

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский государственный авиационный
технический университет»

На правах рукописи



ЕСИПОВ РОМАН СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИОННОГО
АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ 12Х18Н10Т И 13Х11Н2В2МФ-Ш
С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Хусаинов Юлдаш Гамирович

Москва - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

Глава 1. Анализ структуры и механических свойств сталей в УМЗ состоянии и их структурно-фазового модифицирования поверхности методом азотирования	11
1.1 Способы получения сталей с УМЗ структурой.....	11
1.2 Азотирование конструкционных сталей с УМЗ структурой.....	18
1.3 Режимы азотирования и их влияние на структуру и свойства сталей.....	28
1.4 Способы математического моделирования процесса азотирования сталей.....	33
Вывод к главе 1.....	38
Глава 2. Объект и методики экспериментальных исследований.....	40
2.1 Объект исследований, область применения исследуемых материалов	40
2.2 Методики подготовки образцов с КЗ и УМЗ структурой.....	41
2.3 Методика ионного азотирования в тлеющем разряде.....	42
2.4 Методика оптической металлографии	45
2.5 Методика рентгеноструктурного анализа	46
2.6 Методика растровой и просвечивающей электронной микроскопии	47
2.7 Методика определения микротвердости	47
2.8 Методика определения износостойкости поверхности образцов.....	48
2.9 Методика определения хрупкости упрочненного слоя.....	49
Глава 3. Исследование влияния технологических параметров ионного азотирования на диффузионные процессы в сталях 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с КЗ и УМЗ структурами	51
3.1 Математическое моделирование процесса нагрева подложки-катода при ионном азотировании в тлеющем разряде.....	52
3.2 Исследование влияния состава рабочего газа на микроструктуру и микротвердость сталей 13Х11Н2В2МФ-Ш и 12Х18Н10Т	60
3.3 Исследование влияния температуры выдержки на микроструктуру и микротвердость сталей 13Х11Н2В2МФ-Ш и 12Х18Н10Т	64

Вывод к главе 3.....	67
Глава 4. Результаты исследований структурно-фазового состава, микротвердости и трибологических свойств поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования	69
4.1 Исследование структуры и термическая стабильность сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш после ИПДК	69
4.2 Исследование микроструктуры сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования.....	74
4.3 Исследование микротвердости сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования.....	78
4.4 Исследование фазового состава сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования.....	83
4.5 Исследование износостойкости поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования.....	86
Вывод к главе 4.....	95
Глава 5. Разработка технологии низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде детали «шток».....	96
5.1 Обоснование выбора технологических режимов низкотемпературного ионного азотирования детали «шток».....	98
5.2 Описание технологического процесса низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде детали «шток».....	100
5.3 Результаты обработки детали «шток» по технологии низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде.....	103
Основные выводы	105
Список литературы	107
Приложения	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

С развитием науки и техники возникает необходимость в получении конструкционных материалов с повышенными физико-механическими свойствами. Одним из перспективных направлений повышения прочности конструкционных материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД). Материал после ИПД имеет ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру с размером зерен от 100 до 500 нм. Наиболее известными учеными в направлении ИПД материалов являются: Р.З. Валиев, А.Г. Колесников, А.С. Сивушкин и А.В. Макаров, ими разработано достаточно большое количество способов получения заготовок и полуфабрикатов с УМЗ структурой материала.

Несмотря на высокие физико-механические свойства конструкционных сталей с УМЗ структурой, поверхности деталей, изготовленных из таких сталей и работающих в условиях повышенных нагрузок, также подвергаются интенсивному разрушению. Поэтому, с целью повышения эксплуатационных характеристик, такие детали подвергают поверхностной упрочняющей химико-термической обработке (ХТО). Анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что среди всех видов ХТО наибольшую популярность в промышленности получило азотирование в тлеющем разряде (ионное азотирование). Большое распространение данный вид ХТО получил благодаря ряду преимуществ: возможности управления структурно-фазовым составом азотированных слоев, низкому расходу рабочего газа и экологической чистоте процесса обработки.

Используемые в настоящее время технологические процессы (ТП) азотирования сталей, реализуются при температурах 550–600 °С и длительной выдержке (до 36 часов). Это является требуемым условием для эффективного повышения эксплуатационных характеристик поверхности конструкционных сталей. Известно, что нагрев сталей с УМЗ структурой до температур свыше 450–

500 °С приводит к рекристаллизации структуры и снижению заданных физико-механических свойств материала. Следовательно, для предотвращения роста структурных составляющих и повышения эксплуатационных характеристик ионное азотирование стали с УМЗ структурой необходимо осуществлять в области более низких температур (до ~450 °С). Поэтому разработка новой технологии низкотемпературного ионного азотирования изделий из конструкционных сталей аустенитного 12Х18Н10Т и мартенситного 13Х11Н2В2МФ-Ш классов с УМЗ структурой является весьма актуальной задачей.

Целью диссертационной работы является определение фазового состава, микроструктуры и трибологических свойств поверхности сталей аустенитного и мартенситного классов после интенсивной пластической деформации и последующего ионного азотирования в тлеющем разряде при различных температурах, разработка на этой основе новой технологии низкотемпературного азотирования сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой.

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

1. Разработать способ низкотемпературного ионного азотирования конструкционных сталей с УМЗ структурой, полученной методом интенсивной пластической деформации.

2. Разработать математическую модель, описывающую зависимость температуры подложки от технологических параметров ионного азотирования, и установить закономерности влияния состава рабочего газа на микроструктуру, микротвердость и скорость роста упрочненного слоя.

3. Установить закономерности влияния ионного азотирования в диапазоне температур 450–550 °С на микроструктуру, микротвердость, фазовый состав и износостойкость поверхности сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой.

4. Разработать новый технологический процесс низкотемпературного ионного азотирования сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой.

Научная новизна диссертационной работы

1. Установлено, что при обработке в тлеющем разряде на предельную температуру нагрева подложки-катода в значительной степени влияет химический состав рабочей газовой среды и напряжение между электродами: при увеличении содержания аргона от 10 до 70 % происходит увеличение температуры катода по экспоненциальной зависимости, при этом напряжение между электродами уменьшается прямолинейно.

2. Выявлены зависимости скорости роста и дефектности упрочненного слоя от содержания водорода в составе рабочего газа при ионном азотировании в диапазоне 10-30 %. Рабочая газовая среда с концентрацией водорода более 15 % способствует образованию в диффузионной зоне микротрещин по границам зерен основы. Однако, наибольшее увеличение скорости роста упрочненного слоя происходит при содержании в рабочем газе 25 % водорода, при котором осуществляется эффективное химическое травление оксидной пленки на поверхности сталей.

3. Определена зависимость скорости диффузионного роста упрочненного слоя при низкотемпературном ионном азотировании от структурного состояния сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш. Установлено, что в сталях аустенитного и мартенситного классов с УМЗ структурой, полученных методом интенсивной пластической деформации кручением, при низкотемпературном ионном азотировании при температуре 450 °С, диффузия азота вглубь материала в 2-2,5 раза выше, по сравнению с крупнозернистым аналогом.

4. Установлено влияние состояния структуры и ионного азотирования сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш на механизм изнашивания поверхности при испытаниях на износостойкость по методике «шар-диск» в режиме сухого трения. При уменьшении среднего размера кристаллитов до 100-150 нм и образования между ними большеугловых границ методом интенсивной пластической деформации кручением механизм изнашивания поверхности сталей изменяется от адгезионного типа к смешанному: адгезионно-абразивному. Изнашивание поверхности стали с

ультрамелкозернистой структурой после низкотемпературного ионного азотирования протекает в основном по абразивному типу.

Практическая значимость работы

1. Разработан новый способ низкотемпературного ионного азотирования деталей из конструкционных сталей в тлеющем разряде, согласно которому на детали формируют поверхностный слой с УМЗ структурой путем поверхностной интенсивной пластической деформации с последующим диффузионным насыщением азотом при вакуумном нагреве изделия в плазме тлеющего разряда, состоящей из смеси азотсодержащего и инертного газов.

Научные результаты работы рекомендованы к внедрению на научно-производственной фирме ООО «Пакер» при изготовлении детали «шток» из стали 12Х18Н10Т, что подтверждается актом о внедрении.

2. Разработана математическая модель, показывающая зависимость температуры нагрева подложки-катода от технологических параметров обработки: напряжения между электродами, давления и химического состава рабочей газовой среды, которая может быть использована на машиностроительном предприятии для выбора оптимальных режимов, тем самым уменьшая длительность технологической подготовки операции ионного азотирования.

3. Определено оптимальное соотношение химических элементов трехкомпонентной рабочей газовой среды: 55 % Ar, 30 % N₂, 15 % H₂, позволяющее увеличить скорость роста упрочненного слоя при ионном азотировании сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш до 4-5 раз, исключая образование трещин на поверхности, вследствие насыщения водородом, что существенно превосходит двухкомпонентные рабочие газовые смеси.

4. Экспериментальные результаты по исследованию фазового состава, микроструктуры, микротвердости и износостойкости поверхности сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой могут быть использованы при

разработке новых технологических процессов ионного азотирования в тлеющем разряде

Положения, выносимые на защиту:

1. Выявлена зависимость скорости роста диффузионного слоя при ионном азотировании от состояния структуры материала и его предварительной обработки, состоящая в том, что измельчение структуры стали способом интенсивной пластической деформации, приводит к интенсификации диффузии азота вглубь материала.

2. Выявлена целесообразность использования рабочих газовых смесей, содержащих водород, с целью повышения эффективности процесса ионного азотирования высоколегированных сталей аустенитного и мартенситного классов.

3. Разработана математическая модель, описывающая температуру нагрева подложки-катода, которая зависит от технологических параметров ионного азотирования (состав рабочего газа, давления газа, напряжения между электродами).

4. Разработана новая технология низкотемпературного ионного азотирования конструкционных сталей с УМЗ структурой, обеспечивающая повышение эксплуатационных характеристик поверхности детали.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и российских семинарах и конференциях: «27-28th International Symposium on Discharge and Electrical Insulation in Vacuum», Suzhou, China 2016 г., Greifswald, Germany 2018 г., «6th International Congress Energy Fluxes and Radiation Effects», Томск, 2016, 2018 гг., «Diffusion in Materials (DIMAT)», Haifa, Israel 2017 г., II Международная молодежная научно-практическая конференция «Инновационные процессы обработки металлов давлением: фундаментальные вопросы связи науки и производства»,

Магнитогорск, 2015 г., «XXII-XXIII Уральская школа металловедов-термистов», Магнитогорск, 2016, 2018 гг., IX Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат», ВИАМ, 2017 г., XIII Международная конференция «Газоразрядная плазма и её применение», Новосибирск, 2017 г., Томск, 2019 г., XXV Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Вакуумная техника и технологии», Санкт-Петербург, 2018 г., X Юбилейная международная конференция «Низкотемпературная плазма в процессе нанесения функциональных покрытий», Казань, 2018 г., IX Всероссийская научно-техническая конференция молодых специалистов, Уфа, 2018 г., XLV Международная молодежная научная конференция «Гагаринские чтения», Москва, 2019 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных статей, из них 5 в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, 8 работы опубликовано в журналах, входящих в базу цитирования Scopus, 6 работ опубликованы в изданиях, входящих в базу цитирования РИНЦ, а также опубликованы 3 патента РФ.

Личный вклад автора заключается в разработке расчетной модели температуры нагрева подложки в зависимости от технологических параметров и состава рабочего газа при ионном азотировании, механической подготовке образцов, определению термической стабильности сталей, проведении экспериментов по ионному азотированию образцов, осуществлении измерений микротвердости, анализе рентгенограмм, получении оптических снимков микроструктуры, анализе электронограмм и растровых изображений структуры сталей.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов и заключения, списка литературы из 91 наименований, приложений. Основной текст изложен на 121 страницах, включает 66 рисунков и 8 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность коллективу Института физики перспективных материалов ИФПМ «УГАТУ» под руководством д.ф.-м.н.,

профессора Р.З. Валиева за изготовление и подготовку образцов из сталей аустенитного 12X18H10T и мартенситного 13X11H2B2MФ-Ш классов с УМЗ структурой методом интенсивной пластической деформации кручением.

Глава 1. Анализ структуры и механических свойств сталей в УМЗ состоянии и их структурно-фазового модифицирования поверхности методом азотирования

1.1 Способы получения сталей с УМЗ структурой

В настоящее время существует целый ряд методов получения УМЗ структуры в конструкционных сталях и сплавах. В зависимости от способа получения измельченной структуры свойства материала могут значительно отличаться. Кроме этого, УМЗ структуру получают во всем объеме заготовки или в поверхностном слое материала. В последнем случае переход между УМЗ и крупнозернистой (КЗ) структурами плавный, что приводит к плавному изменению свойств от поверхности вглубь материала.

К наиболее ранним способам получения объемных УМЗ сплавов относятся методы компактирования порошков, состоящих из наночастиц со средним размером – от 1 до 10 нанометров [3, 19, 59]. Компактирование может осуществляться с помощью электроразрядного спекания [59], горячим прессованием [19] и высоким статистическими и динамическим давлением при обычных и высоких температурах [59].

Известно, что УМЗ материалы, полученные методом компактирования порошков, имеют низкую плотность (70–90 % теоретической плотности) [2] вследствие наличия пор в тройных стыках кристаллитов. Максимально достижимая теоретическая плотность (до 90–95 % теоретической) при получении УМЗ металлов методом компактирования порошков показана в работах [3]. Однако на сегодняшний день создание УМЗ материалов методом компактирования с плотностью, близкой к 100 % теоретической, является до сих пор не решенной проблемой.

В настоящее время одним из наиболее исследованных и наиболее эффективных направлений получения УМЗ структуры в массивных заготовках из металлов и сплавов является ИПД. Наиболее полно данный метод освещен в работах [4, 15, 21].

Сегодня основными способами ИПД являются: кручение под высоким давлением, который известен как интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя изотермическая ковка, винтовая экструзия и др. [16, 17, 22, 83, 86]. Применяя приведенные методы ИПД в машиностроении становится возможным реализация технологических процессов получения стальных заготовок и полуфабрикатов с УМЗ структурой. Но каждый способ ИПД материалов имеет свои технологические достоинства и недостатки. В ряде случаев применение какого-либо метода ИПД может быть нецелесообразно или невозможным.

Кручение под высоким давлением позволяет получать образцы - диски диаметром от 10 до 30 мм и толщиной от 0,5 до 1,5 мм. Данный метод осуществляется по схеме, показанной на рисунке 1.1. Заготовка помещается между бойками и сжимается под приложенным высоким давлением. Вращением одного из бойков заготовка деформируется сдвигом и, несмотря на большие степени деформации, не разрушается [20]. Степень деформации заготовки повышается с увеличением количества оборотов.



Рисунок 1.1. Схема кручения образца под высоким давлением [20]

Учеными ГОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ) А.А. Закировой, Р.Г. Зариповой и В.И. Семеновым в работе [20] установлено, что после кручения под высоким давлением образцов из стали 20 и стали 45 при температуре кручения $T_{кр}=400$ °С, количестве оборотов $n=5$ и давлении $P=6$ ГПа их структура характеризуется неоднородностью: на периферии образцов микроструктура ультрамелкозернистая, а в центре наблюдается незначительное измельчение зерен (рисунок 1.2). Авторам работы [3] удалось повысить однородность структуры с помощью увеличения количества оборотов до 16. Несмотря на это, в центре образца отмечается область диаметром около 200 мкм с неизмельченной структурой.

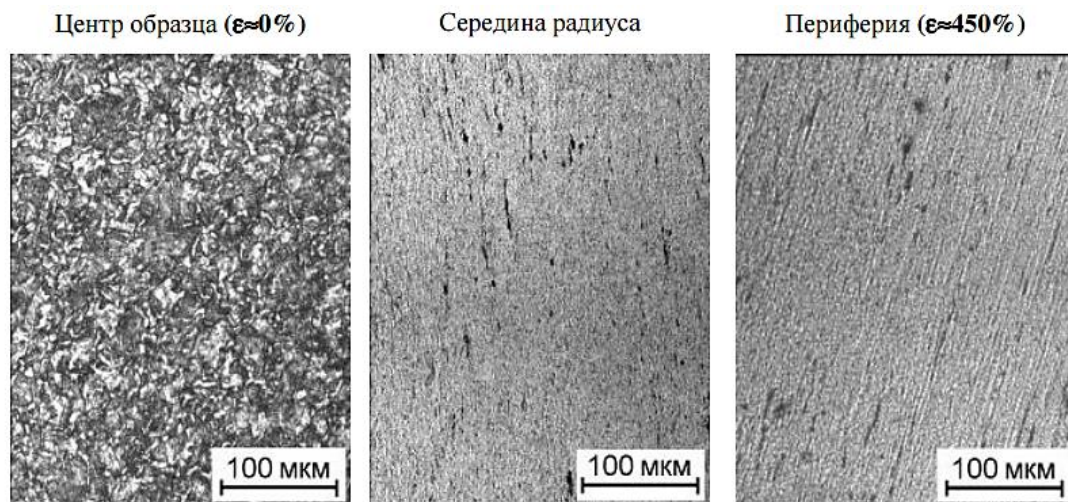


Рисунок 1.2. Микроструктура образцов стали 20 после кручения под высоким давлением ($T_{кр}=400$ °С) [20]

Кроме неоднородности структуры при кручении под высоким давлением исследователи выделяют низкую стойкость инструмента в результате чрезвычайно высоких нагрузок [20, 44].

В 70-ых годах прошлого столетия В.М. Сегалом был разработан способ РКУ прессования [78], а в начале 90-х годов он был развит и впервые применен Р.З. Валиевым и его сотрудниками для получения УМЗ структур в объемных заготовках длиной от 70 до 100 мм и диаметром 20 мм [6, 84, 87]. При реализации

РКУ прессования (рисунок 1.3) заготовка многократно продавливается через пересекающиеся под углом ϕ каналы с одинаковыми поперечными сечениями.

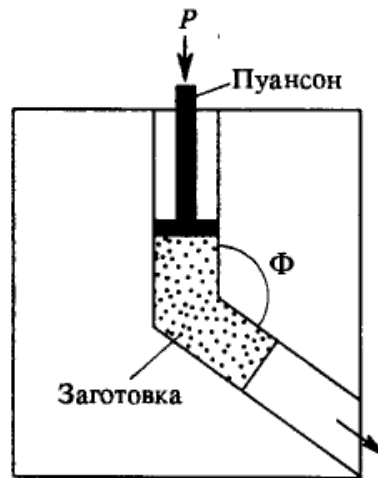


Рисунок 1.3. Схема РКУ-прессования [82]

В процессе РКУ-прессования важным является направление и число проходов. В работе [23] были рассмотрены различные маршруты заготовок (рисунок 1.4). Увеличение циклов приводит к повышению степени деформации и измельчению структуры.

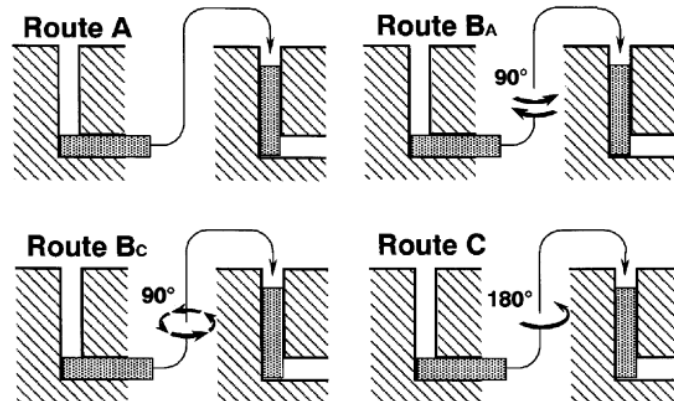


Рисунок 1.4. Варианты РКУ-прессования [23]

Данные маршруты различаются между собой тем, что при повторных проходах заготовки изменяется направление деформации сдвига. При этом, в ходе прессования происходит измельчение и изменение формы сферической ячейки в объеме цилиндрической заготовки.

В развитие РКУ-прессования коллективом ученых ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» разработана схема равноканальной угловой свободной протяжки проволоки [10]. Проведенные исследования подтвердили возможность использования РКУ протяжки для формирования УМЗ структуры в длинномерных изделиях [10].

Авторы работы [91] проводили исследования влияния РКУП и термомеханической обработки на микроструктуру и механическую прочность низкоуглеродистой стали *AISI 1010*. РКУ-прессование осуществляли при температуре нагрева углового канала до 300 °С. Эволюция микроструктуры стали, прошедшей различную обработку, изучалась с использованием просвечивающего электронного микроскопа (рисунок 1.5).

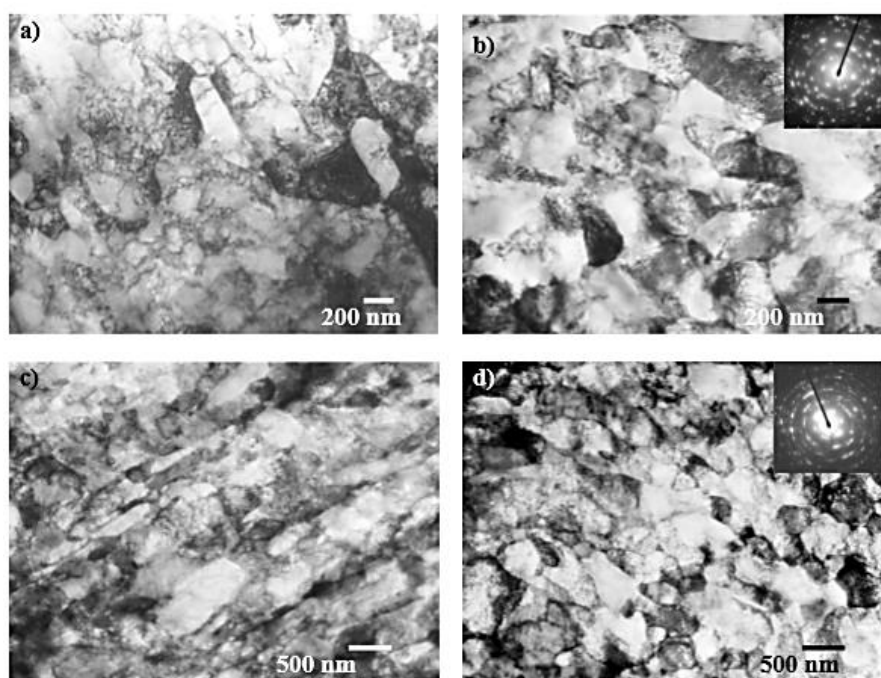


Рисунок 1.5. Структура низкоуглеродистой стали *AISI 1010* после РКУП: а) 4 прохода + отжиг; б) 6 проходов + отжиг; в) 4 прохода + термомеханическая обработка; г) 6 проходов + термомеханическая обработка [91]

Установлено, что при более низкой нагрузке часто обнаруживалась субзерновая и/или полигонизованная структура. Из-за повышенной температуры деформации динамическое восстановление способствовало деформированию

структуры в обоих случаях. Количество высокоугловых границ увеличилось с повышением количества проходов и достигало максимальных значений в стали, которая прошла термомеханическую обработку. Прочность стали *AISI 1010* с УМЗ структурой в зависимости от условий обработки оценивалась с помощью испытаний на растяжение (рисунок 1.6).

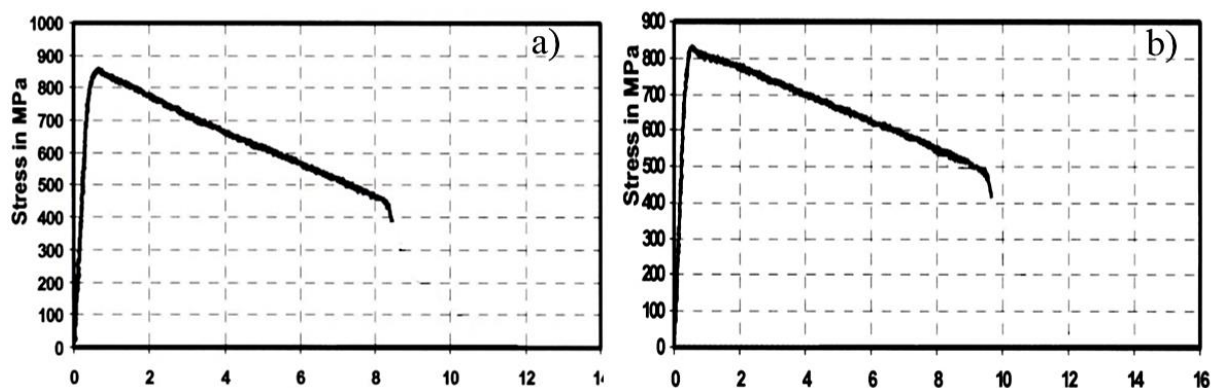


Рисунок 1.6. Кривые напряжения – деформация стали *AISI 1010* с УМЗ структурой после РКУП (6 проходов): а) отжиг; б) термомеханическая обработка [91]

Результаты испытаний показали, что РКУ-прессования низкоуглеродистой стали *AISI 1010* позволяет повысить прочность материала до $\sigma_m=833$ Мпа (рисунок 1.6, а), а термомеханическая обработка позволяет увеличить пластичность материала до $\psi=10$ % (рисунок 1.6, б).

Я. Бейгельзимером предложен способ винтовой экструзии, который представляет собой совмещение схем РКУ-прессования и обычной экструзии [10]. Данный способ осуществляется следующим образом: заготовка проходит в каналах прямоугольной формы и попадает в среднюю часть канала, поперечное сечение которого повернута относительно его продольной оси на определенный угол. Таким образом при прохождении заготовки через повернутые каналы осуществляется пластическая деформация. Данный способ схож с методом ИПДК, и, по сравнению с ним, дает возможность обрабатывать заготовки в виде прутков. Ограничением в данном случае является длина обрабатываемой заготовки [10].

Результаты исследования [45] показали (рисунок 1.7), что с ростом количества проходов увеличивается степень деформации и однородность структуры по объему заготовки возрастает. Однако даже после трех проходов остается некоторая неоднородность в виде смешанной структуры.

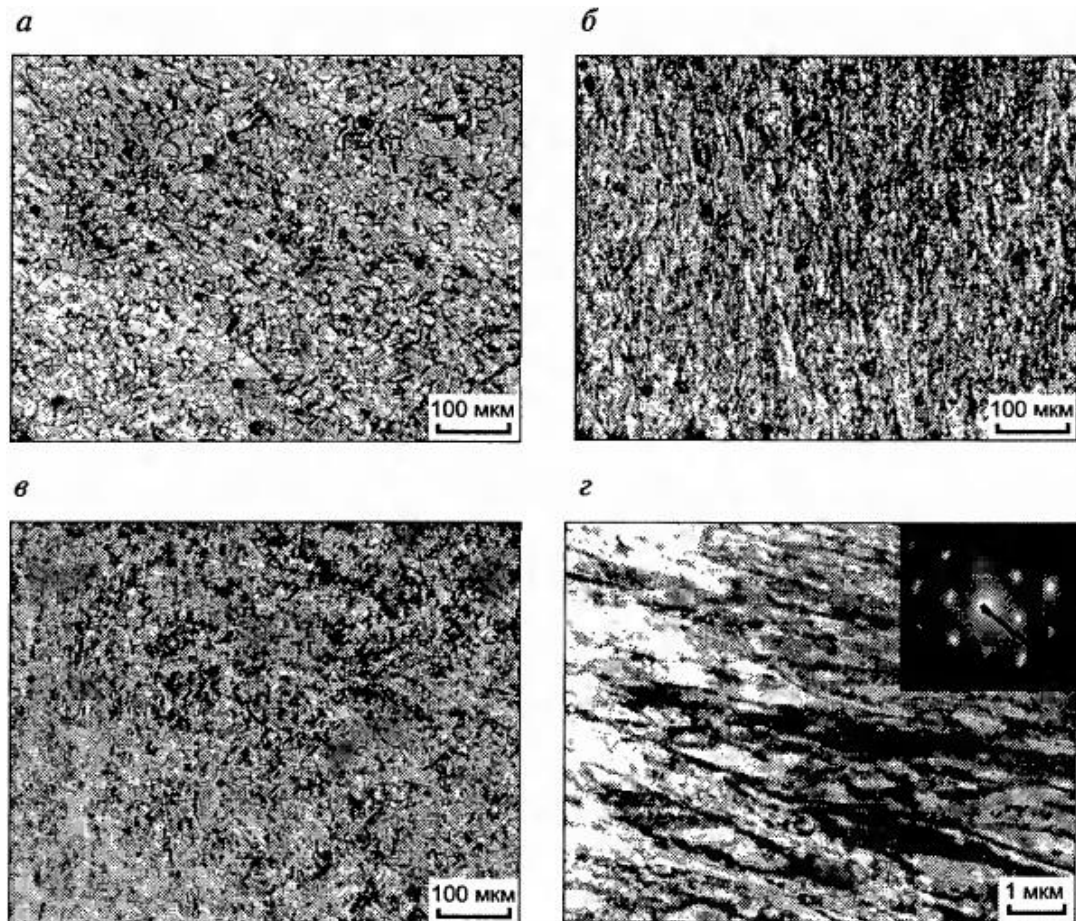


Рисунок 1.7. Электронно-микроскопные изображения структуры Ti, подвергнутого винтовой экструзии: а) один проход; б, г) три прохода (а, б – поперечное сечение; в, г) продольное сечение) [45]

Еще одной из перспективных схем ИПД является всесторонняя ковка. Данный процесс представляет собой изотермическую деформацию заготовки при последовательных операциях протяжки и осадки. Обработку осуществляют при повышенных температурах с постепенным ее снижением при деформации [50]. В результате всесторонней изотермической ковки по сечению заготовки формируется однородная УМЗ структура.

1.2 Азотирование конструкционных сталей с КЗ и УМЗ структурами

Анализ зарубежной и отечественной практики химико-термической обработки [64–69,71–77] показывает, что структура и механические свойства (микротвердость, коэффициент трения и износостойкость) сталей с КЗ и УМЗ структурами в значительной степени определяются структурой материала и непосредственно параметрами азотирования.

В работах [79,80,91] для формирования УМЗ структуры материала использовали поверхностную пластическую деформацию, а именно *Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT)*, аналогом которой является виброударная обработка (ВиУО). ВиУО – метод поверхностной пластической деформации (ППД), осуществляемый соударением частиц обрабатывающей среды (в виде стальных закаленных шариков, роликов) с поверхностью обрабатываемых деталей, помещенных в вибрирующую рабочую камеру. При этом большие значения напряжений и высокие скорости деформации, возникающие вследствие бомбардировки образца стальными микрошариками, приводят к интенсивной пластической деформации поверхностного слоя (рисунок 1.8) [79].

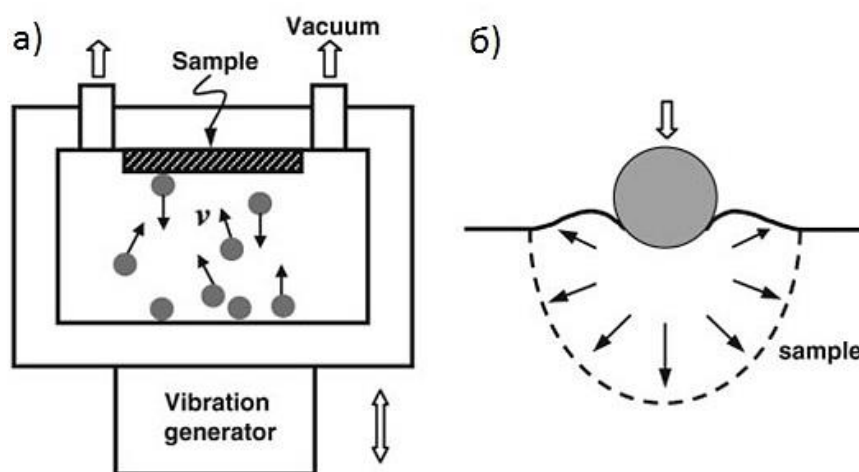


Рисунок 1.8. Принципиальная схема: (а) установки для ВиУО; (б) распространения пластической деформации в зоне обработки [79]

В результате данной обработки авторы работы [77] получали на образце УМЗ поверхностный слой. Средний размер зерна в данном слое имел значение 10–40 нм. С ростом расстояния от поверхности вглубь материала размер зерен увеличивался до 100–600 нм, затем начиналась область деформированного металла с последующим плавным переходом в основной материал. На рисунке 1.9 показано характерное распределение микронапряжений и размера зерна по глубине образцов стали 38ХМЮ после ВиУО, которое установили авторы работы [79]. В результате анализа графиков установлено, что максимально малый размер зерна (10 нм) имеет приповерхностная область образца, на нее же приходится высокое значение микронапряжений. Рентгеноструктурный анализ УМЗ образца показал, что фазовый состав поверхности представлен мелкодисперсным твердым раствором α -Fe.

