

На правах рукописи

ДИН КАЙЦЯНЬ

**ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА,
ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ И АЛЮМИНИЕМ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Д

Москва – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана» (национальный исследовательский университет)

Научный руководитель

доктор технических наук
Семенов Михаил Юрьевич,
профессор кафедры материаловедения
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Сизов Игорь Геннадьевич,
проректор по научной работе и инновациям
Восточно-Сибирского государственного
университета технологий и управления

кандидат технических наук
Белоусов Георгий Станиславович,
ведущий научный сотрудник
ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина»

Ведущая организация

НИТУ «МИСиС»

Защита состоится «___» 2018 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.04 при МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

Ваш отзыв на автореферат в 2-х экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru.

Телефон для справок: 8 (499) 267-09-63

Автореферат разослан «___» 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук,
доцент

Плохих Андрей Иванович



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Прецизионный сплав 40ХНЮ-ВИ ТУ 14-1-2740-2010 на базе никеля, легированный хромом и алюминием, применяется для высоконагруженных деталей, в частности, приборных подшипников, благодаря своей высокой прочности (предел прочности 1600 МПа, предел текучести 1500 МПа, твердость не менее 57 HRC), достигаемой путем упрочняющей термической обработке, заключающейся в закалке и старении. Важной особенностью данных сплавов для их использования в приборах является парамагнетизм.

Еще одним важнейшим свойством данного сплава является способность сохранять постоянство геометрических размеров при температурах от -200 до +400 °C, что определило область применения указанного сплава и его близкого аналога в кольцах и шариках высокоточных подшипников систем управления.

Эксплуатация в таких внешних условиях исключает использование смазки, в связи с чем указанные детали испытывают сухое трение, в связи с чем даже указанная твердость поверхности является недостаточной.

Вместе с тем, несмотря на известную достаточно высокую статическую и динамическую прочность сплавов на базе никеля после термообработки, соразмерные высокопрочным сталей, сопротивление никелевых сплавов изнашиванию не удовлетворяет предъявляемым требованиям (см. Kulka et al). В этой связи широко применяется химико-термическая обработка данных сплавов, в большинстве случаев, азотирование.

Применение азотирования для повышения твердости и износостойкости обусловлено следующим. При цементации достигается меньшая твердость, а частицы карбидов, как правило, более крупные, чем нитридов. Борирование обеспечивает даже большую твердость, чем азотирование, однако слой обладает исключительной хрупкостью и для подшипников не применим.

Выбор способа азотирования определен следующими соображениями. Во-первых, азотирование в плазме тлеющего разряда обеспечивает кратное ускорение процесса, который в газовых средах отличается большой продолжительностью. Во-вторых, малые размеры колец при необходимости формирования равномерного покрытия требуют равной интенсивности массопереноса азота особенно во внутренние поверхности, которая обеспечивается за счет подбора давления ионизированной азотосодержащей среды.

Также важным является прогнозирование прочностных свойств диффузионного слоя после азотирования расчетными методами, основывающимися на известных представлениях о зависимостях статической прочности и скорости движения дислокаций под нагрузкой от химического и фазового состава упрочненных по различным механизмам слоев.

Разработанные технологии азотирования сплавов на базе никеля, легированных такими нитридообразующими элементами, как хром и алюминий, применимы к деталям из иных никелевых сплавов, в том числе жаропрочных, которые наряду с высокой длительной прочностью должны обладать повышенной износостойкостью. Примерами таких деталей являются тарелки выпускных клапанов и седла газораспределительного механизма автомобильных и иных

форсированных поршневых двигателей, работающих с повышенной нагрузкой. Для этих деталей применяются никелевые сплавы, содержащие помимо хрома и алюминия, также титан, который также является сильным нитридообразующим элементом.

Азотирование никелевых сплавах с целью повышения износостойкости в настоящее время изучено явно недостаточно, имеются немногочисленные публикации по этому вопросу (например, Borowski et al) и требует специальных экспериментальных исследований. По азотированию прецизионных никелевых сплавах литературные данные практически отсутствуют вообще.

Таким образом, настоящая научная работа является актуальной.

Учитывая изложенное, была поставлена следующая **цель работы**: повышение износостойкости деталей машин из прецизионных никель-хромовых сплавов путем применения азотирования в атмосферах тлеющего разряда.

Для достижения указанной цели определены следующие **задачи исследования**:

1. Экспериментальное изучение фазового состава и свойств, включая твердость и износостойкость, азотированных покрытий на никелевых сплавах.
2. Разработка физической и математической моделей насыщения азотом сплавов на базе никеля, легированных хромом и алюминием.
3. Проверка адекватности модели путем проведения экспериментального азотирования сплавов на базе никеля, содержащих хром и алюминий.
4. Анализ режимов азотирования сплавов на базе никеля, легированных хромом и алюминием, и разработка рекомендаций для промышленности.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается применением современного оборудования, прошедшего сертификацию в установленном порядке, а также использования известных экспериментальных исследований и испытаний. Методики построения математических моделей базируются на общепринятых научных представлениях о закономерностях диффузионных процессов и зависимостях прочностных свойств материалов от химического и фазового состава насыщенных слоев на металлических сплавах. Адекватность расчетов подтверждается соответствием их полученным экспериментальным результатам, в том числе, другими исследователями.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Установлены закономерности влияния внешнего и внутреннего азотирования на изменение твердости и износостойкости поверхностного слоя парамагнитного прецизионного сплава на базе никеля, легированного хромом и алюминием, при его обработке в плазме тлеющего разряда при различной температуре и продолжительности процесса.

2. Выявлен фазовый состав азотированных слоев никелевого сплава 40ХНЮ-ВИ, содержащего Cr и Al, после упрочняющей термической обработки и после азотирования. Показано, что на поверхности формируется слой сплошных нитридов хрома, под которым образуются наноразмерные частицы нитридов хрома и алюминия. Впервые установлено, что при азотировании сплава, содержащего более 28 % хрома (а именно 40 % Cr), образуется нитрид CrN, а не Cr₂N.

