

На правах рукописи

ЖИХАРЕВ Алексей Викторович

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
КОНСТРУКЦИОННЫХ АЗОТИРУЕМЫХ СТАЛЕЙ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов

Жихарев

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2004

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана

Научный руководитель	Профессор, доктор технических наук Герасимов С.А.
Официальные оппоненты	Профессор, доктор технических наук Крукович М.Г. Зав. лабораторией ХТО, кандидат технических наук Гришин В.И.
Ведущее предприятие	Филиал научно-технического центра им. Льюльки ОАО «НПО Сатурн»

Защита диссертации состоится "16" июня 2004 года, в "14" часов на заседании диссертационного совета Д 212.141.04 Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана по адресу: 107005, г. Москва, 2-я Бауманская, 5.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью, просим выслать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Телефон для справок 267-09-63

Автореферат разослан "13" мая 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



В.И. Сел

Актуальность проблемы. Азотирование - один из прогрессивных методов повышения надежности и долговечности деталей машин. Оно позволяет существенно увеличить твердость, прочность, износостойкость, контактную выносливость, задиристость, сопротивление усталости и коррозии сталей и сплавов. Данные преимущества объясняют непрерывный рост применения азотирования в различных отраслях машиностроения. По данным МОТО процент азотированных изделий будет постоянно увеличиваться по сравнению с другими методами химико-термической обработки (ХТО).

В настоящее время в технологии азотирования существует ряд факторов управления процессом азотирования, изменение которых дает возможность регулировать структурное состояние азотированного слоя, а, следовательно, и эксплуатационные свойства деталей машин. Среди этих факторов можно выделить: температуру и время азотирования, состав насыщающей среды, степень диссоциации аммиака, состав азотируемой стали и др. Однако, что эти факторы управления позволяют воздействовать на структуру и свойства азотированного только в процессе азотирования.

Между тем на структуру и свойства азотированного слоя должно оказывать существенное влияние исходное структурное состояние сплава до азотирования. При существующей технологии азотирования предварительная термообработка (ПТО) перед азотированием рассматривается только как способ получения заданных механических свойств сердцевины азотированных деталей, уменьшения их коробления и улучшения обрабатываемости резаньем. Зависимость структуры и свойств азотированного слоя от режимов ПТО не учитывается.

В этой связи для повышения эффективности процесса азотирования важно установление зависимостей структуры и свойств упрочненного слоя от режимов ПТО. Представляется актуальным оценить потенциал ПТО как фактора управления структурой и свойствами азотированного слоя, что должно существенным образом расширить технологические возможности процесса азотирования.

Цель работы. Разработка научно обоснованных режимов предварительной термической обработки конструкционных азотируемых сталей для повышения эксплуатационных свойств деталей машин.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Установить влияние ПТО на исходное структурное состояние изучаемых сплавов, включая возможность перераспределения легирующих элементов в твердом растворе малолегированных железохромистых сплавов и анализ зависимости количества дефектов кристаллического строения от режимов ПТО.

2. Провести термодинамическую оценку степени расслоения в малолегированных твердых растворах на основе α -Fe в зависимости от режимов ПТО и химсостава исследуемых сплавов.

3. Установить зависимость изменения тонкой структуры азотированного слоя сталей и сплавов, включая оценку размера и количества упрочняющих нитридных частиц от режимов ПТО.

4. Установить связь между исходным структурным состоянием, структурой азотированного слоя, его свойствами и режимами ПТО.

5. Определить влияние температурно-временных режимов ПТО на закономерности изменения твердости, износостойкости и контактной выносливости азотированных сталей и сплавов.

6. Разработать рекомендации по выбору режимов ПТО азотируемых сталей.

Методы исследований. В качестве объектов исследования выбраны азотируемые конструкционные стали 38Х2МЮА и ВКС-7 (16Х2Н3МФБАЮ) и модельные безуглеродистые железохромистые сплавы с 2-4 % Cr.

Для установления закономерностей изменения структуры твердого раствора до и после азотирования использовали современные методы структурных исследований, включая просвечивающую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ и мессбауэровскую спектроскопию. В ходе электронномикроскопических исследований количественно определяли размер и плотность распределения нитридных частиц на поверхности и по толщине азотированного слоя. Методом мессбауэровской спектроскопии оценивали ближайшее окружение атомов железа в сплавах Fe-Cr и динамику его изменения в зависимости от режимов ПТО. В работе использовали также методы световой спектроскопии и анализ магнитных свойств сплавов.

Оценку твердости сталей и сплавов выполняли на приборах ТП (по методу Виккерса) и ПМТ-3 (измерение микротвердости). Стендовые испытания на изнашивание проводили на установке «Шкода-Савин». Оценивали относительную износостойкость азотированного слоя в сравнении с износостойкостью эталона.

Научная новизна.

