International Scientific Conference 20 UNITECH 26

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
19-21 November 2026
GABROVO

ВЛИЯНИЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА НА ГАЗОВО АЗОТИРАНЕ ВЪРХУ ФАЗОВАТА ЕВОЛЮЦИЯ И МИКРОТВЪРДОСТТА НА ИНСТРУМЕНТАЛНА СТОМАНА AISI H11

Милен Георгиев Минчев[1,2]

[1]ТУ-Габрово, 5300, Габрово, България
[2]Център за компетентност „Интелигентни мехатрони, еко- и енергоспестяващи системи и технологии“

ТУ-Габрово, 5300, Габрово, България
**umaibg@gmail.com*

INFLUENCE OF GAS NITRIDING TEMPERATURE ON PHASE EVOLUTION AND MICROHARDNESS OF AISI H11 TOOL STEEL

Milen Georgiev Minchev[1,2]

[1]Technical University of Gabrovo, 5300 Gabrovo, Bulgaria
[2]Center of Competence “Smart Mechatronic, Eco-and Energy-Saving Systems and Technologies”

Technical University of Gabrovo, 5300 Gabrovo, Bulgaria
**umaibg@gmail.com*

Abstract
The influence of gas nitriding temperature on the phase composition and microhardness of the surface layer of AISI H11 hot-work tool steel was investigated. The specimens were nitrided at three temperatures - 510, 550, and 590 °C - with a constant processing duration and degree of ammonia dissociation. The phase composition was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis, and the microhardness was measured using the Vickers method. It was found that at 510 °C, a distinct compound nitride layer is not formed, resulting in low surface microhardness. At 550 °C, a dual-phase layer consisting of γ'-Fe_4N and ε-$Fe_{2–3}N$ is formed, reaching a maximum microhardness of 1196 $HV_{0.01}$. At 590 °C, the ε-phase predominates and the depth of the diffusion zone increases, but a steeper decrease in microhardness is observed in the subsurface region. The results indicate that among the three investigated regimes, the most favorable combination of phase composition and microhardness characteristics is achieved at an isothermal holding temperature of 550 °C.

Keywords: AISI H11 steel; gas nitriding; surface modification; phase composition; X-ray diffraction; microhardness.

ВЪВЕДЕНИЕ

Инструменталните стомани за гореща обработка, като *AISI H11*, се използват широко в промишлеността за изработване на матрици за леене под налягане, пресови инструменти и ковашки щампи, подложени на интензивни циклични термични и механични натоварвания [1]. За удължаване на експлоатационния им живот и повишаване на устойчивостта им към износване, умора и термично напукване, повърхностното им модифициране е от критично значение [2].

Print ISSN: 1313-230X, Online ISSN: 3033-1404

1. ИЗЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. *Химичен състав на изследваната стомана AISI H11*

Стомана	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
H11	0.37 - 0.43	0.90 - 1.20	0.30 - 0.50	4.75 - 5.25	1.10 - 1.30	0.30

Газовото азотиране е утвърден химико-термичен процес за повърхностно модифициране с азот, извършван при температури под критичната точка A_{c1} на стомана, обикновено в диапазона $480 - 590°C$ [3,4]. Основно предимство на процеса е възможността за значително повишаване на повърхностната твърдост без настъпване на фазови превръщания в матрицата, съпроводено с минимални деформации на детайлите [5,6].

Образуваният азотиран слой обикновено се състои от две основни зони:
- Външен съединителен слой (бял слой), съставен от железни нитриди с хексагонална кристална решетка: $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ фаза и/или кубична $\gamma' - Fe_4N$ фаза;
- Подповърхностна дифузионна зона, оформена от преситен азотен твърд разтвор във ферит/мартензит α-$Fe(N)$ и фино диспергирани кохерентни/полукохерентни нитриди на легиращите елементи (CrN, VN, Mo_2N).