3. При проникновении азота вглубь твердого раствора никеля и формировании дисперсных частиц нитридов происходит распад интерметаллидных частиц Ni_3Al , сопровождающийся снижением микротвердости подповерхностной зоны примерно на 50-60 HV в зависимости от продолжительности азотирования.

4. Впервые установлены граничные условия азотирования сплавов, легированных никелем, в плазме тлеющего разряда. Разработанные граничные и начальные условия результативно использованы при решении задачи Стефана о движущемся слое новой фазы (сплошной слой нитрида), а также в модели внутреннего азотирования Вагнера, решения которых дали возможность адекватно предсказать кинетику формирования нитридных слоев.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Выполнен анализ зависимости характеристик диффузационного слоя и эксплуатационных свойств в зависимости от технологических факторов. Оптимальная температура процесса примерно равна 540 °C, азотирование целесообразно проводить в течение 16-24 часов. При этом обеспечивается сохранение заданной объемной прочности деталей, требуемой условиями ее эксплуатации.

2. В результате азотирования обеспечено увеличение твердости поверхности с 60 до 70 HRC, а снижение скорости изнашивания примерно в 7-9 раз. Положительный эффект от повышения износостойкости поверхности существенно более значим, чем снижение твердости подповерхностного слоя вследствие распада интерметаллидов под влиянием азота с образованием дисперсных нитридов.

3. Модель расчета внешнего и внутреннего азотирования реализована в прикладном программном средстве. Модель предоставляет возможность достоверно прогнозировать кинетику роста сплошного нитридного слоя на поверхности, слоя частиц нитридов хрома и алюминия, а также распределения азота. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для электронно-вычислительных машин.

Положения выносимые на защиту:

1. Анализ фазового состава, а также свойств (твердости и износостойкости) прецизионного никелевого сплава 40ХНЮ-ВИ при проведении обычной упрочняющей обработки (закалка и старение), а также после азотирования в тлеющем разряде при различных температурах и длительности процесса.

2. Математическая модель диффузационного насыщения азотом прецизионного никелевого сплава на основе никеля, включающая граничные и начальные условия, отражающие особенности формирования диффузационного слоя при насыщении азотом из ионизированной рабочей атмосферы никелевого сплава, содержащего хром и алюминий.

3. Прикладная программа, реализующая разработанную математическую модель.

4. Рекомендации по промышленному применению азотирования для повышения износостойкости прецизионных и жаропрочных сплавов на базе никеля.

Личный вклад автора.

Автором разработаны и уточнены физические и математические модели, которые formalизованы с участием автора в виде прикладной программы для электронных вычислительных машин, получены расчетные результаты. лично автором выполнен представленный в настоящей работе анализ расчетных и экспериментальных результатов, сформулированы практические выводы из них. Также автор участвовал в проектировании на основе применения разработанных расчетных методов технологических режимов азотирования. Автор работы осуществил планирование и принял участие в постановке экспериментов, на основе которых получены закономерности между свойствами азотированных слоев и технологическими режимами и разработаны представленные в работе расчетные модели, а также в ходе которых проводилась проверка их адекватности.

Экспериментальные исследования проводились с участием сотрудников, аспирантов и студентов кафедр материаловедения и технологий машиностроения МГТУ им. Н.Э. Баумана, которым автор выражает свою искреннюю благодарность.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на VIII и IX Всероссийских конференциях молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2015 и 2016 г.г.), на научных чтениях им. чл.-корр. РАН И.А. Одинга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2016), на III Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении» (Пермь, 2016 г.), на XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016 г.), на IX Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка Московской области, 2016 г.), на «Aoxiang Forum for Distinguished Young Scholars» (Xi'an, China, 2016 г.), на VII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017).

Публикации по теме диссертационной работы. Результаты исследования опубликованы в 8 печатных трудах. В том числе: в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, опубликовано три статьи; получено свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и результатов, заключения, библиографического списка из 116 наименований, приложений. Общий объем работы составляет 121 страницу; диссертация содержит 33 иллюстрации и 7 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен анализ научной литературы по вопросам

химического состава и применения сплавов на базе никеля, их азотирования, а также математического описания процессов насыщения азотом легированных нитридообразующими элементами никелевых сплавов.

Особым физическим свойством, присущим сплавам на основе никеля, определяющимся, преимущественно, магнитными эффектами атомов никеля, является термическая стабильность размеров в широком диапазоне температур. В этой связи, никель явился основой для прецизионных сплавов, работоспособность изделий из которых обеспечивается постоянством размеров в широких температурных пределах. Другой особенностью сплавов на основе никеля, является их высокая прочность, не уступающая большинству высокопрочных сталей. Причиной этого является весьма высокие упругие свойства никеля, модуль Юнга которого при комнатных температурах незначительно уступает модулю нормальной упругости железа, а, ввиду особой термической стабильности, при высоких температурах заметно его превосходит. Прочность никелевых сплавов повышают легированием хромом, модуль Юнга которого примерно на 50 % превосходит модуль Юнга железа и никеля. Кроме того, как стали, многие сплавы на базе алюминия, сплавы никеля, легированные алюминием, как показано ниже, эффективно упрочняются термической обработкой. Слабая зависимость модуля Юнга никеля и никелевых сплавов обусловило разработку на базе никеля прецизионных сплавов. При большом количестве хрома (порядка 40 % по массе) сплав на базе никеля, при сохранении всех своих других полезных свойств, является парамагнитным, что открывает возможность его применения в нагруженных деталях систем управления, медицинской техники и т.д., где применение ферромагнитных материалов по тем или иным причинам не представляется возможным.

Наиболее широкое распространение приобрели жаропрочные сплавы на базе никеля. Внутреннее азотирование жаропрочных сплавов, содержащих нитридообразующие элементы, приводящее к формированию упрочненной поверхности, детально изучено в работах Ю.М. Лахтина и ученых его научной школы. Сквозное азотирование, проводящееся при температурах 900-1100 °С, приводит к повышению жаропрочности. Разработаны математические модели формирования диффузионных слоев и их дисперсионного упрочнения (Л.Г. Петровой и др.).