Впервые доказана роль ПТО перед азотированием как фактора управления структурой и свойствами азотированного слоя, осуществляющего направленное воздействие на подготовку тонкой структуры твердого раствора для образования нитридных частиц заданного размера и плотности их распределения.

Установлено перераспределение атомов хрома в малолегированных железохромистых твердых растворах, приводящее к образованию сегрегаций его атомов, являющихся центрами формирования нитридных частиц азотированного слоя. Качественно оценена степень расслоения твердого раствора по концентрации хрома в зависимости от режимов ПТО. Определен интервал

температур отпуска сплавов Fe-4%Cr, вызывающего повышение количества атомов хрома в первой координационной сфере железа и появление следов σ -фазы.

Выявлена сложная зависимость размера и количества нитридных частиц в структуре азотированного слоя от температурно-временных параметров ПТО. В предварительно закаленных образцах при отпуске в интервале температур 500-550° С наблюдается минимальный размер нитридных частиц, который увеличивается с повышением температуры отпуска. В предварительно отожженных образцах при тех же температурах нагрева наблюдается максимальный размер нитридных выделений, который уменьшается при дальнейшем повышении температуры. Количество нитридных частиц в азотированном слое обратно пропорционально их размеру.

Установлено влияние тонкой структуры упрочненного слоя на уровень упругих микродеформаций α твердого раствора и ее связь с характером изменения твердости азотированного слоя в зависимости от режимов ПТО.

Разработана модель формирования упрочняющих нитридных выделений в азотированном слое легированных сталей и сплавов, в которой установлена связь тонкой структуры азотированного слоя со степенью расслоения твердого раствора в функции режимов ПТО.

Практическая значимость.

На основе установленных закономерностей разработана технология ПТО азотируемой стали ВКС-7 (16Х2Н3МФБАЮ). Она предусматривает проведение закалки от 920° С (масло) и двукратного отпуска 500° С, 2 ч + 600° С, 2 ч. Первый отпуск необходим для образования сегрегаций легирующих элементов в твердом растворе, а второй - служит для получения заданных механических свойств сердцевины и уменьшения коробления азотированных деталей.

Разработанная технология ПТО создает условия для формирования в приповерхностных областях азотированного слоя некогерентных нитридных частиц и структурного состояния с пониженным уровнем упругих микродеформаций и повышенным запасом пластичности α твердого раствора в слое, что способствует повышению эксплуатационных свойств деталей машин. Износостойкость возрастает на ~ 30 – 40%. Ожидаемое повышение контактной выносливости составляет ~ 35%.

Формирование некогерентных нитридных частиц в приповерхностных областях азотированного слоя приводит к смещению области слоя с максимальной износостойкостью из глубины слоя к поверхности, что позволяет избежать шлифования изделий после азотирования.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на 4-м Собрании металловедов России (Пенза, 1998 г.), на 5-м Собрании металловедов России (Краснодар, 2001 г.), на 6-м всероссийском семинаре «Инженерно-физические проблемы

новой техники» (Москва, 2001 г.) и на 9-м международном семинаре «Технологии азотирования» (Варшава, Польша, 2003 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 7 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 6-ти глав, общих выводов и списка использованной литературы, состоящей из 61 наименования. Общий объем работы 202 страницы, включая 100 рисунков и 9 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится анализ процесса азотирования, отмечаются его достоинства и недостатки. Показаны тенденции развития процесса азотирования в современном машиностроении. Обоснована актуальность выбранной темы. Сформулирована цель работы. Показана ее научная новизна и изложены основные положения, которые выдвигаются автором для защиты.

Первая глава представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященной теории и технологии процесса азотирования. Рассмотрены существующие представления о структуре азотированного слоя легированных сталей и сплавов и процессах его формирования. Отмечено, что основные эксплуатационные свойства азотированных деталей (твердость, износостойкость и контактная выносливость) определяются строением азотированного слоя - размером упрочняющих нитридных частиц, их плотностью распределения и уровнем микродеформаций кристаллической решетки матрицы. Максимум твердости слоя наблюдается при максимальном уровне микродеформаций, который достигается при формировании в слое большого количества мелких когерентных матрице нитридов легирующих элементов.

Из анализа литературных источников следует, что максимальные значения твердости не определяют максимум износостойкости и контактной выносливости. Показана важность обеспечения в азотированном слое некогерентных матрице нитридных частиц определенного размера и плотности распределения. Такое структурное состояние вызывает снижение уровня микродеформаций и повышение пластичности α твердого раствора, что способствует увеличению долговечности деталей машин. Однако данная структура образуется на некоторой глубине слоя, в то время как в приповерхностных областях чаще всего формируется структура с повышенным уровнем упругих микродеформаций матрицы, что отрицательно влияет на уровень износостойкости и контактной выносливости. Изменением технологических параметров процесса азотирования (температура, время, состав среды и др.) чаще всего не удается получить рациональную структуру на поверхности.

