменное азотирование, можно сделать следующие выводы:

1. В результате электролитно-плазменного азотирования при 550<sup>0</sup>С, образцов быстрорежущих сталей, произошло увеличение микротвердости поверхности в 1,6 раз. Экспериментально установлено, что основной рост твердости диффузионного слоя происходит после азотирования при 550<sup>0</sup>С, что является результатом выделения мелкодисперсных нитридов в пересыщенной  $\alpha$ -фазе, искажающих кристаллическую  $\alpha$ -решетку. Установлено, что азотирование в электролитной плазме способствует повышению красностойкости режущего инструмента из быстрорежущих сталей. Определено, что основными факторами, влияющими на повышение микротвердости стали Р6М5 является образование диффузионного слоя из азотистого мартенсита, а также формирование мелкодисперсных частиц нитрида хрома состава CrN в поверхностных слоях;

2. Определено, что интенсивность изнашивания азотированных образцов быстрорежущих сталей Р9, Р6М5 и Р18 снижается на 77%, 81% и 83% соответственно, что указывает на значительное повышение износостойкости быстрорежущих сталей после электролитно-плазменного азотирования;

3. Испытания методом скретч-тестирования показали, что после азотирования коэффициент трения уменьшается, и глубина шрама поверхности образца быстрорежущей стали, образовавшегося при трении, уменьшается, что показывает значительное повышение твердости и износостойкости поверхности стали после азотирования. На основе испытания методом «штифт-диск» установлено, что коэффициент трения после азотирования уменьшается в

зависимости от температуры азотирования. При этом, наблюдается значительное снижение коэффициента трения образцов азотированных при 550°C, что обуславливает уменьшение коэффициента трения с образованием мелкодисперсных частиц нитрида хрома состава CrN.

4. Установлено, что износостойкость азотированной стали изменяется в зависимости от температуры окружающей среды, т.е. температуры эксплуатации, и азотированный слой более устойчив к износу до температур 550°C, а повышение температуры 600°C приводит снижению износостойкости, а также увеличению коэффициента трения. Можно утверждать, что основным фактором отвечающим за износостойкость азотированных слоев при высоких температурах является образование азотистого мартенсита, который обладает большей теплоемкостью по сравнению с железом, и мелкодисперсных частиц нитрида хрома состава CrN.

5. Установлено, что после электролитно-плазменного азотирования повышается стойкость быстрорежущих сталей к абразивному износу. Относительная износостойкость образцов быстрорежущих сталей после азотирования увеличивается до 1,3 раз по сравнению с исходными образцами;

6. Установлено, что основными структурными факторами, влияющими на повышение трибологических свойств быстрорежущих сталей при электролитно-плазменном азотировании являются во-первых, образование модифицированного слоя состоящего только из диффузионной зоны (т.е. зоны внутреннего азотирования), во-вторых, образование в диффузионном слое избыточных частиц  $\gamma'$ -фазы, в-третьих, образование в диффузионном слое мелкодисперсных частиц нитрида хрома состава CrN;

7. Определено, что модифицированный слой, состоящий из азотированной  $\alpha'$ -фазы фрагментированной субструктурой, карбидов  $M_6C$  и  $MC$ , избыточных частиц  $\gamma'$ -фазы ( $Fe_4N$ ) и мелкодисперсного нитрида хрома состава CrN, полученный после азотирования при 550°C являются износостойкими, твердыми, антифрикционными и обладают эффектом предельно высокой износостойкости при высоких температурах. Основными механизмами, обеспечивающими высокую износостойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей, полученного при электролитно-плазменном азотировании являются во-первых, образование модифицированного слоя, состоящего только из диффузионной зоны (т.е. зоны внутреннего азотирования), во-вторых, выделение при охлаждении в диффузионном слое предпочтительно на дислокациях  $\gamma'$ -нитридов пластинчатой формы, в-третьих, образование в диффузионном слое мелкодисперсных частиц нитрида хрома состава CrN за счет флуктуации хрома.

8. Разработан и предложен технологический процесс упрочнения режущего инструмента электролитно-плазменным азотированием, который позволяет проводить локальное упрочнение и обеспечивает достижение технико-экономического эффекта в результате повышения качества режущего инструмента. Разработанный способ электролитно-плазменного азотирования, позволяет получить на поверхности инструмента слой, обеспечивающий повышение износостойкости и твердости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено экспериментальное исследование изменений структурно-фазовых состояний и трибологических свойств поверхностных слоев быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 при электролитно-плазменном азотировании и изучены особенности образования низкотемпературной плазмы и формирования модифицированных слоев в быстрорежущих сталях при электролитно-плазменном азотировании в электролите на основе карбамида, а также разработан ресурсосберегающий способ электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей. По результатам диссертации можно сделать следующие выводы:

1. Разработан ресурсосберегающий способ катодного электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей, включающий погружение изделий из быстрорежущих сталей (катада) в электролит из водного раствора, содержащем 20% карбамида и 10% карбоната натрия, подача на его обрабатываемую часть струи электролита, нагрев до температуры насыщения аномальным разрядом при напряжениях 300-320 В с последующим выдержкой при этой температуре переходом на режим пленочного кипения резким снижением напряжения до 180-200 В для насыщения поверхности азотом и охлаждение в воздухе. Найдены оптимальные режимы осуществления разработанного способа, которые позволяют получить модифицированный слой на поверхности быстрорежущих сталей толщиной 40-45 мкм с высокой твердостью и износостойкостью, состоящий из диффузионного слоя на базе твердого раствора без слоя хрупких нитридов железа: температура азотирования – 550<sup>0</sup>С, длительность процесса азотирования – до 7 минут. Разработанный способ азотирования быстрорежущих сталей позволяет получить модифицированный поверхностный слой с высокими физико-механическими свойствами, обеспечить высокую кинетическую эффективность процесса диффузионного насыщения, повысить производительность обработки, упростить технологическое оборудование и сделать процесс модифицирования экологически безопасным.

2. Установлено, что структура быстрорежущих сталей Р6М5, Р9 и Р18 в исходном состоянии, т.е. после стандартной термообработки, состоит из  $\alpha'$ -фазы и специальных карбидов. При этом в структуре сталей Р6М5 и Р9 присутствуют карбиды типа  $M_6C$ ,  $MC$ , а в структуре стали Р18 только карбиды типа  $M_6C$ . Методом рентгеноструктурного анализа и EBSD-анализа установлено, что карбиды типа  $M_6C$ , которые имеют сложную ГЦК кристаллическую решетку и пространственную группу  $Fd\bar{3}m$ , соответствуют составу  $Fe_3W_3C$ , а карбиды типа  $MC$ , которые имеют кубическую кристаллическую решетку и пространственную группу  $Fm\bar{3}m$  соответствуют составу  $VC$ .