Фазовият състав, дебелината на съединителния слой и градиентът на микротвърдостта в дълбочина се определят пряко от основните параметри на азотиране: температура, времетраене и азотен потенциал (степен на дисоциация на NH_3). Докато фазата $\gamma' - Fe_4N$ осигурява висока пластичност и устойчивост на умора при ударни натоварвания, $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ фазата се отличава с по-висока твърдост и корозионна устойчивост.

Въпреки обширните изследвания върху азотирането на легирани стомани, оптимизирането на температурния режим при газово азотиране на стомана *H11* с оглед постигане на точно определено фазово съотношение и микротвърдостен профил остава актуална задача.

Целта на настоящото изследване е да се установи влиянието на температурата на газово азотиране ($510°C$, $550°C$ и $590°C$) при изотермично задържане $t = 5\ h$ и постоянна концентрация на амоняк (40%) върху фазовата еволюция и разпределението на микротвърдостта $HV_{0.01}$ в дълбочина от повърхностния слой в инструментална стомана H11.

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

2.1. Изследван материал и предварителна обработка

Изследванията са извършени върху инструментална стомана за гореща обработка AISI H11. Химичният състав на стоманата е представен в Таблица 1.

Преди провеждането на химикотермична обработка образците са подложени на конвенционална обемна термична обработка:
- Закаляване: от температура $1020°C$ с охлаждане в масло;
- Двукратно отвръщане**:** при $560°C$ (със задържане 2 h за всеки цикъл) до постигане на крайна твърдост на основата в границите на $(39 - 43$ HRC).

2.2. Процес на газово азотиране

Газовото азотиране е проведено в промишлена шахтова пещ с контролирана атмосфера. Процесът е осъществен при три различни изотермични температури, за да се проследи фазовата еволюция:
- $T = 510°C$;
- $T = 550°C$;
- $T = 590°C$.

При трите режима са поддържани константни технологични параметри:
- Времетраене на изотермичното задържане: $t = 5$ h;
- Работна атмосфера: амоняк (NH_3) със степен на дисоциация, съответстваща на

40% NH_3 в пещната среда.

След приключване на изотермичното задържане образците са охладени бавно в пещта в азотна защитна среда за предотвратяване на последващо окисление.

2.3. Рентгеноструктурен фазов анализ (XRD)

Рентгеноструктурният фазов анализ е извършен на рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance.

Характеристики на излъчването: използвано е хромово излъчване (Cr Kα) с дължина на вълната $\lambda = 2.28970$ Å при работен режим 30 kV и 40 mA. Изборът на хромово лъчение е съобразен с цел избягване на силна флуоресценция от съдържащото се в стоманата Fe и постигане на по-добра резолюция при ниски и средни ъгли на дифракция.

Параметри на сканиране: дифрактограмите са в диапазон 2θ от $40°$ до $160°$ със стъпка $0.05°$ и време на задържане *1s*.

Определяне на дифракционните пикове: идентификацията на фазите (α-Fe/α', $\gamma' - Fe_4N$ и $\varepsilon - Fe_{2-3}N$) е осъществена чрез специализиран софтуер Diffrac.EVA на Bruker с използване на Crystallography open database (COD).

2.4. Измерване на микротвърдостта

Профилите на микротвърдостта в дълбочина от повърхността към вътрешността на образците са получени върху напречни металографски шлифове.

Измерванията са направени посредством полуавтоматичен микротвърдомер ZWICK/Indentec ZHVμ-S.

Използван е методът на Викерс при статично натоварване $P = 10$ g **(**$HV_{0.01}$**)** и време на задържане 10 s.

За осигуряване на статистическа достоверност във всяка точка от дълбочината са направени по 3 отпечатъка и е пресметната средната аритметична стойност.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

3.1. Рентгеноструктурен фазов анализ (XRD Analysis)

Дифрактограмите на трите изследвани проби са представени на *фиг. 1*

Съответствието на получените дифракционни пикове с теоретичните са показани в *таблица 2*.