Между тем в ряде работ показано, что на структуру и свойства азотированного слоя существенное влияние оказывает исходная структура сплава до азотирования, включая влияние размера зерна твердого раствора, обезуглероживания, наличия напряжений в кристаллической решетке. Установлено также, что не существует единого мнения о влиянии ПТО сталей и сплавов на процесс формирования азотированного слоя, его структуру и свойства. Отмечается отсутствие влияния ПТО, а также имеются данные о снижении твердости азотированного слоя при увеличении температуры предварительного отпуска закаленных сталей. Данный факт объясняют с разных позиций: уходом нитридообразующих легирующих элементов в карбиды во время отпуска или различной дисперсностью исходной структуры. Однако в проанализированных работах отсутствуют результаты исследования зависимости изменения тонкой структуры азотированного слоя, включая размер и плотность распределения нитридных частиц, от режимов ПТО.

В результате выполненного анализа обоснована актуальность определения взаимосвязи между режимами ПТО, структурой и свойствами азотированного слоя. Подчеркнуто, что установление такой взаимосвязи важно для научно-обоснованного выбора ПТО с целью получения структурного состояния азотированного слоя, обеспечивающего повышение эксплуатационных свойств деталей машин.

Вторая глава содержит описание методики экспериментальных исследований. В качестве объектов исследования использовали образцы из сталей 38Х2МЮА и ВКС-7 (16Х2НЗМФБАЮ), а также модельные безуглеродистые сплавы железа с содержанием хрома 2-4 %. Низкое содержание углерода в этих сплавах ($<0,05$ % масс.) позволило исключить его влияние на изучаемую проблему. Легирование хромом было обусловлено его широким применением в сталях, подвергаемых азотированию. Сталь 38Х2МЮА была выбрана для исследований как типичный представитель азотируемых сталей. ПТО проводили в лабораторных камерных печах. Образцы закаливали от температуры 950°C в воде. Часть образцов отжигали при температуре 950°C и медленно охлаждали с печью. Температуру отпуска варьировали от 500 до 750°C в течение 2 и 10 ч.

Азотирование проводили в лабораторной муфельной печи в среде диссоциированного аммиака. Температуру азотирования изменяли в диапазоне от 500 до 550°C , время выдержки - от 30 до 50 часов.

Для изучения структуры после различных видов ПТО и структуры азотированного слоя применяли световую микроскопию при увеличениях от $\times 100$ до $\times 1000$.

Фазовый состав диффузионного слоя оценивали методом рентгеноструктурного анализа. Для оценки микродеформаций α твердого раствора азотированного слоя использовали анализ формы и ширины интерференционной линии (220). Исследования проводили в кобальтовом излучении.

Просвечивающую электронную микроскопию применяли для оценки тонкого строения структуры азотированного слоя, включая количественное определение размера и количества нитридных частиц в приповерхностных областях и по толщине слоя. В качестве объектов исследования использовали фольгу, вырезанную из азотированного слоя. Исследования проводили на электронном микроскопе TESLA BS-540 при ускоряющем напряжении 120 кВ и разрешающей способностью 0,5 нм.

Для изучения возможности образования в малолегированных твердых растворах железохромовых кластеров проводили измерение магнитных свойств безуглеродистого сплава Fe-3%Cr после различных вариантов ПТО. В слабых полях (до $100 \text{ Э} = 8 \text{ кА/м}$) измеряли индукцию насыщения B_{max} , остаточную индукцию B_r и коэрцитивную силу H_c . В сильных полях (до $7 \text{ кЭ} = 560 \text{ кА/м}$) с образцов снимали предельные магнитные характеристики. Величина ошибки измерения на одну точку кривой гистерезиса не превышала 3 %

Зависимость изменения ближайшего окружения атомов железа в сплавах Fe-Cr от ПТО изучали методом селективной по толщине конверсионной мессбауэровской спектроскопии. Для количественного фазового анализа приповерхностных слоев исследуемых образцов использовали математический анализ экспериментальных спектров с помощью программы обработки мессбауэровских спектров UNIVEM_MS60.

Оценку твердости азотированного слоя исследуемых сталей и сплавов проводили на приборах ТП при нагрузке 50 Н и ПМТ-3 при нагрузке 1 и 2 Н. Ошибка измерения твердости зависела от величины диагонали отпечатка и составляла при длине 20, 10 и 5 мкм соответственно 5, 10 и 20%.

Стендовые испытания на изнашивание выполняли на установке «Шкода-Савин». Оценивали относительную износостойкость методом сравнения износа эталона (сталь с твердостью HRC 45,7) и азотированных образцов после различных режимов ПТО.

Статистическую оценку результатов эксперимента выполняли с помощью дисперсионного анализа с учетом нормального закона распределения. Для оценки значимости результатов эксперимента использовали критериальный метод Фишера.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований зависимости исходной структуры и свойств исследуемых материалов от температурно-временных режимов ПТО.