Азотирование прецизионных сплавов на базе никеля изучено значительно хуже. Известно, что при содержании хрома 40 масс. % и более образуется смесь двух твердых растворов: γ -Ni и α -Cr. При этом, эффективным способом повышения сопротивления изнашиванию хромоникелевых сплавов признано внешнее азотирование в плазме тлеющего разряда образованием тонкой нитридной корки, содержащей на поверхности до 20 % азота, общей толщиной до 5-6 мкм. Данные о азотировании хромоникелевых сплавов, содержащих другие нитридообразующие элементы, в научной литературе практически отсутствуют.

Во второй главе описан объект исследования: прецизионный сплав никеля и хрома 40ХНЮ-ВИ, обеспечивающий высокие прочностные свойства при температурах эксплуатации и требуемые магнитные свойства, химический состав которого приведен в Таблице 1, а также методы исследований.

Таблица 1.

Химический состав сплава 40ХНЮ-ВИ

Химический элемент	Ni	Cr	Al	C	Fe	Mn	Si	P	S
Содержание, % масс.	Основа	39,0-41,0	3,3-3,8	$\leq 0,03$	$\leq 0,6$	≤ 1	$\leq 0,1$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$

Традиционная обработка заготовок из указанного сплава с припуском под шлифование из данного сплава заключается в закалке с 1150 °С с охлаждением в холодной воде и отпуске при температуре 550 °С в течение 5 часов. После упрочняющей обработки сплав приобретает твердость не менее 57-58 HRC и соответствующую твердость поверхности и сердцевины. Вместе с тем детали подшипников (Рис.1), упрочненные по указанной технологии, не соответствуют требованиям по износостойкости.



Рис. 1. Кольца приборных парамагнитных подшипников из сплава 40ХНЮ-ВИ, упрочняемых азотированием в целях повышения износостойкости

В целях изучения влияния температуры на строение азотированного слоя проводили азотирование в плазме тлеющего разряда на экспериментальной установке при температурах от 630 до 950 °С, а также на промышленной установке с косвенным нагревом болгарской фирмы «IONITECH LTD» ION-25I при температуре 540 °С. В промышленной установке поддерживалась атмосфера 95 % N₂+5 % H₂, рабочее давление 500 Па, напряжение на катоде 400 В и расход газовой среды 10 дм³/ч. Азотирование на промышленной установке проводили в течение 8-24 часов.

Металлографические исследования проводили с применением светового микроскопа «OLYMPUS GX-51» при увеличении 500 крат. Для выявления структуры использовали реактив Марбле (4 г CuSO₄ + 20 мл HCl + 20 мл H₂O). Измерение микротвердости проводили на поперечном сечении металлографического шлифа до его травления. Измерение выполняли в

автоматическом режиме на микротвердомере «DuraScan-70» при нагрузке 1 Н (100 г). Измерение твердости по Роквеллу проводили по ГОСТ 2789-73.

Фазовый состав сплава 40ХНЮ-ВИ определяли методом рентгеноструктурного анализа как до азотирования (после закалки, а также после закалки и старения), так и после азотирования.

Состав поверхности сплавов исследовали методами рентгенофазового анализа как после упрочняющей обработки (закалка, закалка и старение), так и после закалки, старения и азотирования. Исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4 в Со-К-альфа излучении с шагом 0,1 градуса в режиме $\theta/2\theta$ сканирования в диапазоне углов 20-120°. Съемку выполняли с применением β -фильтра в условиях симметричной фокусировки по Брэггу-Брентано. Рентгеноструктурный анализ носил качественный характер. Относительное соотношение количества фаз определяли путем сравнения интенсивности линий.

Локальный микрорентгеноспектральный анализ осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX с энергодисперсионным спектрометром.

Износстойкость измеряли двумя методами: абразивного изнашивания по ГОСТ 23.208-79, моделирующего сухое трение, которое возникает в несмазываемых подшипниках в процессе эксплуатации, а также, для контроля, на машине возвратно-поступательного действия.

При определении скорости абразивного изнашивания в качестве абразивного материала использовали электрокорунд фракции 16-П по ГОСТ 3647-80, который просеивали и высушивали в муфельной печи. Износ определяли путем взвешивания образцов до и после испытаний на аналитических весах AND GR-200 с погрешностью 0,1 мг.

В качестве контртела использовали пластину из стали 95Х18-Ш после цементации, закалки, низкого отпуска и шлифования до шероховатости Ra 0,63. Твердость контртела составляла 68 HRC. Образцы из сплава 40ХНЮ-ВИ для испытаний имели форму прямоугольного параллелепипеда

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований.

После азотирования в плазме тлеющего разряда диффузионный слой вне зависимости от температуры азотирования состоит из зон внешнего и внутреннего азотирования (Рис. 2). От температуры и времени процесса зависят протяженность обеих зон диффузионного слоя.

Наличие в структуре двух твердых растворов соответствует диаграмме состояния хром-никель. После закалки γ -твёрдый раствор, являющийся матрицей сплава, представляет собой твёрдый раствор на базе Ni, пересыщенный хромом и алюминием. На Рис. 2 γ -твёрдый раствор соответствует темно-серой матрице (наиболее выраженной в области 3), содержащей светло-серые (доходящие до почти белых) включения α -фазы, представляющие собой раствор на основе Cr, пересыщенный никелем и алюминием. Наблюдаемые длинные светло-серые линии обусловлены вытянутыми в направлении прокатки исходных заготовок (пруток) содержащих большое количество хрома упрочняющих частиц α -фазы.