Анализ на фазовата еволюция:

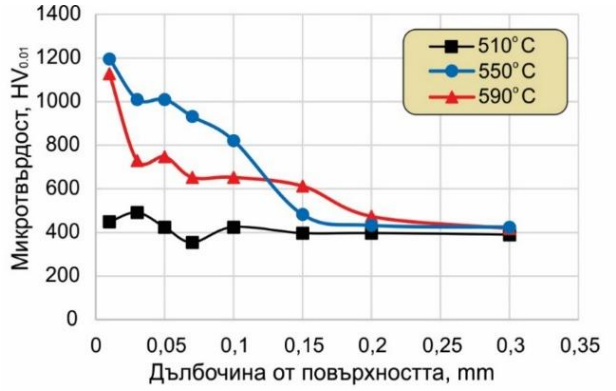
1) **510 ºC:** Дифрактограмата се характеризира с доминиращ и тесен дифракционен пик за кристалографска равнина $\alpha(110)$ при $2\theta \approx 68.8°$ с изключително висок интензитет, както и с по-слаби пикове $\alpha(200)$ при $\sim 105.5°$ и $\alpha(211)$ при $\sim 155.5°$. Не се наблюдават ясни пикове от железни нитриди (γ' или ε). Това показва, че при 510 °C кинетиката на образуване на нитридна зона (съединителен слой) е ограничена и повърхностният слой се състои основно от дифузионна зона - преситен азотен твърд разтвор във ферит/мартензит (α-Fe(N)).

2) **550 ºC:** При повишаване на температурата до 550 °C се формира двуфазен съединителен слой ($\gamma' + \varepsilon$). Най-интензивният пик при $2\theta \approx 62.8°$ съответства на кубичната $\gamma' - Fe_4N(111)$ фаза с припокриване от хексагоналната $\varepsilon(002)$. Наред с него ясно се разграничава пика $\varepsilon(101)$ при $2\theta \approx 66.2°$. Намаляването на интензитета на $\alpha(110)$ пика при $68.5°$ отразява поглъщането на рентгеновите лъчи от получения нитриден слой.

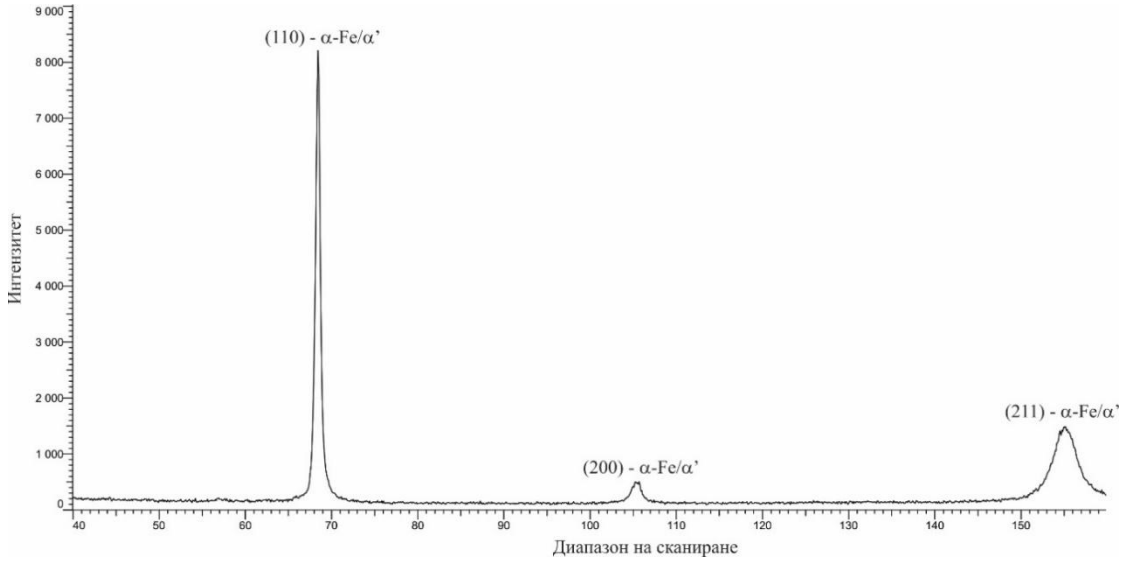
3) **590 ºC:** При 590 °C настъпва преразпределение на фазовия състав, доминираща става хексагоналната нитридна фаза $\varepsilon - Fe_{2-3}N$. Доминиращият пик на дифрактограмата е $\varepsilon(101)$ при $2\theta \approx 66.2°$, докато интензитетът на $\gamma'(111)/\varepsilon(002)$ при $62.8°$ намалява спрямо него. Нараства и интензитетът на допълнителните ε-пикове при $91.5°$ (102), $115.5°$ (110) и $135.0°$ (103).