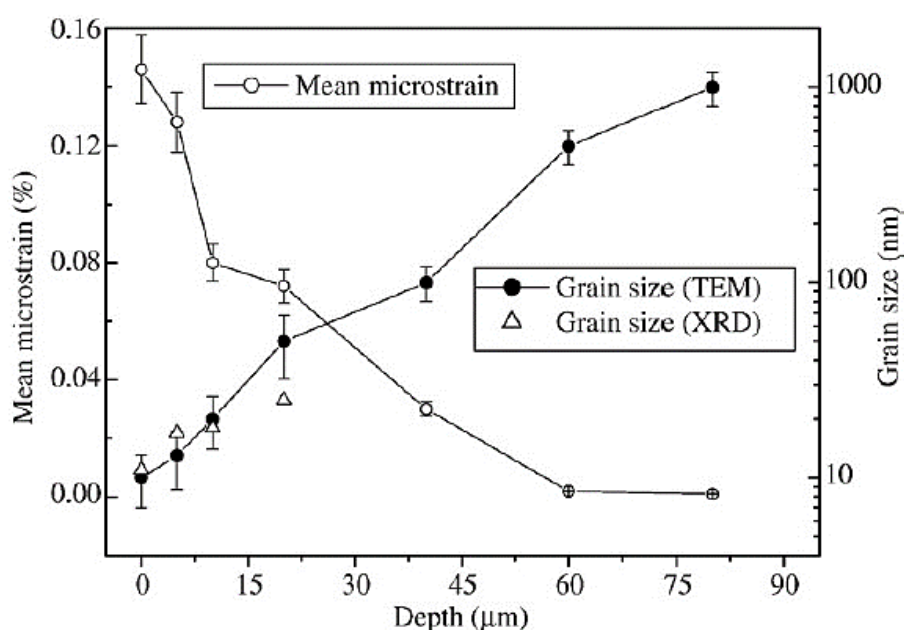


Рисунок 1.9. Изменение размера зерна и степени деформации при увеличении расстояния от поверхности образца после *SMAT* [79]

В работе [77] два образца из аустенитной стали 08X18H10 подвергались ВиУО в течение 30 мин с использованием шариков диаметром 2 и 5 мм, соответственно. В результате обработки образовался тонкий поверхностный слой с УМЗ структурой. В качестве критерия оценки толщины деформированного слоя

выступала глубина распространения двойников, которая составила 48 и 72 мкм для образцов, подвергнутых ВиУО с использованием шариков диаметром 2 и 5 мм, соответственно. На рентгенограммах, полученных с поверхности образцов, видно, что ВиУО приводит к деформационно-индуцированному мартенситному превращению γ -фазы в α' -фазу. Об этом свидетельствует появление пиков α' -фазы на рентгенограммах поверхности образцов, прошедших ВиУО (рисунок 1.10). Причем с увеличением диаметра шарика и, следовательно, степени деформации количество мартенситной фазы повышается.

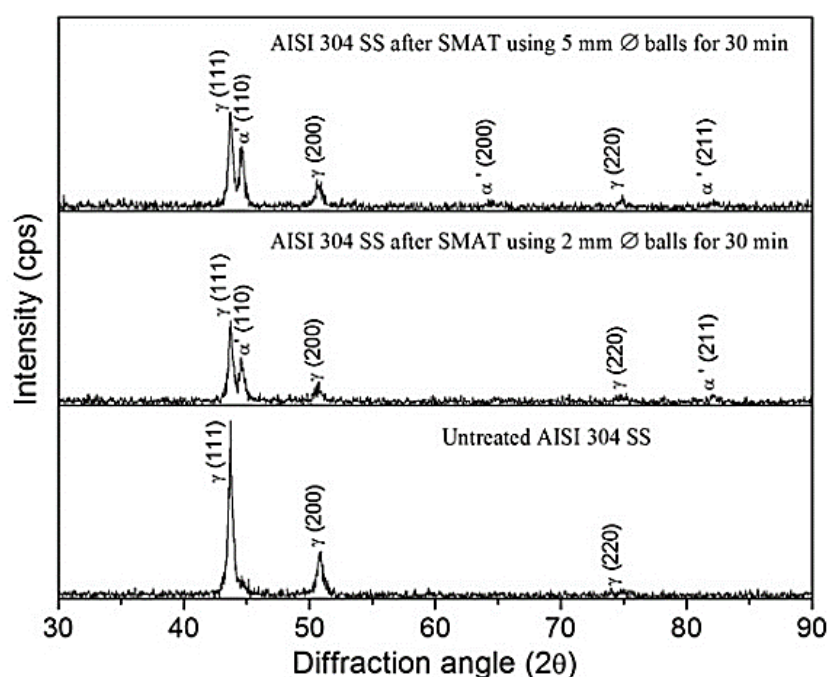


Рисунок 1.10. Рентгенограмма поверхности образца стали 08X18Н10 в исходном состоянии и после ВиУО с использованием шариков 2 и 5 мм [77]

Последующая ХТО позволяет исследовать влияние УМЗ структуры на получаемый в результате обработки структурно-фазовый состав, механические и эксплуатационные свойства поверхности сталей.

В работе [80] азотированию подвергали два образца из железа (99,95 % Fe). Обработку осуществляли в среде чистого аммиака (100 % NH_3) при 300 °С в

течение 9 часов. Перед азотированием средний размер зерен на образцах с КЗ и УМЗ структурой составил соответственно ~ 13 нм и 10 мкм.

После азотирования на образце с УМЗ структурой наблюдался темно-серый слой толщиной ~ 10 мкм (рисунок 1.11), концентрация азота в котором составляет 10 % (рисунок 1.11, в). Под темно-серым слоем располагается зона деформированного металла, на котором четко видны линии деформации, не имеющие четкой ориентировки. На образце с КЗ структурой темно-серый слой отсутствовал, однако концентрация азота в приповерхностных слоях составила $\sim 0,5$ % (рисунок 1.11, в). Результаты измерения микротвердости показали, что УМЗ поверхностный слой после азотирования имеет твердость 5 ГПа, основа (матрица) – $\sim 2,3$ ГПа (рисунок 1.11, г). Изменений микротвердости в образце с крупнозернистой структурой не обнаружено.

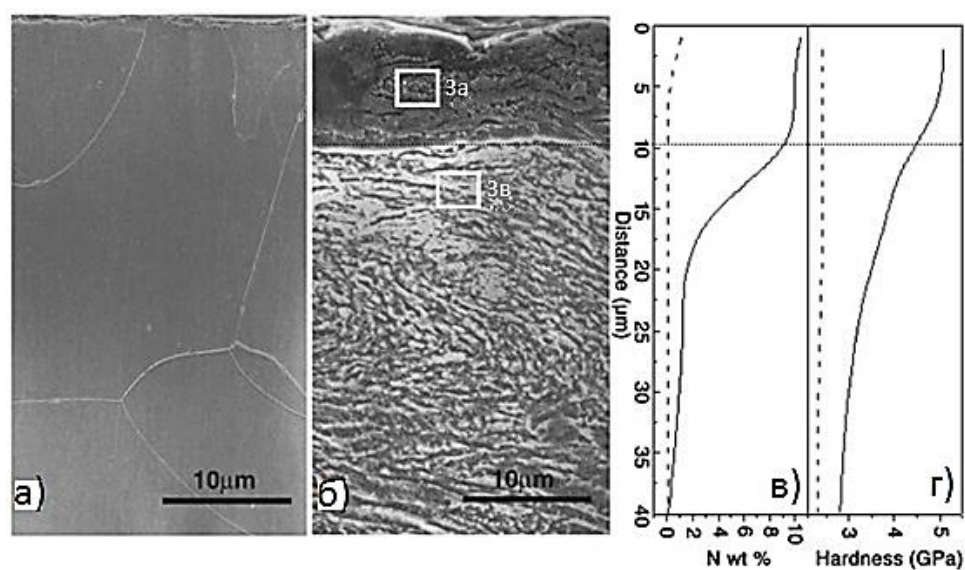


Рисунок 1.11. Изображения ПЭМ поверхностного слоя в поперечном сечении после азотирования: а) образец с КЗ структурой; б) образец с УМЗ поверхностным слоем; в) распределение концентрации азота в поперечном сечении; (г) распределение микротвердости по глубине [80]

В результате анализа фазового состава, проведенного с помощью ПЭМ и электронного дифрактометра, установлено, что УМЗ поверхностный слой после

азотирования состоит из nano-поликристаллитов ε -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N и небольшого количества α -Fe фазы (рисунок 1.12, а). При этом ε -фаза формируется на границах зерен нанокристаллической α -фазы (рисунок 1.12, в), а на тройных стыках зерен наибольший размер зерен. Это свидетельствует о том, что первичным местом зарождения нитридной фазы являются тройные точки. С увеличением расстояния от поверхности фазовый состав поверхностного слоя представляет собой смесь нитридов (ε , γ') с повышенным содержанием α -Fe (рисунок 1.12, г). На образце с КЗ структурой нитриды не обнаружены (рисунок 1.12, г).

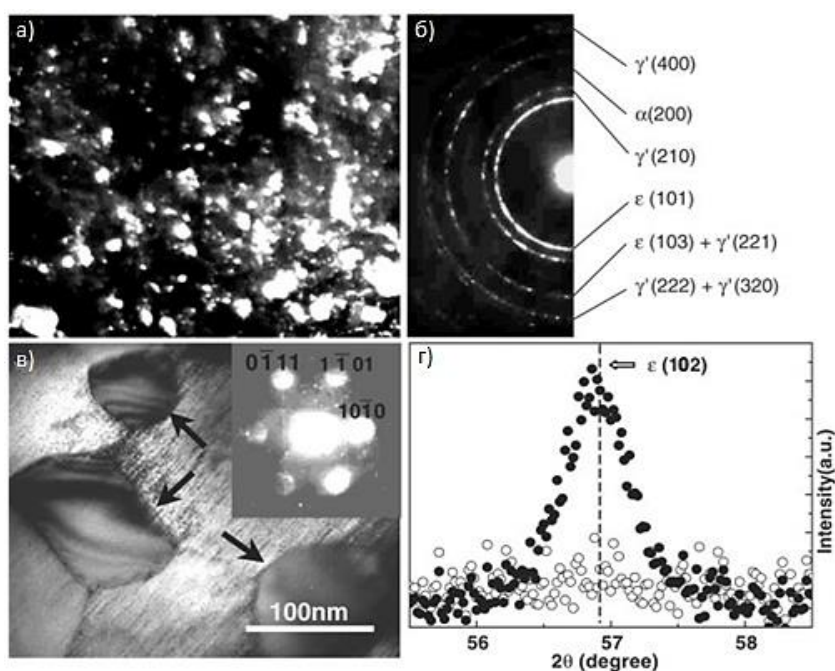


Рисунок 1.12. а) темнопольное изображение ПЭМ; б) электронограмма области, выделенной на рис. 1.12, в; в) светлопольное изображение микроструктуры области, выделенной на рис. 1.12, б (черными стрелками указана ε -фаза); г) картина дифракции рентгеновских лучей образцов в поперечном сечении: (●) образец с УМЗ поверхностным слоем (○) КЗ образец [80]

Необходимо отметить влияние легирующих элементов стали на фазовый состав поверхности после азотирования. Исследование такого влияния проведено в работе [53], авторы которого подвергали азотированию (500 °С, 8 ч, 48 ч) аустенитную сталь 08X18N10T. Предварительно материал подвергали ВиУО с

использованием различных диаметров шариков (2 и 5 мм). Показано, что при азотировании аустенитной стали с КЗ структурой образуются нитриды Fe_4N (111), Fe_3N (111), CrN (200), в то время как на образцах с УМЗ поверхностным слоем формируются Fe_3N (111), CrN (200) и α (110) фазы, при этом фазы γ_N не зарегистрированы (рисунок 1.13). Предположительно, фаза γ_N распадается при азотировании в условиях высоких температур и выдержки (500 °С, 8 ч).

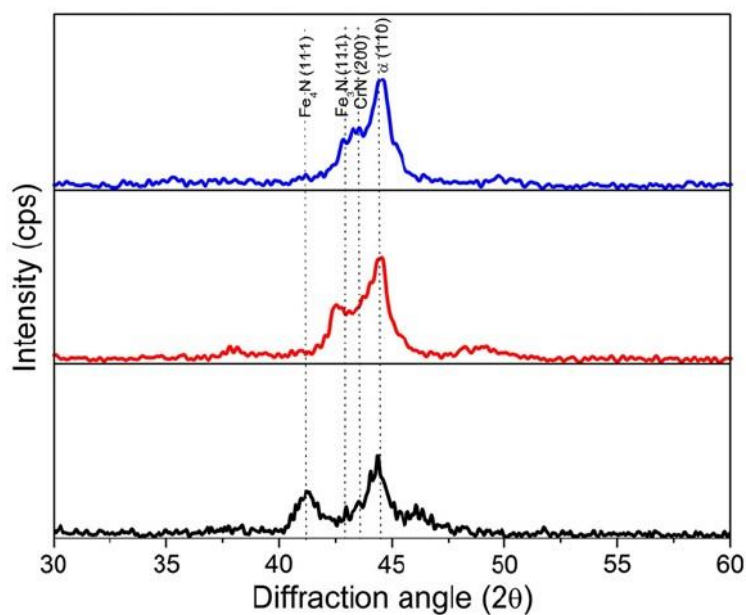


Рисунок 1.13. Рентгенограмма образцов: в крупнозернистом состоянии и с УМЗ поверхностным слоем [53]

В исследовании авторами предполагается, что во время азотирования при температуре 500 °С в течение 8 ч γ_N фаза может преобразоваться в Fe_3N (111), CrN (200) и α -феррит (110). В результате анализа рентгенограмм установлено, что на образцах с УМЗ поверхностным слоем интенсивность пиков Fe_4N (111) фазы ниже, чем интенсивность пиков Fe_3N (111), CrN (200) и α -феррита (110). Это свидетельствует о разложении γ_N фазы вследствие повышенной концентрации азота.

Полученные данные сведены в диаграмму, которая позволяет количественно оценить фазовый состав аустенитной стали 08X18H10T после ВиУО и последующего азотирования при 550 °С (рисунок 1.14).

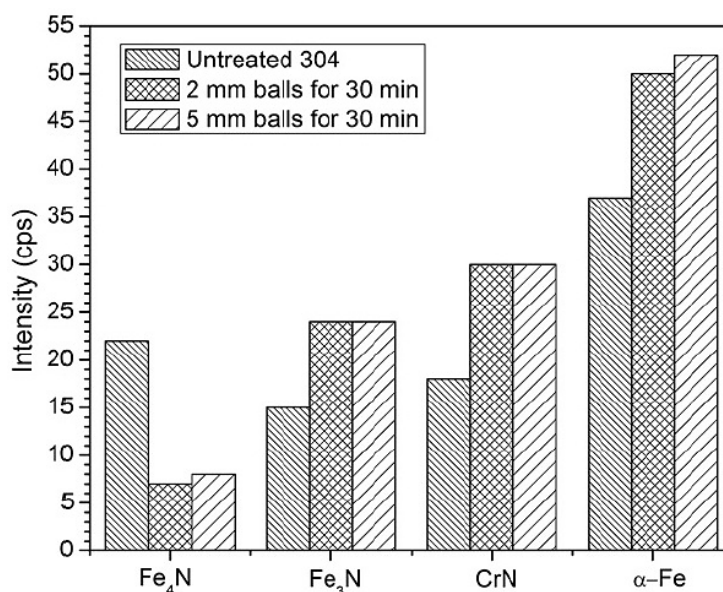


Рисунок 1.14. Диаграмма фазового состава поверхности образца аустенитной стали 08X18N10T с УМЗ слоем после азотирования (500 °С, 8 ч) в зависимости от диаметра шариков при ВиУО (2 мм, 5 мм, 30 мин) [53]

Известно [80,81], что во время азотирования крупнозернистых сталей при температуре 500 °С формирование CrN происходит вследствие высокой отрицательной энтальпии. Из диаграммы (рисунок 1.14) видно, что количество образовавшегося CrN на образцах с УМЗ поверхностным слоем больше, чем на образце в КЗ состоянии. Авторы работы [53] объясняют это тем, что полосы двойникования и дислокаций, присутствующие в УМЗ поверхностном слое, способствуют повышению общего коэффициента диффузии атомов хрома и формированию большого количества CrN . Кроме этого, разложение γ_N фазы и высвобождение азота также может способствовать формированию CrN [77, 80].

В работе [88] одной из задач исследования являлось установление влияния УМЗ структуры на кинетику роста упроченного слоя. На рисунке 1.15 показана диаграмма зависимости толщины нитридного слоя от параметров ультразвуковой обработки (УЗО) и длительности азотирования (8 и 48 ч). В зависимости от режима УЗО образцы разделялись на две группы:

1) *UNSM34000*: количество ударов – 34000 уд/мм², статическая действующая нагрузка – 50 Н, вращение – 37 об/мин, подача инструмента – 0,07 мм/об;

2) *UNSM68000*: количество ударов – 68,000 уд/мм², статическая действующая нагрузка – 50 Н, вращение – 18,5 об/мин, подача инструмента – 0,07 мм/об.

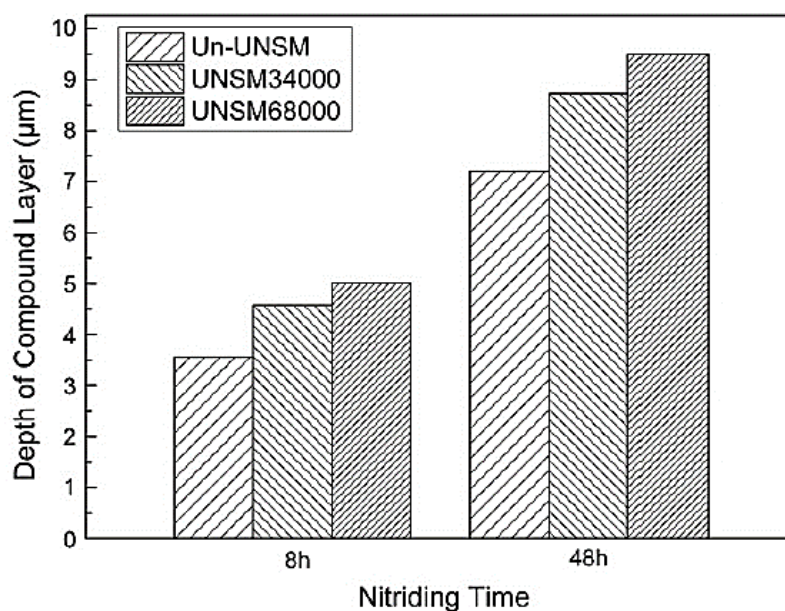


Рисунок 1.15. Толщина нитридного слоя после азотирования стали 45Г в зависимости от длительности обработки и режима УЗО [88]

Анализ диаграммы (рисунок 1.15) показал, что увеличение степени деформации (увеличение количества ударов) приводит к повышению скорости роста нитридного слоя на стали 45Г до 1,5 раз, по сравнению с исходным КЗ состоянием. По приведенным данным можно сделать вывод, что при азотировании деформированного материала глубина проникновения атомов азота будет зависеть от степени деформации структуры, т.е. от размера зерна/блоков. Кроме этого из полученных результатов видно, что поскольку толщина нитридного слоя в стали 45Г увеличивается с повышением количества ударов, то процесс формирования и роста нитридов также интенсифицируется. Для подробного изучения влияния состояния структуры поверхностного слоя на кинетику роста диффузионного слоя авторы работы [88] получили концентрационные кривые азота вдоль поперечного сечения образцов (рисунок 1.16). Результаты показывают, что концентрация азота всех образцов достигает максимального значения 7–8 % (мас. %) и постепенно

снижается до 0 % на глубине ~500 мкм (азотирование в течение 8 ч) и 800 мкм (азотирование в течение 48 ч).

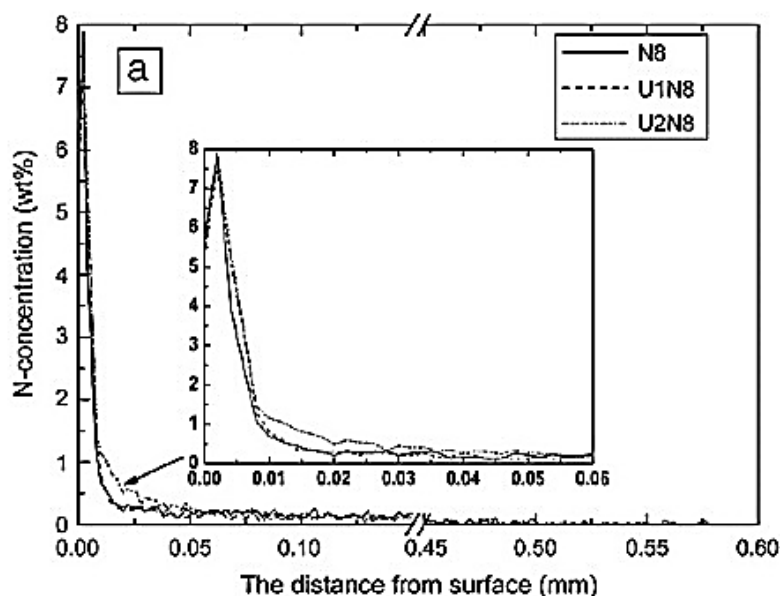


Рисунок 1.16. Концентрационные кривые азота в поперечном сечении образцов стали 45Г после азотирования при 500 °С [88]

В совокупности вышеприведенные результаты позволяют сформировать общие представления о модели диффузии азота при азотировании металлических материалов с УМЗ структурой. Так, в работе [88] ученые приводят схему диффузии азота в материалах с различной структурой (КЗ и с УМЗ поверхностным слоем) (рисунок 1.17). Можно видеть, что на диффузионное продвижение атомов азота в значительной степени влияют границы зерен. Поскольку в материале с УМЗ структурой таких границ больше, то диффузия атомов в данном случае выше. Кроме этого, каналами диффузии могут также выступать двойники деформации, скопления дислокаций, вызванные предварительной деформационной обработкой. Данные условия позволяют осуществлять азотирование при низких температурах (низкотемпературное азотирование). Причем при низких температурах становится возможно формирование нитридов. Нитриды образуются на границах зерен (тройных точках) или на местах скопления дислокаций. При этом происходит преимущественно гетерогенное зарождение нитридной фазы.

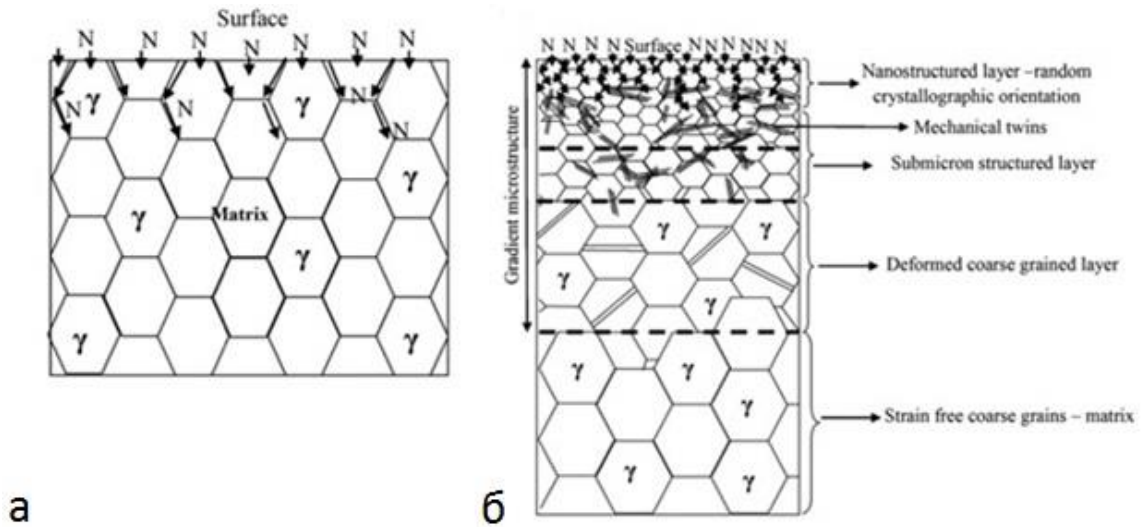


Рисунок 1.17. Схема диффузии азота при различном состоянии стали: а) КЗ состояние, б) с УМЗ поверхностным слоем [88]

Результаты испытаний на износостойкость показали, что изнашиванию подвергаются образцы в обоих состояниях структуры, однако, несмотря на равные условия азотирования, убыль массы (объема) образца с УМЗ поверхностным слоем ниже, чем у образца в КЗ состоянии (рисунок 1.18).

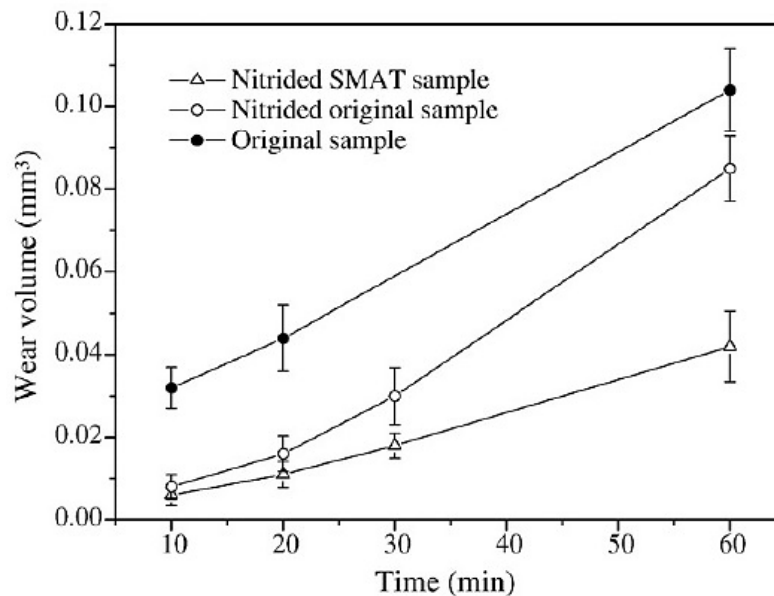


Рисунок 1.18. Убыль массы (объема) азотированных образцов во время испытаний на износостойкость [79]

1.3 Режимы ионного азотирования и их влияние на структуру и свойства сталей

Ионное азотирование включает в себя несколько взаимосвязанных стадий процесса обработки:

- получение активных частиц, то есть ионизация насыщающего элемента в газовой фазе, и доставка частиц к поверхности обрабатываемого металла;

- адсорбция атомов и ионов насыщающего элемента на поверхности металла, электронное взаимодействие этих ионов с металлом (хемосорбция) и массоперенос на границе металл – газовая среда (абсорбция);

- диффузия атомов и ионов от поверхности вглубь металла.

Процессы, протекающие на перечисленных стадиях, комплексно влияют на результат и эффективность ионного азотирования в тлеющем разряде. Поскольку в состав плазмы тлеющего разряда входят рабочие частицы, то ее параметры будут определять механизм адсорбции и ее скорость. Поэтому интенсивность диффузионного насыщения зависит от свойств газовой плазмы, ее ионного состава и энергии активных частиц.

В процессе ионного азотирования для управления структурой и механическими свойствами упрочненного слоя обрабатываемых деталей поддерживаются и контролируются следующие технологические параметры:

- 1) состав газовой среды;
- 2) температура обработки;
- 3) длительность процесса насыщения;
- 4) давление в рабочей вакуумной камере;
- 5) температура ионов;
- 6) плотность ионного тока;
- 7) основные параметры разряда, создающего плазму.

Таким образом, в настоящее время накопленный многолетний опыт исследования взаимодействия потока заряженных частиц с поверхностью металлических материалов дает возможность сформулировать общие принципы управления диффузионным насыщением в плазме тлеющего разряда.

Известно [40], что величина рабочих давлений газовой среды лимитируется физическими особенностями разряда и находится в диапазоне 10–1333 Па. В исследовании [8], проведенном И.А. Михайловым, в указанном диапазоне давлений чистого азота получена зависимость толщины нитридного слоя от режима ионного азотирования при температуре процесса 500 °С и длительности 1 ч (таблица 1.1). Анализ результатов определения видового состава ионов при помощи масс-спектрокопии, а также полученных вольтамперных характеристик разряда показал, что рост толщины нитридного слоя при повышении давления рабочего газа от 13,3 до 800 Па и напряжения от 400 до 1000 В связан с увеличением плотности потока и энергии ионов атомарного азота на поверхность катода. Похожие зависимости получил автор работы [13].

Таблица 1.1. Зависимость толщины нитридного слоя (мкм) от режима ионного азотирования [8]

Напряжение разряда, В	Давление газа, Па		
	13,3	133,3	800
400	–	1,8–2,4	4,9–5,5
1000	2,9–3,3	5,2–6,0	7,5–8,5

При значениях величины давления свыше 1333 Па и напряжения свыше 1200 В тлеющий разряд нестабилен и переходит в дуговой, вызывая локальное оплавление поверхности катода (детали) [8].

Значительное влияние на структуру стали оказывает состав насыщающей среды. Анализ литературы показал, что на сегодняшний день в целях обеспечения

экологической чистоты и безопасности перспективным является ионное азотирование в безаммиачных газовых средах [26,28]. Однако результаты исследований в работах [28,37] показывают, что с применением газовых сред, не содержащих аммиак, появляется проблема пассивации поверхности, связанная с образованием оксидов железа из-за наличия кислорода в рабочем пространстве камеры.

Проблема пассивации поверхности оксидами железа решается использованием особо чистых газов или добавлением в газовую среду водорода. Так, В.Г. Каплуном в технологическом университете Подолья Украины получена экспериментальная зависимость толщины азотированного слоя стали 40X от состава рабочей газовой среды (рисунок 1.19) [26]. Эксперименты проводились при давлении газа $P=100$ Па, температуре $T=560$ °С и выдержке в течение $t=1$ ч.

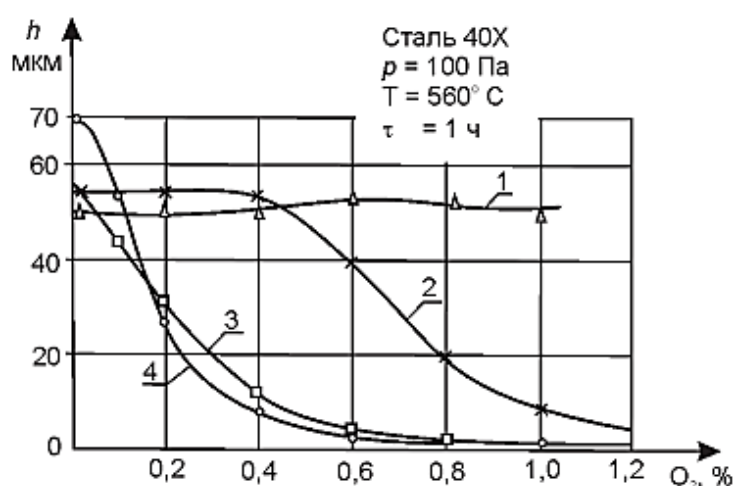


Рисунок 1.19. Толщина азотированного слоя на стали 40X после ионного азотирования в различных насыщающих средах: 1 – NH_3 ; 2 – 99 об. % N_2 + 1 об. % H_2 ; 3 – 100 % N_2 ; 4 – 75 об. % N_2 + 25 об. % Ar

Ученными установлено, что наличие в вакуумной камере даже небольшого количества кислорода ($\sim 0,4$ %) практически останавливает процесс азотирования. При добавке в рабочую газовую смесь даже небольшого количества водорода (1 %) интенсифицируется процесс диффузионного насыщения, т. е. происходит практически полная дезактивация кислорода. В работе [25] добавление водорода

до 5 об. % позволило получить качественные азотированные слои сталей 13X11H2B2MФ-Ш, 45X14H14B2M и других трудноазотируемых сталей.

При добавлении водорода необходимо отметить его влияние на структуру стали, которое показано в работе [9]. В данной работе ученые проводили азотирование образцов стали 35ХНЗМА в тлеющем разряде в среде чистого азота при давлении 1333 Па в течение 2 ч при 560 °С. Исследования образцов, которые прошли азотирование без использования водорода показали, что поверхностный слой представляет собой двухфазную смесь γ' -фазы (Fe_4N) с α -твердым раствором. Установлено, что при добавлении водорода в газовую смесь в небольшом количестве на поверхности стали формировалась однофазная область γ' -фазы. При дальнейшем увеличении содержания водорода в рабочей среде до 10 об. % толщина однофазной зоны увеличилась до 12 мкм. Похожие результаты получили авторы работы [29]. Ученые пришли к выводу, что наличие водорода в насыщающей среде способствует росту концентрации азота до 17 % по массе в поверхностном слое, что обуславливает образование однофазных зон с нитридными γ' и ε -фазами.

Необходимо отметить влияние водорода на характеристики тлеющего разряда. На рисунке 1.20 показано влияние концентрации водорода в азотно-водородной смеси на параметры тлеющего разряда и толщину слоя стали 1311H2B2MФ-Ш [8] при температуре процесса 600 °С, давлении 1333 Па и выдержке в течение 1 ч.