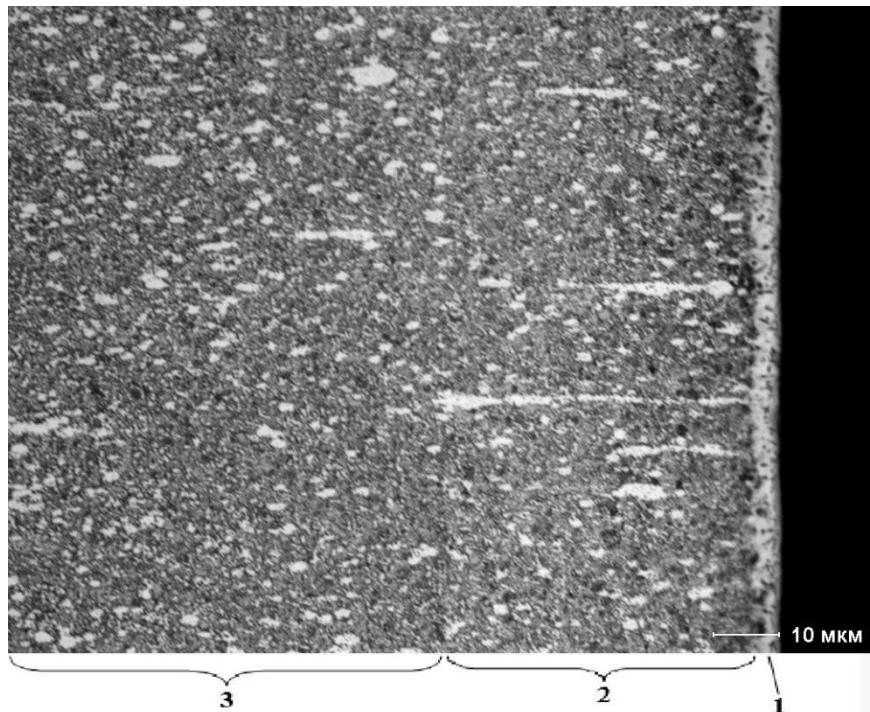


Рис. 2. Строение азотированного слоя сплава 40ХНЮ-ВИ после насыщения азотом в плазме тлеющего разряда при температуре 900 °С в течение 1 часа: 1 – зона внешнего азотирования (зона нитридов хрома); 2 – зона внутреннего азотирования (зона нитридов хрома и алюминия); 3 – сердцевина образца ($\times 500$)

Зона внешнего азотирования представляет собой сплошной слой нитридов, преимущественно, хрома. Зона внутреннего азотирования содержит дисперсные частицы нитридов хрома и алюминия, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (Рис. 3 и 4).

После старения обнаружены кроме линий γ - и α -твердого раствора линии интерметаллида Ni_3Al (γ' -фазы) (кривая 2 на Рис. 3). Наличие в структуре такой высокопрочной наноразмерной упрочняющей фазы, как Ni_3Al , приводит к дисперсионному твердению сплава после старения до 58-60 HRC (720-740 HV).

В рентгенограмме, соответствующей состоянию после азотирования (см. Рис. 4) обнаружены линии нитридов хрома и алюминия, при этом линии CrN более интенсивны, чем AlN , что согласуется с химическим составом сплава (Таблица 2). При этом, вопреки данным Kodentsov et al, полученным при газовом азотировании, согласно которым при содержании Cr более 28 % образуется нитрид Cr_2N , при азотировании в плазме тлеющего разряда несмотря на высокую концентрацию хрома образуется нитрид CrN . Как представляется, это объясняется большим азотным потенциалом при ионном азотировании.

Линии интерметаллида Ni_3Al (γ' -фазы) в диффузионном слое после азотирования отсутствуют. Можно предположить, что в процессе азотирования происходит распад интерметаллида Ni_3Al (γ' -фазы) с образованием нитридов алюминия и хрома. Данные микрорентгеноспектрального анализа образца из сплава 40ХНЮ-ВИ после закалки, старения и последующего азотирования

(Рис. 5) выявлены области, состав которых (см. Таблицу 2) хорошо коррелирует с результатами рентгенофазовых исследований (см. Рис. 4).

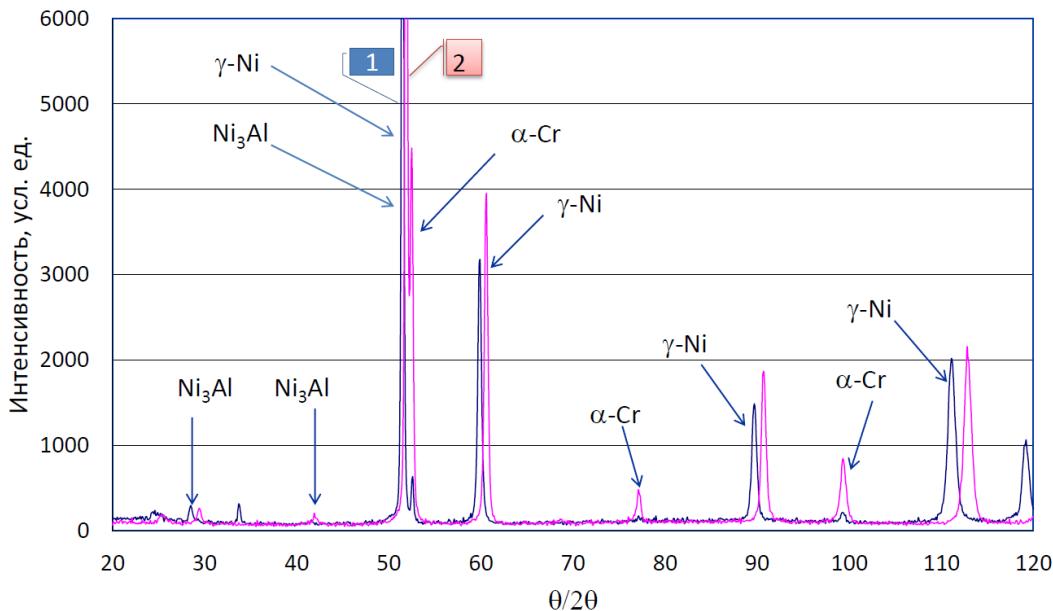


Рис. 3. Распределения интенсивностей рентгеновского излучения I , полученные на сплаве 40ХНЮ-ВИ после упрочняющей обработки: 1 – после закалки; 2 – после закалки и старения