Приведены результаты изменения твердости исследуемых материалов в зависимости от режимов ПТО перед азотированием. Установлено, что твердость всех образцов имеет максимальные значения непосредственно после закалки. Твердость стали 38Х2МЮА выше твердости модельных сплавов, что связано с наличием 0,35-0,42% углерода в ее твердом растворе. Увеличение температуры отпуска после закалки сопровождается снижением твердости всех образцов, что объясняется уменьшением количества дефектов

кристаллического строения. Наибольшее снижение твердости наблюдали на стали 38Х2МЮА. Падение твердости модельных безуглеродистых сплавов существенно меньше.

Для уменьшения дефектов кристаллического строения в исходной структуре была проведена ПТО по режиму: отжиг с последующим нагревом при температурах отпуска. Установлено, что твердость отожженных материалов мало изменяется в функции дополнительного нагрева, что объясняется формированием структуры, близкой к равновесной.

Исследование структурного состояния модельного сплава Fe-4% Cr в зависимости от различных режимов ПТО методом селективной по глубине конверсионной мессбауэровской спектроскопии показало, что нагрев отожженного материала при температуре 550° С в течение 10 ч приводит к перераспределению атомов хрома с группировкой их в ближайшей координационной сфере железа и появлению слабого пика в центральной области спектра, соответствующего структуре σ -фазы. Данные о кристаллическом строении σ -фазы позволяют предположить, что образующиеся кластеры с участием хрома имеют конфигурацию полиэдра Франка-Каспера с координационным числом 14, поскольку этот полиэдр является фрагментом кристаллической структуры σ -фазы.

Изучение магнитных характеристик модельного сплава Fe-3% Cr показало, что увеличение температуры и времени отпуска после закалки приводит к росту максимальной и остаточной индукции в заданном магнитном поле и уменьшению коэрцитивной силы. Установлено также, что намагниченность насыщения для данного сплава близка к индукции чистого железа.

В четвертой главе представлена оценка влияния режимов ПТО на структуру и свойства азотированного слоя изучаемых сталей и сплавов.

Исследование влияния температурно-временных параметров предварительного отпуска на структуру и свойства азотированного слоя закаленных образцов из стали 38Х2МЮА и модельных железохромистых сплавов показало, что в зависимости от температуры нагрева наблюдается максимум твердости азотированного слоя при температурах отпуска 500-550° С (рис. 1а). Дальнейшее повышение температуры отпуска приводит к монотонному снижению твердости слоя. Такая закономерность справедлива для всех изучаемых сплавов. Градиент твердости составляет HV0,2 100-300.

Упрочненный слой всех исследуемых образцов после отжига с дополнительным нагревом при 500-550° С и азотирования имеет минимальную твердость поверхности (рис.16). Увеличение температуры нагрева повышает твердость азотированного слоя. Следует отметить, что твердость отожженных образцов до азотирования практически не изменяется в функции температуры нагрева.

Выполнен анализ ширины интерференционной линии (220) α -фазы азотированного слоя сталей и сплавов. Показана корреляционная зависи-

мость между значениями твердости азотированного слоя и шириной интерференционной линии, оценивающей уровень микродеформаций в слое.

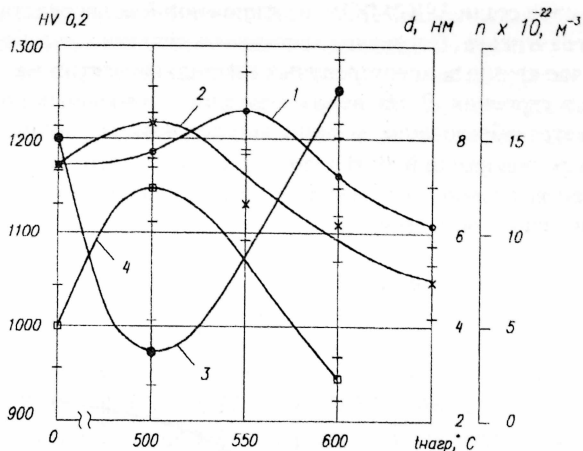
Принято во внимание, что микродеформации в азотированном слое во многом определяются размером и количеством нитридных частиц. Электронномикроскопическими исследованиями азотированного слоя стали 38Х2МЮА и модельных железохромистых сплавов показано, что размер нитридов и распределение их плотности изменяются в зависимости от ПТО в 2-3 раза. Минимальный размер нитридных частиц и их максимальное количество наблюдается в азотированном слое предварительно отожженных образцов из стали 38Х2МЮА (~1,8 нм) (рис. 16). Нагрев после отжига при температурах 500°-550° С приводит к формированию в азотированном слое нитридных выделений с максимальным размером ~ 4,5 нм и к снижению их количества. Дальнейшее повышение температуры нагрева способствует уменьшению размера нитридов (~3,5 нм) и росту их числа.