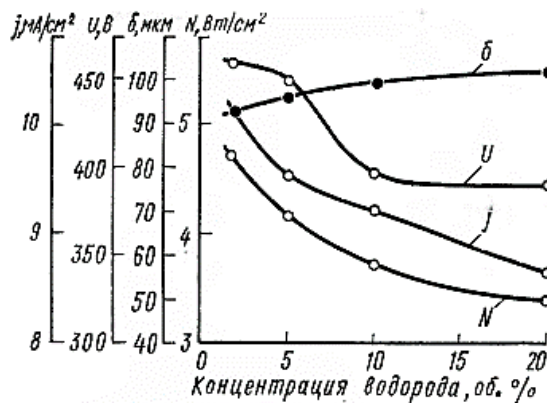


Рисунок 1.20. Влияние концентрации водорода в азотно-водородной смеси на параметры ионного азотирования и толщину слоя стали 1311H2B2MФ-Ш [8]

На представленном графике наблюдается своеобразное влияние водорода на такие характеристики как удельная мощность N . Несмотря на падение удельной мощности N , толщина слоя δ растет.

Также в работе [68] приведены результаты исследования ионного состава газа при ионном азотировании в тлеющем разряде в зависимости от концентрации водорода в чистом азоте. Автором этой работы установлено, что с увеличением объемной доли водорода в диапазоне 0–25 % в плазме тлеющего разряда происходит рост концентрации атомарных ионов азота, которые непосредственно участвуют в азотировании и формировании упрочненного слоя.

Известно [1,27], что наличие водорода в стали приводит к появлению микротрещин, снижению предела прочности на разрыв и сопротивлению усталости. Причем предельно допустимое содержание водорода в стали зависит от ее фазового и химического составов. Поэтому для предотвращения насыщения поверхности стали водородом при азотировании необходимо четко контролировать подачу водорода в рабочую камеру.

Анализ работы [30] показал, что при добавлении в насыщающую среду аргона и регулировании его количества возможно получение азотированного слоя с требуемой толщиной нитридной и диффузионной зон на сталях 40X и 38X2MЮА при давлении 80 Па и температуре 520 °С в течение 1 ч. Результаты исследования представлены на рисунке 1.21.

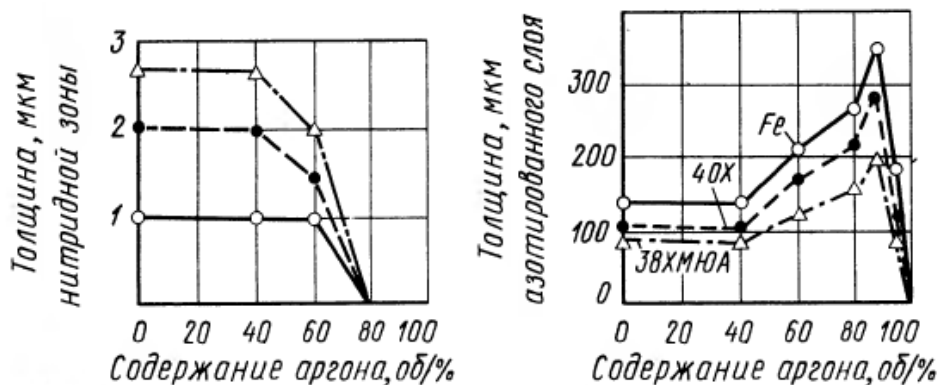


Рисунок 1.21. Влияние содержания аргона при ионном азотировании в аммиачной плазме на толщину нитридного и азотированного слоев [30]

Результаты исследований показали, что при использовании газовой смеси аммиака с 85–90 об. % аргона на поверхности сталей образуется только диффузионная зона, которая представляет собой высокоазотистый α -твердый раствор. Это объясняется тем, что ионы аргона имеют большую массу, по сравнению с элементами потока частиц, что приводит к более интенсивному распылению и разогреву поверхности металла. Кроме этого, в результате такой ионной бомбардировки на поверхности образуются дислокации, в которых коэффициент диффузия атомов азота имеет высокое значение [13,14].

Вышеприведенный литературный обзор влияния технологических параметров ионного азотирования в тлеющем разряде на структурно-фазовый состав и скорость роста азотированного слоя показал, что в настоящее время актуально проводить обработку с использованием многокомпонентных рабочих газовых сред, что позволяет управлять важнейшими параметрами и свойствами обработанной поверхности.

1.4 Способы математического моделирования процесса азотирования сталей

В настоящее время с целью совершенствования технологического процесса ионного азотирования конструкционных сталей и установления взаимосвязи между формируемыми диффузионными слоями и параметрами обработки часто применяется математическое моделирование.

Математическое моделирование позволяет получить более полные представления о процессах, протекающих в поверхностном слое материала во время обработки, дает возможность повышения эффективности азотирования за счет назначения оптимальных технологических режимов.

Известно [7–9,28,29], что наиболее критическим параметром при низкотемпературном ионном азотировании конструкционных сталей с УМЗ

структурой является температура, которая, как правило, не превышает 450 °С, поскольку превышение температуры обработки приводит к деградации структуры стали. Кроме этого, подбор оптимальных режимов обработки зачастую является очень длительным процессом и заключается в проведении большого количества экспериментов, что является экономически нецелесообразным. Математическое позволит осуществить первичную оценку влияния режимов обработки на температуру нагрева подложки и структурно-фазовый состав поверхностного слоя сталей.

В работе [46] учеными УГАТУ была предложена компьютерная модель, позволяющая осуществить подбор технологических параметров обработки для локального ионного азотирования с эффектом полого катода (ЭПК) зубчатого колеса из стали 38ХМЮА. Расчетные схемы подвода и отвода тепловой энергии от ионного потока на поверхность детали, используемые авторами работы [45], представлены на рисунке 1.22.

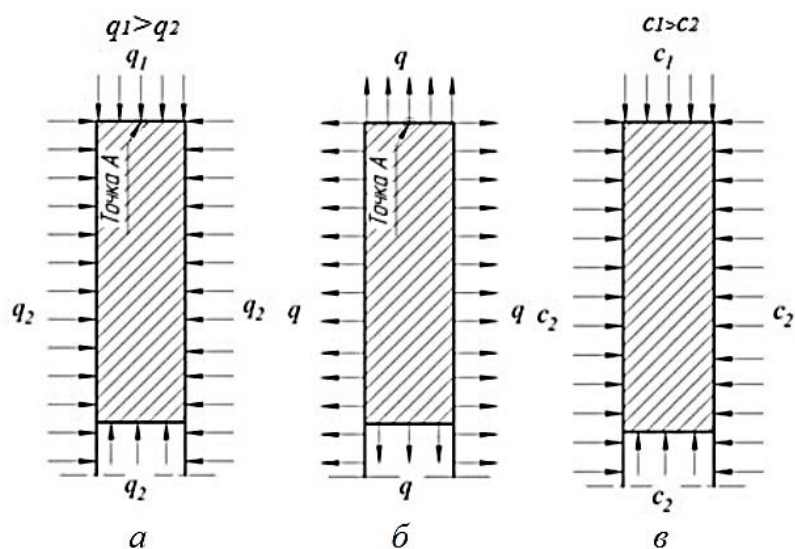


Рисунок 1.22. Схема подвода тепла поверхность детали от ионных потоков с энергиями q_1 и q_2 на (а), схема отвода тепла посредством излучения энергии (б), схема подвода ионных потоков с концентрации азота c_1 и c_2 (в) [46]

В результате анализа результатов работы установлено, что на температуру нагрева детали в значительной степени будет оказывать влияние плотность

ионного тока, которая находится в диапазоне 1–3 мА/см². Однако использование ЭПК позволяет увеличить плотность ионного тока до 10 мА/см². В этой связи можно сделать вывод о том, что температура нагрева детали в значительной степени будет определяться компонентным составом ионного тока на поверхность и тепловыми процессами, протекающими в этой области.

В работе [18] авторы, используя метод регрессионного анализа сформулировали математическую функцию процесса азотирования, которая была представлена в виде полинома третьей степени [13]:

$$y_i = b_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3(x_1^2 - \beta) + a_4(x_2^2 - \beta) + a_5x_1x_2,$$

где a_i – оцениваемые коэффициенты; β – параметр, рассчитываемый в зависимости от числа точек ядра композиционного плана $2n-p$, плеча «звездных» точек α и числа точек плана; x_1 – температура нагрева; x_2 – длительность обработки; y_i – отклик.

По разработанной функции авторы получили номограмму глубины диффузионного слоя (рисунок 1.23) и номограмму поверхностной твердости стали 38Х2МЮА (рисунок 1.24) при комплексном влиянии температуры и длительности азотирования.

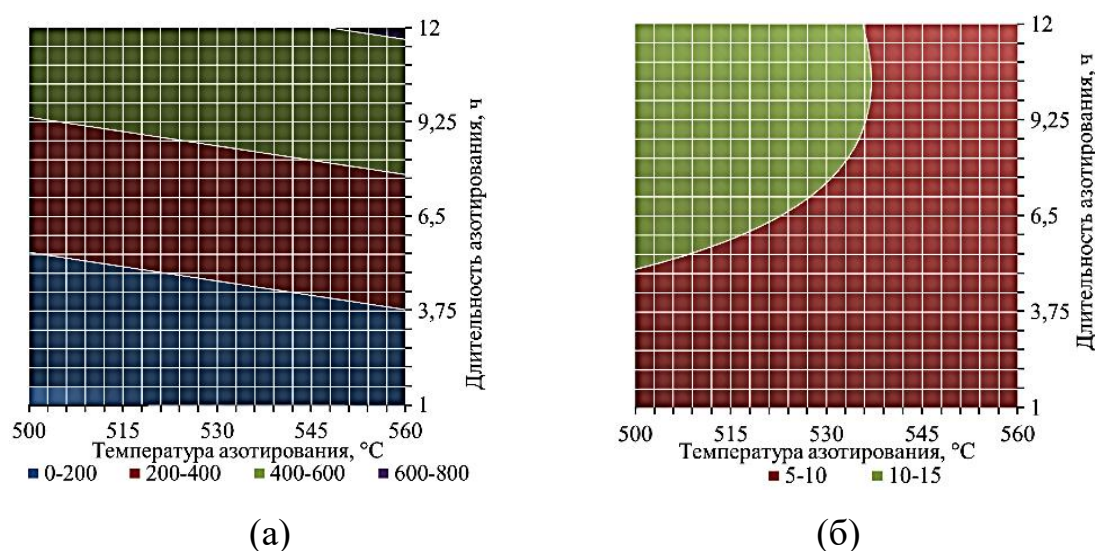


Рисунок 1.23. Зависимость толщины упрочненного слоя (а) и твердости поверхности (б) стали 38Х2МЮА от температуры и длительности выдержки [18]

В результате графоаналитического описания взаимосвязи входных и выходных переменных можно определить вероятную толщину упрочненного слоя и твердость поверхности путем проецирования функции отклика на плоскость входных данных (входных переменных).

В работе [24] для установления взаимосвязи технологических параметров азотирования в тлеющем разряде (давления газовой среды, межэлектродного расстояния и характеристик электрического разряда) с толщиной азотированного слоя был применен метод математического планирования, который основан на принципе «черного ящика». Параметром оптимизации являлась толщина азотированного слоя. Поиск решения сводился к получению уравнения вида:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \dots + b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{nm}x_nx_m.$$

После проведения экспериментов и анализа полученных данных авторы работы получили уравнение для расчета толщины диффузионного слоя в заданных граничных условиях. Уравнение имеет следующий вид:

$$y = 73,5 + 3,75x_1 + 17,5x_2 + 27,5x_3 + 1,25x_2x_3 + 1,25x_1x_2x_3,$$

где y – рассчитываемая толщина диффузионного слоя в α -твердом растворе; x_1 , x_2 , x_3 – параметры обработки: давление рабочего газа, межэлектродное расстояние и удельная мощность разряда, соответственно.

Взаимодействие газовой среды с поверхностью в процессе ее модификации в значительной мере зависит не только от состава потока частиц, бомбардирующих эту поверхность, но также и от его энергетических параметров [30]. Определение энергии падающего потока частиц является важной задачей для выявления энерго- и массообмена между газовой средой и поверхностью металла. Однако, при ХТО основанной на газоразрядных процессах, энергией потока частиц можно управлять путем изменения технологических параметров обработки, что часто можно видеть на практике.

И.М. Пастух в работе [32] показал, что распределение температуры поверхности деталей, которые проходят вакуумно-диффузионную газоразрядную

модификацию, зависит от давления в камере, расстояния между деталями или между деталями и анодом, состава газовой среды и размеров самого объекта модификации.

Автор работы [32] приводит результаты зависимости мощности разряда от давления газа и сопоставляет их с различными составами рабочего газа (рисунок 1.24).

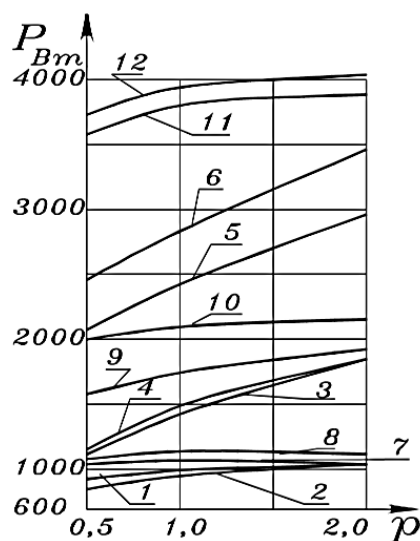


Рисунок 1.24. Зависимость мощности разряда от давления в различных газовых смесях: $N_{68}Ar_{22}H_{10}$: 1) d_{05t420} , 3) d_{05t500} , 5) d_{05t580} , 7) d_{25t420} , 9) d_{25t500} , 11) d_{25t580} ; $Ar_{90}H_{10}$: 2) d_{05t420} , 4) d_{05t500} , 6) d_{05t580} , 8) d_{25t420} , 10) d_{25t500} , 12) d_{25t58} [32]

Из рисунка 1.24 видно, что при малых расстояниях и температурах, т. е. когда разрядная компонента не играет существенной роли, различия в мощности разряда практически нет (при расстоянии 5 мм такое соотношение наблюдается до температуры 500 °С включительно). Тем не менее с увеличением расстояния температура поверхности все в большей мере формируется за счет разрядной компоненты, мощность разряда заметно отличается, причем она больше для аргоновой среды, учитывая большую ионизационную способность аргона (рост тока) и массу ионов сравнительно с азотом, который доминировал в предыдущих газовых средах.

Приведенные модели процесса ионного азотирования позволяют в какой-либо степени упростить технологическую подготовку операции. Однако по-прежнему остается открытой задача моделирования и описания процесса нагрева подложки в многокомпонентном рабочем газе. Поэтому проведение исследовательских работ в этой области является актуальной задачей.

Выводы к главе 1

1. Часто применяемым способом получения объемных образцов из сталей с УМЗ структурой является интенсивная пластическая деформация, поскольку этот метод технически прост, экономически целесообразен и обеспечивает высокие физико-механические свойства. Упрочнение стали при ИПД происходит в основном за счет формирования субзеренной структуры, где размер кристаллитов составляет 100–200 нм. Однако, стали, подвергнутые ИПД, имеют температуру термической стабильности около (400–450) °С. Поэтому, любая обработка, связанная с термическим воздействием, должна осуществляться при температурах ниже указанного диапазона.

2. Анализ отечественных и зарубежных исследований по влиянию технологических параметров ионного азотирования в тлеющем разряде на структуру, микротвердость и скорость роста упрочненного слоя показал, что для интенсификации процесса диффузионного насыщения поверхности стали при обработке перспективно использовать сложные рабочие газовые среды, содержащие водород и аргон. Однако, в настоящее время не определены оптимальные соотношения компонентов рабочей газовой смеси. Поэтому исследования, направленные на решение данной задачи, являются весьма актуальными.

3. Разработка математической модели, основанной на регрессионном анализе может позволить установить зависимости между технологическими параметрами

ионного азотирования в тлеющем разряде (напряжение между электродами, давление рабочего газа и его компонентный состав) и температурой нагрева обрабатываемого изделия и его структурно-фазовым составом поверхности.

Глава 2. Объект и методики экспериментальных исследований

В данной главе представлено описание исследуемых материалов, методики исследования и используемое оборудование.

2.1 Объект исследований, область применения исследуемых материалов

Объектом исследований являются технологии структурно-фазового модифицирования поверхности конструкционных сталей с УМЗ структурой методом ионного азотирования в тлеющем разряде. В качестве материалов для исследования были выбраны конструкционные стали 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш, химический состав которых приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав исследуемых сталей

Материал	Химический состав, %
13X11H2B2MФ-Ш (ГОСТ 5949-75)	0,10–0,16 <i>C</i> ; 10,5–12,0 <i>Cr</i> ; 1,5–1,8 <i>Ni</i> ; 0,18–0,30 <i>V</i> ; 0,35–0,50 <i>Mo</i> ; 1,60–2,0 <i>W</i>
12X18H10T (ГОСТ 7417-75)	≤0,12 <i>C</i> ; 17–19 <i>Cr</i> ; 9–11,0 <i>Ni</i> ; ≤0,8 <i>Ti</i>

Сталь 12X18H10T (ГОСТ 8559–75) – конструкционная легированная сталь аустенитного класса, имеет высокую коррозионную стойкость, вследствие чего применяется в конструкциях, работающих в контакте с различными средами окислительного характера; в некоторых органических кислотах, растворителях, атмосферных условиях и т.д. Применяется для изготовления лопаток наземных газотурбинных двигателей. Особенности структуры аустенитных сталей, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением, рассмотрены в работах [82,86]. Данная сталь имеет низкую усталостную прочность и

износостойкость поверхности, поэтому номенклатура изготавливаемых изделий из данного материала весьма ограничена.

Сталь 13X11H2B2MФ-Ш (ЭИ-961) (ГОСТ 5949–75) – конструкционная сталь мартенситного класса, применяется для изготовления высоконагруженных шестерней, валов, муфт, рессор. Большое распространение сталь получила в качестве материала компрессорных лопаток наземных газотурбинных двигателей, работающих на износ в условиях контактных и изгибных нагрузок при температурах до 600 °С. Сталь является двухфазной, ее структура представлена зернами феррита и частицами вторичной фазы – карбидов типа Me_xC . Карбидные частицы распределены равномерно по объему и находятся преимущественно на границах зерен мартенситной фазы. Для повышения эксплуатационных свойств данную сталь подвергают азотированию при 500–600 °С.

2.2 Методика подготовки образцов сталей с КЗ и УМЗ структурой

Для исследований были подготовлены образцы, вырезанные из калиброванных термообработанных прутков диаметром 20 мм конструкционных сталей аустенитного – 12X18H10T, и мартенситного – 13X11H2B2MФ-Ш, классов.

Образцы сталей с КЗ структурой получали путем термообработки: 12X18H10T закаливали в масле после нагрева до температуры 1050 °С; 13X11H2B2MФ-Ш закаливали в масле после нагрева до температуры 1050 °С с последующим отжигом при 800 °С в течение 1 часа. В результате данного воздействия средний размер зерна сталей составил около 1–1,5 мкм.

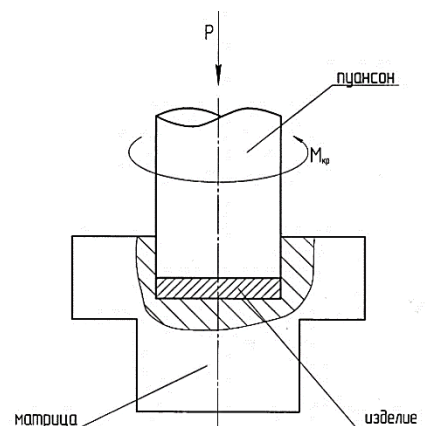
Термическую стабильность сталей после ИПДК устанавливали методом отжига образцов при температурах 400, 450, 500, 550, 600 °С в течение 1 часа.

УМЗ структуру образцов формировали методом ИПДК. Сущность данного метода заключается в установке заготовки в виде диска между бойком и матрице. При осуществлении процесса кручения бойка под квазистационарным давлением

материал заготовки подвергается деформации сдвига. Предварительно, или в процессе ИПДК, матрица и образец могут дополнительно нагреваться до температур 550-600 °С. На рисунке 2.1 представлен внешний вид установки для ИПДК и принципиальная схема обработки.



(a)



(б)

Рисунок 2.1. Установка для ИПДК (а) и принципиальная схема обработки (б)

На рисунке 2.1 б образец – 1 помещается между верхним – 2 и нижним – 3 бойками. После чего к образцу прикладывается заданная нагрузка P и придается заданное количество оборотов бойка. В работе образцы изготавливали при следующих параметрах ИПДК: давление $P=6$ Гпа, количество оборотов $n=10$, при температуре $T=300$ °С. После обработки образцы исследуемых сталей имели вид диска диаметром $d=20$ мм и толщиной $h=1$ мм.

2.3 Методика ионного азотирования образцов сталей в тлеющем разряде

В работе для проведения ионного азотирования использовалась установка ЭЛУ-5М, которая предназначена для проведения химико-термической и термической обработки изделий в вакууме. Принципиальная схема обработки на установке ЭЛУ-5М показана на рисунке 2.2.

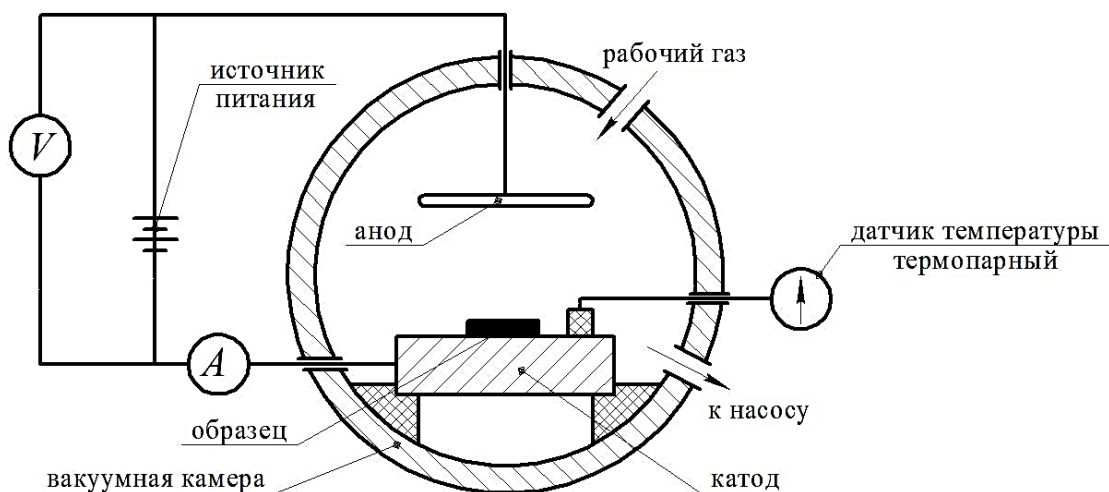


Рисунок 2.2. Принципиальная схема обработки образцов на вакуумной установке ЭЛУ-5М

Установка ЭЛУ-5М оборудована пластинчато-роторным насосом, обеспечивающий давление в рабочей камере до 1–10 Па необходимое для реализации тлеющего разряда. Для зажигания и поддержания тлеющего разряда используется источник питания постоянного тока, характеристики которого приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Технические характеристики источника питания.

Параметр	Значение
Входное напряжение	3-фазная сеть 380/220 В, 50 Гц
Диапазон выходного напряжения	65–1000 В
Диапазон выходного тока	1–10 А
Тип выходного напряжения	Постоянное
Режим стабилизации	Напряжения, тока

Контроль температуры образцов проводили с использованием хромель-никелевой термопары и откалиброванного пирометра

Для применения в процессе обработки газовых смесей различного состава установка оборудована системой газообеспечения, общий вид которой показан на

рисунке 2.3. Система включает в себя трехканальный регулятор расхода газа РРГ-12 (РРГ) (рисунок 2.3, а) с максимальной пропускной способностью 180 л/ч и генератор водорода СПЕКТР 2.000.002 РЭ (рисунок 2.3, б), способный получать водород чистотой, не ниже 99,999 %.



(а)



(б)

Рисунок 2.3. Система газообеспечения установки ЭЛУ-5М: а) РРГ-12; б) генератор водорода СПЕКТР 2.000.002 РЭ

Эксперименты по ионному азотированию сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш в тлеющем разряде заключались в следующем: образцы устанавливали на катод из нержавеющей стали с последующей откачкой атмосферного газа до давления около 5 Па. Затем проводился напуск инертного газа аргона Ar до давления 1000 Па, с последующей откачкой до 10-15 Па. При данном давлении инициировался тлеющий разряд с напряжением до 1 кВ с целью очистки поверхности образцов методом ионного распыления в течение 10-15 минут. Температура образцов при этом не превышала 250 °С.

На следующем этапе в вакуумную камеру напускалась рабочая газовая смесь до рабочего давления, при этом напряжение снижалось до рабочего. Нагрев образцов до температуры азотирования осуществлялся потоком ионов на катод (азотирование с холодными стенками). Плотность ионного тока при этом составляет 1–3 мА/см². При достижении требуемой температуры проводилась выдержка в течение необходимого времени. Выгрузку образцов из установки проводили после их охлаждения в вакууме в течение 1,5 часа.

2.4 Методика оптической металлографии

Для выявления структуры материала образцы шлифовали и полировали на алмазных пастах с абразивом зернистостью от 14/7 до 1/0 мкм. Для выявления структуры шлифы травили растворами кислот в течение 20–30 с. Сталь 13Х11Н2В2МФ-Ш травили раствором HNO_3 (2,5 мл) и HCl (7,5 мл), а сталь 12Х18Н10Т – раствором CH_3COOH (10 мл), HNO_3 (10 мл) с 3–5 каплями глицерина.

Анализ структуры сталей и расчет среднего размера зерна проводили на фотографиях шлифов, полученных с помощью металлографического микроскопа *Olympus GX-51*. Для расчета среднего размера зерна использовали метод секущих (ГОСТ 21073.3-75), в основе которого принята пропорциональность между плотностью границ зерен и плотностью точек и следов на секущей линии. На рисунке 2.4 представлена схема определения размера зерна методом секущих.

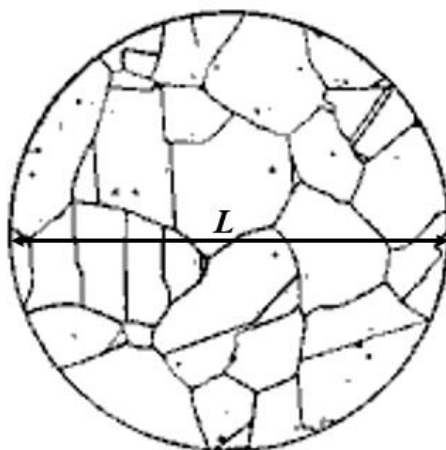


Рисунок 2.4. Схема замера размера зерна методом секущих

Таким образом диаметр зерен определялся по формуле

$$d = \frac{L}{m},$$

где m – число пересечений секущей границами зерен; L – длина секущей.

2.5 Методика рентгеноструктурного анализа

В настоящей работе для определения фазового состава материала использовали метод рентгеноструктурного анализа. Схема съемки рентгеновской дифракции с поверхности образца приведена на рисунке 2.5.

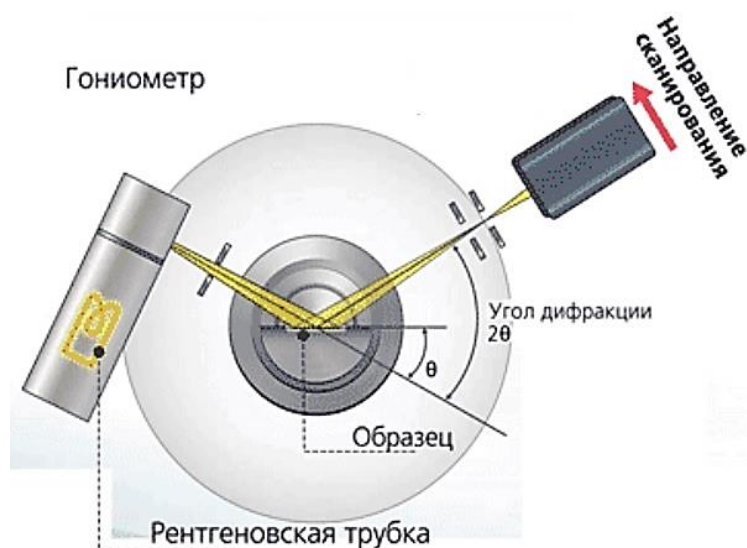


Рисунок 2.5. Схема дифракционной съемки на дифрактометре *Rigaku Ultima IV*

Анализ проводился на дифрактометре *Rigaku Ultima IV* с фокусировкой гониометра по Бреггу–Брентано с неподвижной рентгеновской трубкой, вращающимся образцом и счетчиком. На областях интенсивной рентгеновской дифракции съемки проводили с шагом $0,02^\circ$ и длительностью накопления рефлексов 10 с, а для областей фонового шума $0,1^\circ$ и длительностью 5 с.

Обработку рентгенограмм проводили с использованием компьютерной программы *POWDER CELL 2.4*.

2.6 Методика растровой и просвечивающей электронной микроскопии

Тонкую структуру материала исследовали на просвечивающем электронном микроскопе *JEOL JEM-2100*. С помощью растрового электронного микроскопа *JEOL JSM-6490LV* исследовали рельефы диффузионного слоя после травления на поперечном шлифе образцов. Ускоряющее напряжение регулировалось в пределах от 1 до 30–50 кВ.

2.7 Методика определения микротвердости

Измерения микротвердости материала осуществляли методом Виккерса по стандарту ГОСТ 9450-76 (рисунок 2.6).

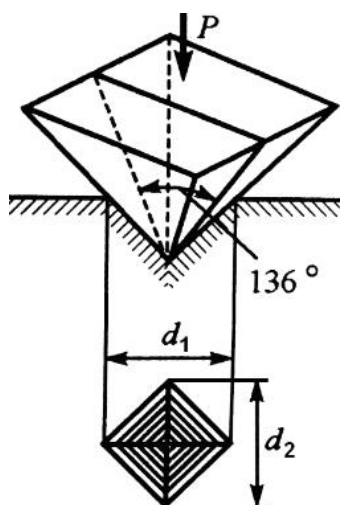


Рисунок 2.6. Схема замера микротвердости методом Виккерса

В качестве индентора использовалась алмазная четырехгранная пирамидка с углом при вершине 136° . Нагрузка на индентор P составила от 0,05 до 5,0 Н в течение 10 с. После удаления индентора измерялись длины диагоналей отпечатка. Величина микротвердости определялась по шкале Виккерса как отношение

нагрузки P к условной площади боковой поверхности полученного отпечатка по формуле:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2},$$

где P – нагрузка, Н; d – среднее арифметическое длин диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мкм.

Измерения микротвердости проводились на «косых» шлифах с углом скоса 6° , с последующей стабилизации значений путем математических вычислений. Подготовка шлифов заключалась в заливке образцов в эпоксидный клей с последующей шлифовкой и полировкой на алмазных пастах. Эффективная толщина упрочненного слоя определялась по кривой распределения микротвердости до значения твердости основы.

2.8 Методика определения износостойкости поверхности образцов

Определение износостойкости образцов, прошедших азотирование проводилось на установке *High temperature tribometer (CSM-instruments)* (рисунок 2.7) с использованием стандартной методики «шар по диску» (рисунок 2.8) (международный стандарт *ASTM G 133 - 95*).