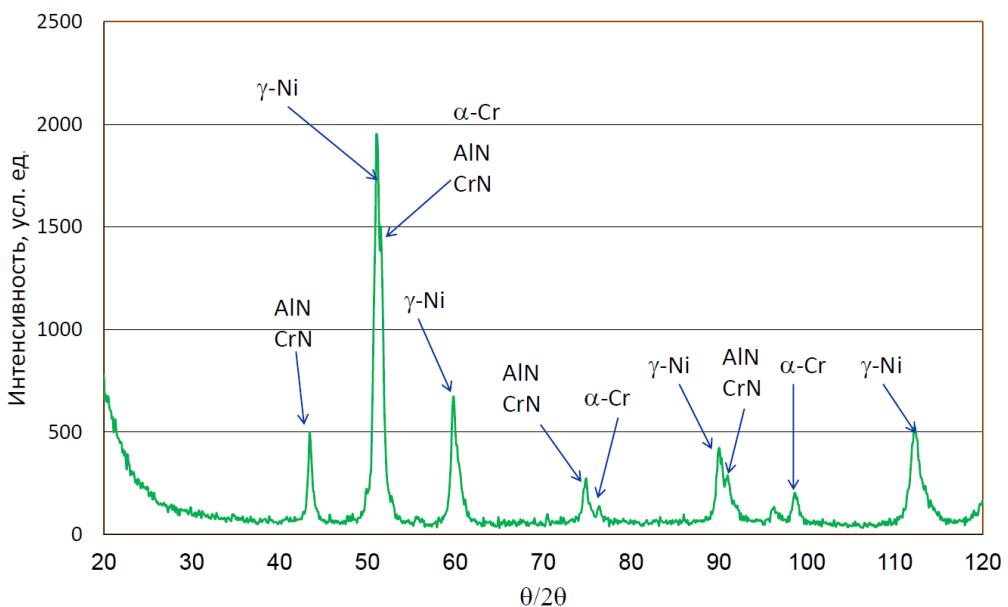


Рис. 4. Распределения интенсивностей рентгеновского излучения I , полученные на сплаве 40ХНЮ-ВИ после упрочняющей обработки (закалка и старение) и азотирования

Как следует из соотношения атомных концентраций в точке 1 (см. Таблицу 2), основной стехиометрической формулой нитридов на поверхности является MeN , где Me – преимущественно Cr , примерно 25 % атомов которого замещено атомами Al . По результатам дюрометрических исследований получены распределения твердости в зависимости от температуры и времени процесса (Рис. 6 и 7). Высокая твердость сплошного нитридного слоя на поверхности, также

соответствует табличному значению микротвердости нитрида хрома CrN, равному примерно 1080 HV.

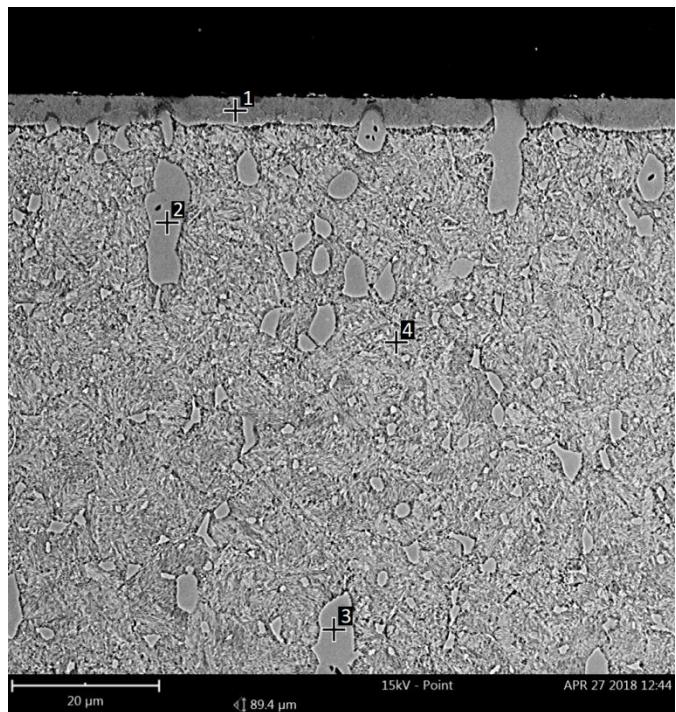


Рис. 5. Локальный микрорентгеноспектральный анализ образца из сплава 40ХНЮ-ВИ после закалки, старения и последующего азотирования (объяснения см. Таблицу 2)

Таблица 2.
Содержание химических элементов в локальных областях никелевого сплава 40ХНЮ-ВИ после азотирования (см. Рис. 5)

Точка	Химический состав, ат. %				Фаза
	Cr	Ni	Al	N	
1	25,7	27,3	8,7	36,7	CrN
2	67,5	17,4	2,9	10,3	α -Cr(N)
3	68,0	19,4	2,8	9,8	α -Cr(N)
4	37,4	45,3	8,3	7,5	γ -Ni(N)

При высокой температуре процесса требуемая протяженность сплошного слоя нитридов достигается быстро (см. Рис. 6), однако при этом происходит разупрочнение сердцевины детали, что недопустимо по условиям эксплуатации. Это не происходит при проведении процесса при температуре 540 °C (см. Рис. 7, зона 3). Вместе с тем, даже при низкотемпературном азотировании происходит снижение твердости подповерхностной зоны 2 примерно на 60 HV, что компенсируется приростом твердости поверхности 1 с 750 до 1000-1050 HV.