3. Установлено, что при электролитно-плазменном азотировании быстрорежущих сталей протекает процесс диффузионного насыщения стали азотом с ускоренным образованием модифицированного слоя, состоящий только из хорошо развитой зоны внутреннего азотирования, т.е. диффузионного слоя. Выявлено, что на поверхности быстрорежущей стали после электролитно-

плазменного азотирования при температуре 450°C образуется модифицированный слой, состоящий из  $\alpha'$ -фазы ( $\text{Fe}_{\alpha(\text{N})}$ ) и карбидов ( $\text{M}_6\text{C}$  и  $\text{MC}$ ), при повышении температуры азотирования от 450°C до 500°C в модифицированном слое образуются частицы  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), а при температуре азотирования 550°C образуются мелкодисперсные частицы нитрида хрома состава CrN с ГЦК решеткой типа NaCl.

4. Установлено, что после электролитно-плазменного азотирования повышается микротвердость, красностойкость, износостойкость и стойкость к абразивному износу быстрорежущих сталей в зависимости от режима азотирования. После электролитно-плазменного азотирования при температуре 550°C в течение 7 минут микротвердость увеличивается в 1,6 раз, красностойкость повышается на 40°C, износостойкость увеличивается в 2 раза, а стойкость к абразивному износу увеличивается в 1,3 раза.

5. Установлено, что основными механизмами, обеспечивающими высокую износостойкость азотированного слоя быстрорежущих сталей, полученного при электролитно-плазменном азотировании являются во-первых, образование модифицированного слоя, состоящего только из диффузионной зоны (т.е. зоны внутреннего азотирования), во-вторых, выделение в диффузионном слое предпочтительно на дислокациях  $\gamma'$ -нитридов пластинчатой формы, в-третьих, образование в диффузионном слое мелкодисперсных частиц нитрида хрома состава CrN. Определено, что модифицированный слой, состоящий из азотированной  $\alpha'$ -фазы фрагментированной субструктурой, карбидов  $\text{M}_6\text{C}$  и  $\text{MC}$ , избыточных частиц  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) и мелкодисперсного нитрида хрома, полученный после электролитно-плазменного азотирования при 550°C является износостойким, твердым, антифрикционным и обладает свойством предельно высокой износостойкости при высоких температурах.

6. Разработан и предложен технологический процесс упрочнения режущего инструмента электролитно-плазменным азотированием, который позволяет проводить локальное упрочнение рабочих поверхностей инструмента и обеспечивает достижение технико-экономического эффекта за счет применения простого оборудования, не дорогих водных растворов, сокращения продолжительности обработки, а также в результате повышения износостойкости, твердости и красностойкости режущего инструмента.

#### **Оценка полноты решения поставленных задач**

Поставленные в диссертации задачи решены в полном объеме. Проведены все намеченные, сложные в исполнении, экспериментальные работы и сравнительный анализ полученных результатов совместно с научными консультантами и коллегами. Полученные результаты и выводы не противоречат основным положениям физики конденсированного состояния и термодинамике фазовых превращений металлов и сплавов. Они вносят существенный вклад в понимание закономерностей фазово-структурных превращений в легированных сталях при азотировании. Кроме того, разработанный способ азотирования позволяет не только повысить

трибологические свойства быстрорежущих сталей, но и отличается простотой, доступностью, экологичностью, экономичностью и высокой эффективностью.

#### **Рекомендации по использованию результатов исследований.**

Полученные закономерности фазово-структурных превращений и основные факторы, влияющие на повышение износостойкости и микротвердости могут быть полезными при анализе структуры и механизмов упрочнения материала, а так же важны для повышения работоспособности изделия и его восстановления. Внедрение разработанного ресурсосберегающего способа азотирования, повышающего физико-механических свойств быстрорежущего инструмента, в машиностроительное производство обеспечивает достижение технико-экономического эффекта за счет применения простого оборудования, не дорогих водных растворов, сокращения продолжительности обработки, а также в результате повышения износостойкости, твердости и красностойкости режущего инструмента. Кроме того, разработанный способ азотирования направлен на повышение производительности труда, снижение энергопотребления, улучшение экологических показателей процесса, что дает существенный экологический и экономический эффект. А также, одновременно предусматривается повышение технологичности, улучшение производительности процесса обработки и возможность осуществления способа в условиях малых предприятий, термических и заточных участков машиностроительных предприятий.

**Оценка научного уровня диссертационной работы** в сравнении с лучшими достижениями в данной области, приведенными в литературном обзоре. Высокий уровень выполненной работы обеспечивается тем, что результаты получены с применением хорошо апробированных “классических” методов экспериментальных исследований в специализированных лабораториях ВКГТУ им. Д. Серикбаева, ТМЦКП ТГУ, Института материаловедения и соединительных технологии Университета им. Отто-вон-Гуерике и ВКГУ им. С. Аманжолова. Литературный обзор по теме диссертации охватывает современные работы ведущих ученых стран мира. Полученные результаты анализируются в сравнении с известными данными. Они опубликованы в известных зарубежных журналах, входящих в базу данных Scopus, обсуждены на ряде специализированных международных конференциях, которые проходили в СНГ и в странах дальнего зарубежья.