Электронномикроскопическими исследованиями азотированного слоя закаленных образцов установлено, что размер нитридных частиц при таком виде ПТО имеет обратную зависимость от температуры отпуска по сравнению с предварительно отожженными образцами (рис. 1а, б). Размер нитридных частиц в слое стали 38Х2МЮА азотированной непосредственно после закалки составил ~ 8 нм (рис. 16). Отпуск при 500° С, 2 ч уменьшил размер нитридов до ~ 3,5 нм. Увеличение температуры предварительного отпуска до 600° С привело к укрупнению нитридных частиц в азотированном слое (~ 9 нм).

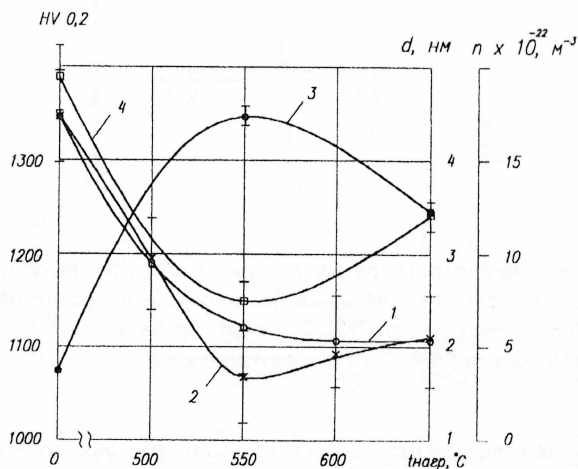
Показано, что режимы предварительного отпуска влияют также и на распределение твердости азотированного слоя по его толщине. С увеличением параметров отпуска наблюдается снижение максимума твердости и более плавное распределение по толщине, что связано с образованием в приповерхностных областях крупных некогерентных матрице нитридных частиц.

Электронномикроскопическими исследованиями стали 38Х2МЮА и модельного сплава Fe-4%Cr было установлено, что при проведении стандартных режимов ПТО и азотирования (закалка, отпуск 600° С, 2 ч, азотирование 550° С, 50 ч) отмечается заметное укрупнение нитридных частиц по мере удаления от поверхности вглубь диффузионного слоя. На расстоянии ~ 0,7 мм размер нитридных выделений в 2-3 раза больше, чем на поверхности (рис. 2). Следствием такого распределения частиц нитридов является высокий градиент твердости по толщине слоя, что неблагоприятно проявляется на эксплуатационных свойствах азотированных деталей машин.

Послойный электронномикроскопический анализ азотированного слоя стали 38Х2МЮА после экспериментальной ПТО (отжиг для уменьшения количества дефектов кристаллического строения, нагрев при 550° С 10 ч и азотирование при 500° С, 30 ч) позволил установить формирование нитридных частиц, размер которых практически не меняется по толщине (рис. 2).



а)



б)

Рис.1. Изменение поверхностной твердости (1, 2) азотированного слоя, размера нитридов (3) и распределения их плотности (4) в стали 38X2MЮА в зависимости от режимов ПТО: а - закалка 950° С, вода; б - отжиг 950° С, 30 мин.). 1- время выдержки 2 ч, 2- время выдержки 10 ч.

Выявлено существенное различие в структурном состоянии азотированного слоя стали 38Х2МЮА, азотированной непосредственно после закалки и после отжига. Структура мартенсита закалки способствует формированию в слое крупных некогерентных нитридных частиц на дефектах кристаллического строения. В азотированном слое отожженных образцов, напротив, наблюдается образование мелких когерентных матричных нитридов. Уровень микродеформаций α твердого раствора в первом случае существенно ниже, чем во втором, что выражается в меньшей твердости азотированного слоя закаленных образцов.

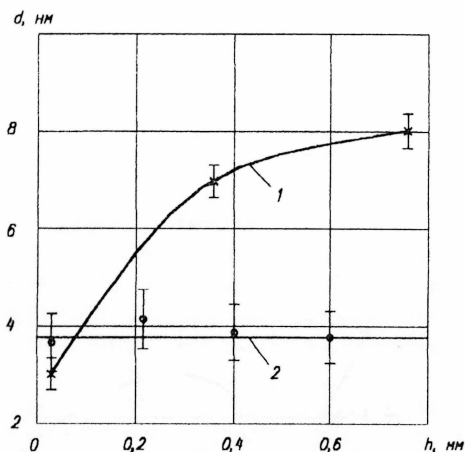


Рис. 2. Изменение размера нитридных частиц по толщине азотированного слоя стали 38Х2МЮА в зависимости от режимов ПТО: 1- закалка 940° С + отпуск 600° С, 2 ч + азотирование 550° С, 50 ч; 2- отжиг 950° С + нагрев 550° С, 10 ч + азотирование 500° С, 30 ч.

Распад мартенсита закалки при температурах отпуска 500-550° С способствует уменьшению доли некогерентных нитридных частиц на дефектах и появлению когерентных и полуккогерентных матричных нитридов, чем объясняется повышение твердости азотированного слоя (рис. 1а).