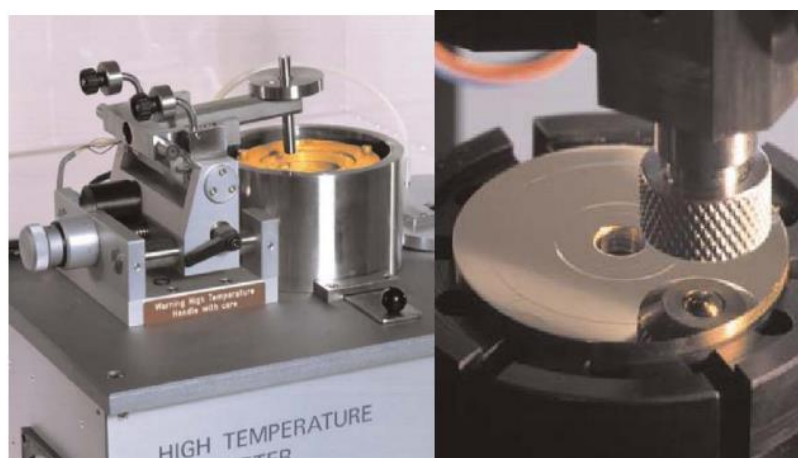


Рисунок 2.7. Общий вид установки *High temperature tribometer (CSM-instruments)*

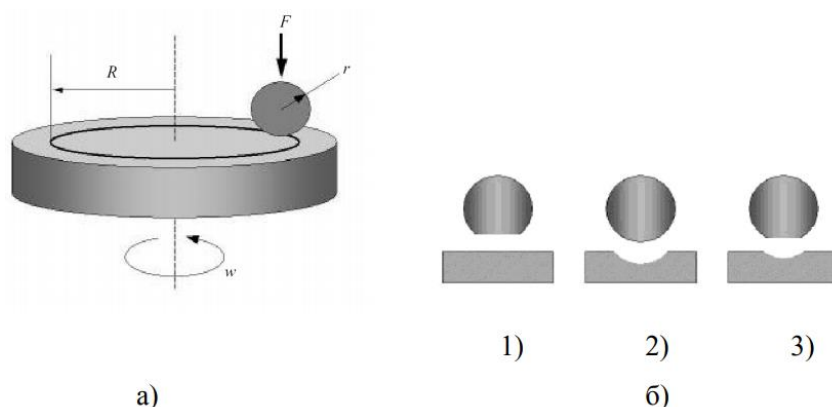


Рисунок 2.8. а) схема проведения эксперимента по определению износостойкости на установке *High temperature tribometer (CSM-instruments)*; б) возможные варианты износа в системе «шар–диск»

На рисунке 2.8, а F – сила (нагрузка), действующая на шар; r – радиус шара; R – радиус диска; w – скорость вращения диска.

На рисунке 2.8, б также показаны три возможных варианта износа системы «шар–диск»: 1) износ только шара; 2) износ только диска; 3) износ и шара, и диска. В качестве контртела использовали шарик из стали ШХ15 диаметром 3 мм. Испытания проводили в режиме сухого трения при нагрузке на контртело 4 Н и радиусе вращения образца 3 мм. Износостойкость оценивалась по убыли массы образцов за время испытаний.

2.9 Методика определения хрупкости азотированного слоя

Хрупкость упрочненного слоя на образцах, прошедших ионное азотирование в тлеющем разряде производится по методике, разработанной Всероссийским институтом авиационных материалов. На рисунке 2.9 представлена шкала хрупкости упрочненного слоя в зависимости от характера отпечатка пирамиды.





Группа	Вид отпечатков по Виккерсу	Определение	Примечание
I		Нехрупкие	Во всех случаях допустимы
II		Слегка хрупкие	
III		Хрупкие	Недопустимы на шлифованных поверхностях
IV		Очень хрупкие	Во всех случаях недопустимы

Рисунок 2.9. Шкала хрупкости азотированного слоя [31]

Сущность данного метода оценки хрупкости слоев заключается в сравнении отпечатка алмазной пирамидки на оптическом изображении с эталонными, которые соответствуют шкале определенной группы. Недопустимыми являются слои, на которых получают отпечатки групп III и IV.

Глава 3. Исследование влияния технологических параметров ионного азотирования на диффузионные процессы в сталях 12X11H2B2MФ-Ш и 13X11H2B2MФ-Ш

В процессе химико-термической обработки для управления структурой и механическими свойствами получаемого модифицированного слоя обрабатываемой детали поддерживаются и контролируются технологические параметры обработки, которые находятся между собой в сложной зависимости. В связи с этим в настоящее время применяемые технологические процессы химико-термической обработки основаны на экспериментальном подборе оптимальных режимов обработки [37].

Главным условием качества и производительности процесса ионного азотирования является оптимальная температура подложки T . Обеспечение оптимальной температуры реализуется посредством подбора технологических параметров процесса (напряжение между катодом-подложкой и анодом, давление в камере и химический состав рабочей газовой смеси) [37]. Как было сказано выше, подбор параметров производится эмпирически и является очень трудоемким, что приводит к существенным экономическим потерям и снижению производительности операции ионного азотирования.

Решение проблемы прогнозирования и контроля температуры подложки-катада может быть найдено путем математического моделирования процесса нагрева в процессе обработки.

В данной главе рассматривается создание математической модели методом регрессионного анализа. Данная модель позволяет определять и прогнозировать температуру подложки, находящаяся в зависимости от технологических параметров ионного азотирования в тлеющем разряде. При этом модель отличается возможностью учета сложного химического состава рабочего газа, состоящего из трех элементов: Ar , N_2 , H_2 .

3.1 Математическое моделирование процесса нагрева подложки-катода при ионном азотировании в тлеющем разряде

Известно [28, 29], что на температуру подложки в процессе ионно-плазменного азотирования влияет множество факторов. С целью исключить из математической модели внутренние физико-химические взаимодействия необходимо использовать метод регрессионного анализа или метод «черного ящика». На рисунке 3.1 представлена структурная схема метода «черного ящика».

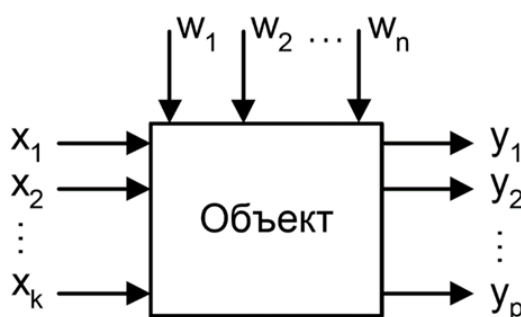


Рисунок 3.1. Структура метода «черного ящика»:

x_i – входные факторы, y_i – значение функции отклика, w_i – случайные возмущающие воздействия

При моделировании ионного азотирования входными факторами являются только технологические параметры. Таким образом из расчета исключаются физико-химических явлений протекающие при обработке. В итоге, посредством данных исключений, уменьшается время на обработку модели.

Конкретными входными параметрами, влияющими на температуру нагрева подложки при обработке, являются: напряжение между электродами, рабочее давление в камере, состав рабочей газовой смеси [32]. Следовательно, математическая зависимость температуры подложки-катода от входных факторов, представляет собой многофакторную функцию, сложность которой будет

определяться количеством входных факторов. В данном случае количество входных параметров – 4.

При таком небольшом количестве независимых входных факторов, для построения модели, рационально применить метод полного факторного эксперимента (ПФЭ) [41]. Поскольку метод ПФЭ базируется на множественной регрессии, то при его использовании необходимость во множестве экспериментов отсутствует, что делает процесс получения аналитического уравнения весьма простым.

Таким образом, используя методы ПФЭ и «черного ящика» можно получить функцию (модель) влияния внешних факторов (технологических режимов) на температуру нагрева подложки-катода. Данная модель имеет вид собой ряд Фурье, который получен результате разложения полинома функции отклика. Общий вид функции представлен формулой 3.1 [41]:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i x_i + \sum_{\substack{j=k \\ i=1}}^{\substack{i=t \\ j=n}} b_j c_i + \sum_{i=1}^n w_i, \quad (3.1)$$

где y – функция отклика; x_i – входные факторы; K – число факторов; n – число экспериментов по методу ПФЭ; c_i – i -ый элемент множества сочетаний входных факторов; w_i – случайные ошибки наблюдения.

Входными факторами x_i для функции температуры подложки T , °C при ионном азотировании являются:

- 1) разность потенциалов, приложенная к подложке (U , В).
- 2) вакуумное давление в камере (P , Па).
- 3) концентрация аргона (μAr , %)
- 4) безразмерный коэффициент k .

Каждый входной фактор x_i имеет общую область определения. Пределы значений параметров процесса ионного азотирования установлены до проведения

эксперимента (таблица 3.1) и являются статистическими данными лаборатории ФГБОУ ВО УГАТУ.

Таблица 3.1. Границы определения входных факторов

Фактор (параметр обработки)	Наименьшее значение, $x_{i \min}$	Наибольшее значение, $x_{i \max}$
$U, В$	400	450
$P, Па$	250	350
$\mu (Ar), \%$	30	80
k	0	1

Согласно методу ПФЭ, каждая комбинация входных факторов x_i будет представлять собой четко определенное состояние всей системы. Таким образом, множеству комбинаций технологических параметров будет соответствовать конкретное множество значений функций [18,49]. Поэтому после кодирования факторов функция влияния технологических параметров на температуру подложки графически выразится в 4-х мерном пространстве в форме гиперкуба, который представлен на рисунке 3.2.

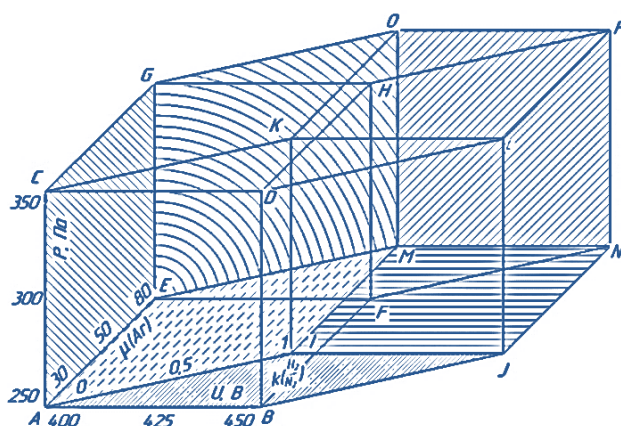


Рисунок 3.2. Гиперкуб пространства определения функции отклика

На рисунке 3.2 точка P и A – максимальное и минимальное значения функции отклика, соответственно.

В работе используется рабочая газовая смесь состоящая из трех химических элементов: аргона, азота и водорода. Для того чтобы учесть влияние такой сложной смеси, на функцию отклика был безразмерный коэффициент k , показывающий соотношение азота к водороду (N_2/H_2). При этом становится возможным учесть различные составы рабочей газовой смеси.

Безразмерный коэффициент k определяется по формуле 3.2:

$$k = \frac{\mu H_2}{\mu N_2} \quad (3.2)$$

Для приведения входных факторов к общей области определения было проведено их кодирования. Поскольку ряд Фурье имеет границы, то кодирование фактора приводит его к определенности на интервале $[-1;1]$. Кодирование производится согласно методу ПФЭ по формуле 3.3 [41]:

$$z_i = \frac{x_i - x_{cp}}{\Delta x}, \quad (3.3)$$

где x_{cp} – среднее значение фактора; Δx – дисперсия фактора.

Достоверность полученного уравнения функции отклика (функции температуры) влияния параметров азотирования на температуру подложки проверяется по F -критерию Фишера [41] и будет определяться по формуле 3.4:

$$F \geq \frac{S_{ab}^2}{S_b^2}, \quad (3.4)$$

где F – критерий Фишера ($F=19$ при доверительной вероятности β (чаще всего равной 0,95) [9]); S_{ab}^2 – дисперсия адекватности; S_b^2 – величина ошибки коэффициентов b_i .

Для получения необходимой выборки данных были проведены эксперименты по нагреву в тлеющем подложки-катода установке ЭЛУ-5. Таким путем происходила имитация нагрева детали при ионном азотировании с варьированием технологических параметров. Полученные результаты измерения

температуры положки-катада при конкретном режиме обработки представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Значения режимов обработки в кодированном виде

<i>№ режима обработки</i>	<i>U, В</i>	<i>P, Па</i>	$k(\frac{\mu H_2}{\mu N_2})$	$\mu(Ar), \%$	<i>T, °C</i>
1	-1	-1	-1	-1	432
2	-1	-1	1	1	571
3	-1	-1	-1	1	472
4	-1	-1	1	-1	442
5	1	-1	-1	-1	609
6	1	-1	1	1	794
7	1	-1	-1	1	754
8	1	-1	1	-1	627
9	-1	1	-1	-1	442
10	-1	1	1	1	690
11	-1	1	-1	1	536
12	-1	1	1	-1	486
13	1	1	-1	-1	706
14	1	1	1	1	950
15	1	1	-1	1	889
16	1	1	1	-1	730

Исследуемой выборкой являются значения функции отклика ($T, ^\circ C$). Качество данной выборки будет определяться по критерию Кохрена [41], которое представляет собой формулу 3.5:

$$G \leq G_T, \quad (3.5)$$

где G_T – критерий Кохрена ($G_T=0,3346$ для 2 степеней свободы); G – отношение максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий выборки.

В данном случае, согласно формуле 3.5:

$$0,29749 \leq 0,3346.$$

Таким образом, полученные значения функции отклика достоверно описывают величину нагрева подложки.

Возможность повторения эксперимента – дисперсией всего эксперимента, которая является средней дисперсией всех повторений (итераций) и определяется по формуле 3.6:

$$S^2(y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i^2, \quad (3.6)$$

где S_i^2 – сумма всех дисперсий эксперимента.

При двух итерациях $S^2(y) = 44,6$:

Приведенные выше результаты позволяют утверждать, что полученная, в результате эксперимента, выборка является достоверной. Поэтому полученные значения нагрева температуры подложки-катода могут быть использованы для создания математической модели.

По полученной выборке эксперимента значения коэффициентов входных факторов b_i уравнения 3.1 определяются согласно следующей формуле 3.7:

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i)}{N}, \quad (3.7)$$

Значимость кодированных коэффициентов регрессии b_i уравнения 3.1 определяется условием Стьюдента по формуле 3.8:

$$\frac{|b_i|}{S_b} \geq t_T, \quad (3.8)$$

где t_T – число Стьюдента (1,746 для 16 степеней свободы и уровня значимости $\alpha=0,05$).

Значения коэффициентов b_i , полученные по формуле 6 и прошедшие проверку согласно формуле 7, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 Значения коэффициентов b_i

Коэффициент	Значение	Условие по формуле 5
$b_1(U, B)$	124,25	15,759285 > 1,746
$b_2(P, Па)$	45,5	5,771006 > 1,746
$b_3(k)$	28,125	3,567243 > 1,746
$b_4(\mu(Ar))$	73,875	9,369958 > 1,746
$b_{12}(UP)$	15,875	2,013510 > 1,746
$b_{13}(U\mu(Ar))$	15,5	1,965947 > 1,746
$b_{34}(k\mu(Ar))$	16,125	2,045219 > 1,746

Поскольку функция отклика определяет только максимальную достижимую температуру нагрева подложки-катода при заданных постоянных входных факторах, то из общего уравнения можно исключить значение нулевого коэффициента b_0 .

Таким образом, искомая функция температуры подложки T , °C в процессе ионного азотирования в тлеющем разряде имеет вид:

$$T = 124,25U + (45,5 + 15,875U)P + (15,5U + 16,125k)\mu_{Ar}, \quad (3.9)$$

Результат сравнения эмпирических и расчетных данных представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Сравнение эмпирических и расчетных данных

№ режима обработки	T , °C	$T_{рас}$, °C	Отклонения в %
1	432	402,75	6,770833
2	571	575,75	0,831874
3	472	487,25	3,230932
4	442	426,75	3,450226
5	609	588,5	3,366174
6	794	823,5	3,715365
7	754	735	2,519894
8	627	612,5	2,3126
9	442	462	4,524887
10	690	635	7,971014
11	536	546,5	1,958955

12	486	486	0
13	706	711,25	0,743626
14	950	946,25	0,394737
15	889	857,75	3,515186
16	730	735,25	0,719178
<i>сумма</i>	10130	10032	46,02548
<i>Среднее</i>	633,125	627	2,876593

Согласно формуле 3.4 адекватность полученной модели подтверждается следующим неравенством:

$$F = 19 \geq \frac{S_{ab}^2}{S_b^2} = 4,5.$$

Отношение дисперсии адекватности к величине ошибки коэффициентов b_i составило 4,5 ($19 > 4,5$). Полученные данные позволяют утверждать, что математическая модель является адекватной. Результаты сравнения эмпирических и расчетных данных показали, что точность полученной модели составляет 92 %.

По полученной функции был проведен расчет и построена зависимость температуры подложки от изменяющихся технологических параметров обработки, которая имеет экспоненциальный вид (рисунок 3.3).

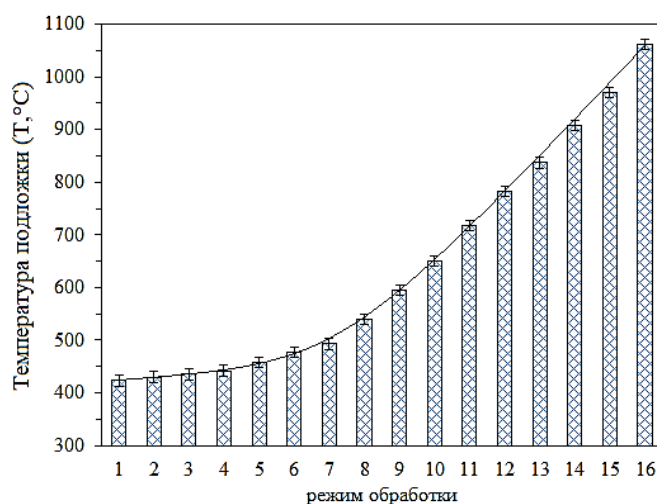


Рисунок 3.3. Зависимость расчетной и экспериментальной температур нагрева подложки от номера режима обработки ионного азотирования

Анализ результатов моделирования показал, что на функции отклика температуры (T , °C) значительное влияние оказывают количественные и качественные характеристики газовой смеси. При этом чистое количество азота N_2 оказывает меньшее влияние на рост функции отклика, чем количество водорода H_2 .

3.2 Исследование влияния состава рабочего газа на микроструктуру и микротвердость сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш

При ионном азотировании сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш использовали рабочую газовую смесь, содержащую аргон Ar , азот N_2 и водород H_2 . В эксперименте изменяли содержание водорода и аргона. Составы рабочей газовой смеси приведены в таблице 3.1. Обработку проводили при температуре $T=550^\circ\text{C}$ в течение 6 часов при давлении газа $P=150$ Па, напряжении разряда $U=460$ В и токе $I=0,35$ А. Непосредственно перед азотированием образцы подвергались ионной очистке в среде чистого аргона под давлением $P=10$ Па в течение 15 мин при напряжении 0,9-1 кВ.

Таблица 3.3. Составы рабочих газовых смесей

Номер газовой смеси	Состав рабочего газа
1	60 % Ar + 30 % N_2 + 10 % H_2
2	55 % Ar + 30 % N_2 + 15 % H_2
3	50 % Ar + 30 % N_2 + 20 % H_2
4	45 % Ar + 30 % N_2 + 25 % H_2
5	40 % Ar + 30 % N_2 + 30 % H_2

Известно, что состав рабочей газовой среды в значительной степени оказывает влияние на микроструктуру модифицированного слоя в процессе ионного азотирования. Исследования микроструктуры азотированного слоя проведены в поперечном сечении образцов сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-

Ш, прошедших обработку при различном составе рабочего газа. В эксперименте изменялось содержание водорода от 10 до 30%. На рисунке 3.4. представлены растровые изображения микроструктуры поверхностного слоя исследуемых сталей.

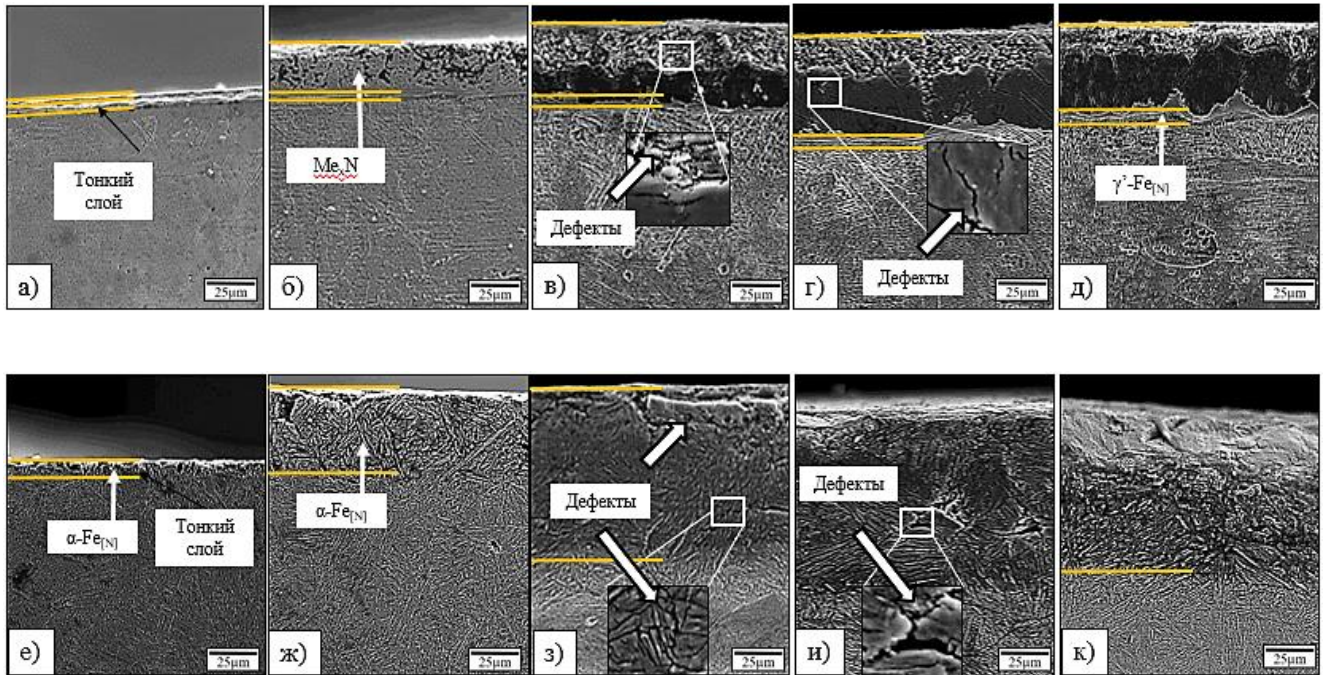


Рисунок 3.4. Растровые изображения модифицированного слоя образцов стали 12X18H10T (а–д) и стали 13X11H2B2MФ-Ш (е–к) в поперечном сечении после ионного азотирования при различном составе рабочей газовой среды ($U=440$ В, $P=250$ Па, $T=550$ °С, $t=6$ ч)

Анализ полученных растровых изображений (рисунок 3.3) показал, что изменение содержания водорода в составе рабочего газа от 10 до 30 % значительно влияет на микроструктуру исследуемых сталей после обработки. На образцах, прошедших обработку при содержании 15 % H_2 , скорость роста в 2–2,5 раза выше, чем при азотировании в рабочей газовой среде, содержащей 10 % H_2 . При обработке в газе с 25 % H_2 и более скорость роста азотированного слоя повышается до 3 раз. Повышение скорости роста азотированного слоя вызвано химическим травлением оксидной пленки водородом, которая препятствует адсорбции атомов азота на поверхности образцов [28]. Однако на образцах, прошедших обработку при

содержании в рабочем газе более 15 % H_2 (рисунок 3.3, в, г, д, з, и, к), в приповерхностных участках поверхностного слоя наблюдаются дефекты в виде трещин и сколов. Причем трещины формируются по границам зерен (транскристаллитное растрескивание) [27]. Полученные данные свидетельствуют о водородном охрупчивании поверхности материала вследствие его высокой концентрации в рабочем газе.

Для оценки толщины упрочненного слоя проводили измерения микротвердости по глубине образцов. Полученные в результате измерений распределения микротвердости приведены на рисунке 3.4.

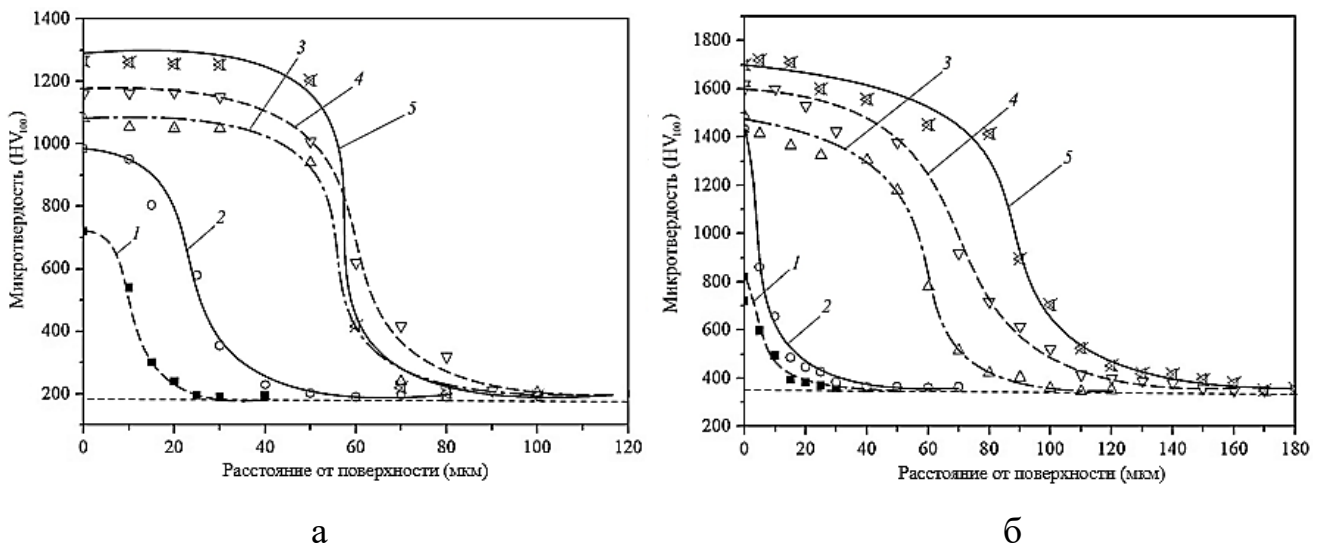


Рисунок 3.5. Распределения микротвердости по глубине образцов из стали 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б) после ионного азотирования при различном содержании водорода в газовой среде ($P=250$ Па, $t=6$ ч, $T=550$ °C): 1 – 10 % H_2 , 2 – 15 % H_2 , 3 – 20 % H_2 , 4 – 25 % H_2 , 5 – 30 % H_2

Анализ профилей микротвердости (рисунок 3.4) показал, что с увеличением содержания водорода в составе рабочего газа от 10 до 30 % толщина упрочненного слоя может увеличиваться до 4–5 раз для стали 12X18H10T и до 6–7 раз для стали 13X11H2B2MФ-Ш. Установлено, что на образцах, прошедших азотирование в рабочей газовой смеси, содержащей до 15 % H_2 , наблюдается более плавный спад микротвердости от поверхности к основному материалу. При обработке в газовой

смеси с более чем 15 % H_2 на полученных профилях (рисунок 3.4) наблюдается «квазиплато», в котором величина микротвердости с увеличением расстояния от поверхности практически не изменяется. Эффективное упрочнение поверхности для стали 12X18H10T в 5–6 раз, а для стали 13X11H2B2MФ-Ш в 4–4,5 раза происходит при содержании водорода в рабочем газе от 15 %.

Для определения оптимального содержания водорода в составе рабочего газа с точки зрения качества модифицированного слоя проводили оценку его хрупкости по методике ВИАМ [31]. На рисунке 3.5 представлены фотографии отпечатков микротвердости на поперечном шлифе образцов стали 12X18H10T, прошедших азотирование при различном составе рабочего газа.

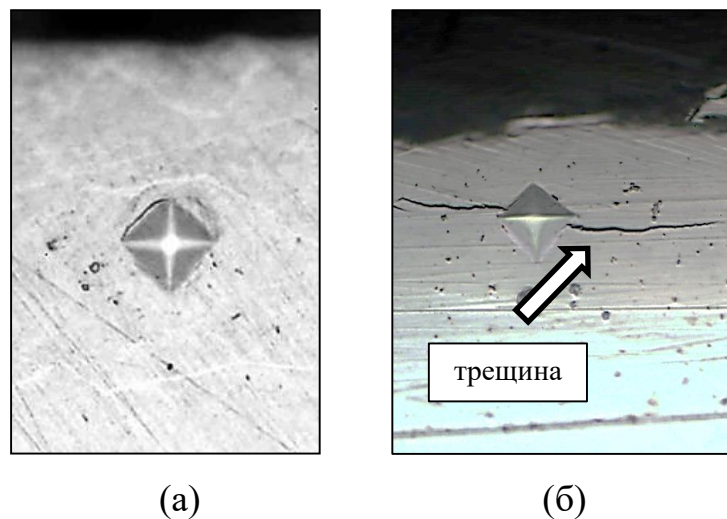


Рисунок 3.6. Фотография отпечатков твердости на поперечном шлифе образцов стали 12X18H10T после азотирования: (а) при 15 % H_2 , (б) при 20 % H_2

Результаты оценки хрупкости азотированного слоя образцов сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш, прошедших ионное азотирование при различных составах рабочего газа, показаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Результаты оценки хрупкости азотированного слоя

Содержание водорода в рабочем газе, %	Соответствие номеру группы отпечатков, согласно шкале ВИАМ [31]	
	12X18H10T	13X11H2B2MФ-Ш
10	1	1
15	1	1
20	4	4
25	4	4
30	4	4

Установлено, что на поперечном шлифе образцов, прошедших ионное азотирование при содержании водорода в рабочей газовой смеси 15 %, отпечатки твердости соответствуют 1-ой группе, что является допустимым во всех случаях. Отпечатки твердости на образцах, прошедших обработку при содержании водорода в рабочей камере 20 % и более, относятся к IV группе, что является недопустимым.

Меньшая толщина азотированного слоя на стали 12X18H10T связана с низким коэффициентом диффузии азота в аустените и высоким содержанием легирующих элементов (в особенности хрома Cr), которые снижают диффузионное продвижение азота вглубь материала [29]. Кроме этого, эффективность азотирования аустенитных сталей существенно ниже, поскольку коэффициент диффузии азота в фазе $\gamma-Fe$ на несколько порядков меньше, чем в фазе $\alpha-Fe$ [29].

3.3 Исследование влияния температуры выдержки на микроструктуру и микротвердость сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш

Известно, что на микроструктуру и микротвердость диффузионного слоя сталей значительное влияние оказывает температура выдержки при азотировании.

Обработку образцов сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш проводили по режимам, приведенным в таблице 3.5.

Таблица 3.5 Режимы ионного азотирования образцов сталей

№ режима	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Напряжение $U, \text{В}$	Ток разряда $I, \text{А}$	Давление $P, \text{Па}$	Длительность $t, \text{ч}$
1	450	410	0,25	150	6
2	500	430	0,30		
3	550	460	0,36		

На рисунках 3.5, 3.6 приведены фотографии микроструктуры образцов сталей после ионного азотирования при различных температурах.

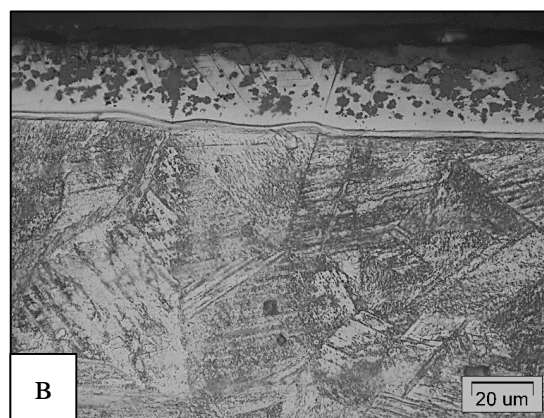
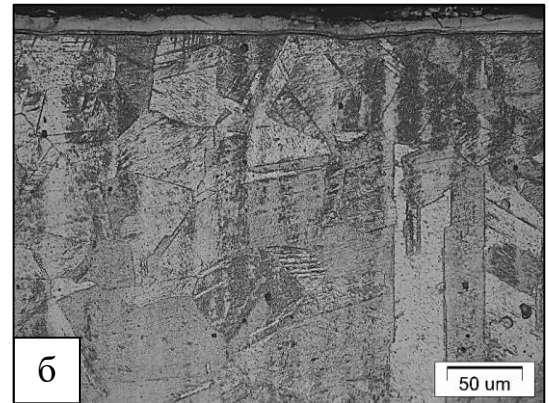
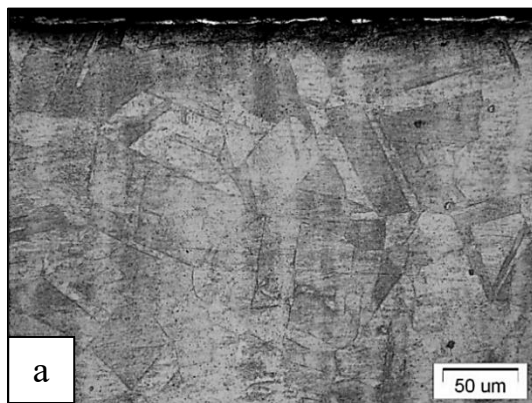


Рисунок 3.7. Микроструктура поперечного шлифа образцов стали 12X18H10T после азотирования по режимам: а) 450; б) 500; в) 550 °C

Анализ микроструктуры образцов показал, что при азотировании при температуре $T=450$ °С на образце стали 12Х18Н10Т (рисунок 3.6, а) образуется несплошной белый слой ϵ -фазы толщиной ~ 2 мкм, который формируется на поверхности в виде островков с резкой границей. Диффузионная зона между слоем ϵ -фазы и основным материалом не наблюдается. На образце, прошедшем азотирование при температуре $T=500$ °С (рисунок 3.6, б), образуется слой ϵ -фазы толщиной ~ 19 мкм с резкой границей. Под слоем ϵ -фазы располагается тонкий слой ($h \sim 1-1,5$ мкм) γ' -фазы. На образце, прошедшем обработку при температуре $T=550$ °С (рисунок 3.6, в), наблюдается слой ϵ -фазы толщиной 30 мкм и расположенный под ним слой γ' -фазы толщиной ~ 2 мкм.