В заключение автор выражает глубокую признательность научным консультантам: д.ф.-м.н., профессору Скакову М.К., д.ф.-м.н. Батырбекову Э.Г., dr.rer.nat., профессору Шеффлер М за помощь в постановке задач и в выполнении экспериментальных работ, за помощь в интерпретации результатов, полученных в работе, всему коллективу НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» и кафедре «Техническая физика» ВКГТУ им. Д. Серикбаева за дружеское участие в работе и постоянную поддержку.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Кремнев Л.С. Заэвтектоидные быстрорежущие стали// *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1985.- № 8. - С. 24 – 25.
- 2 Григорьев С.Н., Табаков В.П., Волосова М.А. Технологические методы повышения износостойкости контактных площадок режущего инструмента. Старый Оскол: ТНТ, 2011. – 380 с.
- 3 Гурьев А. М., Власова О. А., Лыгденов Б. Д. и др. Повышение прочности инструментальных сталей методом термоциклического борирования // XVII Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 10-12 апреля 2007 г.: сборник материалов. – Ч. 1.- СПб., 2007.- С. 196 – 198.
- 4 Гурьев А. М., Козлов Э. В., Попова Н. А. и др. Изменение фазового состава и механизм формирования структуры переходной зоны при термоциклическом борировании ферритно-перлитной стали // *Изв. Вузов. Физика.* - 2001. -№ 2.- С.58 – 63.
- 5 Пат. 2345175 Российская Федерация, МПК Способ упрочнения деталей из конструкционных и инструментальных сталей / А. М. Гурьев, С. Г. Иванов, Б. Д. Лыгденов, С. А. Земляков, О. А. Власова, Е. А. Кошелева, М. А. Гурьев. – № 2007112368/02; заявл.03.04.07; опубл. 27.01.09, Бюл. № 3. – 9 с.
- 6 Зубцов М.Е., Корсаков В.Д. Стойкость штампов. Л.: Машиностроение, 1971. - 200 с.
- 7 Лоладзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента / Т.Н. Лоладзе. М.: Машиностроение, 1982. – 320 с.
- 8 Азотирование и карбонитрирование. Чаттерджи-Фишер Р. и др. / Пер. с нем. / под ред. А.В. Супова. – М.: Металлургия, 1990. - 280 с.
- 9 Лахтин Ю.М., Неустроев Г.Н., Иванов Ю.П. Низкотемпературное цианирование инструментальных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов.* -1973.- №12.- С. 27-31.
- 10 Новиков, И. И. Теория термической обработки металлов. -М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- 11 Минкевич А.Н., Сучевяну Г. Химико-термическая обработка сталей в смесях солей, содержащих мочевины // *Металловедение и термическая обработка металлов.* -1968. -№10. - С. 11-16.
- 12 Технологический процесс поверхностного упрочнения режущего инструмента / Информационный листок ВИМИ №75 - 0857. - 1975. - Серия 10-09.
- 13 Неустроев Г.П., Богданов В.В., Иванов Ю.П. Низкотемпературное цианирование инструментальных сталей // *Прогрессивные методы термической и химико-термической обработки.* - М.: Машиностроение. 1972. – с. 89-91.
- 14 *Металловедение и технология металлов* / Под ред. Ю.П. Солнцева. - М.: Металлургия. 1988.- 491 с.
- 15 Лахтин Ю.М. Газовое азотирование деталей машин и инструмента / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. - М.: Машиностроение, 1982. – 60 с.
- 16 Прженосил Б. Нитроцементация. -Д.: Машиностроение, 1969. – 212 с.

- 17 Астафьев А.А. Некоторые закономерности водородного охрупчивания конструкционных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. -1997. - №2. - С. 5 -8.
- 18 Рахштадт А.Г. *Металловедение и термическая обработка стали и чугуна* Текст. : справочник, в 3 т. — Т. 2 / Л. М. Бернштейн, Г. В. Курдюмов, В. С. Меськин [и др.]. -М.: Интермет Инжиниринг, 2005. - 528 с.
- 19 Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С, Панайоти Т.А. *Ионная химико-термическая обработка сплавов*. -М.: Изд-во МВТУ им Баумана, 1999.- 400 с.
- 20 Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. *Химико-термическая обработка металлов: Учеб.пособие для вузов по спец. "Металловедение, оборуд. и технология терм, обраб. металлов*. - М.: Металлургия, 1985.- 256 с.
- 21 Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г-Й., Бемер З. *Теория и технология азотирования*. М.: Металлургия, 1991.- 320 с.
- 22 Петрова Л.Г. *Высокотемпературное азотирование жаропрочных сплавов* // *МиТОМ*. -2004.- №1.- С.18-24.
- 23 Петрова Л.Г. *Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов* // *МиТОМ*. -2001. - №1.- С.10-17.
- 24 Будилов В.В., Агзамов Р.Д., Рамазанов К.Н. *Способ поверхностного упрочнения деталей*. Патент на изобретение № 2275433, МПК 7, C21D1/09, C21D1/38 от 16.11.2004. - 3 с.
- 25 Будилов В.В., Агзамов Р.Д., Рамазанов К.Н. *Способ азотирования изделий в тлеющем разряде с эффектом полого катода*. Патент на изобретение № 2276201, МПК 7, C23C8/36, C23C8/80 от 09.11.2004. - 3 с.
- 26 Рамазанов К.Н., Будилов В.В., Вафин Р.К. *Азотирование быстрорежущей стали Р6М5 в тлеющем разряде с наложением магнитного поля* // *Упрочняющие технологии и покрытия*.- 2010. - № 5.- С. 39-42.
- 27 Будилов В.В., Агзамов Р.Д., Рамазанов К.Н. *Технология ионного азотирования в тлеющем разряде с полым катодом*. // *МиТОМ*.- 2007. - №7.- С. 25-29.
- 28 Томилов А.П. *Электрохимия органических соединений* / А.П. Томилов. – М.: Изд-во «Химия», 1968. – 115 с.
- 29 Лахтин Ю.М. *Современное состояние процесса азотирования* // *Металловедение и термическая обработка металлов*. -1993. -JV27. – С. 6-11.
- 30 Саблев Л.П., Андреев А.А., Кунченко В.В. *Плазменное азотирование режущего инструмента из быстрорежущей стали*. // *Труды симп. ОТТОМ*, г. Харьков, 2000, с. 133 - 137. Саблев Л.П., Андреев А.А., Кунченко В.В. *Плазменное азотирование режущего инструмента из быстрорежущей стали*. // *Труды симп. ОТТОМ*, г. Харьков, 2000. - С. 133 - 137.
- 31 Сальникова С.С. *Опыт применения ионного азотирования в машиностроении*. [Текст] / С.С. Сальникова, В.А. Рудман - Л.: ЛДНТП, 1987. - 20 с.
- 32 Пастух И.М., Здыбель А.С. *Характеристики образования нитридов в сталях при азотировании в тлеющем разряде* // *ОТТОМ - 9: материалы международной конференции*. - Харьков, 2008.- С. 62-68

33 Тарасова А.Н. Химико-термическая обработка мелких вышлифованных сверл из быстрорежущих сталей / А.Н. Тарасова, В.Н.Тилипанов, СБ. Петренко // Вестник машиностроения. - 1998.- №1. - С. 41-44.