3.2. Анализ на получената микро-твърдост

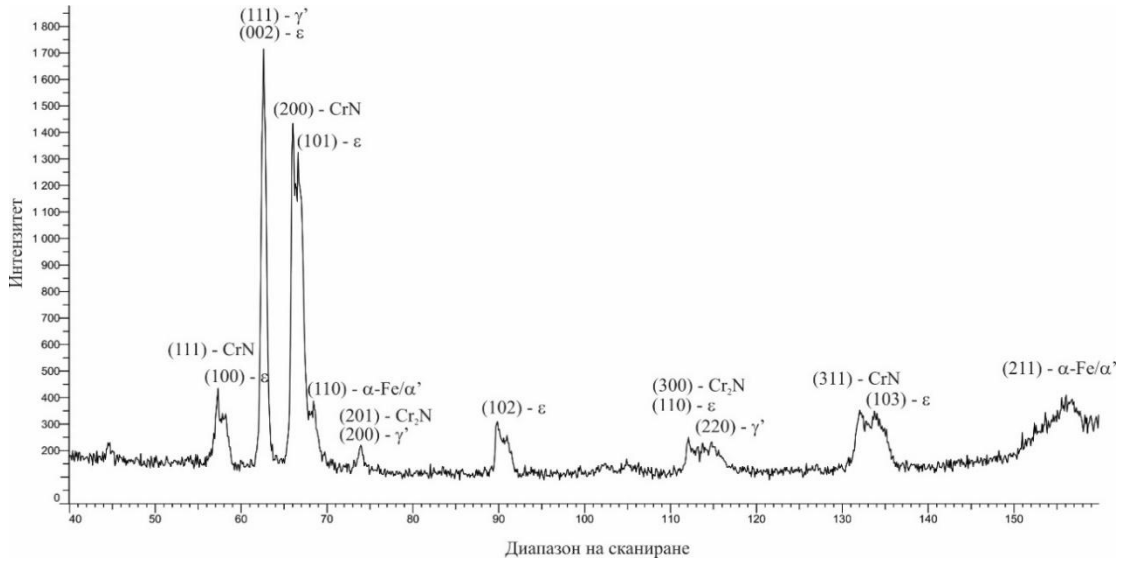
Профилите на микротвърдост $HV_{0.01}$ от повърхността към вътрешността на образците са представени в *Таблица 3* и на *фиг. 2*.



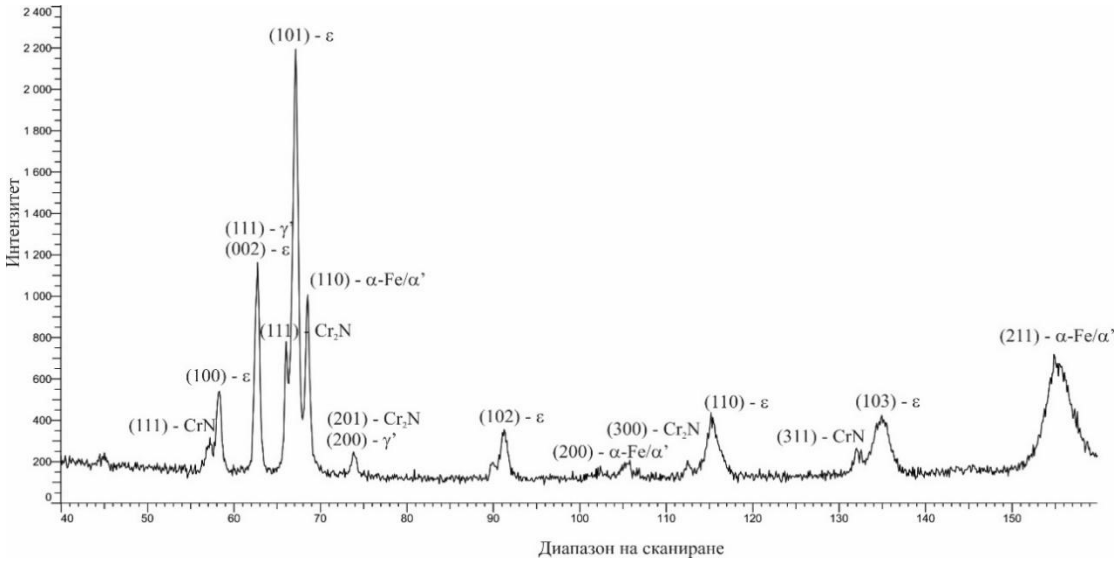
Фиг. 2. *Профил на микротвърдостта в дълбочина*