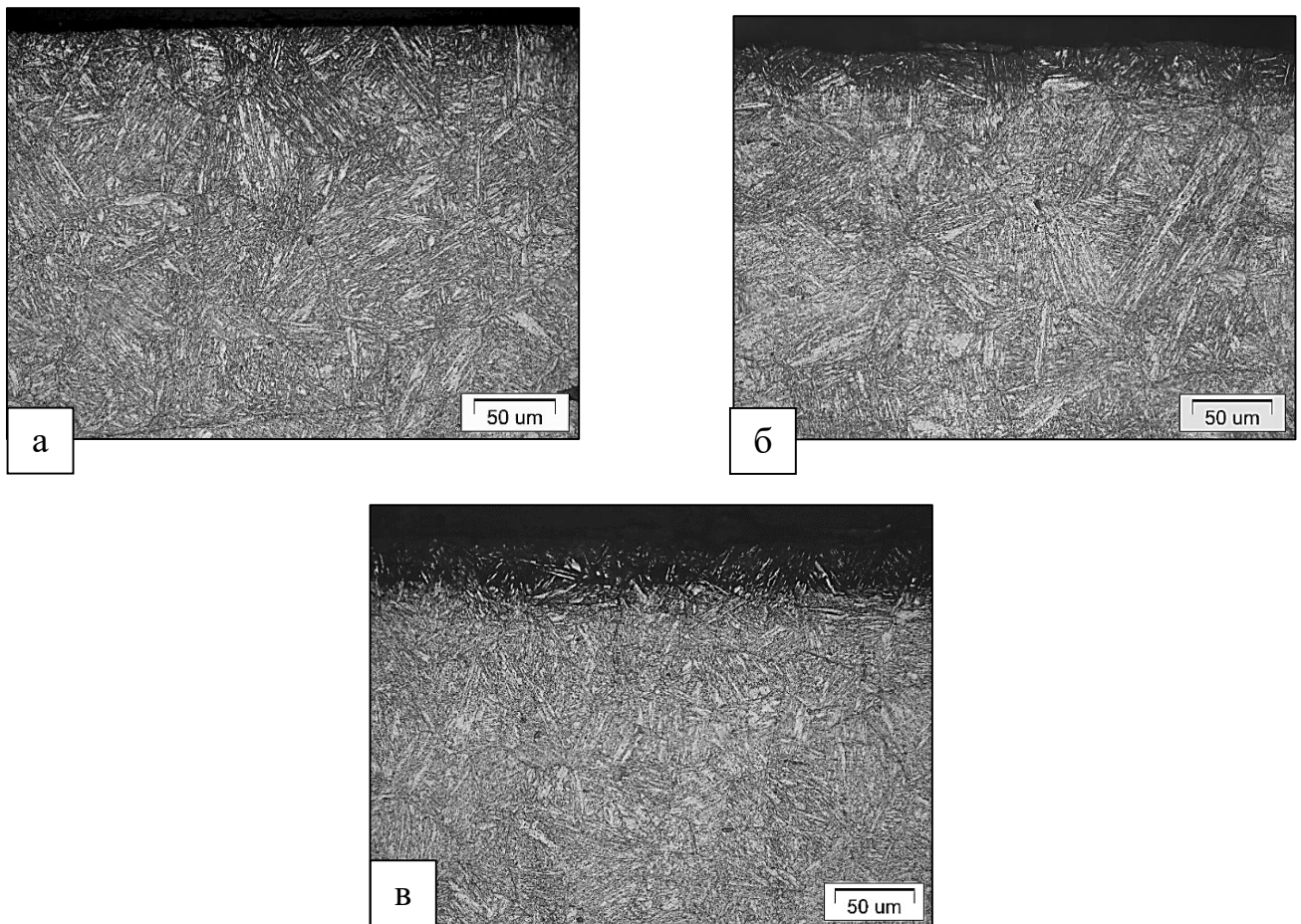


Рисунок 3.8. Микроструктура поперечного шлифа образцов стали 13Х11Н2В2МФ-Ш после азотирования по режимам: а) 450; б) 500; в) 550 °С

Анализ микроструктуры образцов показал, что при азотировании с температурой выдержки $T=450$ °С на образце стали 13X11H2B2MФ-Ш (рисунок 3.6, а) образуется темно-серый слой, представляющий собой диффузионную зону толщиной ~ 20 мкм с плавным переходом к основному материалу. Диффузионная зона, предположительно, состоит из твердого раствора азота в α -Fe. Нитридная фаза в виде белого нетравящегося слоя не наблюдается. На образце стали 13X11H2B2MФ-Ш при азотировании с температурой выдержки $T=500$ °С образуется азотированный слой толщиной ~ 30 мкм.

Выводы к главе 3

В результате исследования влияния технологических параметров ионного азотирования на диффузионные процессы в сталях 12X18H10Т и 13X11H2B2MФ-Ш получены следующие выводы:

1. Методом регрессионного анализа установлено, что при воздействии потоком частиц плазмы тлеющего разряда нагрев изделия осуществляется за счет ионов аргона. Причем при повышении содержания аргона в рабочем газе от 10 до 70 % увеличение температуры подложки-катода происходит по экспоненциальной зависимости.

2. Установлено, что рабочая газовая среда с концентрацией водорода более 15 % способствует образованию в диффузионной зоне микротрещин по границам зерен основы материала. Однако, максимальное увеличение скорости роста упрочненного слоя достигается при содержании в рабочем газе 25 % водорода. При этом происходит эффективное химическое травление оксидной пленки на поверхности сталей, которая препятствует взаимодействию атомов азота с поверхностью.

3. Эффективное упрочнение поверхности для стали 12X18H10Т в 5–6 раз, а для стали 13X11H2B2MФ-Ш в 4–4,5 раза происходит при содержании водорода в рабочем газе от 15 %.

4. Оптимальным составом рабочей газовой среды при ионном азотировании сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш является: Ar 55%, N_2 30% и H_2 15%. При данном составе газа достигается высокая скорость роста упрочненного слоя, причем в приповерхностном слое отсутствуют трещины и сколы обусловленные водородным охрупчиванием стали.

Глава 4. Результаты исследования структурно-фазового состава, микротвердости и трибологических свойств поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования

4.1 Исследование структуры и термическая стабильность сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш после ИПДК

Исследуемые стали 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш подвергали ИПДК с целью получения УМЗ структуры материала. Обработку проводили при давлении $P=6$ ГПа, температуре $T=300$ °С и количестве оборотов, равном 10.

Стандартная термическая обработка мартенситных сталей представляет собой выдержку в аустенитной области при температурах 1040–1100 °С с последующим охлаждением на воздухе и отпуском при температурах 750–780 °С.

При выдержке стали 13X11H2B2MФ-Ш в интервале температур 1040–1150 °С происходит практически полное растворение карбидов, а при дальнейшем быстром охлаждении на воздухе или в масле в стали формируется мартенсит. Последующий отпуск при температурах 650–780 °С приводит к распаду мартенсита и выделению частиц карбидов размером 50–170 нм. Отпуск стали проводили с целью увеличения пластичности и более равномерного распределения карбидов по объему, что позволит значительно упростить процесс деформации стали 13X11H2B2MФ-Ш.

Для стабилизации структуры стали 12X1H10T проводили термообработку, которая заключалась в нагреве до температуры 1050 °С и последующем охлаждении в масле (закалка). В результате данной обработки структура стали 12X18H10T имела крупные равноосные зерна аустенита.

На рисунке 4.1 приведены изображения ПЭМ микроструктуры исследуемых сталей в исходном КЗ состоянии.

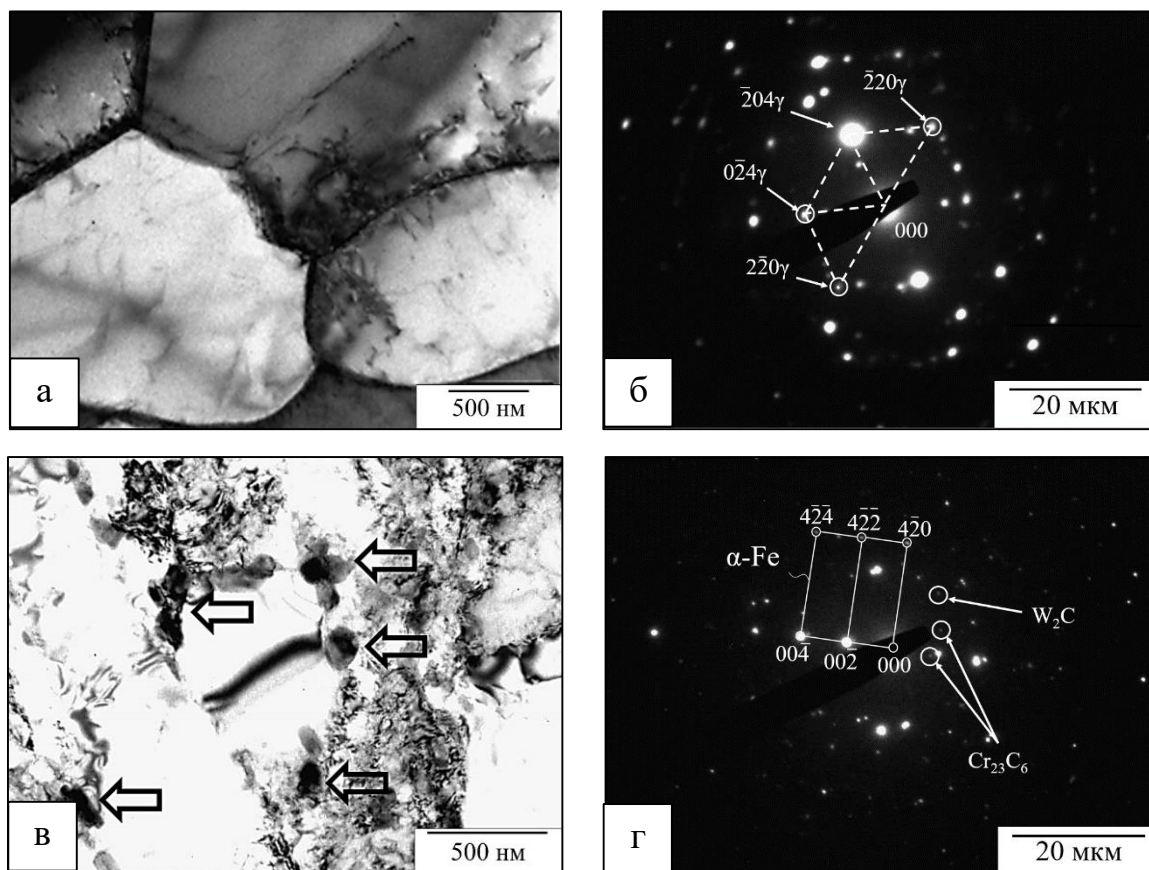


Рисунок 4.1. Светлопольные изображения ПЭМ (а, в) и электронограммы (б, г) микроstructures стали 12X18H10T (а, б) и 13X11H2B2MФ-III (в, г) в исходном состоянии (закалка с 1050 °С и отпуск при 800 °С, 1 ч)

Анализ микроstructures стали аустенитного класса 12X18H10T в исходном состоянии и после ИПДК показал, что после закалки сталь имеет КЗ структуру со средним размером зерен γ -Fe около 2,5 мкм (рисунок 4.1, а).

Структура стали мартенситного класса 13X11H2B2MФ-III после термической обработки представлена смесью крупных зерен фазы α -Fe с ОЦК решеткой (рисунок 4.1, г), которая образовалась в результате распада мартенсита, и множеством мелких частиц – карбидов хрома Cr_{23}C_6 и вольфрама W_2C . При этом частицы карбидов равноосны и выделяются на границе фазы α -Fe (рисунок 4.1, в). Частицы карбидов указаны стрелками. Размер кристаллитов α -Fe имеет значение от 900 до 1200 нм, а карбидов – 120 ± 20 нм.

На рисунке 4.2 приведены изображения ПЭМ микроструктуры исследуемых сталей после ИПДК при температуре 300 °С.

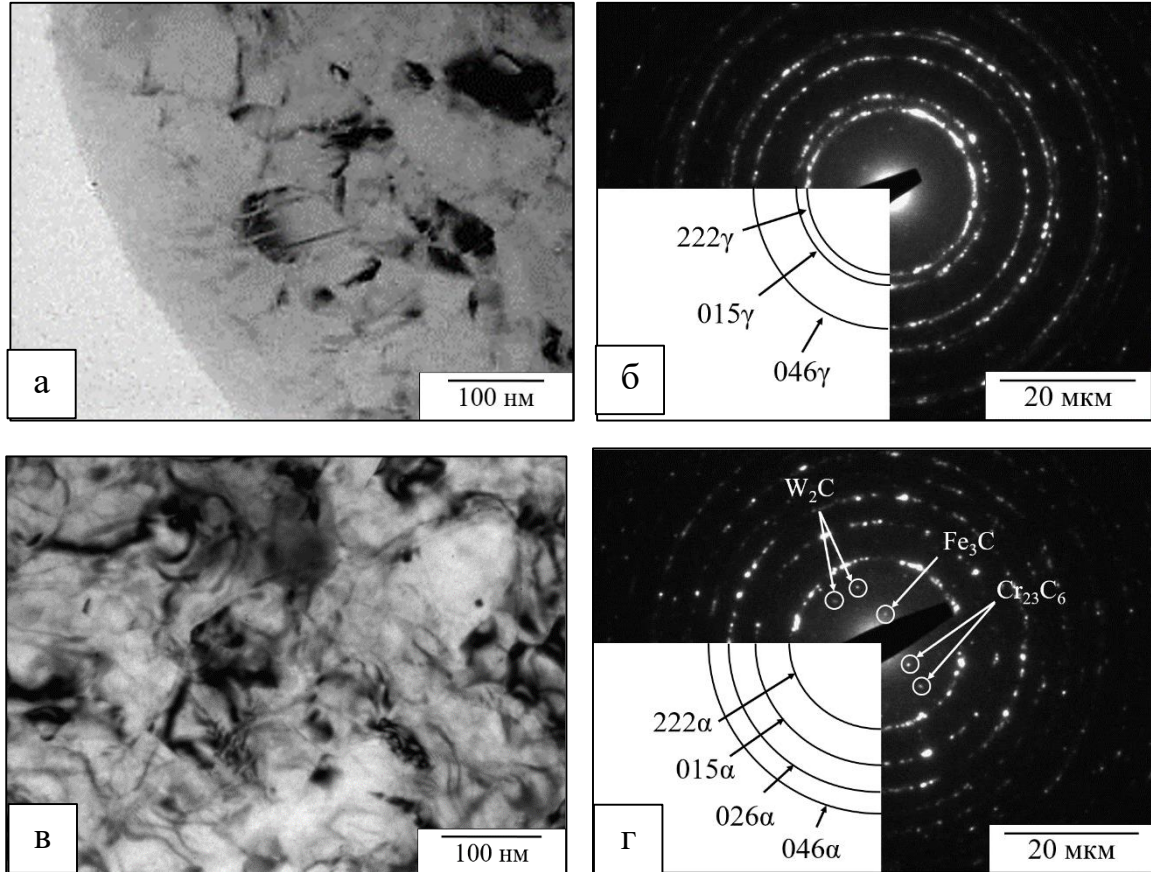


Рисунок 4.2. Светлопольные изображения ПЭМ (а, в) и электронограммы (б, г) микроструктуры стали 12X18N10T (а, б) и 13X11N2B2MФ-Ш (в, г) после ИПДК ($P=6$ ГПа, $n=10$, $T=300$ °С)

Электронно-микроскопические исследования образца стали 12X18N10T, прошедшего ИПДК, показали, что обработка приводит к формированию однородной структуры со средним размером фрагментов примерно 200 нм (рисунок 4.2, а). Равномерное распределение точечных рефлексов на электронограмме свидетельствует о наличии большеугловых границ между структурными элементами (рисунок 4.2, б). В ранних исследованиях стали 12X18N10T, прошедшей ИПДК, было выявлено образование двойников.

Анализ светлопольного изображения ПЭМ образца стали 13X11H2B2MФ-Ш, прошедшего ИПДК, показал, что средний размер зерен α -Fe составил 160 ± 20 нм (рисунок 4.2, в), а частиц карбидов – 100 ± 20 нм. Кольцевой характер распределения рефлексов на электронограмме образцов после ИПДК (рисунок 4.2, г) свидетельствует о высокоугловых разориентировках кристаллов.

Как было указано в первой главе, структура сталей, подвергнутых ИПД при повышенных температурах ($500\text{--}600$ °С) изменяется, а именно происходит рост зерен. Вследствие данного процесса наблюдается снижение заданных физико-механических свойств материала. Поэтому любую химико-термическую обработку, связанную с нагревом изделия с УМЗ структурой, необходимо осуществлять при допустимой температуре выдержки. С целью выявления оптимальной температуры ионного азотирования проводили исследования термической стабильности сталей в интервале температур $400\text{--}600$ °С после ИПДК.

На рисунке 4.3 приведены зависимости микротвердости поверхности образцов сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш после ИПДК от температуры отжига.

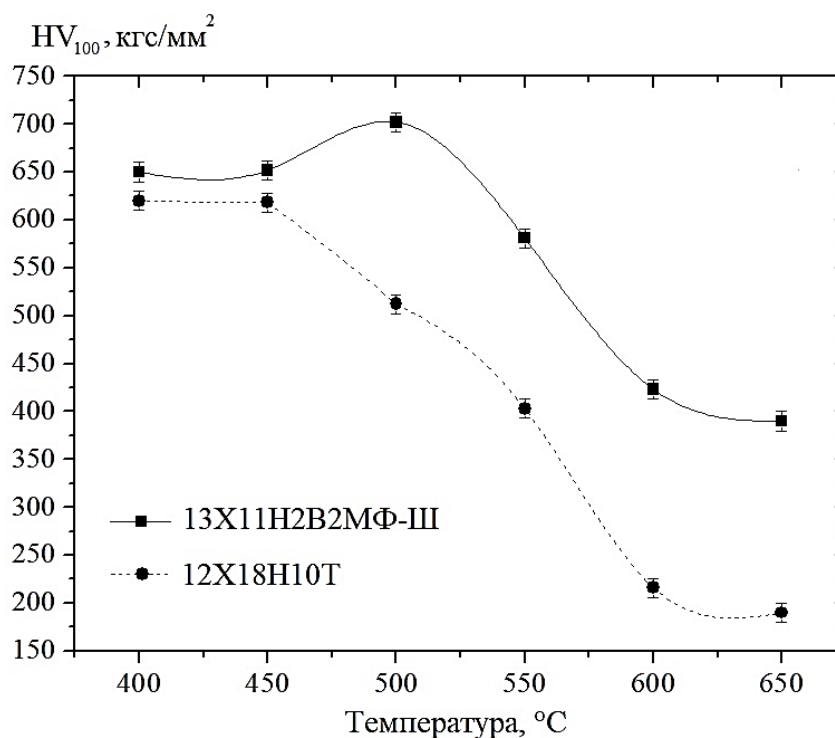


Рисунок 4.3. Микротвердость образцов стали 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш после ИПДК и последующего отжига при различных температурах

В исходном состоянии, до отжига, микротвердость аустенитной стали составляла около 620 кгс/мм², а мартенситной стали – около 650 кгс/мм². Нагрев исследуемых сталей не приводил к изменениям микротвердости и структуры до температуры 460–470 °С. При отжиге при температуре 500 °С на стали 12Х18Н10Т наблюдается уменьшение твердости до 500 кгс/мм², которое вызвано ростом зерна и началом процесса рекристаллизации. Дальнейшее увеличение температуры сопровождалось все более значительным снижением микротвердости сердцевины материала образцов.

На мартенситной стали 13Х11Н2В2МФ-Ш после отжига при температуре 500 °С происходит увеличение микротвердости, что объясняется появлением дисперсных карбидов при нагреве (рисунок 4.4, а, б). В целом высокие значения микротвердости сохранились после нагрева до температуры 540–560 °С. При температурах отжига более 540–560 °С наблюдаемое снижение твердости связано с ростом зерен α -Fe и частиц карбидов.

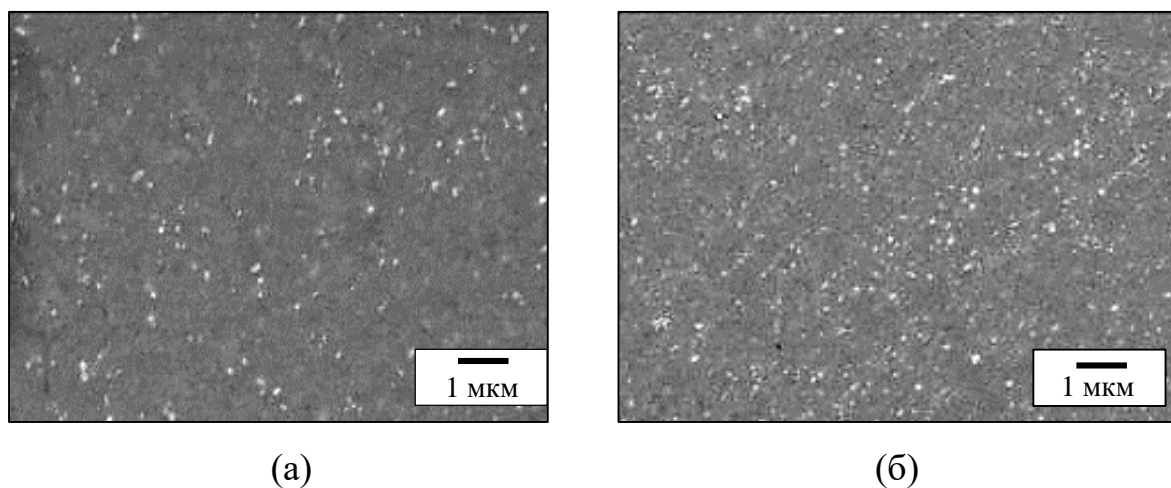


Рисунок 4.4. Микроструктура стали 13Х11Н2В2МФ-Ш после ИПДК и последующего отжига при 450 °С (а) и 500 °С (б), выдержка 1 ч

Полученные результаты исследований термической стабильности сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой позволяют сделать вывод, что структура и физико-механические свойства исследуемых сталей, прошедших

ИПДК при температуре 300 °С, термически стабильна до 450–460 °С. Следовательно, ионное азотирование стали 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш необходимо проводить в диапазоне температур, не превышающем указанные пределы.

4.2 Исследование микроструктуры сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования

Исследуемые стали 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с КЗ и УМЗ структурой подвергали ионному азотированию в одинаковых условиях. Обработку образцов проводили по партиям при температурах 450, 500, 550 °С в течение одной длительности 6 ч. В качестве рабочего газа использовалась смесь, содержащая 55 % Ar, 30 % N₂, 15 % H₂. Предварительно, образцы проходили ионную очистку в среде чистого аргона при давлении 10-13 Па в течение 15 минут. Давление рабочей газовой смеси составило 150±10 Па. Напряжение разряда составил $U=450$ В, а ток разряда $I=1,2$ А.

На рисунке 4.5 приведена схема с указанными зонами исследования, откуда снимались оптические фотографии микроструктуры образцов в поперечном сечении и проводились замеры микротвердости.

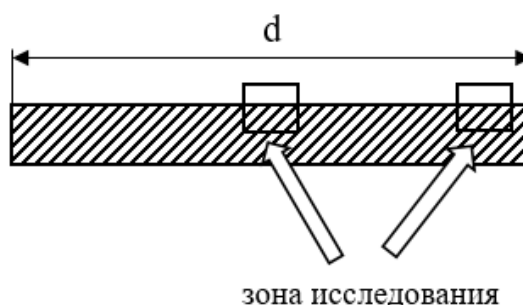


Рисунок 4.5. Схема, показывающая области исследования микроструктуры на образцах с УМЗ структурой

Известно, что деформация образца при ИПДК происходит неравномерно по всему объему образца, на периферии поля степень деформации имеют

максимальную величину по сравнению с центром. В результате этого происходит неравномерное деформирование материала образца. Поэтому исследования микроструктуры проводились в характерных зонах.

На рисунках 4.6–4.11 показана микроструктура стали 13X11H2B2MФ-Ш с КЗ и УМЗ структурой после ионного азотирования при различных температурах (450, 500, 550 °С). При анализе микроструктуры важной характеристикой азотированного слоя является его равномерность и плавная переходная зона между нитридным слоем, если он имеется, и основным материалом. При этом обеспечивается хорошая совместимость свойств материала основы (матрицы) и упрочненного слоя. На рисунке 4.6 показана микроструктура стали 13X11H2B2MФ-Ш после ионного азотирования при температуре $T=450$ °С.

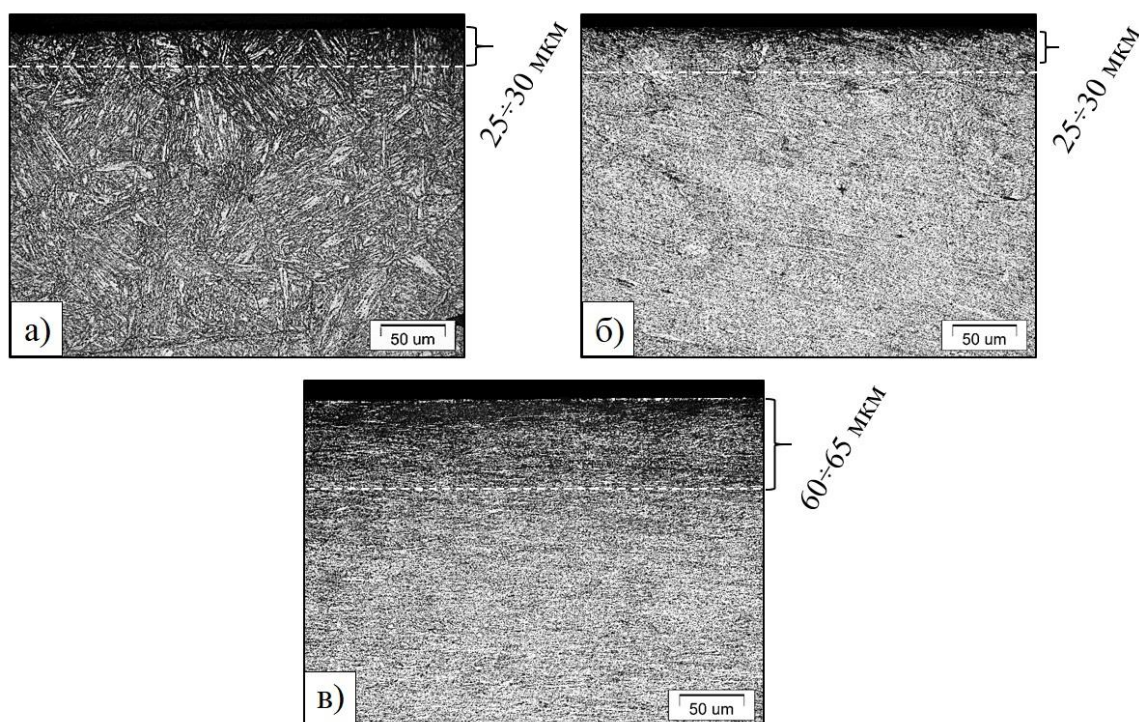


Рисунок 4.6. Оптические фотографии микроструктуры поверхностного слоя образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш после низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде ($T=450$ °С, $U=410$ В, $P=150$ Па, $t=6$ ч): а) образец с КЗ структурой; б) образец с УМЗ структурой (центр); в) образец с УМЗ структурой (периферия)

Результаты исследования микроструктуры стали показали, что на образце с КЗ структурой происходит образование модифицированного слоя толщиной $35\div 40$ мкм (рисунок 4.6, а). На образце с УМЗ структурой толщина модифицированного слоя составляет $20\div 30$ мкм в центре образца (рисунок 4.6, б) и $60\div 65$ мкм на расстоянии ~ 12 мм от центральной оси образца (рисунок 4.6, в). Поскольку на периферии образца сталь имеет более дисперсную структуру, происходит интенсификация процесса диффузии азота именно в данной области. Поскольку на периферии образца сталь имеет более дисперсную структуру, происходит интенсификация процесса диффузии азота именно в данной области.

На рисунке 4.7 показана микроструктура стали 13X11H2B2MФ-Ш после ионного азотирования при температуре $T=500$ °С.

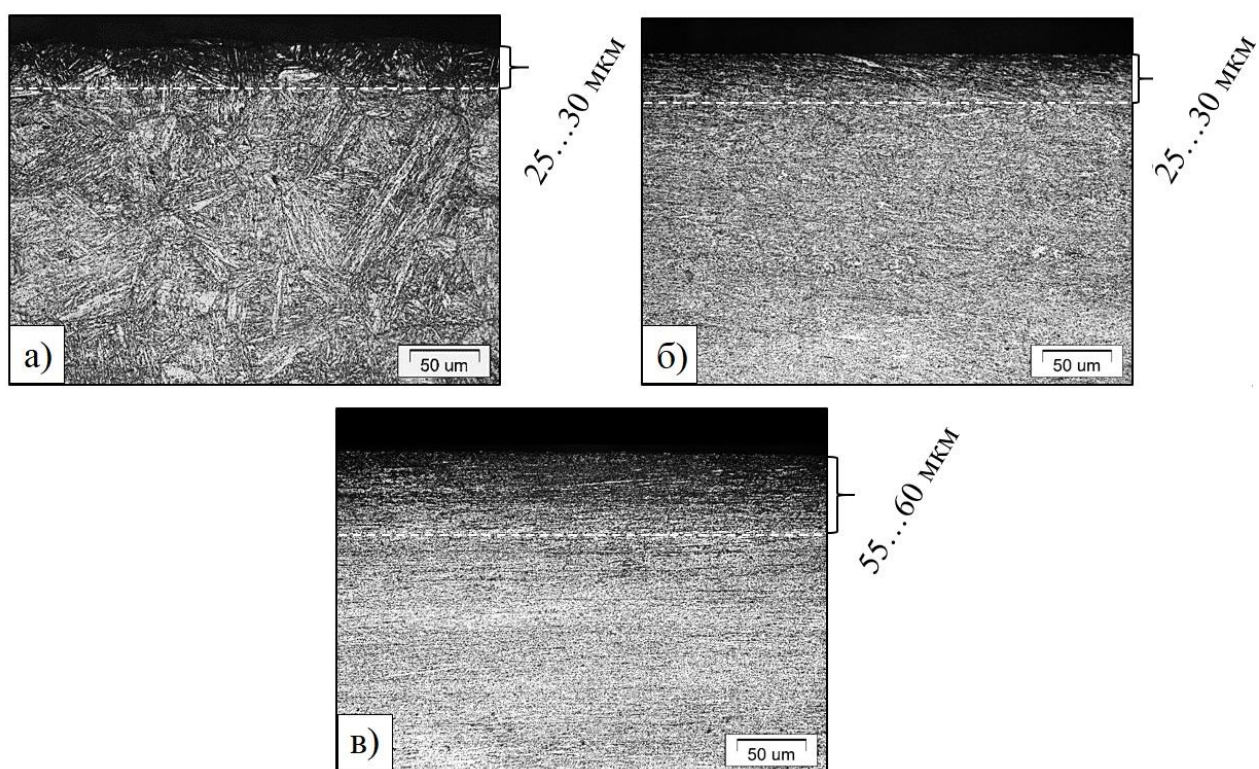


Рисунок 4.7. Оптические фотографии микроструктуры поверхностного слоя образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш после ионного азотирования в тлеющем разряде ($T=500$ °С, $U=465$ В, $P=150$ Па, $t=6$ ч): а) образец с КЗ структурой; б) образец с УМЗ структурой (центр); в) образец с УМЗ структурой (периферия)

Результаты исследования микроструктуры стали показали, что на образце с КЗ структурой происходит образование модифицированного слоя толщиной 30 мкм (рисунок 4.7, а). На образце с УМЗ структурой толщина модифицированного слоя составляет $20\div 30$ мкм в центре образца (рисунок 4.7, б) и $60\div 65$ мкм на расстоянии ~ 12 мм от центральной оси образца (рисунок 4.7, в).

Микроструктура стали 13X11H2B2MФ-Ш после ионного азотирования при температуре $T=550$ °С показана на рисунке 4.8.