34 Прокошкин Д.А. Карбонитрация инструмента из быстрорежущей стали / Д.А.Прокошкин // Труды Моск.высш. техн.училищаим.Н.Э. Баумана. - М.: МВТУ, 1976.- С.122-123.

35 Щербединский Г.В. Структура и свойства быстрорежущих сталей после ионного карбоазотирования в безводородной среде / Г.В. Щербеденский, Л.А. Желанова, СВ. Земский и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1992.- №6.- С.13-15.

36 Wriedt H.A., Gokcen N.A., Nafziger R.H. The Fe—N (iron-nitrogen) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8(4).

37 A. da Silva Rocha, T Strohaecker and T. Hirsch, Effect of different surface states before plasma nitriding on properties and machining behavior of M2 high speed steel, Surface and coatings technology, 165 (2003). - P. 176-185.

38 Прокошкин Д.А. Химико-термическая обработка металлов - карбонитрация / Д.А. Прокошкин. - М.: Металлургия, машиностроение, 1984.- 204с.

39 Пастух И.М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. - Харьков: НИЦ ХФТИ, 2006.- 364 с.

40 Щербединский Г.В. Структура и свойства быстрорежущих сталей после ионного карбоазотирования в безводородной среде / Г.В. Щербеденский, Л.А. Желанова, СВ. Земский и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1992. - №6. - С.13-15.

41 Герасимов С.А. Прогрессивные методы азотирования. Университет технического прогресса в машиностроении. М.: Машиностроение, 1985. - 32 с.

42 Герасимов С.А., Жихарев А.В., Березина Е.В. и др. Новые идеи о механизме образования структуры азотированных сталей // МиТОМ. -2004.- №1. - С.13-17.

43 Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – an overview // Surf. &Coat. Technol. -2007. - Vol.25. - P.87-96.

44 Erokhin A.L. Plasma electrolysis for surface engineering [Text] / A.L. Yerokhin, X.Nie, A. Leyland, A. Matthews [etc.] // Surface and Coating Technology. - 1999. - Vol.122. – P.73-93

45 Белкин П.Н. Анодная электрохимико-термическая модификация металлов и сплавов. Электронная обработка материалов. 2010, 46(6), С. 29–41.

46 Ясногородский И. З. Электролитный нагрев металлов Текст. / З.И. Ясногородский // Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. JL: Машиностроение, 1971. - С.117-168.

47 Дураджи В. Н., Парсаданян А. С.Нагрев металлов в электролитной плазме. Кишинев: Штиинца, 1988. - 216 с.

- 48 Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов // Под ред. И.В. Суминова, в 2-х томах. Том 1 – Москва: Техносфера, 2011. – 464 с.
- 49 Мурас В.С. Сб. научн. тр. ФТИ АН БССР, 1961.-В.7. -С.75-80.
- 50 Ванин В.С. Нагрев металлов в электролите // Электротермия. – 1967. – Вып. 55. – С.18–19.
- 51 Баковец В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В. В. Баковец, О. В. Поляков, И. П. Долговесова. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1991. - 164 с.
- 52 Петрова Л.Г. Высоко температурное азотирование аустенитной стали / Л.Г. Петрова, Д.М. Зюзин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 3. – С.29–36.
- 53 Петрова Л.Г. Регулируемые процессы азотирования коррозионно стойких сталей / Л.Г. Петрова, В.А. Александров, Д.М. Зюзин // Вестник МАДИ (ГТУ). – 2003. – Вып. 1. – С. 20–26.
- 54 Лахтин Ю.М. Диффузионные основы процесса азотирования / Ю.М. Лахтин // МиТОМ. – 1995. – №7. – С.14–17.
- 55 Словецкий Д.И. Механизмы неравновесных плазмохимических реакций / Д.И. Словецкий // Новосибирск.: Наука. – Химия плазмы. – Т.3. – серия «Низкотемпературная плазма». – 1991. – гл. 3. – С. 94-100
- 56 Белкин П.П. Анодный нагрев в водных растворах // Вестник Костромского государственного педагогического университета. -1997. - № 4. - С. 55-58.
- 57 Белкин П.Н., Ганчар В.И., Товарков А.К. Теплообмен между анодом и парогазовой оболочкой при электролитном нагреве // Инженерно-физический журнал. -1986. - Т. 51. - № 1. - С. 154-155.
- 58 Белкин П.П., Ганчар В.И. Прохождение тока через парогазовую оболочку при анодном электролитном нагреве // Электронная обработка материалов. -1988. - № 5. - С. 59-62.
- 59 Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Термическая и химико-термическая обработка сталей при нагреве в растворах электролитов. //Металловедение и термическая обработка металлов, -1989. - N 5.- С.12 - 17.
- 60 INueK., ShlmaY. The characteristics of sparks arburization . // Trans .Iron and steel Inst .Jap.,-v.10, n5, - P. 360- 365.
- 61 Словецкий Д.И., Терентьев С.Д., Плеханов В.Г. Механизм плазменно-электролитного нагрева.// Теплофизика высоких температур. - 1986.-Т.24, - №2.- С.353-363.
- 62 Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Брянцев И.В. О влиянии дополнительной индуктивности на характеристики анодного и катодного процессов // Электронная обработка материалов. - 1979. - N 5. - С.8 - 13.
- 63 Дураджи В. Н., Брянцев И.В. О некоторых особенностях влияния магнитного поля на анодный и катодный процессы // Электронная обработка материалов. - 1979. -№ 5.- С.15 - 19.
- 64 Петрова Л.Г., Александров В.А., Демин П.Е. Комбинированная технология диффузионного насыщения металлами углеродистых сталей,

совмещённая с гидроплазменным азотированием // Вестник ХНАДУ, вып. 54, - 2011. - С.52-59.

65 Белкин П.Н. Химико-термическое упрочнение стальных деталей при анодном процессе / П.Н. Белкин, Е.А. Пасинковский, А.К. Товарков // Надежность и долговечность машин и сооружений. Вып. 18. – Киев: Наукова думка, 1990. – С.80-86.

66 Е. А. Пасинковский // Металловедение и термическая обработка металлов. -1989. - №5. - С.12-17

67 Бернштейн М.Л. Влияние предварительно высокотемпературной термохимической обработки (ВТМО) на электролитное азотирование стали 30Х3МФ1 / М.Л. Бернштейн, М.В. Минков, Г.С. Андреев, П.Н. Белкин, Е.А. Пасинковский, А.А. Факторович // Электронная обработка материалов. – 1983. - № 6. – С. 65-67.