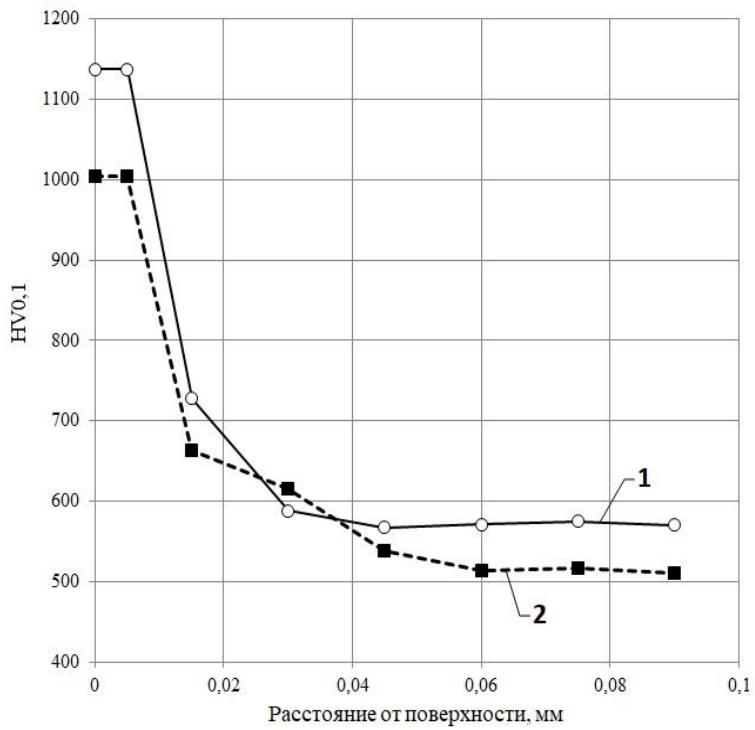


Рис. 6. Распределение микротвердости в приповерхностном слое сплава 40ХНЮ-ВИ после азотирования в тлеющем разряде в течение 1 час при температуре: 1 – 730 °C; 2 – 900 °C

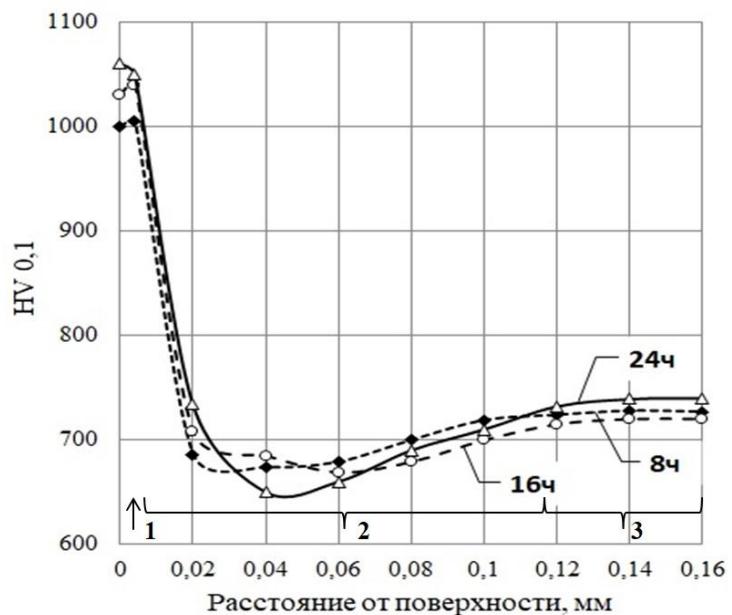


Рис. 7. Распределение микротвердости после закалки со старением и азотирования сплава 40ХНЮ-ВИ в течение различных промежутков времени (цифры у кривых): 1 – сплошной слой нитрида хрома; 2 – зона дисперсных частиц нитрида хрома и нитрида алюминия; 3 – сердцевина

Высокой твердости поверхности соответствует высокая износостойкость. Скорость изнашивания уменьшается в 7-9 раз (Таблица 3).

Таблица 3.
Скорость изнашивания поверхности сплава 40ХНЮ-ВИ в различном состоянии, измеренная различными способами

Состояние поверхности	Твердость поверхности, HV	Скорость абразивного изнашивания, мг/мин	Изменение веса образца после испытания на машине трения возвратно-поступательного действия, мг/мин
Закалка + старение образца	640-700	2,0±0,4	0,61±0,05
Закалка + старение + азотирование образца	1000-1100	0,3±0,1	0,07±0,02

Так, достоверность определения износстойкости азотированного покрытия подтверждается близкими результатами измерения двумя методами.

Таким образом, для промышленного опробования рекомендуется технологический процесс азотирования в тлеющем разряде в течение 16-24 часов при температуре 540 °С после стандартной упрочняющей термической обработки.

В четвертой главе разработаны математические модели процесса.

Математическое описание азотирования сплава 40ХНЮ-ВИ сводится к решению двух задач на основе выражений второго закона Фика (1): 1) о росте сплошного нитридного слоя по механизму внешнего азотирования; 2) о росте зоны внутреннего азотирования, которая представляет собой задачи о кинетике зоны нитридов хрома и о кинетике зоны нитридов алюминия.

Выражение второго закона Фика, описывающее диффузию азота, приобретает следующий вид:

$$\frac{\partial C_N}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\gamma D_N \frac{\partial C_N}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где C_N - концентрация азота, γ - эмпирический коэффициент активности азота в никеле с учетом химического состава, преимущественно, содержания хрома; D_N - коэффициент диффузии азота в γ -Ni; τ - время; x - текущее расстояние от поверхности. γ и D_N известны по литературным данным.