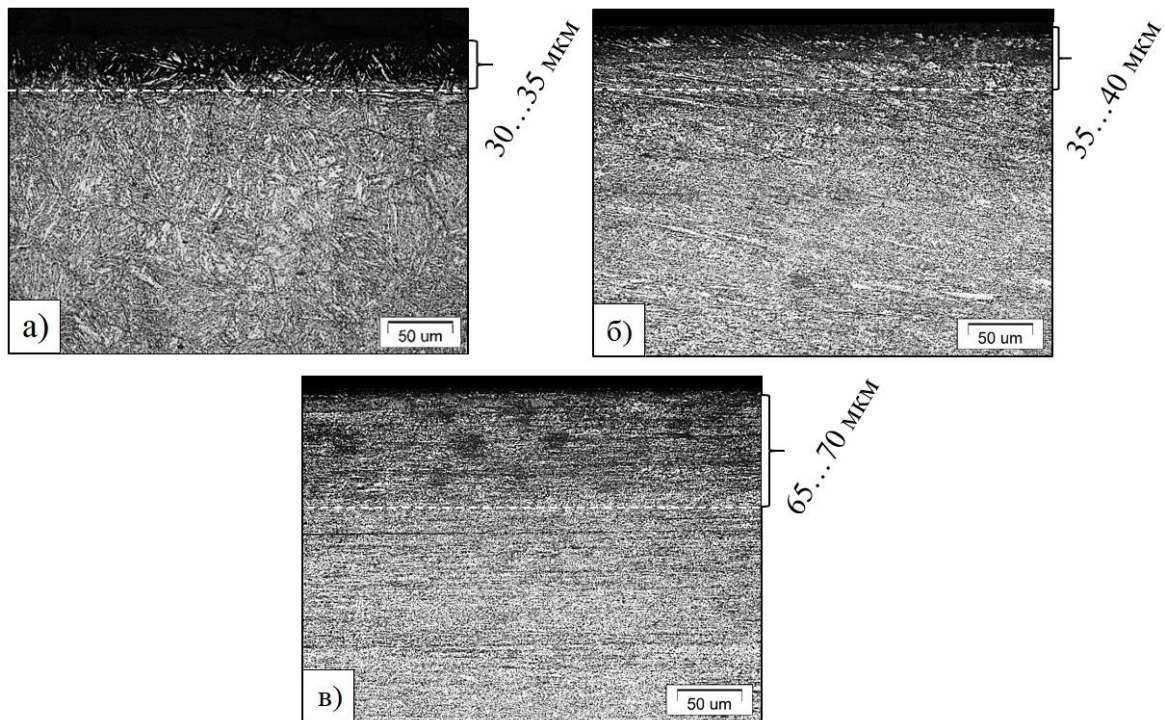


Рисунок 4.8. Оптические фотографии микроструктуры поверхностного слоя образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш после ионного азотирования в тлеющем разряде ($T=550$ °С, $U=490$ В, $P=150$ Па, $t=6$ ч): а) образец с КЗ структурой; б) образец с УМЗ структурой (центр); в) образец с УМЗ структурой (периферия)

Результаты исследования микроструктуры стали показали, что на образце с КЗ структурой происходит образование модифицированного слоя толщиной $35\div 40$ мкм (рисунок 4.8, а). На образце с УМЗ структурой толщина модифицированного слоя составляет $20\div 30$ мкм в центре образца (рисунок 4.8, б) и $60\div 65$ мкм на расстоянии ~ 9 мм от центральной оси образца (рисунок 4.8, в). Поскольку на

периферии образца сталь имеет более дисперсную структуру, происходит интенсификация процесса диффузии азота именно в данной области.

Особенности микроструктуры поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т с УМЗ структурой после ионного азотирования при тех же режимах практически не отличаются от особенностей стали 13Х11Н2В2МФ-Ш. Однако на данной стали толщины азотированных слоев несколько меньше, что связано с высоким содержанием легирующих элементов.

В результате исследования микроструктуры сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования при температурах 450, 500 и 550 °С установлено, что на образцах сталей, прошедших ИПДК и последующее низкотемпературное ионное азотирование, скорость роста диффузионного слоя в 1,5–2 раза выше по сравнению с образцами в исходном состоянии с КЗ структурой. Причем интенсификация диффузии азота вглубь материала достигается в области половины радиуса образцов. Это объясняется наличием в структуре сталей, прошедших ИПДК, множества структурных дефектов в виде скоплений вакансий дислокаций, которые в процессе ионного азотирования являются каналами продвижения азота.

4.3 Исследование микротвердости сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования

Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса. Распределения микротвердости сталей по глубине образцов были получены путем расчета из результатов измерений твердости на косом шлифе.

Ионное азотирование сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой проводили при температурах 450, 500 и 550 °С в течение 6 часов в рабочей смеси газов следующего состава: 15 % H_2 , 30 % N_2 , 55 % Ar . Давление рабочего газа составило 150 ± 5 Па.

На рисунке 4.9 показаны распределения поверхностной микротвердости по радиусу образцов стали с УМЗ структурой до и после ионного азотирования при различных температурах (450, 500, 550 °С).

Из полученных распределений микротвердости по диаметру образца можно видеть неоднородность твердости. Твердость в центре образца для стали 12Х18Н10Т примерно в 1,5 раз, а для стали 13Х11Н2В2МФ-Ш в 2 раза меньше, чем на половине радиуса. Неоднородность вызвана неравномерным распределением напряжений в процессе ИПДК образцов. На периферии образцов возникают максимальные напряжения, следовательно, образцы получают наибольшую деформацию именно в данной области.

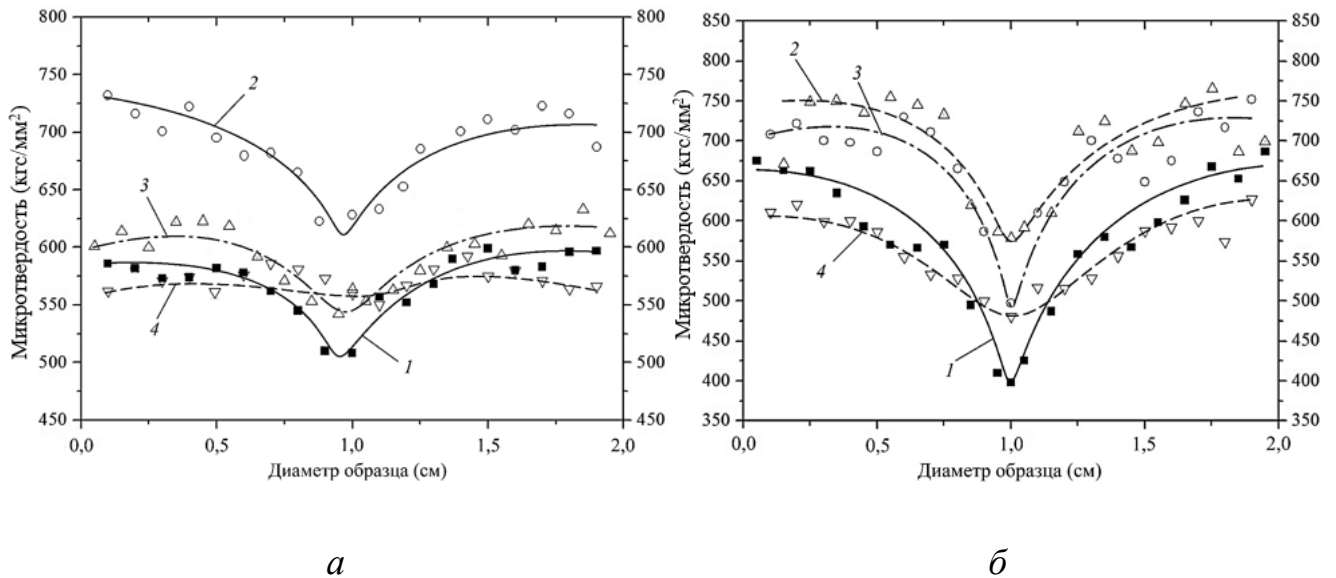


Рисунок 4.9. Распределение поверхностной микротвердости по радиусу образца сталей 12Х18Н10Т (а) и 13Х11Н2В2МФ-Ш (б) с УМЗ структурой после ионного азотирования при различных температурах: 1 – до азотирования, 2 – $T=450$ °С, 3 – $T=500$ °С; 4 – $T=550$ °С.

Анализ результатов измерений поверхностной микротвердости показал, что на стали 12Х18Н10Т с УМЗ структурой при низкотемпературном ионном азотировании (не более 450 °С) наблюдается максимальный упрочняющий эффект – прирост твердости составляет около 22 % (рисунок 4.9, а). Это связано с

проведением обработки при допустимой температуре, которая обеспечивает диффузию азота вглубь материала и сохранение физико-механических свойств сердцевины. В результате повышения температуры обработки до 500 °С происходит снижение микротвердости поверхности до 610–615 кгс/мм², а при температуре азотирования 550 °С твердость поверхности сравнима с исходным состоянием до обработки: 545–560 кгс/мм². Снижение механических свойств связано с процессами рекристаллизации материала при повышенных температурах.

Для стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой наибольшая степень упрочнения поверхности наблюдается при температуре выдержки 450 и 500 °С – 18–20 % (рисунок 4.9, б). При температуре ионного азотирования 550 °С микротвердость поверхности стали снижается до величины меньше исходной твердости – 650 кгс/мм².

Анализ полученных результатов показал, что при низкотемпературном ионном азотировании сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой достигается наибольшая микротвердость поверхности, поскольку при температуре выдержки 450 °С обеспечивается сохранение структуры и, следовательно, механических свойств материала.

Для определения толщины упрочненного слоя были получены распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя образцов после азотирования, которые приведены на рисунках 4.10 и 4.11.

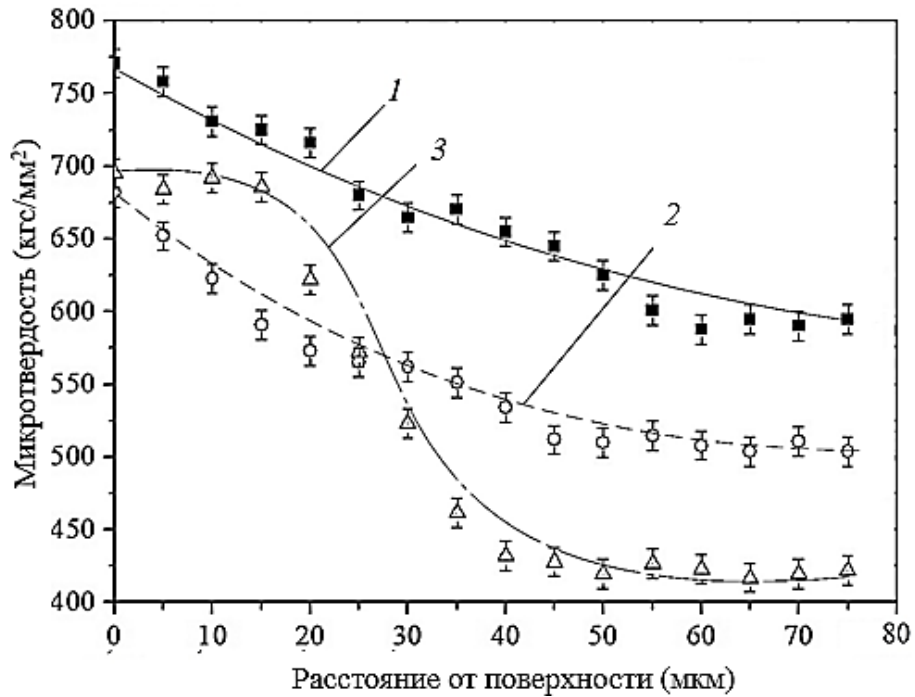


Рисунок 4.10. Распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя образцов стали 12X18H10T с УМЗ структурой после азотирования при различных температурах в течение 6 ч: 1 – $T=450$ °С; 2 – $T=500$ °С; 3 – $T=550$ °С

На образцах стали 12X18H10T с УМЗ структурой, прошедших ионное азотирование при температурах 450 и 500 °С, толщина упрочненного слоя практически одинакова и составляет 60–70 мкм (рисунок 4.10, кривые 1 и 2). Однако на образце, прошедшем выдержку при 500 °С, общая твердость упрочненного слоя и основного материала снизилась в примерно в 1,2 раза. Это объясняется началом процесса деградации заданной УМЗ структуры при температуре более 500 °С. На образце, прошедшем ионное азотирование при температуре 550 °С, толщина упрочненного слоя составила 30–40 мкм (рисунок 4.10, кривая 3). При этом распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя имеет вид, характерный для азотированной стали 12X18H10T с КЗ структурой.

На рисунке 4.11 приведены распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после азотирования при различных температурах.

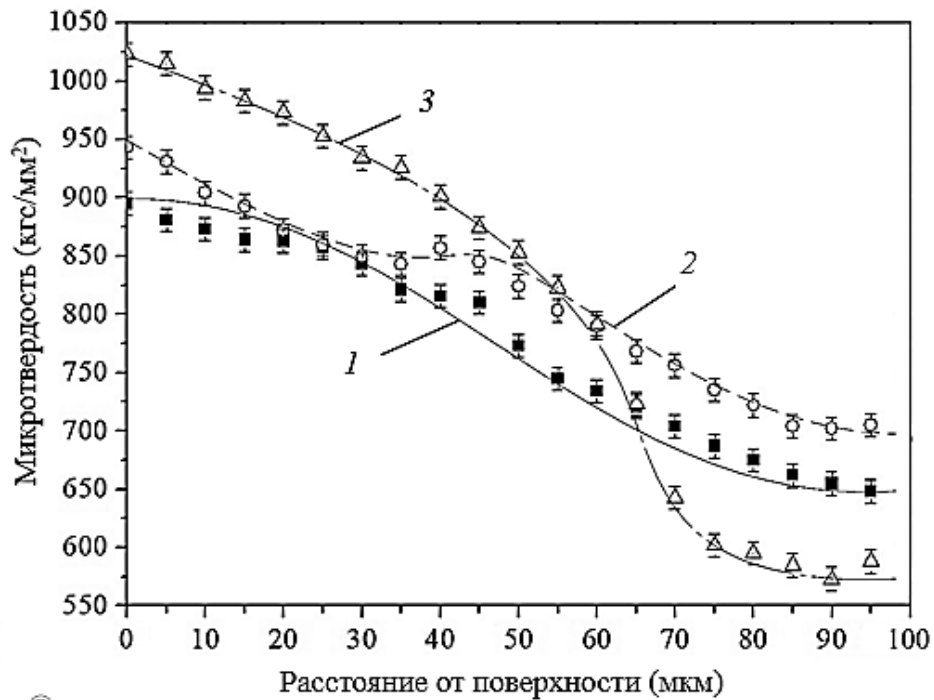


Рисунок 4.11. Распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя образцов стали 13X11H2B2MФ-III с УМЗ структурой после азотирования при различных температурах в течение 6 ч: 1 – $T=450$ °C; 2 – $T=500$ °C; 3 – $T=550$ °C

На образцах стали 13X11H2B2MФ-III с УМЗ структурой, прошедших обработку при температурах 450 и 500 °C, толщина упрочненного слоя примерно одинакова и составляет около 90 мкм (рисунок 4.11, кривые 1 и 2). Причем на образце, прошедшем азотирование при 500 °C, на распределении наблюдается небольшая «полка» микротвердости с последующим плавным переходом к сердцевине материала. При ионном азотировании при температуре 550 °C распределение имеет вид, который характерен для материала с КЗ структурой, а толщина упрочненного слоя составляет 70–80 мкм (рисунок 4.11, кривая 3).

Как видно из представленных распределений (рисунки 4.10, 4.11), низкотемпературное азотирование сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-III с УМЗ структурой при температуре 450 °C в течение 6 ч позволяет получать слои, в 1,5–2 раза более упрочненные, по сравнению с азотированием при температуре 550 °C и том же времени процесса. При температуре выдержки 450 °C обеспечивается сохранение физико-механических свойств деформированного материала. При этом

обеспечивается плавный переход от поверхностной микротвердости к твердости сердцевины. Плавность переходной зоны распределения микротвердости по глубине является одним из показателей высокого качества азотированного слоя.

4.4 Исследование фазового состава сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования

Множество исследователей ранее устанавливали, что в процессе ионного азотирования низколегированных сталей на их поверхности образуются похожие фазы. Однако при наличии в стали легирующих элементов структурно-фазовый составы азотированных слоев могут значительно различаться.

В случае ионного азотирования легированных сталей модифицированный поверхностный слой обычно представляет собой несплошную зону, является смесью фаз. Поэтому количественная оценка структурно-фазового состава поверхности сталей, прошедших азотирование, является сложной задачей. В настоящее время большое распространение получил качественный рентгеноструктурный анализ поверхности, который применялся в данной работе.

На рисунке 4.12 представлены рентгенограммы, полученные с поверхности образцов сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования в при температурах 450, 500 и 550 °С.

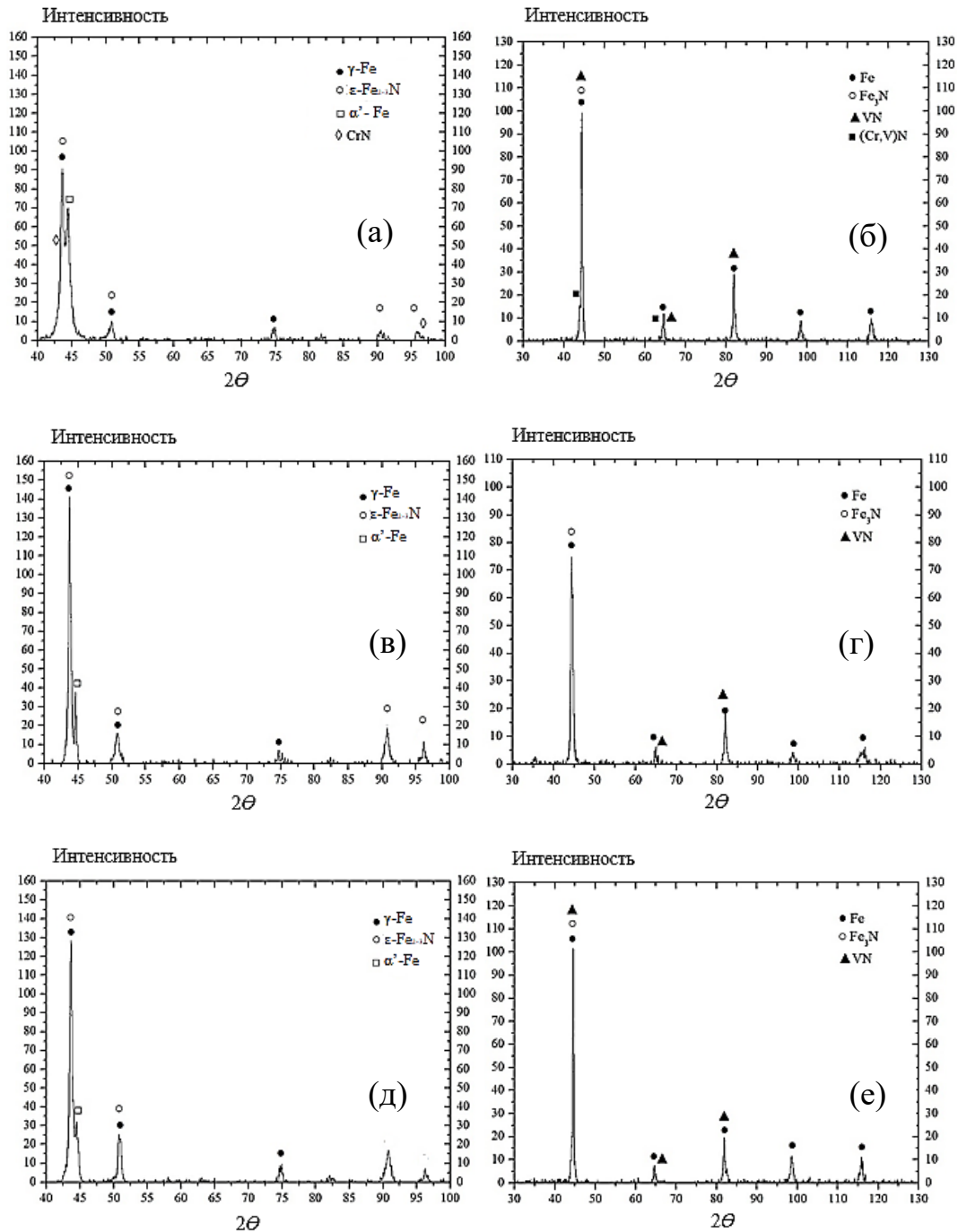


Рисунок 4.12. Рентгенограммы поверхности образцов стали 12X18N10Т (а, в, д) и 13X11Н2В2МФ-Ш (б, г, е) с УМЗ структурой после ионного азотирования в тлеющем разряде при $T=450^\circ\text{C}$ (а, б); $T=500^\circ\text{C}$ (в, г); $T=550^\circ\text{C}$ (д, е)

В исходном состоянии (до азотирования) сталь 12X18N10Т после ИПДК имела структуру аустенита $\gamma\text{-Fe}$ и мартенсита деформации $\alpha'\text{-Fe}$. Сталь 13X11Н2В2МФ-Ш после ИПДК имела структуру с зернами фазы $\alpha\text{-Fe}$ и частиц карбидов хрома Cr_{23}C_6 и вольфрама W_2C .

Ионное азотирование образцов сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой проводилось при $P=150\pm 5$ Па при температурах 450, 500 и 550 °С. Обработку вели в рабочей газовой смеси аргона, азота и водорода (Ar 55 %, N_2 30 %, H_2 15 %). Длительность ионного азотирования составила $t=6$ ч.

Детальное исследование фазового состава поверхности материала образцов с УМЗ структурой показало, что после ионного азотирования при температуре 450 °С на стали 12X18H10T (рисунок 4.12, а) обнаружены рефлексы ε -фазы $Fe_{2-3}N$, а также фазы из нитрида хрома CrN , аустенита $\gamma-Fe$ и деформационного мартенсита $\alpha'-Fe$. На стали 13X11H2B2MФ-Ш (рисунок 4.12, б) наблюдаются пики ε -фазы и нитридов хрома и ванадия (Cr, V) N . Пики нитридов Fe_4N не зафиксированы.

Известно, что образование нитридов легирующих элементов – хрома и ванадия – при низкотемпературном ионном азотировании не происходит. Однако в случае стали, прошедшей ИПДК, дефекты структуры в виде скоплений дислокаций и вакансий могут быть местом гетерогенного зарождения фаз при низкой температуре. Образованные нитриды хрома CrN обладают большим сопротивлением износу, чем нитриды $Fe_{2-3}N$.

Исследование фазового состава поверхности образцов, прошедших азотирование при температурах 500 и 550 °С, показало, что на стали 12X18H10T с увеличением температуры интенсивность пика деформационного мартенсита $\alpha'-Fe$ снижается, а интенсивность пиков ε -фазы $Fe_{2-3}N$ возрастает (рисунок 4.12, в, д). Пики нитрида хрома CrN не обнаружены. Уменьшение количества деформационного мартенсита связано с его перекристаллизацией в аустенит. На стали 13X11H2B2MФ-Ш незначительное увеличение интенсивности пиков ε -фазы, а нитриды легирующих элементов не зафиксированы (рисунок 4.12, г, е). Из литературных данных известно [39], что наличие γ' -фазы Fe_4N уменьшает поверхностную хрупкость и увеличивает износостойкость поверхности.

4.5 Исследование трибологических свойств поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования

Для определения износостойкости образцов конструкционных сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш проводили трибологические испытания. Испытания проводили по схеме «шар-диск». Величина износостойкости оценивалась по количеству металла, удаленного из испытуемого образца в процессе испытаний под нагрузкой. В качестве контртела использовали шарик из стали ШХ15 диаметром 3 мм. Испытания проводили в режиме сухого трения при нагрузке на контртело 4 Н и радиусе вращения образца 3 мм. На основании данных убыли массы образцов после испытаний определяли износостойкость материала.

Фотографии треков износа образцов сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш в исходном состоянии и после ИПДК показаны на рисунках 4.13, 4.14.

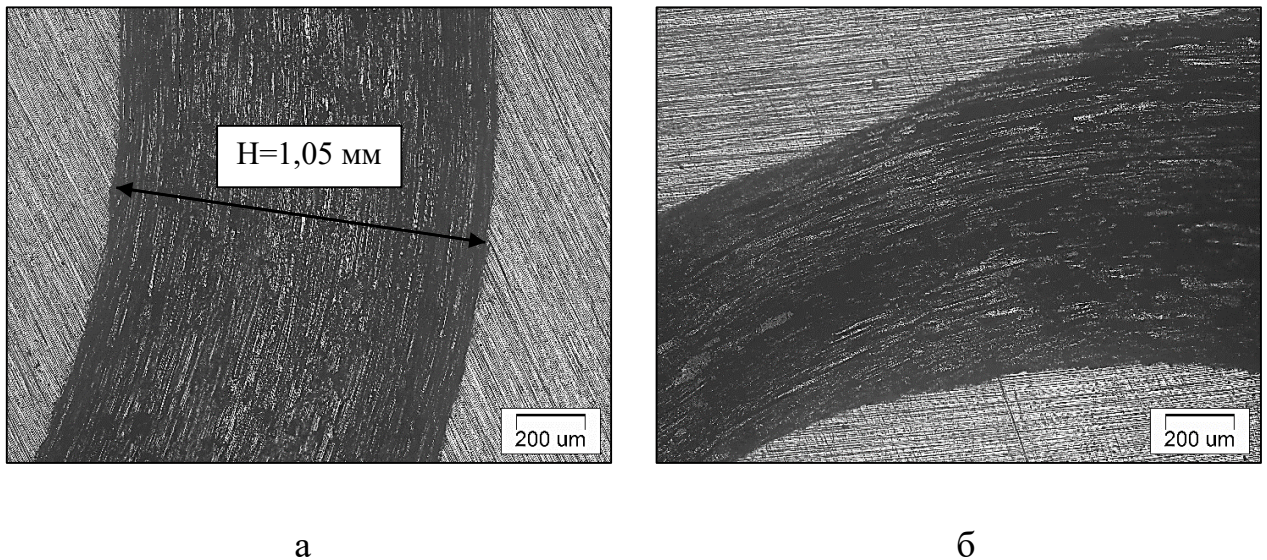


Рисунок 4.13. Фотографии треков износа на образцах стали 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б), прошедших испытания на износостойкость в исходном состоянии

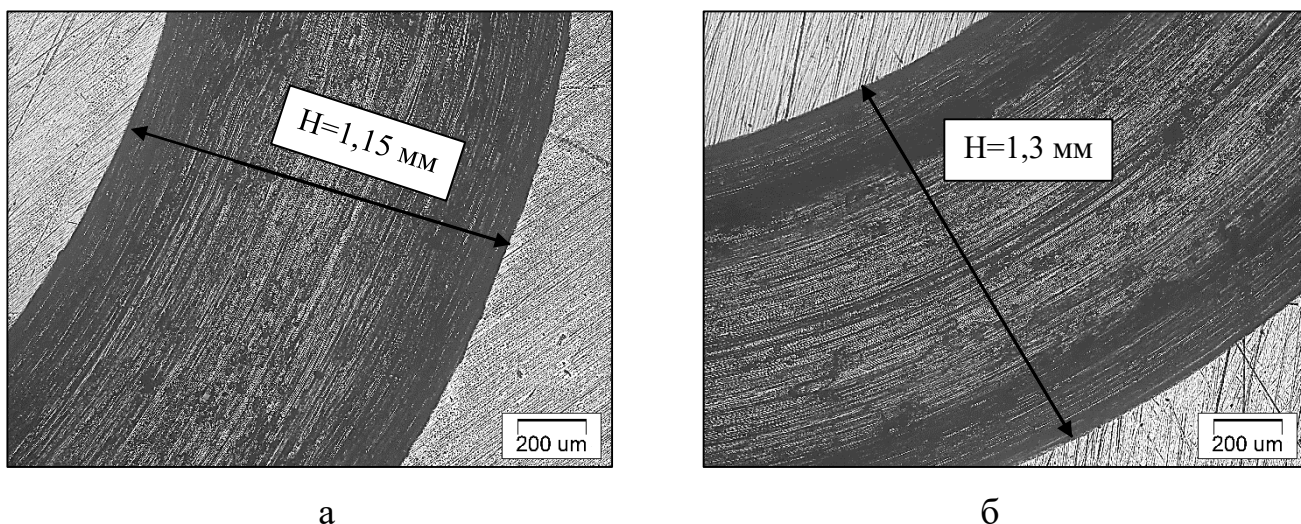


Рисунок 4.14. Фотографии треков износа на образцах стали 12Х18Н10Т (а) и 13Х11Н2В2МФ-Ш (б), прошедших испытания на износостойкость после ИПДК

Визуальный анализ треков износа на необработанных образцах показал наличие следов пластического течения и вырывов металла, что обуславливает адгезионный механизм износа образцов, который, в свою очередь, вызван высокими пластическими свойствами материала после термической обработки (рисунок 4.14, а). Треки износа образцов, прошедших ИПДК (рисунок 4.14, б), имеют большую глубину и ширину. Выявлено наличие протяженных, глубоких и ровных микрорезов. Анализ полученных данных указывает на протекание процесса эрозионного износа поверхности.

На рисунках 4.15, 4.16 показаны оптические снимки треков износа и зависимости изменения коэффициента трения образцов сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования при различных температурах.

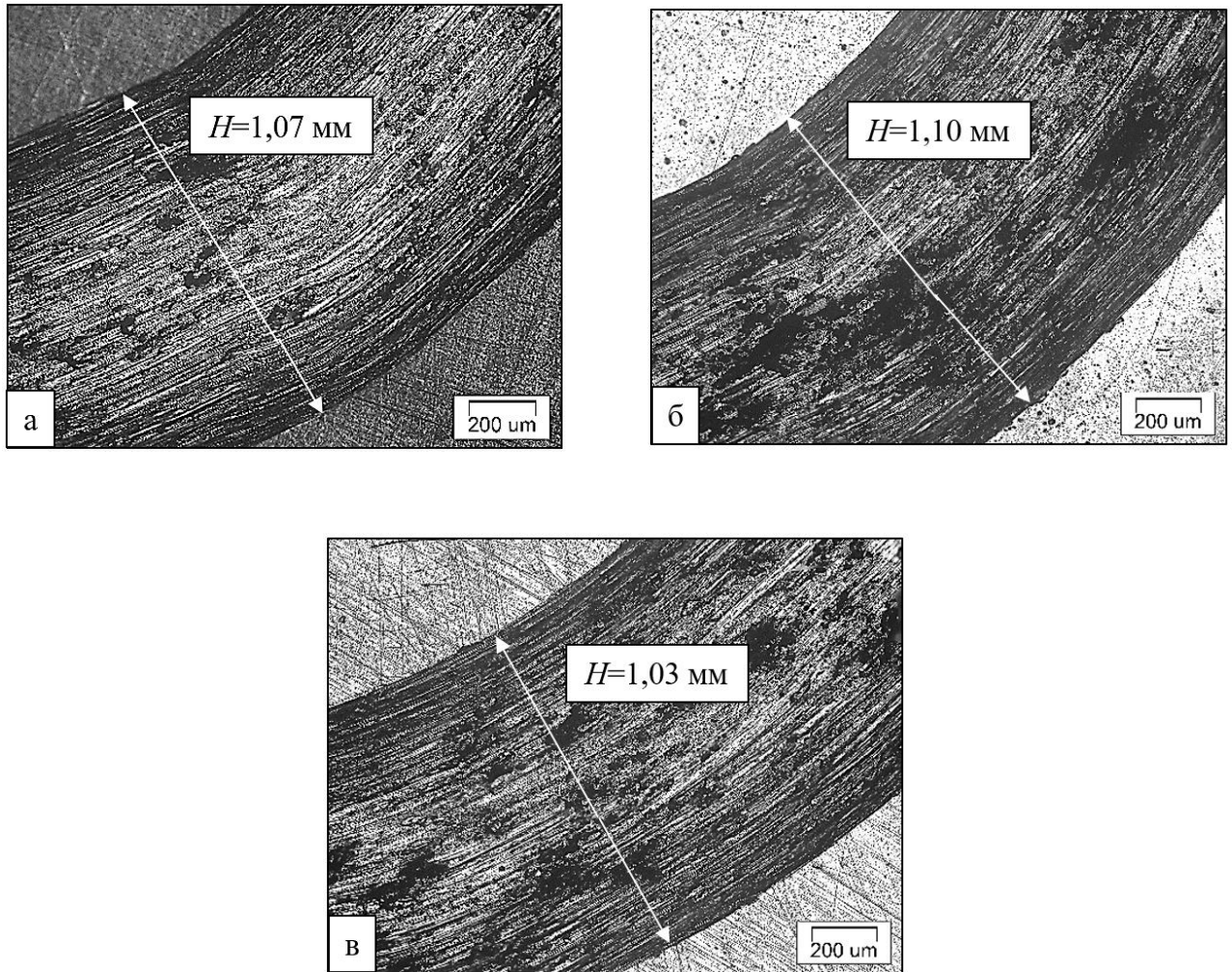


Рисунок 4.15. Фотографии треков износа на образцах стали 12X18H10T с УМЗ структурой после азотирования в течение 6 ч при различных температурах: а) 450; б) 500; в) 550 °С

Анализ изображений треков износа образцов стали 12X18H10T с УМЗ структурой после испытаний показал, что на поверхности, прошедшей азотирование при $T=450$ °С (рисунок 4.15, а), механизм изнашивания происходит по смешанному типу – адгезионному и абразивному. При этом вырывы материала незначительны, видны следы пластического течения металла, проявляющиеся в виде наплывов. При повышении температуры азотирования (рисунок 4.15, б, в) механизм изнашивания изменяется на преимущественно абразивный, поскольку происходит образование нитридов в большем количестве, чем при низкотемпературном азотировании.