68 Бачиу М., Русу И. Влияние электролитического плазменного азотирования на фазовый состав сталей 40CR10 и OLC 55 // Наукові праці ВНТУ, -2009.-№ 4. – С.1-7.

69 Белкин П.Н. Поверхностная твердость сталей, азотированных в условиях электролитного нагрева/ П.Н. Белкин, Е.А. Пасинковский // Электронная обработка материалов – 1986. - № 4. – С.27-29.

70 Cowling J. M. Effect of internal residual stress on the fatigue behavior on nitride En41b steel/ J. M. Cowling, J.W. Martin // Heat. Treat. 79 Proc. Int. Conf. Birmingham. – 1979 – 1980. – P. 178-181.

71 Александров В.Н. Физико-механические свойства стали 45, азотированной в электролитной плазме / В.Н. Александров, П.Н. Белкин, Е.А. Пасинковский, В.В. Понукалин, А.А. Факторович // Электронная обработка материалов. – 1982. - №2. – С.17-18.

72 Иосинори Т. Химико-термическая обработка в электролите // Кикайгидзюцу. – 1977. – 25. - № 8. – С.118-119.

73 Белкин П.Н. Влияние азотирования в электролитной плазме на характеристики трения стали 40Х/ П.Н. Белкин, Е.А. Пасинковский, Ю.Г. Ткаченко, А.А. Факторович, В.К. Юлюгин // Электронная обработка материалов – 1981. - № 4. – С.43-45.

74 Пасинковский Е. А. Азотирование сталей при анодном процессе электролитного нагрева. Автореф. дис...канд. техн. наук. - Москва, 1986. - 20 с.

75 Пасинковский Е.А., Гольдман И.М., Сорокина Р.П. Азотирование нержавеющей стали в электролитной плазме // Электронная обработка материалов - 1976. - № 2. – С.86-87.

76 Позняк Л.А., Тишаев С.И., Скрынченко Ю.М. Инструментальные стали: Справочник. М.: Металлургия, 1977.- 167 с.

77 Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

78 Анельник, Д.Е. Ремонт, восстановление и испытание инструмента и технологической оснастки: Справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. [Текст] / Д.Е. Анельник, С.Н. Полевой, В.Д. Евдокимов - Киев: Техника, 1981. – 200 с.

- 79 Аршингер И. Инструментальные стали и их термическая обработка: справочник. – М.: Металлургия, 1982. – 313 с.
- 80 Попилов Л.Я., Зайцева Л.П. // Электрополирование и электротравление металлографических шлифов - М.: Металлургия, 1963. - 125 с
- 81 Устройство для нагрева деталей в электролите: Патент на полезную модель Республики Казахстан: МПК6 C21D 1/44 / Скаков М.К., Рахадиллов Б.К. // - № 912 / Заявл. 10.05.2012; Оpubл. 15.02.2013, Бюл. № 2.
- 82 Баранова Л.В., Демина Э.Л. Металлографическое травление металлов и сплавов. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 256 с.
- 83 Приборы и методы физического металловедения / под ред. Вейнберга Ф.; пер. с англ. – М.: Мир, 1973. -Вып. 1.–427 с.
- 84 Практические вопросы испытания металлов / пер. с нем.: под ред. Елютина О.П. – М.: Металлургия, 1979. –280 с.
- 85 Чернявский К.С. Стереология в металловедении. - М.: Металлургия, 1977. –240 с.
- 86 Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. - М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
- 87 Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Госиздат. Физ. мат. литературы, 1961. – 863с.
- 88 Хейкер Д.М., Зевин А.С. Рентгеновская дифрактометрия. - М.:Физматгиз, 1963. – 540 с.
- 89 Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. -256 с.
- 90 Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. –584 с.
- 91 Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.
- 92 Барсуков В.И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. М.: «Изд-во Машиностроение-1», 2004. – 72 с.
- 93 Табенкин А. Н., Тарасов С. Б., Степанов С. Н. Шероховатость, волнистость, профиль. Международный опыт / Под редакцией к.т.н. Н. А. Табачниковой, СПб.: Изд-во Политехн. ун-та 2007.- 136 с.
- 94 БеннеттД., Шероховатость поверхности и рассеяние/ Д.Беннетт, Л. Маттсонн,- Вашингтон: Оптическое общество Америки, 1999.- 120 с.
- 95 Кларк, Эшли Р. Микроскопические методы исследования материалов / Эшли Р. Кларк и Колин Н. Эберхардт ; Пер. с англ.: С.Л. Баженов . - М. : Техносфера, 2007. - 371с.
- 96 ГригоревичВ.К. // Твердость и микротвердость металлов. - М.: Наука, 1976. – 230 с.
- 97 Практические вопросы испытания металлов. - Перев.с нем. Под ред. Елютина О.П. – М.: Металлургия, 1979. – 280 с.
- 98 Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроидентификации. – Кишинев: Штииница, 1986. – 295 с.

99 Гуляев А.П., Малинина К.А., Саверина С.М. Инструментальные стали: Справочник. М.: Машиностроение, 1975.- 272 с.

100 Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Солодова И.Л., Малыгина И.Ю. Твердость, теплостойкость и трибологические свойства закаленных углеродистых сталей, упрочненных в условиях трения скольжения. Деформация и разрушение материалов. -2006.- № 4.- С. 26–33.

101 Арзамасов Б.Н. Материаловедение [Текст]: учебник для вузов / Б.Н.Арзамасов, Г.Г. Мухина. - М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. - 548 с.

102 Гуляев А.П. Металловедение [Текст]: учебник для вузов / А.П.Гуляев. - М.: Металлургия, 1986. - 543 с.

103 Филиппов М.А. Износостойкие стали для отливок: монография / М.А. Филиппов, А.А. Филиппенков, Г.Н. Плотников. – Екатеринбург, 2009. – 358с.

104 Филиппов, М.А. Износостойкие стали для отливок: монография / М.А. Филиппов, А.А. Филиппенков, Г.Н. Плотников. – Екатеринбург, 2009. – 358с.

105 Основы трибологии (трение, износ, смазка) / Э.Д.Браун, Н.А.Буше, И.А.Буяновский и др. / Под ред. А.В.Чичинадзе: Учебник для технических ВУЗов, 2-е издание, М.: Центр “Наука и техника”, 2001.- 778 с.

106 Хрущов, М.М. Абразивное изнашивание / М.М. Хрущов, М.А. Бабичев. – М.: Наука, 1970. – 252 с.