Задача о росте однофазной зоны сплошных нитридов хрома относится к классу задач Стефана, граничными условиями которой являются:

1) концентрация азота на границе раздела однофазной зоны и зоны внутреннего азотирования, матрицей которого является твердый раствор азота и хрома в никеле:

$$C_N(x = \vartheta, \tau) = C_N^s, \quad (2)$$

где ϑ – расстояние межфазной границы от поверхности, C_N^s – предельная растворимость азота в твердом растворе;

2) концентрация азота в растущей однофазной зоне сплошных нитридов постоянна и равна C_N^s :

$$C_N(x < \vartheta, \tau) = C_N^l = \text{const.} \quad (3)$$

C_N^s получили путем уточнения данных Krupp et al в виде:

$$C_N^s = 0,002 \cdot \exp(0,055C_{Cr} + 0,00007C_{Cr}^2). \quad (4)$$

C_N^l определили экспериментально. В результате использовали решение задачи Стефана в подстановке Больцмана с учетом определенных граничных, а также начальных условий ($C_N^s = C_N = 0$), в соответствии с которым расстояние межфазной границы от поверхности равно:

$$\vartheta = \frac{2C_N^s \sqrt{D_N \tau}}{C_N^l \sqrt{\pi}}. \quad (5)$$

Так как энергетический эффект образования нитрида AlN существенно превосходит энергию образования нитрида CrN, то кинетику образования нитридов алюминия и хрома можно определять в зоне внутреннего азотирования раздельно. Концентрацию азота, содержание нитридов алюминия и хрома определяли по формуле Вагнера, условием применимости которой является выполнение соотношения:

$$\frac{D_{Me}}{D_N} \ll \frac{C_N^s}{C_{Me}^0} \ll 1, \quad (6)$$

где Me – Al или Cr; C_{Me}^0 – исходная концентрация атомов металла Me в твердом растворе; C_N^s – концентрация растворенного азота на границе раздела сплошных нитридов и твердорастворной зоны.

Граничными и начальными условиями модели (1) являются:

- 1) при $\tau = 0$: $C_N = 0$, $C_{Me} = C_{Me}^0$;
- 2) при $\tau > 0$: $C_N = C_N^s (x = 0)$, $C_{Me} = C_{Me}^0 (x = \infty)$.

Тогда справедливы выражения, вытекающие из модели Вагнера:

$$C_N(x, \tau) = C_N^s - \frac{C_N^s}{\text{erf}(\beta_{Me})} \text{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_N \tau}} \right]; \quad (7)$$

$$C_{Me}(x, \tau) = \frac{C_{Me}^0}{\text{erf}(\beta_{Me} \sqrt{D_N/D_{Me}})} \text{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{Me} \tau}} \right],$$

где D_{Me} - коэффициент диффузии соответствующего легирующего элемента (коэффициенты диффузии хрома и алюминия в никеле известны по литературным данным, при этом скорость диффузии алюминия слабо зависит от химического состава, а коэффициент диффузии хрома уточнили путем экстраполяции известных данных); β_{Me} - параметр, равный:

$$\beta_{Me} = \sqrt{\frac{C_N^s}{2\alpha C_{Me}^0}}, \quad (8)$$

где α - стехиометрический коэффициент соответствующего нитрида; в нашем случае $\alpha = 1$.

Представления Вагнера приводят к параметру, равному:

$$\theta_{Me} = \beta_{Me} \sqrt{D_N \tau}, \quad (9)$$

определяющему фронт движения образования нитрида конкретного легирующего элемента: $x = \theta_{Me}$.

При $x > \theta_{Me}$, $C_{Me} = C_{Me}^0$.

Изложенные расчетные соотношения реализовали в прикладной программе на языке Object Pascal. Результаты расчетов удовлетворительно соотносятся с экспериментальными данными (Рис. 8 и 9).

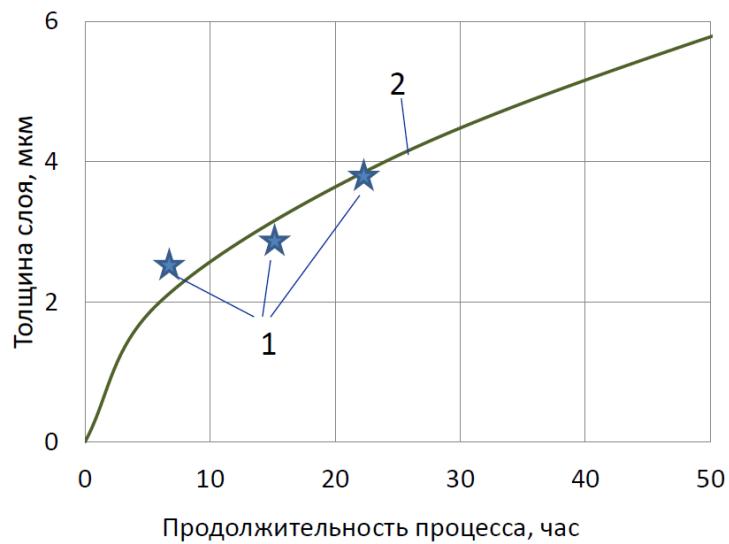


Рис. 8. Кинетика роста сплошного нитридного слоя при азотировании сплава 40ХНЮ-ВИ в тлеющем разряде при 540 °C: 1 – эксперимент; 2 – расчет

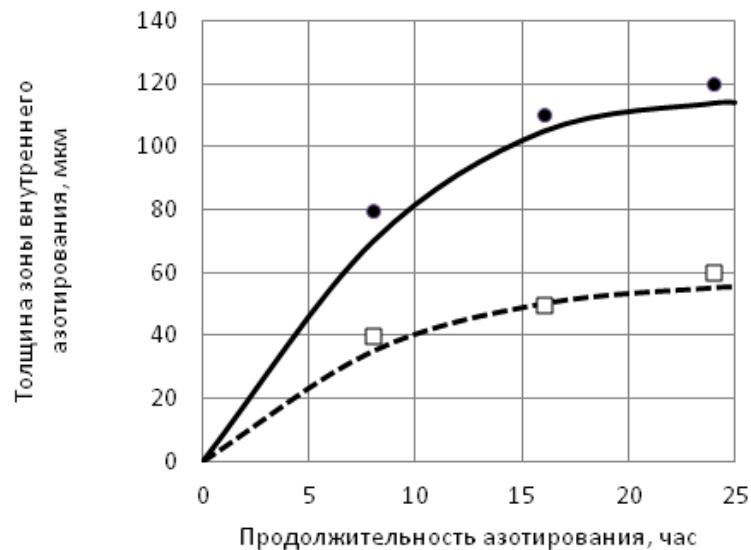


Рис. 9. Проверка адекватности модели при температуре процесса, равной 540 °C: линии – расчетные (сплошная – протяженность зоны нитридов Al, пунктирная – протяженность зоны нитридов Cr); ● – экспериментальные значения протяженности зоны нитридов Al; □ – экспериментальные значения протяженности зоны нитридов Cr

В пределах продолжительности процесса 16-24 ч при 540 °C протяженность сплошного слоя меняется от 3 до 4 мкм, то есть в пределах точности определения.