На рисунке 4.16 представлены фотографии треков износа образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после азотирования при различных температурах в течение 6 ч.

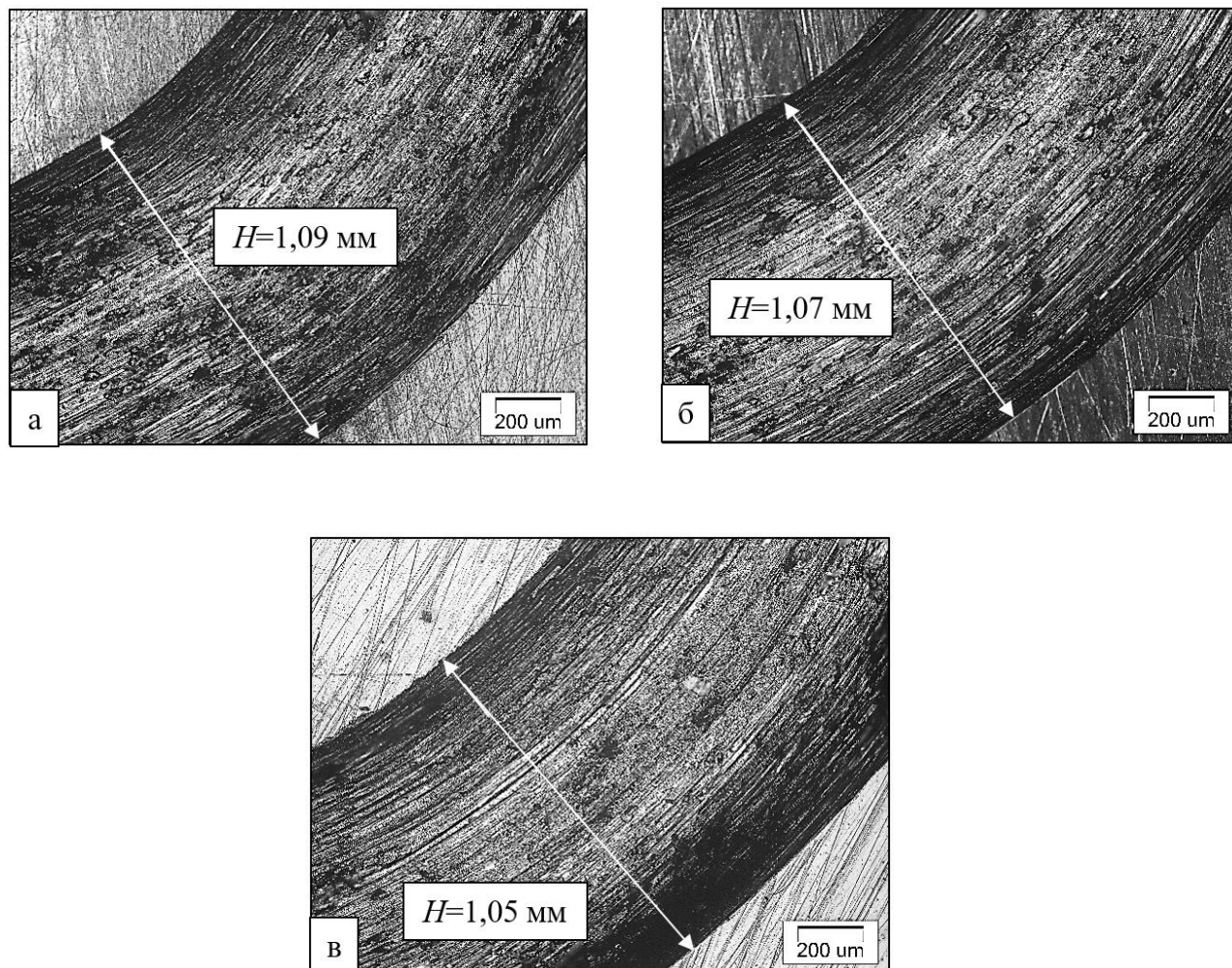


Рисунок 4.16. Фотографии треков износа на образцах стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после азотирования в течение 6 ч при различных температурах:

а) 450; б) 500; в) 550 °С

Анализ изображений треков износа образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после тестов показал, что на поверхности, прошедшей азотирование при $T=450$ °С (рисунок 4.16, а), изнашивание протекает в большей степени по адгезионному типу о чем свидетельствуют вырывы материала. При повышении температуры азотирования до $T=500$ °С (рисунок 4.16, б) механизм изнашивания изменяется на смешанный тип адгезионный и абразивный. Однако, после

азотирования при температуре $T=550$ °С на поверхности трека виды микрорезы, что говорит о абразивном типе механизма изнашивания поверхности. При этом отсутствуют следы пластического течения металла.

Результаты измерения коэффициента трения во время изнашивания образцов из стали 12Х18Н10Т после различной обработки представлены на рисунке 4.17.

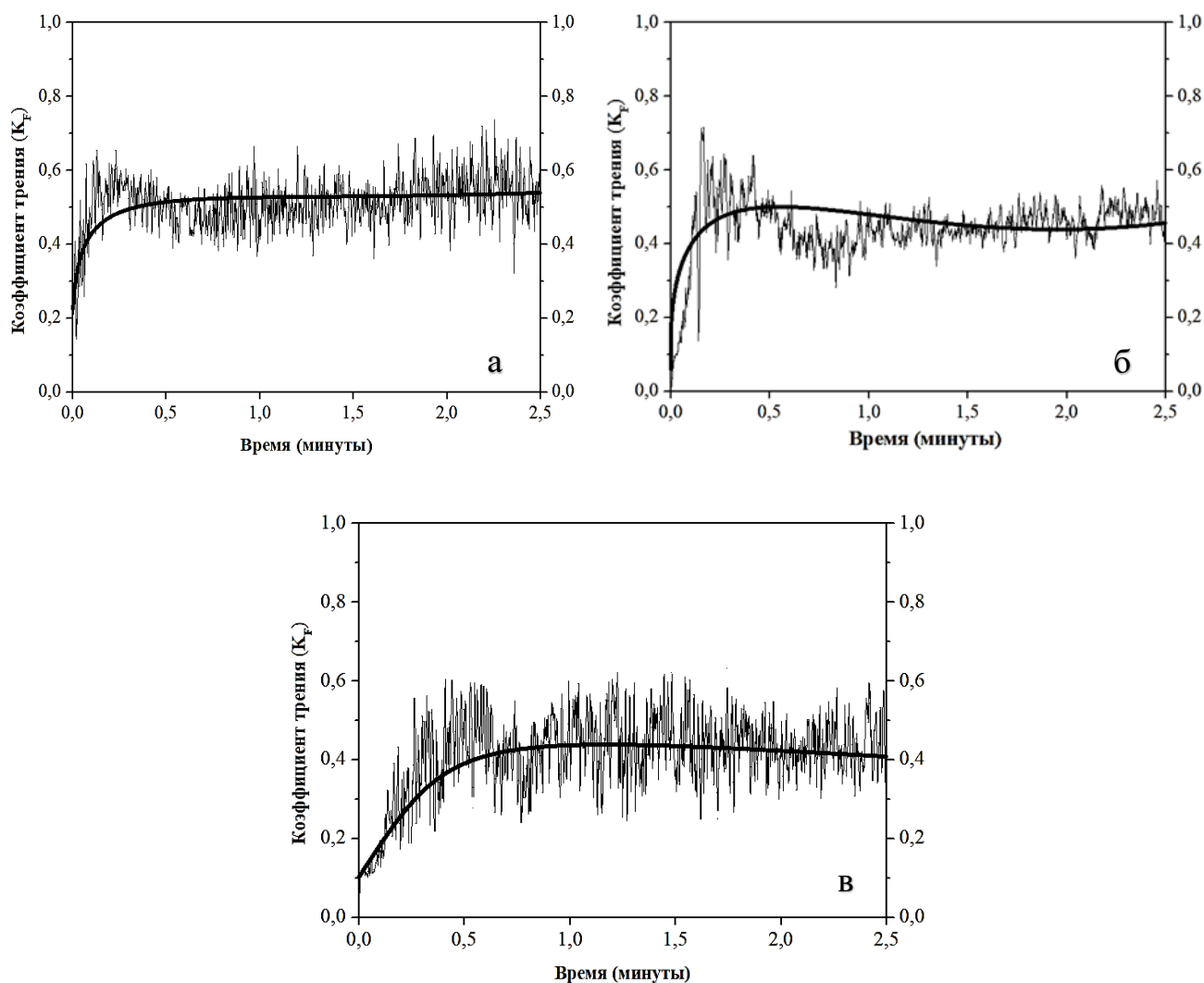


Рисунок 4.17. Изменение коэффициента трения во время изнашивания образцов стали 12Х18Н10Т после различной обработки: а) исходное состояние; б) ИПДК; в) ИПДК + азотирование при 450 °С

Результаты анализа графика изменения коэффициента трения во время изнашивания поверхности стали 12Х18Н10Т показали, что для образца в исходном состоянии длительность стадии приработки t составила менее 30 сек, для образца,

прошедшего ИПДК, – около 45 сек, а для образца, прошедшего азотирование, около 1 мин. Таким образом образец стали 12X18H10T с УМЗ структурой прошедший азотирование при 450 °С сопротивляются износу в 2–2,5 раза дольше. При этом на образце в исходном состоянии средний коэффициент трения во время испытаний составил 0,9, на образце, прошедшем ИПДК, – 0,8, а на образце с УМЗ структурой, прошедшем низкотемпературное азотирование, – 0,6–0,65, т. е. доля адгезионного механизма в процессе изнашивания уменьшается.

На рисунке 4.18 представлены графики изменения коэффициента трения во время изнашивания образцов стали 12X18H10T после азотирования при температурах 500 и 550 °С.

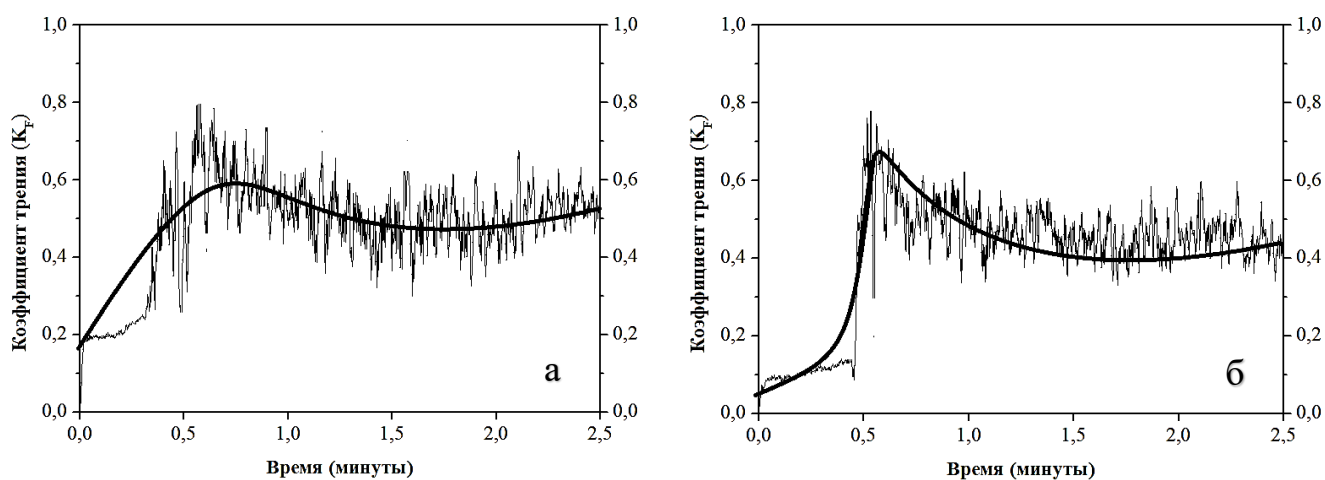


Рисунок 4.18. Изменение коэффициента трения во время изнашивания образцов стали 12X18H10T с УМЗ структурой после азотирования при температуре: а) 500; б) 550 °С

Анализ данных (рисунок 4.18) показал, что для образца стали 12X18H10T с УМЗ структурой, прошедшего азотирование при температуре 500 °С, длительность стадии приработки составила около 2 мин, а для образца, прошедшего обработку при 550 °С, – около 1,5 мин. Таким образом, при повышении температуры азотирования от 500 до 550 °С сопротивление износу поверхности стали 12X18H10T с УМЗ структурой снижается в 1,3–1,4 раза. Средний коэффициент

трения образца, прошедшего азотирование при 500 °С, составил 0,8, а образца, прошедшего обработку при 550 °С, – 0,65.

Результаты измерения коэффициента трения во время изнашивания образцов из стали 13X11H2B2MФ-Ш представлены на рисунке 4.19.

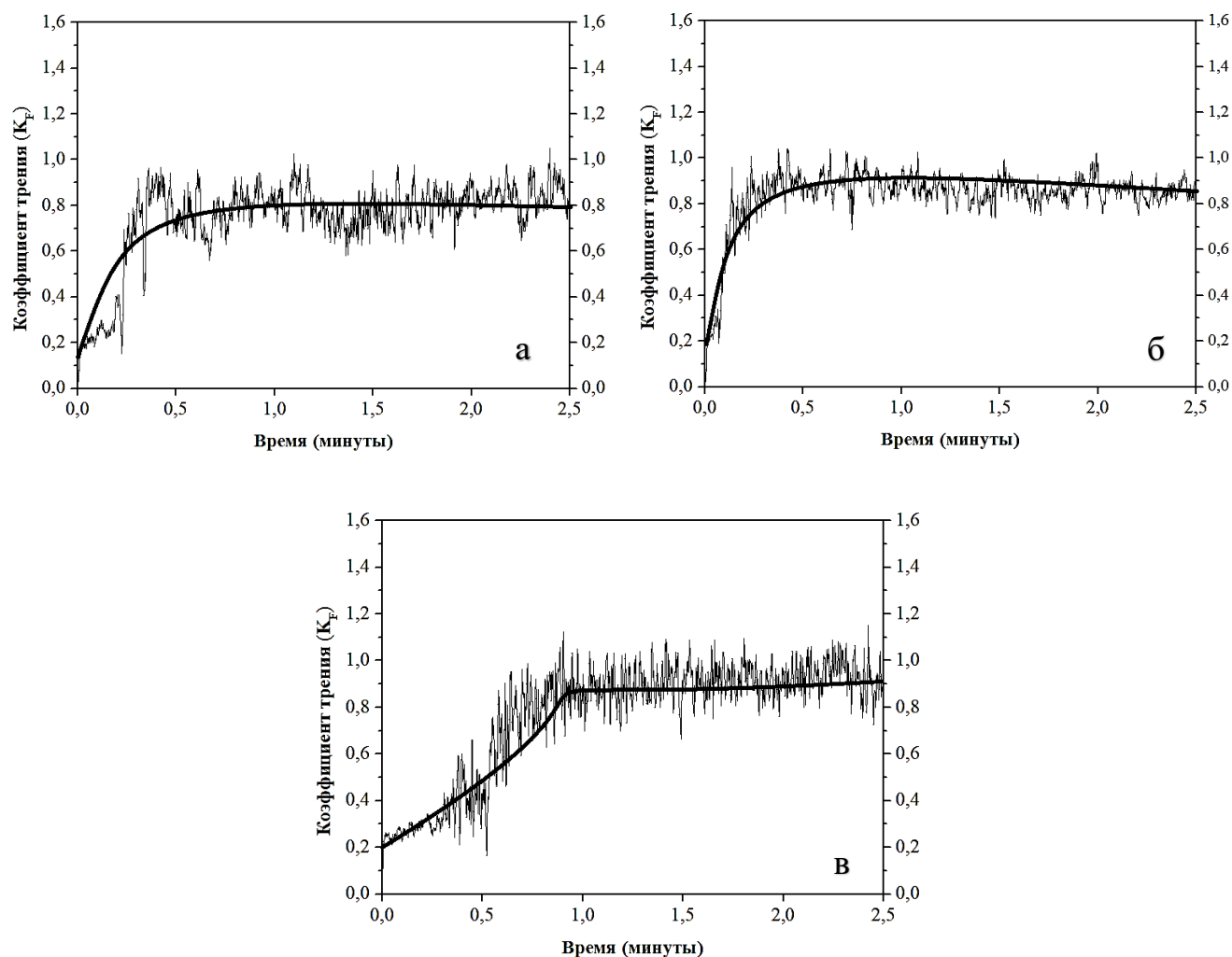


Рисунок 4.19. Изменение коэффициента трения во время изнашивания образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш после различной обработки: а) исходное состояние; б) ИПДК; в) ИПДК + азотирование при 450 °С

Результаты анализа графика изменения коэффициента трения во время изнашивания поверхности стали 13X11H2B2MФ-Ш показали, что для образца в исходном состоянии длительность стадии приработки t составила менее 30 сек, для

образца, прошедшего ИПДК – менее 30 сек, а для образца, прошедшего азотирование, около 1 мин. Таким образом образец стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой прошедший азотирование при 450 °С сопротивляются износу в 2 раза дольше, по сравнению с исходным состоянием и после ИПДК. При этом на образце в исходном состоянии средний коэффициент трения во время испытаний составил 0,75, на образце, прошедшем ИПДК, – 0,8, а на образце с УМЗ структурой, прошедшем низкотемпературное азотирование коэффициент трения в первую минуту испытания возрастает от 0,2 до 0,85.

На рисунке 4.20 представлены графики изменения коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш после азотирования при температурах 500 и 550 °С.

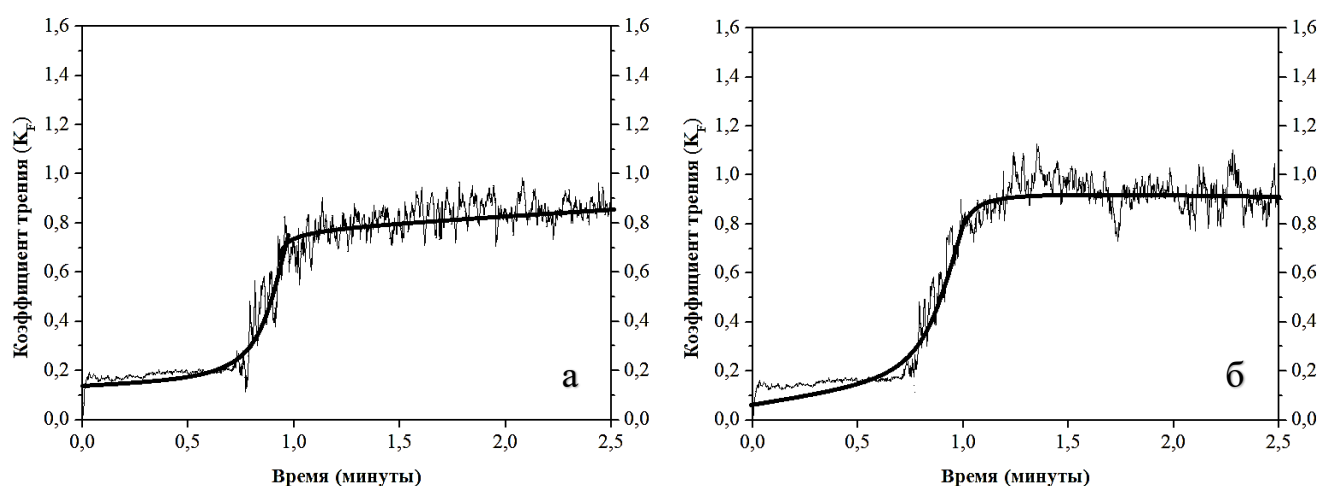


Рисунок 4.20. Изменение коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после азотирования при температуре: а) 500; б) 550 °С

Анализ данных (рисунок 4.18) показал, что для образца стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой, прошедшего азотирование при температуре 500 °С, длительность стадии приработки составила около 1 мин, а для образца, прошедшего обработку при 550 °С, – около 1 мин. При этом, на образце прошедшем обработку при 550 °С наблюдается более плавное повышение

коэффициента трения, что связано с образованием азотированного слоя большей толщины и твердости по сравнению с другими состояниями.

На рисунке 4.21 представлены диаграммы убыли массы образцов после испытания на износ в зависимости от состояния и вида обработки стали.

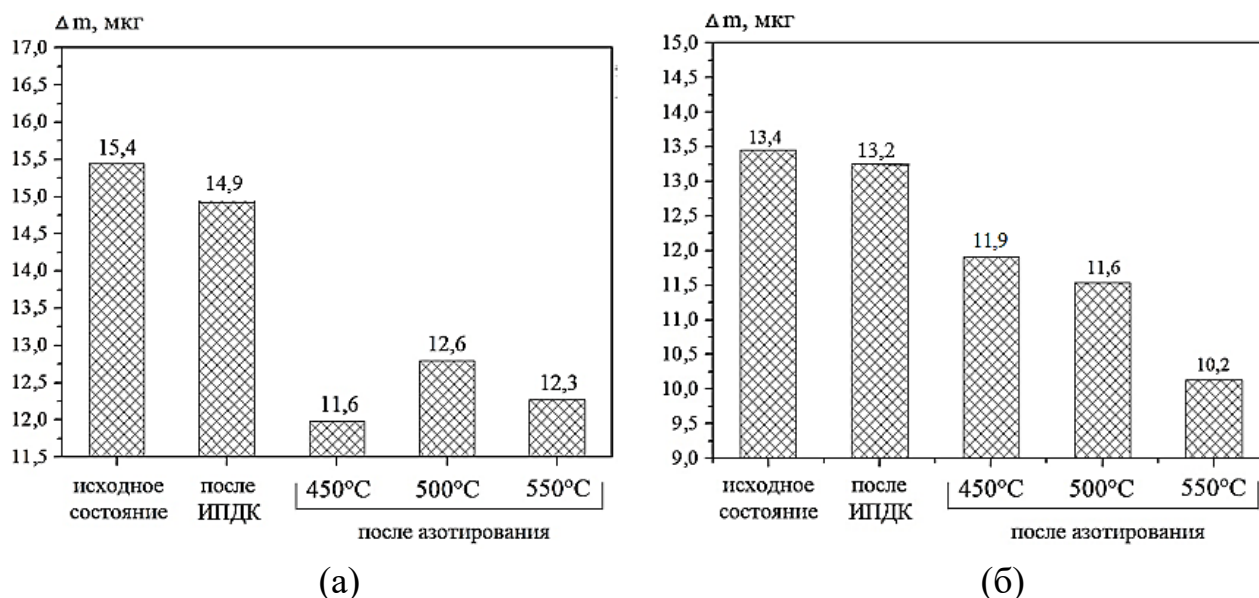


Рисунок 4.21. Убыль массы образцов, прошедших различную обработку, после испытаний на износ: (а) 12X18H10T, (б) 13X11H2B2MФ-III

Анализ диаграмм (рисунок 4.21) показал, что низкотемпературное ионное азотирование (450 °C) приводит к повышению износостойкости стали 12X18H10T в 1,5 раз, а стали 13X11H2B2MФ-III – в 1,2 раза. Повышение износостойкости вызвано образованием азотированного слоя, в состав которого входят нитриды ε-фазы и нитрида хрома CrN . При повышении температуры азотирования наблюдается также увеличение износостойкости поверхности образцов стали 12X18H10T. Однако, как было указано ранее, при температурах свыше 450 °C происходит деградация УМЗ структуры материала и снижение твердости материала, что вызывает ухудшение заданных физико-механических свойств.

Выводы по главе 4

В результате исследования структурно-фазового состава, микроструктуры, микротвердости и трибологических свойств поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования при различных температурах получены следующие выводы:

1. На образцах сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш, прошедших ИПДК и последующее низкотемпературное ионное азотирование при температуре 450 °С, скорость роста диффузионного слоя в 1,5–2 раза выше по сравнению с образцами в исходном состоянии с КЗ структурой. Причем эффективная интенсификация диффузионного роста слоя вглубь материала достигается в области более половины радиуса от центра образцов. В центральной части образцов скорость роста диффузионного слоя сравнима с крупнозернистым аналогом.

2. Низкотемпературное азотирование сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой при температуре 450 °С позволяет получать слои, имеющие в 1,5–2 раза большую микротвердость, по сравнению с азотированием при температуре 550 °С и том же времени процесса. При температуре выдержки 450 °С обеспечивается сохранение физико-механических свойств деформированного материала. При температуре 550 °С распределение микротвердости по глубине упрочненного слоя приобретает характер соответствующий стали с КЗ структурой.

3. После ионного азотирования при температуре 450 °С на стали 12X18H10T обнаружены рефлексы ϵ -фазы $Fe_{2-3}N$, а также фазы из нитрида хрома CrN , аустенита $\gamma-Fe$ и деформационного мартенсита $\alpha'-Fe$. На стали 13X11H2B2MФ-Ш наблюдаются пики ϵ -фазы и нитридов хрома и ванадия $(Cr, V)N$.

4. Низкотемпературное ионное азотирование при температуре 450 °С приводит к повышению износостойкости стали 12X18H10T в 1,5 раз, а стали 13X11H2B2MФ-Ш – в 1,2 раза.

Глава 5. Разработка технологии низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде детали «шток»

На основании результатов исследования, полученных в работе, был разработан новый ТП низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде детали «Шток». Данная деталь изготавливается из стали 12Х18Н10Т предприятием ООО НПФ «Пакер г. Октябрьский, и входит в состав скважинного оборудования, служит для фиксации ответной детали в кодовом замке, который выполнен в виде фигурного паза. Изделие находится в сложных условиях эксплуатации – агрессивная коррозионная среда и механические нагрузки.

На рисунке 5.1 представлено схематичное изображение детали «Шток» ООО НПФ «Пакер» и виды действующих нагрузок во время эксплуатации изделия.

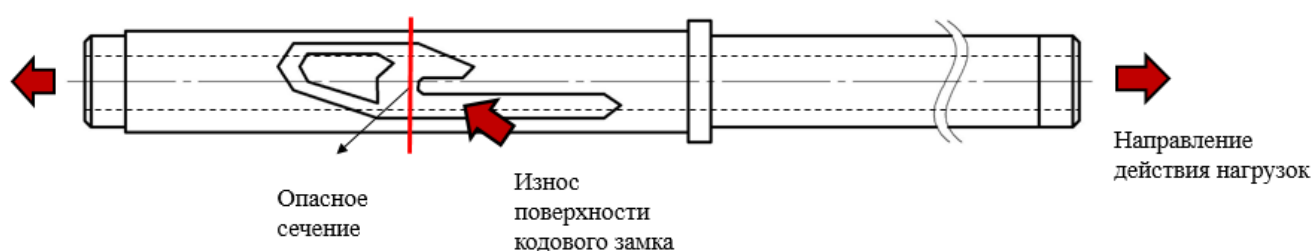


Рисунок 5.1. Общий вид детали «шток» и виды действующих нагрузок при эксплуатации изделия

Из приведенной схемы (рисунок 5.1) видно, что изделие находится в сложных условиях эксплуатации. В процессе работы деталь «Шток» находится под действием растягивающих напряжений. При этом в локальном месте (поверхность кодового замка) поверхность подвергается контактным нагрузкам. При эксплуатации через определенный срок наступает разрыв изделия по месту, указанному как «опасное сечение» (рисунок 5.1).

Применяемые в настоящее время на предприятиях технологии ионного азотирования, связанные с нагревом изделия свыше 480-490 °С, приводят к

короблению детали. Коробление связано с образованием нитридных фаз большего объема, чем фазы матрицы. Поэтому ионное азотирование детали необходимо осуществлять при температуре, не превышающей указанных пределов. Однако снижение температуры процесса ниже значения $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению длительности обработки в 6 и более раз.

Для достижения поставленной задачи в настоящей работе предлагается на этапе предварительной подготовки деталей к азотированию на рабочей поверхности фигурного паза создать УМЗ структуру путем предварительной УЗО. При этом на данном локальном участке изделия интенсифицируется процесс диффузионного насыщения поверхности азотом в процессе последующего ионного азотирования при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 5.2 приведена схема УЗО рабочей поверхности кодового замка и микроструктура поверхностного слоя после обработки.

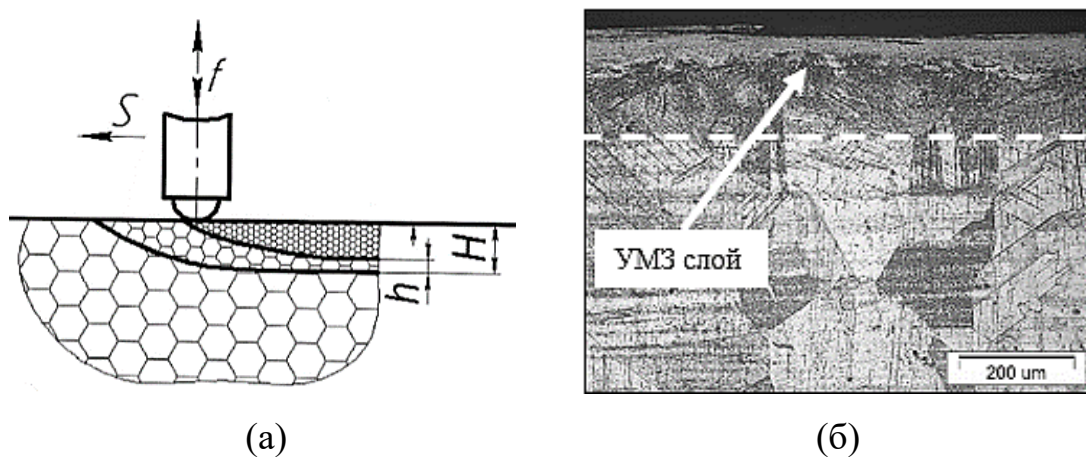


Рисунок 5.2. Схема УЗО поверхности фигурного паза (а) и микроструктура поверхностного слоя после обработки (б)

Посредством данной обработки на локальном участке изделия на поверхности фигурного паза формируется УМЗ структура материала. В процессе низкотемпературного ионного азотирования именно в данной области интенсифицируется диффузия азота вглубь детали.

5.1 Обоснование выбора технологических режимов низкотемпературного ионного азотирования

Основными технологическими параметрами процесса ионного азотирования являются: рабочая температура, давление и компонентный состав газа, напряжение горения разряда, а также время диффузионного насыщения. От данных технологических параметров будет зависеть получаемый структурно-фазовый состав и физико-механические свойства упрочненного слоя.

Рабочая температура процесса азотирования зависит от предварительной термической обработки материала, геометрических параметров и конфигурации изделия. Термически стабильная температура стали 12X18H10T с УМЗ структурой 460–470 °С. При превышении указанного интервала температур происходит рекристаллизация материала и снижение его заданных прочностных свойств. Поэтому температуру выдержки при азотировании выбирают на 10 °С ниже допустимого порога. Для обеспечения заданных физико-механических свойств материала 12X18H10T с УМЗ структурой детали «Шток» была выбрана рабочая температура процесса 450 ± 10 °С.

Сталь 12X18H10T имеет в своем составе высокое содержание хрома – до 18 %. В связи с этим на поверхности детали образуется прочная оксидная пленка, которая в процессе низкотемпературного ионного азотирования препятствует проникновению азота вглубь материала. Для эффективной депассивации поверхности при обработке используется рабочая газовая смесь, содержащая аргон *Ar*, азот N_2 и водород H_2 . Результаты исследования влияния состава рабочего газа на скорость роста азотированного слоя приведены в главе 3. Для обеспечения эффективного диффузионного насыщения поверхности азотом используется газовая смесь, содержащая 15 % H_2 , 30 % N_2 , 55 % *Ar*.

Давление рабочего газа и напряжение между электродами ограничивается переходом тлеющего разряда в дуговой и температурой подложки-катода. По

статистическим данным множества исследований установлено, что оптимальным давлением рабочего газа является значение в интервале 150–300 Па.

На рисунке 5.3 представлены зависимости температуры подложки от давления газа P и напряжения между электродами U .