107 Рахадиллов Б.К., Скаков М.К. Оборудование и технология электролитно-плазменного азотирования режущего инструмента // Материалы X Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Алматы, 2013. - С. 291-297.

108 Инновационный патент на изобретение Республики Казахстан № 27496, МПК С21Д 1/09, С21Д 9/24.Способ электролитно-плазменного упрочнения пилообразного режущего инструмента / Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Жакупова А.Е., Гречаник А.А. Опубл. 15.10.2013, Бюл. № 10.

109 Хомутов О.И., Плеханов Г.В., Терентьев С.Д., Хомутов С.О. Исследование электролитно-плазменного процесса // Ползуновский альманах 1-2, 2001. - С. 10-19.

110 Терентьев С. Д., Плеханов Г. В. Исследование вольт-амперной характеристики электролитно-плазменного разряда // Вузовская наука в современном мире: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. Рубцовск, 1999. - С. 118-119.

111 Райзер Ю.П. Распространение разрядов и поддержание плотной плазмы электромагнитными полями / Райзер Ю.П.// Успехи физических наук – 1972. – том. 108. – вып. 3. - С. 429-461.

112 Мухачева Т.Л. Анодное насыщение сталей азотом и углеродом [Текст] / Т.Л. Мухачева, И.Г. Дьяков // Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: мат.П международной науч. – техн. конф. – Кострома: КГУ им. Н.А. Некрасова, 2007. - С. 215-217.

113 Куликов И.С. Электролитно-плазменная обработка материалов / И.С.Куликов, С.В.Ващенко, А.Я.Каменев; НАН Беларуси, Объединенный ин-т

энергетических исследований - Сосны. - Минск: Беларуская навука, 2010. - 232 с.

114 Инновационный патент на изобретение Республики Казахстан, МПК С21Д 1/09. Способ плазменно-дугового упрочнения режущего инструмента / Скаков М.К., Рахадиллов Б.К.; заявитель и патентообладатель ВКГТУ им. Д. Серикбаева.- № 26919 / Заявл. 10.05.2012; Оpubл. 15.05.2013, Бюл. № 5 – 4 с.

115 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Рахадиллов М.К. Способ упрочнения рабочей поверхности режущего инструмента электролитно-плазменным нагревом // Станочный парк,- 2013. - №6 (105). - С.30 -33.

116 Рахадиллов Б.К., Гречаник А.А., Ескермесов Д.К. Ресурсосберегающая технология обработки в рабочей поверхности режущего инструмента / Сборник трудов «III Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – Т.1. – С. 299-302.

117 Патент на полезную модель №943. Плазматрон для электролитно-плазменной обработки металлических поверхностей / Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Смирнов В.В., Курбанбеков Ш.Р., Сапатаев Е.Е. / дата подачи 09.07.2012. Бюл. №5.

118 Инновационный патент на изобретение Республики Казахстан № 25465, МПК С21Д 1/06. Способ азотирования изделий из легированных сталей / Скаков М.К., Рахадиллов Б.К. Оpubл. 15.01.2014, Бюл. № 2.

119 Попилов Л.Я. Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов / Л.Я. Попилов // Справочник. М. Машиностроение. 1982. – 400 с.

120 Дураджи В. Н. Об установлении стабильной стадии нагрева при анодном процессе // Электронная обработка материалов. -1975. - №5 - С. 44-47.

121 Лазаренко. Б. Р. Образование парогазовой оболочки при нагреве анода электролитной плазмой / Б.Р. Лазаренко, П. Н. Белкин, А. А. Факторович // Электронная обработка материалов. – 1975. – № 6. – С. 31-33.

122 Дураджи, В. Н. Цементация и нитроцементация стали при нагреве в электролитной плазме [Текст] / В.Н. Дураджи, И.В. Брянцев, Е.А. Пасинковский // Электронная обработка материалов. – 1978. – № 2. – С. 53-56.

123 Белихов, А. Б. Особенности анодной цементации железуграфитов [Текст] / А.Б. Белихов, П.Н. Белкин // Электронная обработка материалов. – 1998. - № 5 - 6. - С.23-31.

124 Белихов А.Б. Анодная цементация материалов на основе железа с целью повышения их износостойкости [Текст]: автореф. дис. кан. техн. наук. / А.Б. Белихов, – Костромова, 1999. – 15 с.

125 Wang L., Nam K.S., Kwon S.C. Effect of plasma nitriding of electroplated chromium coatings on the corrosion protection C45 mild steel / Surface and Coatings Technology. -2007. -Т. 202. № 2. - P. 203-207.

126 Yerokhin, A. L. Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey // Surface and Coating Technology. – 1999. – 122. – P.73-93.

127 Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст] : учеб. Пособие для вузов / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл – Пресс, 2005.-728 с.

128 Кузенков С.Е. Легирование, нагрев и структурная модификация стали в процессе multifunctional анодной обработки / Вести высших учебных заведений Черноземья. - 2010. -№1 (19).– С.57-63.

129 Лахтин Ю. М. Азотирование в машиностроении / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, А.А. Булгач // Сб. науч. трудов МАДИ. – М., 1986. - С. 42-49.

130 Развитие азотирования в России / О.А. Банных [и др.] — М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 67с.

131 Rakhadilov B.K., Skakov M.K., Sheffler M. Electrolyte plasma nitriding of high speed steel Applied Mechanics and Materials (ISSN:1662-7482) Vol. 379 (2013) - P. 161-166.

132 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К. Модификация структурно-фазового состояния и свойств быстрорежущей стали Р6М5 электролитно-плазменным воздействием // Сборник трудов 9-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика» - Алматы: РГП ИЯФ, 2013. - С. 58-59.

133 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К. Влияние электролитно-плазменного азотирования на структуру и свойства быстрорежущей стали Р6М5 // Сб. тезисов Международной конференции студентов и молодых ученых «Мир науки», КазНУ, г. Алматы, 2013 – С. 239.

134 Дурадзи В.Н., Брянцев И.В. Распределение температуры при нагреве металлов электролитной плазмой. // Электронная обработка материалов. - 1978. N 2.- С.15 - 18.

135 Баковец, В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В. В. Баковец, О. В. Поляков, И. П. Долговесова. Новосибирск :Наука. Сиб. отд., 1991.-164 с.

136 Parfenov E.V., Yerokhin A.L., Matthews A. Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process // Surface and coatings technology. -2007. - Vol. 201.-P.8661-8670.

137 Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – an overview // Surf. & Coat. Technol. -2007. V. 25.- P. 87-96.

138 Yerokhin, A.L. Plasma electrolysis for surface engineering [Text] / A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews [etc.] // Surface and Coating Technology. - 1999. - vol. 122.– P.73-93.

139 Моисеев, В.Ф. Инструментальные материалы. Монография / В.Ф. Моисеев, С.Н. Григорьев. - Изд. 2-е. - М. :МГТУСтанкин, 2005. - 248 с

140 Счастливец, В.М. Структура термически обработанной стали / В.М. Счастливец, Д.А. Мирзаев, И.Л. Яковлева. - М.: Металлургия, 1994. - 288 с.

141 Liu ZY, Loh NH, Khor KA, Tor SB. Microstructure evolution during sintering of injection molded M2 high speed steel. Mater SciEng 2000; A293: P. 46–55.

142 Šolić, Sanja; Cajner, Franjo; Leskovšek, Vojteh. Effect of deep cryogenic treatment on mechanical and tribological properties of PM S390 MC high-speed steel. // MP Materials Testing. 2012/10 (2012); P. 688-693.

143 Skakov M.K., Rakhadilov B.K., Karipbaeva G.S. Specifics of microstructure and phase composition of high-speed steel R6M5 / Applied Mechanics and Materials. - 2013. - Vol. 404. - P.20-24

144 Skakov M., Rakhadilov B. Change of structure and wear-resistance of P6M5 steel for processing in electrolyte plasma // 32<sup>th</sup> All-Polish Tribology conference Autumnal school of Tribology 2012, Wroclaw University of Technology Institute of Machine Design and Operation, Wroclaw, Poland, 18-21 September, 2012. – P. 77.

145 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Карипбаева Г.С., Манапбаева А.Б., Структурно-фазовое состояние быстрорежущей стали Р6М5 после термической обработки // Вестник КазНУ. – 2014. - №1 (48). – С. 53-59

146 Кремнев Л.С. Теория легирования и создание на ее основе теплостойких инструментальных сталей и сплавов оптимального состава // Металловедение и термическая обработка металлов.- 2008.- №11.- С.18-28.

147 Воробьева Г. А. Инструментальные материалы. Ч.1:инструментальные стали и сплавы / Г. А Воробьева., Е. Е Складнова. СПб. : б. и.-2003.- 100с.

148 Guenzel R., Matz W., Yu.F. Ivanov, Rothstein V.P. Pulsed electron-beam treatment of high-speed steel current tools: struchire-phase transformation and wear resistance // 1st International Congress on Radiation Physics, high current electronics, and modification of materials.- Tomsk, Russia, 24-29 sept 2000.- V.3.- P.303-307.

149 Ivanov Yu., Matz W., Rotshtein V., Gunzel R., Shevchenko N. Pulsed electron beams melting of high-speed steel: structural phase transformations and wear resistance // Surface and Coatings Technology. - 2002.- №150.- P.188-198

150 Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. - М.: Мир, 1971. - 424 с.

151 Артингер И. Инструментальные стали и их химико-термическая обработка: Справочник. - М.:, 1982. - 312 с.

152 Лахтин, Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов: учебник для вузов. 5-е изд., перераб. и доп. / Ю.М. Лахтин. - М.: ООО «ТИД Аз – book», 2009. - 448 с.

153 Металловедение: учебник для вузов / Б.Н. Арзамасов [и др.] под ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. - 3-е изд., переработ, и доп. - М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. - 648 с.

154 Структура и износостойкость азотированной стали / Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева, Е.В. Березина и др. // МиТОМ.-2004. -№1.- С.31-34.

155 Skakov M.K., Rakhadilov B.K., Rakhadilov M.K. Wear-resistance of nitrated W-Mo-high speed steel in abrasive wear conditions / Key engineering materials Vols. 594 – 595 (2014). - P. 1117-1121

156 Skakov M., Rakhadilov B., Scheffler M. Wear-resistance increase of high speed steel surface layer // 5 World Tribological Congress. Tribology of materials – 2013. – P. 491(3).

157 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Батырбеков Э.Г., Манапбаева А.Б., Повышение износостойкости быстрорежущих сталей электролитно-плазменным азотированием // Вестник КазНУ. – 2014. - №1 (48). – С. 44-52.

158 Усманов К. Б., Якунин Г.И. Влияние внешних сред на износ и стойкость режущих инструментов. - Ташкент: Фан. 1984. -158 с.

159 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К. Модификация поверхности режущего инструмента из быстрорежущей стали путем электролитно-плазменной обработки // Сборник тезисов V конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». – Плес: Изд-во Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН – Иваново, 2013. – С. 43-44.

160 Рахадиллов Б.К., Скаков М.К., Карипбаева Г.С. Электролитно-плазменное азотирование быстрорежущей стали / Сборник трудов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении». Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - С.151-155.

161 Шестопалова Л.П. Исследование химического и фазового состава нитрид-оксидной зоны оксиазотированного слоя легированных конструкционных сталей / Вестник ХНАДУ. – 2011. - №54. - С. 78-81.

162 Рамазанов К. Н., Вафин Р. К. Разработка способа ионного азотирования инструмента льяной стали X12 в скрещенных электрических и магнитных полях / Вестник УГАТУ. Т.15, №1 (41). - С.101-104.

163 Пермяков В.Г., Белоцкий А.В., Барабаш Р.И. Структура и свойства диффузионной зоны при азотировании хромистого железа // Известия вузов. Черная металлургия. -1972. - № 4. - С. 129–131.

164 Барабаш Р.И., Белоцкий А.В., Пермяков В.Г. Тонкая структура и упрочнение азотированных слоев железа, легированного хромом // Известия вузов. Черная металлургия. -1974. - № 10. - С. 118–120.

165 Рахадиллов Б.К., Скаков М.К., Рахадиллов М.К. Способ упрочнения рабочей поверхности режущего инструмента электролитно-плазменным нагревом / Материалы 15-ой международной научно-практической конференции «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика», Санкт-Петербург, Россия, 16-19 апреля 2013. – С. 264-269.

166 Кидин, И. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов Текст. / И. Н. Кидин, В. И. Андрюшечкин, В. А. Волков, А. С. Холин - М.: Металлургия, 1978.- 320 с.

167 Самсонов, Г. В. Некоторые особенности формирования покрытий в процессе реакционной диффузии Текст. / Г. В. Самсонов, Г. Л. Жунковский // Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Минск, 1974, - С.3-11.