Таким образом, проведенные в работе электронномикроскопические исследования позволили установить, что основной причиной изменения твердости предварительно закаленных и отожженных образцов в зависимости от температуры нагрева перед азотированием является изменение размера и количества нитридных частиц в азотированном слое.

Проведенные исследования азотированного слоя модельного сплава Fe-4% Cr методом селективной по глубине конверсионной мессбауэровской спектроскопии показали, что имеет место разделение секстета от чистого железа на два варианта (дефектный и бездефектный α твердый раствор) в зависимости от величины эффективного магнитного поля. Отмечено, что в азотированном слое отожженных образцов выше доля бездефектного твердого раствора и ниже – дефектного по сравнению с образцами, азотированными после отжига с нагревом при 550° С. Это может быть связано с изменением размера нитридных выделений и типа связи кристаллических решеток нитрида и матрицы.

Показано, что проведение для закаленной стали ВКС-7 (16Х2Н3МФБАЮ) в качестве предварительной термообработки двойного отпуска (500+600° С, 2 ч) способствует формированию в азотированном слое более крупных некогерентных нитридных частиц (рис. 3), чем в случае однократного отпуска 500 или 600° С, когда за счет уменьшения количества дефектов кристаллического строения увеличивается доля матричных когерентных нитридных частиц.

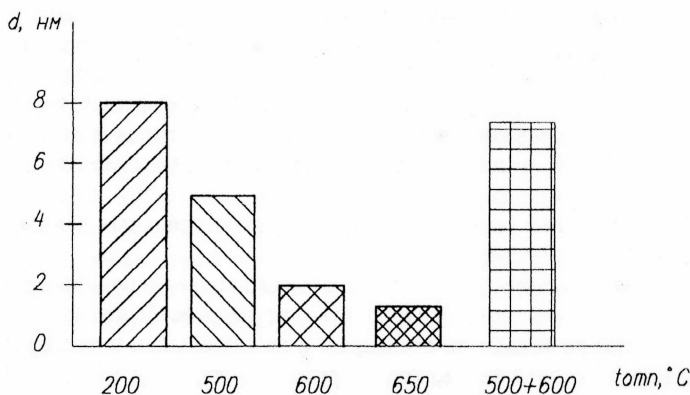


Рис. 3. Изменение размера нитридных частиц в азотированном слое закаленной стали ВКС-7 (16Х2Н3МФБАЮ) в функции температуры отпуска. ПТО: закалка 920° С (масло), отпуск 2 ч

Пятая глава посвящена изучению влияния ПТО на износостойкость стали 38Х2МЮА и контактную выносливость стали ВКС-7 (16Х2Н3МФБАЮ) после азотирования.

Показано, что увеличение температурно-временных параметров отпуска закаленной стали перед азотированием способствует повышению износо-

стойкости азотированного слоя ~ на 30–40%, несмотря на одновременное снижение его твердости. Результаты исследования износостойкости по толщине азотированного слоя показали, что максимум износостойкости расположен на некотором расстоянии от поверхности образца и не совпадает с максимумом твердости. С увеличением температуры и времени предварительного отпуска отмечено расширение области с максимальной износостойкостью и ее смещение ближе к поверхности. Данный факт имеет значение для азотированных деталей, работающих на износ и подвергаемых шлифованию после азотирования.

Из анализа результатов исследования структурного состояния и износостойкости установлено, что повышение износостойкости азотированного слоя в зависимости от режимов ПТО связано с формированием в слое некогерентных нитридных частиц оптимального размера (~ 10 нм). Такое структурное состояние способствует снижению уровня упругих микродеформаций и увеличению запаса пластичности α твердого раствора, что благоприятно сказывается на сопротивлении изнашиванию азотированных деталей машин.

Из сравнительного анализа результатов структурных исследований азотированной стали ВКС-7 и работ, посвященных изучению ее контактной выносливости, показано, что изменение режимов ПТО создает условия для получения в упрочненном слое рационального структурного состояния, отвечающего максимальной долговечности. Такая структура характеризуется минимальными микродеформациями кристаллической решетки матрицы, что предусматривает формирование в слое некогерентных нитридных частиц размером ~ 10 нм, и позволяет ожидать повышения контактной выносливости на ~ 35%.

Шестая глава содержит анализ экспериментальных данных, представленных в третьей, четвертой и пятой главах.

Изменение структуры и свойств азотированного слоя в зависимости от температуры и времени предварительного нагрева было экспериментально подтверждено не только на сталях, но и на модельных безуглеродистых железохромистых сплавах. Можно утверждать, что уход нитридообразующих элементов в карбиды при термическом воздействии перед азотированием нельзя оценивать как основную причину изменения свойств азотированного слоя в зависимости от ПТО.

Изменение размера и количества нитридов легирующих элементов в азотированном слое как закаленных, так и отожженных сплавах доказывает, что изменение количества дефектов кристаллического строения в процессе нагрева до азотирования также не может рассматриваться как основная причина влияния ПТО на свойства азотированного слоя.