Фиг. 1а. *Фазово разпределение при 510 °C*



Фиг. 1б. *Фазово разпределение при 550 °C*



Фиг. 1в. *Фазово разпределение при 590 °C*

Таблица 2. Идентификация на основните дифракционни пикове при CrKα лъчение (λ = 2.28970 Å)

Фаза	Кристална решетка	Индекси (hkl)	Теоретичен 2θ (°)	Наблюдаван 2θ (°)
α-Fe /α' (Матрица /α(N)	bcc / bct	(110) (200) (211)	68.79 106.05 156.18	68.50 – 68.80 105.50 – 106.00 155.00 – 156.00
γ'-Fe_4N	fcc	(111) (200) (220)	63.00 74.22 117.14	62.80 74.00 115.50 – 116.00
ε-$Fe_{2-3}N$	hcp	(100) (002) (101) (102) (110) (103)	58.63 63.20 67.46 91.63 116.00 135.63	57.80 – 58.50 ~62.80 (припокрит) 66.20 – 66.50 90.50 – 91.50 115.00 – 115.50 133.00 – 135.00
CrN	fcc	(111) (311)	57.3 133.2	57.0 132.5
Cr_2N	hcp	(111) (201) (300)	65.6 74.8 111.5	65.2 – 65.6 73.8 – 74.4 112.0 – 112.6

Таблица 3. Разпределение на микротвърдостта $HV_{0.01}$ в дълбочина (mm)

Дълбочина, mm	Проба 9 (510°C)	Проба 15 (550°C)	Проба 10 (590°C)
0.01	*449*	*1196*	*1128*
0.03	*492*	*1010*	*730*
0.05	*425*	*1010*	*748*
0.07	*354*	*932*	*653*
0.10	*425*	*822*	*653*
0.15	*397*	*483*	*613*
0.20	*397*	*433*	*474*
0.30	*390*	*425*	*418*

Анализ на получената микротвърдост: потвърждение от XRD анализа за липсата

1) **510 °C**: Показва $HV_{0.01}$, което е пряко

на добре оформен съединителен нитриден слой (γ'/ε).
2) **550 ºC**: Наблюдава се най-високата повърхностна микротвърдост - 1196 $HV_{0.01}$ на дълбочина 0.01 mm, като се поддържат високи стойности ($\geq 1010\ HV_{0.01}$) до дълбочина 0.05 mm. Това се дължи на оптималното съотношение между $\gamma' - Fe_4N$ и $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ фази, съчетано с дисперсионно втвърдяване от специални легиращи нитриди (VN, CrN, Mo_2N).
3) **590 ºC**: Наблюдава се висока повърхностна микротвърдост от 1128 $HV_{0.01}$ в най-външната зона (0.01 mm), дължаща се на преобладаващата $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ фаза, но настъпва по-стръмен спад на микротвърдостта още на дъл-бочина 0.03 mm ($730\ HV_{0.01}$).

Дълбочина на азотирания слой:
- **550 ºC:** Задържа висока микротвърдост ($822\ HV_{0.01}$) до дълбочина 0.10 mm, след което плавно преминава до ($\approx 430\ HV_{0.01}$) при дълбочина 0.20 mm.
- **590 ºC:** Показва по-широка дифузионна зона с плавно намаляване на твърдостта - при 0.15 mm микротвърдостта е 613 $HV_{0.01}$, а пълното ѝ изравняване с твърдостта на сърцевината се достига на дълбочина от около $0.25 - 0.30$ mm. По-високата температура (590°C) ускорява дифузията на азота в дълбочина, но води до известна коагулация на вторичните нитридни фази в подповърхностния слой, което обяснява по-ниската твърдост в подповърхностната зона ($0.03 - 0.10$ mm) спрямо тази при 550 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Температурата на газово азотиране оказва решаващо влияние върху фазовия състав и микротвърдостния профил на стомана *H11* при постоянни времетраене (5 h) и дисоциация на амоняка (40%).

- При 510 °C не се образува съеди-нителен нитриден слой; повърхността е съставена предимно от азотен твърд разтвор α-Fe(N) с ниска микротвърдост ($\sim 490\ HV_{0.01}$).

- При 550 °C се формира двуфазен нитриден слой ($\gamma' - Fe_4N + \varepsilon - Fe_{2-3}N$), осигуряващ максимална повърхностна микротвърдост от 1196 $HV_{0.01}$ и висока носеща способност до дълбочина 0.10 mm.

- При 590 °C доминираща в съединителния слой става $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ фазата. Постига се по-дълбока дифузионна зона ($\sim 0.25 - 0.30$ mm), но с по-бърз спад на микротвърдостта непосредствено под повърхностния слой поради термична коагулация на фазите.

- Режимът при 550 °C се очертава като оптимален за постигане на максимална повърхностна микротвърдост и оптимален микротвърдостен градиент за стомана H11.

БЛАГОДАРНОСТ

Това изследване е финансирано от Европейския фонд за регионално развитие в рамките на ОП „Научни изследвания, иновации и дигитализация за интелигентна трансформация“ 2021-2027 г., Проект № BG16RFPR002-1.014-0005 Център за компетентност„ "Интелигентни мехатронни, еко- и енергоспестяващи системи и технологии“.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Georgiev, M., et al. Materialoznanie i tehnologiya na materialite [Materials Science and Technology of Materials]. Sofia: TU-Sofia Publishing House, 2018.
[2] Damyanov, S., & Petrov, P. Termichno i himiko-termichno obrabotvane на metalite [Thermal and Chemical-Thermal Treatment of Metals]. Gabrovo: TU-Gabrovo Publishing House, 2015.
[3] Rashkov, N., & Kostov, P. Nov pogled varhu termichnoto obrabotvane na instrumentalni stomani predi i sled azotirane i oksikarbonitrirane [A New Look at the Heat Treatment of Tool Steels Before and After Nitriding and Oxycarbonitriding]. Nauchni trudove na Rusenskia universitet [Proceedings of the University of Ruse], 2016, Volume 55, Series 2.1, pp. 112–118.
[4] Stoyanov, S. Optimizirane na debelinata na difuzionnia sloi pri gazovo azotirane na matrizi za leene pod nalyagane ot stomana 4X5MFS [Optimizing the Diffusion Layer Thickness in Gas Nitriding of Die Casting Dies Made of

4Kh5MFS Steel]. Sbornik dokladi ot Mezhdunarodna nauchna konferentsia "UNITECH" – Gabrovo [Proceedings of the International Scientific Conference "UNITECH" – Gabrovo], 2023, Volume 1, pp. 204–209.
[5] ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, Volume 4A: Steel Heat Treating Fundamentals and Processes. Materials Park, OH: ASM International, 2013. ISBN 978-1-62708-011-8.
[6] Podgornik, B., & Vižintin, J. Microstructure and properties of gas nitrided AISI H11 tool steel for hot work applications. Surface and Coatings Technology, 2018, vol. 344, pp. 128–135.