168 Белкин, П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов Текст. / П. Н. Белкин. М.: Мир, 2005. - 336 с.

169 Федоренкова Л.И. Особенности диффузии при обработке металлов в электролитной плазме//Вестник Днепропетровского университета, серия «Физика. Радиоэлектроника».- 2007.- вып.14, - №12/1. - С. 104-106.

170 Оулет Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы / Р. Оулет, М. Барбье, Черемисинофф // М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144 с.

- 171 Edenhofer B. Physikalische und metallkundliche Vorgänge beim Nitrieren in Plasma einer Glimmentladung // Harterei-Technische Mitteilungen. - 1974. Bd. 29. - №2. – S. 105-112.
- 172 Панайоти Т.А. Азотирование высокопрочных сталей и сплавов в тлеющем разряде. М.: Машиностроение, 1989. 40 с.
- 173 Сыропятов В. Я. Современная концепция азотного потенциала/ В. Я. Сыропятов, В. М. Зинченко, Ю. А. Перекаатов.// Металловедение и термическая обработка металлов.-2004.-N 1.- С.7-12.
- 174 Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. Структура и износостойкость азотированных сталей и сплавов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. - 518 с.
- 175 Позняк Л.А. Инструментальные стали. Киев: «Наукова думка», 1996.- 488 с.
- 176 Прогрессивные режущие инструменты и режимы резания металлов / В.И. Баранчиков, А.В. Жариков, Н.Д. Юдина, А.И. Садыхов. М.: «Машиностроение», 1990.- 400 с.
- 177 Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – М.: Металлургия, 1983. – 527с.
- 178 Рахадиллов Б.К., Скаков М.К. Исследование трибологических свойств быстрорежущей стали Р6М5, упрочненной высокоэнергетическим воздействием / Вестник ВКГТУ, - 2012. - № 4.- С. 43-48.
- 179 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Батырбеков Э.Г., Шеффлер М., Манапбаева А.Б., Аяпбергенова Г.Т., Карипбаева Г.С. Влияние режимов электролитно-плазменного азотирования на структурно-фазовое состояние и износостойкость стали Р6М5 / Вестник КазНТУ, -2014. - № 3 (103) - С. 65-71
- 180 Рахадиллов Б.К., Скаков М.К. Высокоэффективная технология электролитно-плазменного азотирования быстрорежущих сталей / Вестник ВКГТУ,- 2014.- № 1- С . 50-55.
- 181 Badisch E., Mitterer C. // Tribology International. -2003. - V. 36. N 10. -P. 765–770.
- 182 Устиновщиков Ю.И. Выделение второй фазы в твердых растворах. М.: Наука, 1988. – 172 с.
- 183 Chau A.S., Hudakova M. // Wear. 2009. V. 267. P. 1051–1055.
- 184 Fundamentals of tribology (friction, wear, lubrication) // E.D.Braun, N.A.Bushe, etc. I.A.Buyanovsky / Under red. A.V.Chichinadze: Textbook for technical schools, 2nd edition, М.: Center “Science and technology”, 2001. - 778 P.
- 185 Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. – Москва: Машиностроение, 1991.- 209 с.
- 186 Лахтин Ю.М. Природа высокой твердости легированного феррита после азотирования / Ю.М. Лахтин, Н. В. Силина // МиТОМ. — 1977.
- 187 Лахтин Ю.М. Диффузионные основы процесса азотирования / Ю.М. Лахтин // Металловедение термическая обработка металлов. -1995. - №7.- С.14-17.

- 188 Кардолина Н.И., Юровских А.С., Колпаков А.С. Превращения в системе Fe – N // МиТОМ. - 2010.- № 10. - С. 5-15.
- 189 Low-temperature extension of the Lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram / E.H. Du, Van Voorthuysen Marchie, D.O. Voerma, N.C. Chechenin // Metallurgical and Materials Transactions. A. 2002. - V. 33A.
- 190 Белоцкий А.В., Пермяков В.Г. О природе высокопрочного состояния азотированных слоев на легированном железе // Защитные покрытия на металлах. - 1972.- № 6.- С. 83-86.
- 191 Белоцкий А.В., Марчевская Э.И., Пермяков В.Г. Особенности образования азотистых фаз в системе Fe –V- N // Изв. АН СССР. Металлы. - 1973.-№ 3.- С.116-119.
- 192 Моисеев В.Ф., Григорьев С.Н. Инструментальные материалы. Монография. - М.: ИЦ МГТУ «СТАНКИН», Янус-К, 2004. – 248 с.
- 193 Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Рахадиллов М.К., Карипбаева Г.С. Структура и абразивная износостойкость азотированного поверхностного слоя W-Мо-быстрорежущей стали / Труды II-Международной научной конференции «Высокие технологии – залог устойчивого развития» I том, г. Алматы, Казахстан, 23-25 мая 2013. - С. 155-158.
- 194 Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. - 560 с.
- 195 Younesi Y, Bahrololoom M.E., Fooladfar H. Development of Wear Resistant NFSS-NA Novel Biocomposites and Study of their Tribological Properties for Orthopedic Applications // Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 178–188.
- 196 Григорьев С. Как повысить надежность режущего инструмента / С. Григорьев // ТехноМИР. -2004. - № 3(21). - С. 53-57.
- 197 Badisch E., Mitterer C. // Tribology International,- 2003. - Vol.36 №10. - P. 765–770.
- 198 Применение эффекта сверхпластичности сталей в инструментальном производстве / С. Ф. Гнусов, И. О. Хазанов, Б. Ф. Советченко и др. - Томск : Изд-во науч.-техн. лит., 2008. - 237 с.
- 199 Chau A.S., Hudakova M. // Wear,- 2009.-Vol. 267,- P. 1051–1055.
- 200 Петухов Б. В. Статистическая теория движения дислокаций при наличии спонтанных процессов блокирования-деблокирования // ФТТ. 2001.- Т. 43, - № 5. - С. 813-817.
- 201 Лазаренко Б.Р., Дураджи В.Н., Брянцев И.В. О структуре и сопротивлении приэлектродной зоны при нагреве металлов в электролитной плазме. // Электронная обработка материалов. - 1980. – № 2. - С.50 - 55.
- 202 Химико-термическая обработка сталей и порошковых сплавов / П.Н. Белкин, А.Б. Белихов, СЕ. Бошин, В.А. Гусев, В.Н. Шведенко. - Кострома: Изд-во КГТУ, 1998. - 114 с.