В заключении подведены итоги данной работы, представлены основные выводы и результаты, показаны перспективы дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе впервые исследовано азотирование парамагнитного прецизионного никелевого сплава 40ХНЮ-ВИ, легированного хромом и алюминием, в целях повышения износостойкости приборных подшипников. Изложены новые научно обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для развития современной технологии упрочнения никелевых сплавов, а именно:

1. Определены режимы азотирования в плазме тлеющего разряда при 540 °С предварительно подвергнутого упрочняющей обработке (закалка и старение) легированного алюминием прецизионного сплава 40ХНЮ-ВИ в состоянии упрочнения частицами твердого раствора на базе ОЦК решетки хрома, при которых формируется сплошной нитридный слой протяженностью около 4 мкм, обеспечивающий повышение твердости поверхности с 730 до 1050 HV, а сопротивление изнашиванию примерно в 7-9 раз.

2. Показано, что под сплошным нитридным слоем, образованном по механизму внешнего азотирования и состоящим преимущественно из нитрида хрома, формируются по механизму внутреннего азотирования области дисперсных нитридов хрома и алюминия, которые обеспечивают уровень твердости лишь на 60 HV ниже, чем традиционная обработка, вследствие распада дисперсных частиц интерметаллидов и образования частиц нитридов хрома и алюминия. В случае проведения азотирования при 540 °С, в отличие от азотирования при 730-900 °С, предварительно закаленная и состаренная сердцевина за пределами диффузионной зоны азота не разупрочняется.

3. Рентгеноструктурным анализом впервые установлено, что в сплаве, содержащем 40 % хрома, после азотирования в плазме тлеющего разряда образуется наряду с нитридом алюминия AlN нитрид хрома CrN, а не Cr₂N как в случае газового азотирования.

4. Локальным микрорентгено-спектральным анализом выявлены фазы азотированного слоя в сплаве 40ХНЮ-ВИ: поверхностный сплошной слой нитридов CrN (преимущественно) и AlN, а также твердые растворы γ -Ni и α -Cr, легированные хромом и никелем, соответственно, а также алюминием и азотом.

5. Разработаны адекватные математические модели контролируемого диффузией роста поверхностного сплошного нитридного слоя и лежащих под ним областей внутреннего азотирования, содержащих наноразмерные частицы нитридов хрома и алюминия, на основе решения задачи Стефана и использования модели Вагнера. Для этих задач впервые получены граничные условия для случая применения азотирования в активированных тлеющим разрядом атмосферах. Учтено содержание легирующих элементов в сплаве. Показано, что алюминий оказывает слабое влияние на скорость диффузии азота и хрома, хром, напротив, существенно влияет на растворимость и диффузию азота в сплаве. Последнее учитывали при разработке модели.

6. Математическая модель формирования сплошных нитридных слоев, диффузионной зоны азота, а также областей внутреннего азотирования хрома и алюминия реализована в прикладном программном средстве на языке Object Pascal в интегрированной среде Embarcadero Delphi XE8.

7. Протяженности сплошных нитридных слоев, а также областей внутреннего азотирования хрома и алюминия пропорциональны квадратному корню от времени процесса. Так, при проведении насыщения азотом в течение 16-24 часов при температуре 540 °С протяженность сплошного нитридного слоя изменяется в пределах 3-4 мкм, а зон внутреннего азотирования 100-120 мкм.

8. Аналогичные процессы азотирования могут быть рекомендованы для упрочнения деталей, эксплуатационные свойства которых определяются износостойкостью, из других сплавов на базе никеля со схожей системой легирования, включая жаропрочные.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Дин Кай Цзянь. Применение азотирования для повышения эксплуатационных свойств жаропрочных сплавов //Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2016. № 2. С. 57-63 (0,4375 п.л.).
2. Дин Кай Цзянь, Семенов М.Ю. Сопоставление твердорастворного и нитридного упрочнения азотированного хромоникелевого сплава на основе разработанной математической модели //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2016. Т. 18. № 3. С. 41-51 (0,6875 п.л./0,3438 п.л.).
3. Дин Кай Цзянь, Семенов М.Ю. Прогнозирование насыщенности и прочностных свойств азотированного слоя никелевого сплава 40ХНЮ-ВИ на основе расчетных методов //Металлург. 2017. № 9. С. 109-113 (0,3125 п.л./0,1563 п.л.).
4. NiCrAl_Nitriding Моделирование азотирования жаропрочного сплава системы Ni-Cr-Al: свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2017614810 РФ /Дин Кай Цзянь, М.Ю. Семенов; заявл. 15.03.2017; зарегистрировано 27.04.2017.
5. Дин Кай Цзянь, Семенов М.Ю. Влияние легирующих добавок на повышение эксплуатационных свойств жаропрочных никелевых сплавов (состояние проблемы) //VIII Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России». Сборник докладов /Союз машиностроителей России, МГТУ имени Н.Э. Баумана. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. С. 245-249 (0,3125 п.л./0,1563 п.л.).
6. Дин Кай Цзянь. Математическое моделирование азотирования никрома X20H80 //XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". М: ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, 2016. С. 95-97 (0,1875 п.л.).
7. Дин Кай Цзянь. Разработка модели оценки структуры и насыщения азотом сплава на основе никрома X20H80 //Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении (ИТММ-2016). Материалы 3-й Международной научно-практической конференции (г. Пермь, 3-7 октября 2016 г.) Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2016. С. 57-61 (0,250 п.л.).
8. Математическая модель азотирования сплава 40ХНЮ-ВИ /Дин Кай Цзянь [и др.] //Сборник трудов VII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва: 2017. С. 204-206 (0,1875 п.л./0,0469 п.л.).