Основной причиной, определяющей изменение структуры и свойств азотированного слоя легированных сталей и сплавов в зависимости от температурно-временных режимов ПТО, следует считать формирование участков

твердого раствора, обогащенных нитридообразующими элементами. Выдвинуто предположение, согласно которому размер и количество нитридных частиц в азотированном слое определяются размером таких сегрегаций легирующих элементов (в частности хрома), формирование и рост которых происходит в процессе предварительной термообработки и при азотировании. Такие сегрегации являются центрами формирования нитридных частиц в азотированном слое.

Высказанная гипотеза согласуется с результатами исследований ряда работ, посвященных превращениям в структуре железохромистых сплавов. Показано, что в сплавах Fe-Cr с содержанием хрома более 20 % в интервале температур 400-550° С наблюдается расслоение твердого раствора на обогащенные и обедненные хромом области, размер которых может составлять 1-10 нм. Обогащенные участки сравниваются со сферическими зонами Гинье-Престона, наблюдаемыми в сплавах Al-Zn и Al-Ag. На сплавах Fe-Cr с меньшим содержанием хрома расслоение не обнаружено. Однако это, по-видимому, связано с недостаточной чувствительностью нейтронографического метода при таких концентрациях хрома.

Следует отметить, что размер таких сегрегаций в 1-10 нм сопоставим с размером нитридов хрома в азотированном слое, а температура, при которой наблюдается расслоение, находится в диапазоне температур отпуска перед азотированием и самого азотирования.

Расслоение малолегированных железохромистых твердых растворов с образованием сегрегаций в виде железо-хромовых кластеров подтверждается результатами мессбауэровских исследований, которые установили перераспределение атомов хрома между двумя ближайшими координационными сферами атомов железа и возникновение σ -фазы.

Причиной образования σ -фазы можно считать размерный фактор (межплоскостное расстояние в системе Fe-Cr существенно меньше, чем у систем Cr-Cr и Fe-Fe) и особенности межатомного взаимодействия атомов хрома и железа.

Изменение магнитных характеристик малолегированных железохромистых сплавов в зависимости от режимов ПТО также подтверждает предложенную причину влияния ПТО на структуру и свойства азотированного слоя. Образование кластеров нитридообразующих легирующих элементов может стабилизировать границы магнитных доменов, что выражается в увеличении остаточной индукции и индукции насыщения, а также уменьшении коэрцитивной силы в заданном магнитном поле.

Косвенным подтверждением предложенного механизма образования нитридных частиц может также служить термодинамический анализ возможности расслоения легирующих элементов в малолегированных твердых растворах на основе железа. На основе расчета избыточной энергии Гиббса

двойного раствора установлена тенденция к расслоению в системах Fe-Cr и Fe-Mo, которая возрастает с увеличением количества легирующих элементов.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что структурное состояние азотированного слоя и его свойства, будут определяться не только общепринятыми на сегодня факторами управления процессом азотирования (температурой и временем азотирования, составом насыщающей среды, степенью диссоциации и др.), но и структурой исходного твердого раствора. Формирование в сплавах до азотирования сегрегаций легирующих элементов позволит получить в приповерхностной зоне азотированного слоя структурное состояние, отвечающее максимальным эксплуатационным свойствам. Следовательно, режимы ПТО необходимо рассматривать как фактор управления структурой и свойствами азотированного слоя.

Для стали ВКС-7 (16Х2Н3МФБАЮ) рекомендуется следующий режим предварительной термообработки перед азотированием: закалка от 920° С в масло и двукратный отпуск 500° С, 2 ч + 600° С, 2 ч. Первый отпуск служит для образования в твердом растворе сегрегаций легирующих элементов и проводится при температурах, соответствующих формированию в азотированном слое нитридных частиц заданного размера. Второй отпуск необходим для улучшения механических свойств сердцевины и позволяет уменьшить деформации азотированных деталей.

ВЫВОДЫ

Разработаны научно-обоснованные принципы выбора режимов ПТО конструкционных легированных сталей с целью решения важной технологической задачи повышения эффективности процесса азотирования и улучшения эксплуатационных свойств азотированных деталей машин. На основе данных принципов установлена зависимость структуры и свойств азотированного слоя от режимов ПТО, которая выражается в виде следующих положений.

1. Доказана роль ПТО как фактора управления структурой и свойствами азотированного слоя, осуществляющего направленное воздействие на подготовку тонкой структуры твердого раствора для образования нитридных частиц заданного размера и плотности их распределения.

2. Разработана модель формирования упрочняющих нитридных выделений в азотированном слое легированных сталей и сплавов, согласно которой, местами образования нитридных частиц в процессе азотирования служат сегрегации нитридообразующих легирующих элементов, формирующиеся на стадии ПТО. При этом размер нитридных частиц в азотированном слое на стадии образования зародышей определяется размером обогащенных легирующими элементами участков твердого раствора.

3. Установлено расслоение твердого раствора с образованием сегрегаций легирующих элементов на стадиях ПТО. Факт расслоения подтвержден комплексным исследованием структуры и свойств изучаемых сплавов,

включая методы мессбауэровской спектроскопии, измерения магнитных характеристик и термодинамическим расчетом. Установлен интервал температур отпуска перед азотированием, в котором отмечается наиболее выраженное расслоение твердого раствора в малолегированных железохромистых сплавах. Расслоение твердого раствора по концентрации хрома в сплаве Fe-4%Cr при температуре отпуска 550° С и выдержке в течение 10 ч настолько значительно, что сопровождается образованием высокохромистой σ -фазы.

4. Установлено влияние на размер нитридных частиц в азотированном слое дефектов кристаллического строения твердого раствора, образующихся на стадии ПТО, как фактора скорости диффузионного роста упрочняющей нитридной фазы. Азотирование сталей непосредственно после закалки, формирующей высокую плотность дефектов кристаллического строения, способствует образованию в слое крупных некогерентных нитридных частиц. В азотированном слое отожженных образцов, напротив, наблюдаются мелкие когерентные матрице нитриды. Уровень микродеформаций α твердого раствора в первом случае существенно ниже, чем во втором, что выражается в меньшей твердости азотированного слоя закаленных образцов.

5. Показана зависимость тонкой структуры, а в частности размера и количества нитридных частиц, азотированного слоя сталей и сплавов от режимов ПТО. В предварительно закаленных образцах при отпуске в интервале температур 500-550° С наблюдается минимальный размер нитридных частиц ($\sim 3,5$ нм), который увеличивается до ~ 9 нм при повышении температуры отпуска до 600° С. В предварительно отожженных образцах при тех же температурах нагрева наблюдается максимальный размер нитридных выделений ($\sim 4,5$ нм), который уменьшается до $\sim 2-3$ нм при дальнейшем повышении температуры. Количество нитридных частиц в азотированном слое обратно пропорционально их размеру.

6. Установлено, что размер и количество нитридных выделений, а также уровень упругих микродеформаций матрицы – основные структурные факторы определяющие твердость азотированного слоя в зависимости от ПТО. Максимальной твердости азотированного слоя соответствует минимальный размер нитридных частиц, когерентных матрице, и их максимальное количество, а минимальной твердости слоя – максимальный размер некогерентных частиц с минимальным уровнем микродеформаций матрицы.

7. Показано, что азотирование сталей и сплавов после отжига с последующим нагревом в температурном интервале максимального расслоения твердого раствора позволяет получить по всей толщине азотированного слоя нитридные частицы одинакового размера, что обуславливает малый градиент снижения твердости по толщине слоя и его высокую несущую способность.

Проведение азотирования после стандартной ПТО формирует структуру с неблагоприятным распределением упрочняющих нитридных выделений

по толщине, выражающимся в их укрупнении и приводящем к резко выраженному градиенту твердости по толщине слоя.

8. Изменение температурно-временных параметров ПТО дает возможность создать в азотированном слое структурное состояние с некогерентными матрице нитридными частицами, пониженным уровнем упругих микродеформаций в ней и повышенным запасом пластичности, что способствует повышению эксплуатационных свойств деталей машин. Износостойкость возрастает на ~ 30 - 40%, а контактная выносливость - на ~ 35%.

9. Показано, что формирование некогерентных нитридных частиц в приповерхностных областях азотированного слоя приводит к более плавному распределению твердости по толщине и смещению области слоя, отвечающей максимальной износостойкости, к приповерхностной зоне, что дает возможность избежать шлифования изделий после азотирования.

10. Для азотируемой стали ВКС-7 (16Х2Н3МФБАЮ) предложены режимы ПТО, которая заключается в закалке от 920° С (масло) и двукратном отпуске 500° С, 2 ч + 600° С, 2 ч. Первый отпуск создает условия для образования сегрегаций легирующих элементов в твердом растворе, а второй - определяет механические свойства сердцевины и способствует уменьшению коробления азотированных деталей.

Основное содержание диссертации отражено в работах:

1. Влияние предварительной термической обработки на структуру и свойства азотированных сталей / С. А. Герасимов, А. В. Жихарев, В. А. Голиков и др. // МиТОМ. – 2000. – № 6. – С. 24-25.

2. Зависимость износостойкости от предварительной термической обработки / С. А. Герасимов, А. В. Жихарев, В. А. Голиков, Ю. Ю. Лаврова // Сборник трудов 5-ого Собрания металлословов России. – Краснодар, 2001. – С.140.

3. Герасимов С. А., Жихарев А. В. Зависимость структуры и свойств азотированного слоя от режимов предварительной термической обработки // Материаловедение. Термическая и химико-термическая обработка сплавов: Сб. науч. тр. / Под ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – С. 178 – 183.

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