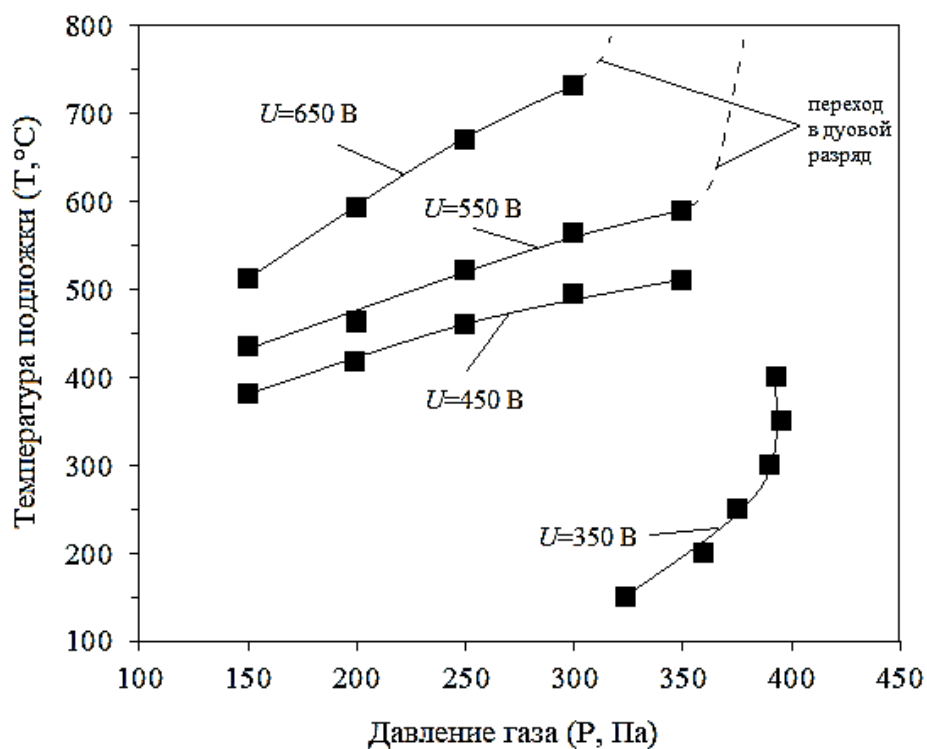


Рисунок 5.3. Зависимость температуры подложки от давления газа P и напряжения между электродами U

С целью обеспечения высокого азотного потенциала рабочей среды рационально проводить ионное азотирование при давлении газа 300 Па.

Напряжение горения тлеющего разряда для обеспечения необходимой плотности ионного тока 1–3 мА/см² достаточно поддерживать в диапазоне 400–600 В на протяжении всего времени процесса обработки. Более высокое значение рабочего напряжения может привести к ионному распылению обрабатываемой поверхности изделия, что снизит качество поверхности. Кроме этого, при высоких значениях напряжения появляется риск перехода тлеющего разряда в дуговой, что приведет к локальному перегреву и расплавлению поверхности изделия. Согласно

приведенным зависимостям (рисунок 5.3), оптимальным напряжением между электродами при давлении рабочего газа 300 Па будет 420–450 В. Данное напряжение обеспечивает нагрев подложки-катода до температуры 450 °С.

Время выдержки при температуре 450 °С будет определяться заданной толщиной упрочненного слоя и составит 6 часов. Длительности нагрева изделия по отдельности составляет 1 час. Охлаждение детали производится в течение 1 часа в вакуумной камере под вакуумом.

5.2 Описание технологии низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде детали «Шток»

ТП низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде представлен в виде последовательности операций:

- входной контроль;
- подготовительная: очистка обрабатываемых деталей, специальной оснастки и образца-свидетеля;
- сборочная: на чистые детали устанавливаются в специальную оснастку и в последующем их закрепляются в вакуумной камере вместе с термопарами и образцом-свидетелем;
- выход на режим обработки, заключающийся в откачке атмосферного газа и последующей ионной очистке деталей в тлеющем разряде при низком давлении в среде аргона или гелия;
- подача в вакуумную камеру рабочего газа до необходимого давления и температуры выдержки, с чего начинается процесс низкотемпературного ионного азотирования;
- охлаждение деталей и выгрузка из вакуумной камеры;
- контроль окончательный.

Создание поверхностного слоя с УМЗ структурой заключается в следующих действиях: ультразвуковая обработка поверхности с подачей инструмента

$S=2$ м/мин, рабочей частотой $f=22$ кГц. Деталь устанавливают на станке, предназначенном для ультразвуковой обработки.

Подготовка детали перед ионным азотированием зависит от состояния поверхности поступающих для обработки деталей и требований, предъявляемых к поверхности готовых изделий. Детали на участок азотирования должны поступать с окончательными размерами, так как при последующем шлифовании может быть снята нитридная зона. После ионного азотирования допускается незначительная полировка для получения блестящей поверхности. Предварительная подготовка состоит из очистки электрокорундом и обезжиривания. Поверхности оснастки перед ионным азотированием обдуваются белым электрокорундом 25А 10 П (ГОСТ 28818-90) при давлении 0,08–0,1 МПа. С целью удаления видимых слоев органических загрязнений обезжиривание и очистку поверхности деталей проводят в ультразвуковой ванне. В качестве органических растворителей применяются бензин Нефрас или ацетон технической марки «Ч», «ХЧ», «ЧДА» (ГОСТ 2603-79). Все последующие операции с обезжиренными деталями производятся в хлопчатобумажных перчатках (ГОСТ 5007-87).

Сборка деталей в технологическую оснастку производится в течение суток до операции ионного азотирования. Материал оснастки 12Х18Н10Т. Зазор между деталью и приспособлением не должен превышать 0,2 мм. Разъемные детали приспособлений должны также собираться без зазора (в линии разъема) и стягиваться стопорными кольцами. Собранные в технологическую оснастку детали следует расположить в камере равномерно с целью выравнивания температурного поля в процессе локального ионного азотирования с полым катодом. Расстояния между деталями должны быть не менее 20 мм, а между деталями и корпусом камеры – не менее 60 мм.

После загрузки деталей в камеру ее герметизируют и откачивают воздух до 6–8 Па. Далее рабочую камеру продувают аргоном до 1330 Па. Данная операция повторяется 3 раза с целью удаления кислорода из рабочей камеры. Ионная очистка в тлеющем разряде в режиме катодного распыления производится в течение 10–

15 мин при напряжении 900 В и давлении 6–8 Па в среде аргона. В процессе катодного распыления температура поверхности детали не должна превышать 250 °С.

Низкотемпературное ионное азотирование в тлеющем разряде детали «шток» осуществляют при следующих режимах: напряжение между электродами составляет $U=450$ В; давление рабочего газа $P=300$ Па. Выдержку изделия при достижении температуры азотирования 450 °С проводят в течение 14 часов в трехкомпонентной газовой смеси 55 % Ar, 30 % N₂, 15 % H₂. При этом, с целью предотвращения создания термических напряжений и перегрева, скорость нагрева изделия не должна превышать 5-10 °С/мин.

После изотермической выдержки детали охлаждаются до комнатной температуры в вакуумной камере течение 1 часа 30 минут.

С помощью термопар, размещенных в различных областях детали, контролируется температура детали в ее отдельных областях. Таким образом удается получать полную информацию о распределении температуры по объему детали. В результате контроля температуры нагрева и выдержки с помощью термопар, можно управлять процессом азотирования автоматически с применением ЭВМ для обработки поступающих данных.

Таким образом, ТП низкотемпературного ионного азотирования детали «шток» можно представить в виде блок-схемы, показанной на рисунке 5.4.

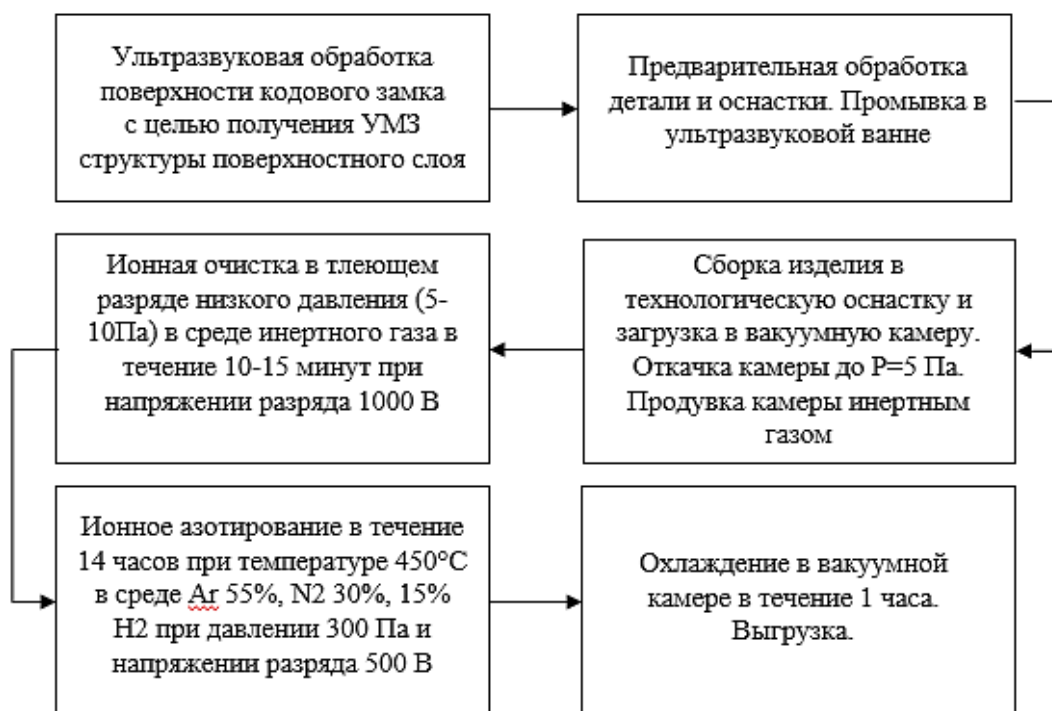


Рисунок 5.4. Иллюстрация ТП низкотемпературного ионного азотирования детали «шток» в виде блок-схемы

Результаты оценки экономической эффективности применения разработанной технологии на машиностроительном предприятии ООО НПФ «Пакер» показал, что по сравнению с исходным технологическим процессом, длительность операции азотирования сокращена в 1,5 раза.

5.3 Результаты обработки детали «шток» по технологии низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде

Разработанный ТП низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде апробирован на модернизированной вакуумной установке ЭЛУ-5М (ФГБОУ ВО УГАТУ), позволяющей проводить предварительную ионную очистку и активацию обрабатываемых поверхностей ионами инертного газа аргона, осуществлять нагрев обрабатываемых деталей до ~ 450 °С в тлеющем разряде, а также проводить поверхностную структурно-фазовую модификацию.

По результатам комплексных исследований лаборатории «ПНИЛ технологий покрытий и специальных свойств поверхностей» при ФГБОУ ВО «УГАТУ» и Центральной заводской лаборатории ООО НПФ «Пакер» было установлено, что после низкотемпературного ионного модифицирования толщина упрочненного слоя в местах кодового замка составила ~ 200 мкм. Прирост поверхностной микротвердости составил порядка 70 %. Рентгеноструктурный фазовый анализ упрочненного слоя показал, что на поверхности материала после ионного азотирования происходит формирование нитридов железа ϵ -фазы (Fe_2N , Fe_3N), γ' -фазы (Fe_4N), азотистого α -твердого раствора ($\alpha-Fe_{[N]}$) и легирующего элемента хрома CrN , Cr_2N . Результаты стендовых испытаний на опытных образцах из конструкционной стали аустенитного класса показали, что предложенный способ упрочняющей обработки позволяет обеспечить значительное повышение эксплуатационных характеристик детали «шток».

Основные выводы

В результате исследования структурно-фазового состава, микротвердости и трибологических свойств поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования в тлеющем разряде сформулированы следующие выводы:

1. Разработан новый способ низкотемпературного ионного азотирования в тлеющем разряде при температуре 450 °С, позволяющий повысить износостойкость поверхности сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой до 1,2–1,5 раз.

2. Разработана математическая модель, показывающая зависимость температуры нагрева подложки-катода от технологических параметров обработки: напряжения между электродами, давления и химического состава рабочей газовой среды. Модель позволяет прогнозировать изменение температуры с отклонением не более 8 % и может применена в машиностроительном предприятии для подбора режимов ионного азотирования в тлеющем разряде.

3. Установлено, что использование рабочих газовых сред, содержащих водород от 10 до 30 % повышает скорость роста упрочненного слоя до 4–5 раз. Определено оптимальное соотношение химических элементов трехкомпонентной рабочей газовой среды: 55 % Ar, 30 % N₂, 15 % H₂, исключающая образование трещин в поверхностном слое, вследствие насыщения водородом.

4. Определена зависимость скорости диффузионного роста упрочненного слоя при низкотемпературном ионном азотировании от структурного состояния сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш. Установлено, что в сталях аустенитного и мартенситного классов с УМЗ структурой, полученных методом интенсивной пластической деформации кручением, при низкотемпературном ионном азотировании при температуре 450 °С, диффузия азота вглубь материала в 2–2,5 раза выше, по сравнению с крупнозернистым аналогом.

5. Установлено, что деформационная обработка сталей 12X18H10T и 13X11H2BMФ-Ш методом ИПДК и последующее ионное азотирование приводит к изменению механизма изнашивания поверхности. Изнашивание поверхности стали с ультрамелкозернистой структурой после низкотемпературного ионного азотирования протекает в основном по абразивному типу, по сравнению с исходным состоянием, где происходит износ по адгезионному типу.

Список литературы

1. Альфельд, Г. Водород в металлах / Г. Альфельд, Б. Барановский, Х. Бродовский и др.; под ред. Г. Альфельда и И. Фелькля. – М. : Мир, 1981. – 430 с.
2. Андриевский, Р. А. Порошковое материаловедение / Р. А. Андриевский. – М. : Metallurgiya, 1991. – 203 с.
3. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с.
4. Арзаренков, Н. А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии : учебное пособие / Н. А. Арзаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, Л. В. Маликов, П. В. Турбин. – Харьков : ХНУ имени В.Н. Карамзина, 2009. – 209 с.
5. Андриевский, Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – № 5. – С. 50.
6. Ахмадеев, Н. А. Формирование субмикрозеренной структуры в меди и никеле с использованием интенсивного сдвигового деформирования / Н. А. Ахмадеев, Р. З. Валиев, В. И. Копылов, Р. Р. Мулюков // Металлы. – 1992. – № 5. – С. 96.
7. Арзамасов, Б. Н. Материаловедение : учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапое и др.; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1986. – 384 с.
8. Арзамасов, Б. Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах / Б. Н. Арзамасов. – М. : Машиностроение, 1979. – 224 с.
9. Арзамасов, Б. Н. Технологические преимущества ионного азотирования деталей машин / Б. Н. Арзамасов, А. В. Виноградов, Л. М. Мулякаев, С. И. Бурдонский // Вестник машиностроения. – 1978. – № 7. – С. 67.

10. Бейгельзимер, Я. Е. Винтовая экструзия - процесс накопления деформаций / Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков. – Донецк : Фирма ТЕАН, 2003. – 87 с.

11. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах / Б. С. Бокштейн. – М. : Металлургия, 1978. – 240 с.

12. Будилов, В. В. Моделирование процесса локального ионного азотирования с эффектом полого катода на примере детали «зубчатое колесо» / В. В. Будилов, К. Н. Рамазанов, Ю. Г. Хусаинов, И. В. Золотов // Вестник УГАТУ. – 2015. – № 2. – С. 3.

13. Бутенко, О. И. Формирование диффузионного слоя при ионном азотировании. Прогрессивные методы термической и химико-термической обработки / И. О. Бутенко, Я. М. Головиенр. – М. : Машиностроение, 1972. – 122 – 128 с.

14. Бутенко, О. И. О механизме ускорения диффузии азота в железе при ионном насыщении / И. О. Бутенко, Ю. М. Лахтин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1969. – № 6. – С. 21.

15. Валиев, Р. З. Создание объемных наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации для ионновационных применений в технике и медицине / Р. З. Валиев // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – № 4. – С. 12.

16. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : Логос, 2000. – 272 с.

17. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.

18. Герасимов, С. А. Моделирование процесса ионного азотирования / С. А. Герасимов, М. Г. Крукович, Е. А. Бадерко, Н. П. Клочков // Наука и образование: научное издание МГТУ. – 2013. – № 1. – С. 313.

19. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М. : Физматлит, 2000. – 224 с.

20. Закирова, А. А. Структура и механические свойства углеродистых сталей, полученных методом интенсивной пластической деформации кручением / А. А. Закирова, Р. Г. Зарипова, В. И. Семенов // Вестник УГАТУ. – 2008. – №2. – С. 123.

21. Ковтун, Г. Л. Наноматериалы: технологии и материаловедение : обзор / Г. Л. Ковтун, А. Л. Вережкин. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 73 с.

22. Кайбышев, О. А. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов / О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев; под ред. О. А. Банных. – М. : Наука, 2002. – 438 с.

23. Корчунов, А.Г. Принципы проектирования непрерывного способа получения стальной проволоки с ультрамелкозернистой структурой / А. Г. Корчунов, М. В. Чукин, М. А. Полякова, Д. Г. Емалеева // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2011. – № 1.

24. Кхалаф, М. М. Моделирование глубины диффузионного слоя и поверхностной твердости стали при ионном азотировании / М. М. Кхалаф, В. О. Костик, Д. А. Демин, Е. А. Костик // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2016. – № 5.

25. Козлов, А. А. Азотный потенциал при ионном азотировании в плазме тлеющего разряда / А. А. Козлов // Наука и техника. – 2015. – №1. – С. 79.

26. Каплун, В. Г. Особенности формирования диффузионного слоя при ионном азотировании в безводородных средах / В. Г. Каплун // ФИП PSE. – 2003. – № 2.

27. Калачев, В. А. Водородная хрупкость металлов / В. А. Калачев. – М. : Металлургия, 1985. – 217 с.

28. Лахтин, Ю.М. Теория и технология азотирования / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, Г-Й. Шпис, З. Бемер. – М. : Металлургия, 1991. – 320 с.

29. Лахтин, Ю. М. Азотирование стали / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Машиностроение, 1976. – 256 с.

30. Лахтин, Ю. М. Оптимизация газодинамических и энергетических параметров ионного азотирования / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, В. Н. Шапошников // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1976. – № 6. – С. 2.

31. Минкевич, А.Н. Химико–термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 331 с.

32. Пастух, И. М. Факторы управляемости вакуумно-диффузионными газоразрядными технологиями модификации поверхности металлов / И. М. Пастух // *Проблемы трибологии.* – 2001. – №2. – С. 93.

33. Пастух, И. М. Характеристики образования нитридов в сталях при азотировании в тлеющем разряде / И. М. Пастух, А. С. Здыбель // *ОТТОМ – 9: материалы международной конференции.* – 2008. – С. 162.

34. Перевалова, О. Б. Особенности поверхностного упрочнения 12Cr ферритно-мартенситной стали при совмещении ионно-плазменного азотирования и ультразвуковой обработки / О. Б. Перевалова, А. В. Панин, Е. А. Синякова // *ФиХОМ.* – 2012. – № 3. – С. 43.

35. Петелин, А. Л. Термодинамика и кинетика металлургических процессов : курс лекций / А. Л. Петелин. – Москва : МИСиС, 2005. – 92 с.

36. Петрова, Л. Г. Влияние предварительного окисления на процесс азотирования сталей, содержащих хром / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, Л. П. Шестопалова // *Вестник ХНАДУ.* – 2009. – № 46. – С. 82.

37. Рамазанов, К. Н. Азотирование быстрорежущей стали Р6М5 в тлеющем разряде с наложением магнитного поля / К. Н. Рамазанов, В. В. Будилов, Р. К. Вафин // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2010. – № 5. – С. 39.

38. Рамазанов, К. Н. Ионное азотирование деталей ГТД в тлеющем разряде с полым катодом / К. Н. Рамазанов // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2009. – № 9. – С. 47.

39. Рамазанов, К. Н. Ионное азотирование в неоднородной плазме тлеющего разряда / К. Н. Рамазанов, Д. З. Ишмухаметов, Н. С. Садкова // *Вестник УГАТУ* – 2011. – № 3. – С. 67.

40. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда: учеб. Руководство. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 592 с.
41. Реброва, И. А. Планирование эксперимента / И. А. Реброва. – М. : СибАДИ, 2010. – 107 с.
42. Романенко, А. Г. Повышение эксплуатационных свойств конструкционных сталей химико-термической обработкой с использованием пастообразных карбюризаторов : дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук. - Курск, 2014. 128 с.
43. Рыбакова, Л. М. Структура и износостойкость металла / Л. М. Рыбакова, Л. И. Куксенова. – М. : Машиностроение, 1982. – 212 с.
44. Сегал, В. М. Процессы пластического структурообразования металлов / В. М. Сегал, В. И. Резников, В. И. Копылов, Д. А. Павлик, В. Ф. Малышев. – Минск : Наука и техника, 1994. –
45. Салищев, Г. А. Формирование субмикроструктурной структуры в титане и его сплавах / Г. А. Салищев, Р. М. Галеев, О. Р. Валиахметов // Сб. науч. тр. V Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем» Часть II. – Екатеринбург : УрО РАН, 2001. – С. 28.
46. Хусаинов, Ю.Г. Исследование структуры, фазового состава и механических свойств поверхности сталей 16ХЗНВФМБ-Ш и 38ХМЮА при локальном азотировании в тлеющем разряде с полым катодом : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.01 / Хусаинов Юлдаш Гамирович. – Уфа, 2015. – 152 с.
47. Чувильдеев, В. Н. Неравновесные границы зерен в металла. Теория и приложения / В. Н. Чувильдеев. – М. : Физматлит, 2004. – 304 с.
48. Шестопалова, Л. П. Низкотемпературное азотирование легированных сталей через наноксидный барьер. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 2009. 197 с.
49. Школяр, В. Н. Планирование эксперимента и обработка результатов / В. Н. Школяр. – М. : Томский политехнический университет, 2010. – 90 с.

50. Шундалов В.А., Шарафутдинов А.В., Латыш В.В., Михайлов И.Н. Перспективные технологии физико-химической размерной обработки и формирования эксплуатационных свойств металлов и сплавов // Сб. статей Всерос. науч. практ. конф. ГУП НКТБ «Искра». – Уфа: УГАТУ, 2001. С. 430.

51. Юргенсон, А. А. Развитие процесса азотирования / А. А. Юргенсон // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1967. – №7. – С. 2.

52. ASTM Standard Designation: E112–88, 1994 Book of ASTM Standards, vol. 3.01, ASTM, Philadelphia, PA, 1994, p. 227.

53. Balusamy T. et al. Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Role of surface mechanical attrition treatment // Materials characterization. – 2013. – Т. 85. – С. 38-47.

54. Brühl S. P. et al. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Т. 204. – №. 20. – С. 3280-3286.

55. Farokhzadeh K., Qian J., Edrisy A. Effect of SPD surface layer on plasma nitriding of Ti–6Al–4V alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Т. 589. – С. 199-208.

56. Fewell M. P. et al. The nature of expanded austenite // Surface and coatings Technology. – 2000. – Т. 131. – №. 1-3. – С. 300-306.

57. Figueroa C. A., Alvarez F. On the hydrogen etching mechanism in plasma nitriding of metals // Applied Surface Science. – 2006. – Т. 253. – №. 4. – С. 1806-1809.

58. Furukawa M. et al. The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – Т. 257. – №. 2. – С. 328-332.

59. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives // Nanostructured materials. – 1995. – Т. 6. – №. 1-4. – С. 3-14.

60. Hadjipanayis G. C., Siegel R. W. (ed.). Nanophase materials: Synthesis-properties-applications. – Springer Science & Business Media, 2012. – Т. 260.

61. Hirsch T., Clarke T. G. R., da Silva Rocha A. An in-situ study of plasma nitriding // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Т. 201. – №. 14. – С. 6380-6386.

62. Islamgaliev R. K. et al. Effect of grain refinement on mechanical properties of martensitic steel // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – T. 194. – №. 1. – C. 012025.

63. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials // X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974. – 1974. – C. 992.

64. Laleh M., Kargar F., Velashjerdi M. Low-temperature nitriding of nanocrystalline stainless steel and its effect on improving wear and corrosion resistance // Journal of materials engineering and performance. – 2013. – T. 22. – №. 5. – C. 1304-1310.

65. Li G. et al. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel // Surface and Coatings Technology. – 2008. – T. 202. – №. 12. – C. 2749-2754.

66. Li W. L., Tao N. R., Lu K. Fabrication of a gradient nano-micro-structured surface layer on bulk copper by means of a surface mechanical grinding treatment // Scripta Materialia. – 2008. – T. 59. – №. 5. – C. 546-549.

67. Li Y. et al. The effect of surface nanocrystallization on plasma nitriding behaviour of AISI 4140 steel // Applied Surface Science. – 2010. – T. 257. – №. 3. – C. 979-984.

68. Lu K., Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – T. 375. – C. 38-45.

69. Manova D. et al. Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel // Surface and Coatings Technology. – 2007. – T. 201. – №. 15. – C. 6686-6689.

70. Mathieu J. P. et al. A new design for equal channel angular extrusion // Journal of Materials Processing Technology. – 2006. – T. 173. – №. 1. – C. 29-33.

71. Menthe E. et al. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – T. 74. – C. 412-416.
72. Mohammadzadeh R., Akbari A., Drouet M. Microstructure and wear properties of AISI M2 tool steel on RF plasma nitriding at different N₂–H₂ gas compositions // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – T. 258. – C. 566-573.
73. Raveh A. et al. Microstructure and composition of plasma-nitrided Ti-6Al-4V layers // *Surface and Coatings Technology*. – 1989. – T. 38. – №. 3. – C. 339-351.
74. Raveh A. et al. Plasma-nitrided α - β Ti alloy: layer characterization and mechanical properties modification // *Surface and Coatings Technology*. – 1993. – T. 57. – №. 1. – C. 19-29.
75. Scardi P., Leoni M., Delhez R. Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review // *Journal of applied crystallography*. – 2004. – T. 37. – №. 3. – C. 381-390.
76. She D. et al. The effect of nitriding temperature on hardness and microstructure of die steel pre-treated by ultrasonic cold forging technology // *Materials & design*. – 2013. – T. 49. – C. 392-399.
77. Shen L. et al. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – T. 204. – №. 20. – C. 3222-3227.
78. Siegel R. W., Fujita F. E. *Physics of new materials* // Springer Series in Materials Science. – 1994. – T. 27.
79. Tong W. P. et al. Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – T. 202. – №. 20. – C. 4957-4963.
80. Tong W. P. et al. Nitriding iron at lower temperatures // *Science*. – 2003. – T. 299. – №. 5607. – C. 686-688.
81. Tong W. P. et al. The formation of ϵ -Fe₃₋₂N phase in a nanocrystalline Fe // *Scripta Materialia*. – 2004. – T. 50. – №. 5. – C. 647-650.

82. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation //Progress in materials science. – 2000. – T. 45. – №. 2. – C. 103-189.

83. Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation //Materials Science and Engineering: A. – 1993. – T. 168. – №. 2. – C. 141-148.

84. Valiev R. Z., Langdon T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement //Progress in materials science. – 2006. – T. 51. – №. 7. – C. 881-981.

85. Valiev R. Z., Langdon T. G. The art and science of tailoring materials by nanostructuring for advanced properties using SPD techniques //Advanced Engineering Materials. – 2010. – T. 12. – №. 8. – C. 677-691.

86. Valiev R. Z., Nazarov A. A. Bulk nanostructured materials by SPD processing: techniques, microstructures and properties //Bulk nanostructured materials. – 2009. – C. 21-48.

87. Valiev, R. Z. Hot deformation of aluminium alloys / R. Z. Valiev, N. K. Tsenev; eds. T. H. Langdon, H. D. Merchant, J. G. Morris, M. A. Zaidi. – TMS. Warrendale : PA, 1991. – P. 319.

88. Wu B. et al. Study on the fatigue properties of plasma nitriding S45C with a pre-ultrasonic nanocrystal surface modification process // Surface and Coatings Technology. – 2013. – T. 216. – C. 191-198.

89. Xi Y., Liu D., Han D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature // Surface and Coatings Technology. – 2008. – T. 202. – №. 12. – C. 2577-2583.

90. Yugai S. S., Kleiner L. M., Shatsov A. A. Structure and properties of nitrided low-carbon martensitic steel 12Kh2G2NMFT // The Physics of Metals and Metallography. – 2005. – T. 99. – №. 1. – C. 100-105.

91. Zrník J. et al. Ultrafine grained structure formation in low carbon steel processed by SPD // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2010. – T. 654. – C. 1223-1226.

Приложения

Приложение А. Копия акта о внедрении результатов диссертационной работы.

Приложение Б. Копия патента на Способ низкотемпературного ионного азотирования стальных изделий в магнитном поле (РФ № 2625864)

Приложение В. Копия патента на Способ создания макронеоднородной структуры на поверхности материалов (РФ №2662518)

Приложение Г. Копия патента на Способ низкотемпературного ионного азотирования стальных деталей (РФ №2664106)

452606, Российская Федерация,
Республика Башкортостан,
г. Октябрьский, ул. Северная, д. 7.



Тел.: (34767) 6-63-64, 6-71-91 | Факс (34767) 6-75-15 | E-mail: mail@npf-paker.ru | http://www.npf-paker.ru



Директор ООО НПФ «Пакер»

М.М. Нагуманов

06 2018

АКТ


о внедрении результатов научных исследований в рамках диссертационной работы ЕСИПОВА Романа Сергеевича

Научные результаты диссертационной работы Есипова Романа Сергеевича рекомендованы к внедрению на предприятии ООО НПФ «Пакер» в виде типового технологического процесса низкотемпературного локального ионного модифицирования кодового замка детали «Шток» внутрискважинного изделия – пакера с раздвижными опорами (типоразмер - Ø122), в плазме тлеющего разряда повышенной плотности после предварительной механической обработки поверхности.

Разработанный технологический процесс низкотемпературного локального ионного модифицирования апробирован на модернизированной установке ЭЛУ-5М для проведения процессов термической и химико-термической обработки в вакууме, позволяющий проводить предварительную ионную очистку и активацию обрабатываемых поверхностей ионами инертного газа аргона, осуществлять нагрев обрабатываемых деталей до ~450°C в тлеющем разряде повышенной плотности, а также проводить локальную поверхностную структурно-фазовую модификацию высокоэнергетичными ионами азота.

По результатам комплексных исследований лаборатории «ПНИЛ технологий покрытий и специальных свойств поверхностей» при ФГБОУ ВО «УГАТУ» и Центральной заводской лаборатории ООО НПФ «Пакер» (протокол №29) было установлено, что после низкотемпературного локального ионного модифицирования толщина упрочненного слоя в местах кодового замка составила ~200 мкм. Прирост поверхностной микротвердости составил порядка 70%. Рентгеноструктурный фазовый анализ упрочненного слоя показал, что на поверхности материала после ионного азотирования происходит формирование нитридов железа ε-фазы (Fe₂N, Fe₃N), γ'-фазы (Fe₄N), азотистого α-твердого раствора (α-Fe_(N)) и легирующего элемента хрома CrN, Cr₂N. Результаты стендовых испытаний на опытных образцах из конструкционной стали аустенитного класса показали, что предложенный способ упрочняющей обработки позволяет обеспечить значительное повышение эксплуатационных характеристик детали «Шток».

И.о. руководителя группы
по разработке инновационного оборудования

 Тихонов А.Е.

Советник директора ООО НПФ «Пакер»,
к.т.н., член-корреспондент РАЕН

 Муфазалов Р.Ш.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2625864

**СПОСОБ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИОННОГО
АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ В
МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уфимский государственный авиационный технический университет" (RU)*

Авторы: *Будилов Владимир Васильевич (RU), Рамазанов Камилль Нуруллаевич (RU), Есипов Роман Сергеевич (RU), Лаптева Татьяна Витальевна (RU), Мухомедьянова Лилия Магсумовна (RU), Исяндавлетова Гузеля Басировна (RU)*

Заявка № 2016139881

Приоритет изобретения 10 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 10 октября 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2662518

**СПОСОБ СОЗДАНИЯ МАКРОНЕОДНОРОДНОЙ
СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский государственный авиационный технический университет" (RU)*

Авторы: *Будилов Владимир Васильевич (RU), Рамазанов Камиль Нуруллаевич (RU), Хусаинов Юлдаш Гамирович (RU), Агзамов Рашид Денисламович (RU), Тагиров Айнур Фиргатович (RU), Есипов Роман Сергеевич (RU)*

Заявка № 2017100460

Приоритет изобретения 09 января 2017 г.

Дата государственной регистрации в

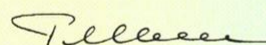
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 26 июля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 09 января 2037 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2664106

СПОСОБ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уфимский государственный авиационный технический университет" (RU)*

Авторы: *Будилов Владимир Васильевич (RU), Рамазанов Камиль Нуруллаевич (RU), Агзамов Рашид Денисламович (RU), Хусаинов Юлдаш Гамирович (RU), Есинов Роман Сергеевич (RU), Тагиров Айнур Фиргатович (RU)*

Заявка № 2017100450

Приоритет изобретения 09 января 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 августа 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 09 января 2037 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев