

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетом образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ).

Научный руководитель:

Хусаинов Юлдаш Гамирович

кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

– **Макаров Алексей Викторович**,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН», главный научный сотрудник

– **Малахов Александр Юрьевич**,
кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет», доцент

Ведущее предприятие:

– ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН»

Защита диссертации состоится 19 декабря 2019 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mati.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте <https://mai.ru/upload/iblock/54d/Dissertatsiya-Esipov.pdf>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С развитием науки и техники возникает необходимость в получении конструкционных материалов с повышенными физико-механическими свойствами. В настоящее время в машиностроительной отрасли промышленности растет интерес к конструкционным материалам, которые получены методом интенсивной пластической деформации (ИПД). Металлы и сплавы после ИПД имеют ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру с размером зерен от 100 до 500 нм. Материалы, имеющие УМЗ структуру, показывают высокие значения прочности, по сравнению с крупнозернистыми аналогами. 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, поверхность деталей, работающих в условиях контактных нагрузок, по-прежнему подвергается интенсивному изнашиванию. 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.

Известно, что эффективное повышение эксплуатационных характеристик поверхности конструкционных сталей происходит при температурах азотирования 550–600 °С и длительной выдержке (до 36 часов). Однако нагрев сталей, подвергнутых ИПД до температур свыше 450–500 °С, приводит к рекристаллизации и росту зерен структуры, что в свою очередь приводит к снижению механических свойств материала. Следовательно, для повышения эксплуатационных характеристик и сохранения заданных механических свойств основы материала ионное азотирование стали с УМЗ структурой необходимо осуществлять в области 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 являлось 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 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с ультрамелкозернистой структурой.

Для достижения поставленной цели необходимо было 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 нагрева 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 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой.

4. Разработать новый технологический процесс низкотемпературного ионного азотирования сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой.

Объектом исследований являются образцы из сталей аустенитного 12X18H10T и мартенситного 13X11H2B2MФ-Ш классов с УМЗ структурой, изготовленные методом интенсивной пластической деформации кручением.

Предметом исследования является технология низкотемпературного азотирования конструкционных сталей с УМЗ структурой, позволяющая проводить эффективное упрочнение поверхности сталей аустенитного и мартенситного классов с УМЗ структурой при температуре до 450 °С.

Методология и методы исследования. При выполнении работы были использованы современные методики и оборудование для исследования поверхностных слоев материалов: металлографический и рентгеноструктурный анализы, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, измерения микротвердости для определения механических свойств и испытания поверхности на износостойкость.

Научная новизна

1. Установлено, что при обработке в тлеющем разряде на предельную температуру нагрева подложки-катода в значительной степени оказывает влияние 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

1. Запатентован 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.

На его основе разработан технологический процесс примененный на ООО научно-производственной фирме «Пакер» при изготовлении детали «шток» из стали 12X18H10T.

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 время технологической подготовки операции ионного азотирования.

3. Определено оптимальное соотношение химических элементов трехкомпонентной рабочей газовой среды: 55 % Ar , 30 % N_2 , 15 % H_2 , позволяющее увеличить скорость роста упроченного слоя при ионном азотировании сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-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 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой могут быть использованы при разработке новых технологических процессов ионного азотирования в тлеющем разряде.

Достоверность научных выводов, приведенных в диссертации, обусловлена корректным применением методик математического расчета, а также сходимостью расчетных значений с экспериментальными данными, полученными в рамках настоящей работы.

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 Discharges 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 металлургов-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 4 – в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, 4 работы опубликовано в журналах, входящих в базу цитирования Scopus, 8 работ – в изданиях, входящих в базу цитирования РИНЦ, а также получены 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, проведении экспериментов по ионному азотированию образцов, осуществлении измерений микротвердости, анализе рентгенограмм и растровых изображений структуры сталей, разработке предложенной математической функции температуры нагрева подложки в зависимости от технологических параметров ионного азотирования.

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

Благодарности. Автор настоящей работы 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-III классов с УМЗ структурой методом интенсивной пластической деформации кручением.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы повышения износостойкости поверхности сталей с УМЗ структурой методом ионного азотирования в тлеющем разряде. Сформулирована цель и задачи диссертационной работы, а также обоснована ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен анализ способов получения металлов и сплавов с УМЗ структурой и их физико-механических свойств. Показано, что часто применяемым способом получения объемных образцов с УМЗ структурой является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), поскольку этот метод технически прост и позволяет достигать высоких степеней деформации при обработке. Анализ результатов работ зарубежных ученых *W.P. Tong (Institute of Metal Research, Shenyang, China)*, *M. Laleh (Deakin University, Victoria, Australia)* *T. Balusamy (University of Madras, Chennai, India)* и др. показал, что значительно измельченная (средний размер зерна составлял до 40 нм) деформационным способом структура поверхностного слоя чистого железа (99,9 %) и стали аустенитного класса *AISI 316L (08X18H10T)* оказывает стимулирующее влияние на диффузию азота при азотировании при температурах не более ~400 °С. Установлено, что нагрев чистого железа и стали аустенитного класса с УМЗ структурой свыше (400 – 450) °С вызывает деградацию структуры и свойств деформированного материала.

Рассмотрено влияние технологических параметров ионного азотирования и состава рабочего газа на параметры тлеющего разряда и структуру получаемых диффузионных слоев. Отмечено, что для увеличения эффективности структурно-фазового модифицирования поверхности сталей в тлеющем разряде актуально использовать многокомпонентные газовые смеси, содержащие водород. Дан анализ

металловедческих основ для построения технологического процесса ионного азотирования в тлеющем разряде с использованием водородсодержащей рабочей газовой среды.

Показано, что математическое моделирование, основанное на регрессионном анализе, применяется при технологической подготовке операции ионного азотирования сталей, и позволяет установить зависимости формируемых структур и свойств диффузионных слоев от технологических параметров обработки.

Во второй главе приводятся исследуемые материалы, методики исследования, режимы обработки материалов при экспериментах и используемое оборудование.

Для исследований были подготовлены образцы, вырезанные из калиброванных термообработанных прутков диаметром 20 мм конструкционных сталей аустенитного – 12X18H10T, и мартенситного – 13X11H2B2MФ-Ш, классов. Термообработкой стали 12X18H10T являлась закалка от 1050 °С, а стали 13X11H2B2MФ-Ш – закалка от 1050 °С с последующим отжигом при 800 °С в течение 1 часа. Образцы с УМЗ структурой получали на установке для ИПДК СКРУДЖ-200 Института физики перспективных материалов при температуре 300 °С, квазистатическом давлении 6 ГПа и количестве оборотов $n = 10$. Термическую стабильность сталей после ИПДК устанавливали методом отжига образцов при температурах 400, 450, 500, 550, 600 °С в течение 1 часа.

Ионное азотирование проводили на модернизированной установке ЭЛУ-5М при давлении 150 Па в многокомпонентной атмосфере, содержащей аргон Ar , азот N_2 и водород H_2 . Диффузионное насыщение осуществлялось при температурах 450, 500 и 550 °С в течение 6 часов.

Металлографический анализ проводили на оптическом *Olympus GX-51* и на просвечивающем электронном *JEOL JEM-2100* микроскопах. Микроструктуру модифицированного слоя сталей осуществляли в поперечном сечении с применением растрового электронного микроскопа *JEOL JSM-6490 LV* при ускоряющем напряжении 10 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре *Rigaku Ultima IV* в фильтрованном $Cu-K\alpha$ медном излучении.

Измерение микротвердости проводили по методу Виккерса на приборе *Struers Duramin -1/-2* при нагрузке 9,8 Н (100 г) и выдержке в течение 10 с. Испытания поверхности образцов на износостойкость проводили по методу «шар по диску» на трибометре *Nanovea* в режиме сухого трения, в качестве контртела выступал шарик из стали ШХ-15 при нормально направленной к поверхности образца нагрузке 4 Н.

Третья глава посвящена математической модели, позволяющей получить функцию изменения температуры нагрева подложки-катода, зависящую от технологических параметров ионного азотирования и состава многокомпонентной рабочей газовой среды, содержащей водород.

В работе моделирование проводили по методике полнофакторного эксперимента, которая позволяет учитывать не только входные факторы, влияющие на искомую функцию по линейной зависимости, но и такие переменные, как различный химический состав рабочих газовых смесей (N_2-H_2-Ar и N_2-Ar), которые имеют нелинейный характер воздействия на функцию отклика (температуру подложки).

Общий вид искомой функции представлен следующей формулой:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i x_i + \sum_{\substack{j=n \\ i=1}}^{i=t} b_j c_i + \sum_{i=1}^n w_i$$

Входными факторами x_i для функции температуры подложки T , °С при ионном азотировании и их граничными условиями (г.у.) являются:

- 1) разность потенциалов, приложенная к подложке (U , В), г.у. U : 400–450 В;
- 2) давление в вакуумной камере (P , Па), г.у. P : 250–350 Па;
- 3) концентрация аргона (μ_{Ar} , %), г.у. μ_{Ar} : 30–80 %;
- 4) безразмерный коэффициент k , показывающий соотношение концентрации водорода к азоту (H_2/N_2): граничные условия для безразмерного коэффициента k : 0–1.

Полученная в результате моделирования искомая функция температуры нагрева подложки (T , °С) при ионном азотировании имеет следующий вид:

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

Данная формула будет описывать изменение функции температуры нагрева подложки-катода относительно ее средней величины в указанных ранее граничных условиях.

Адекватность полученной модели оценивается по F -тесту (Критерий Фишера):

$$F \geq \frac{S_{ab}^2}{S_b^2},$$

где F – критерий Фишера (при доверительной вероятности $F=19$); S_{ab}^2 – дисперсия адекватности; S_b – величина ошибки коэффициентов b_i (дисперсия коэффициента b_i).

Отношение дисперсии S_{ab} 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 (рис. 1).

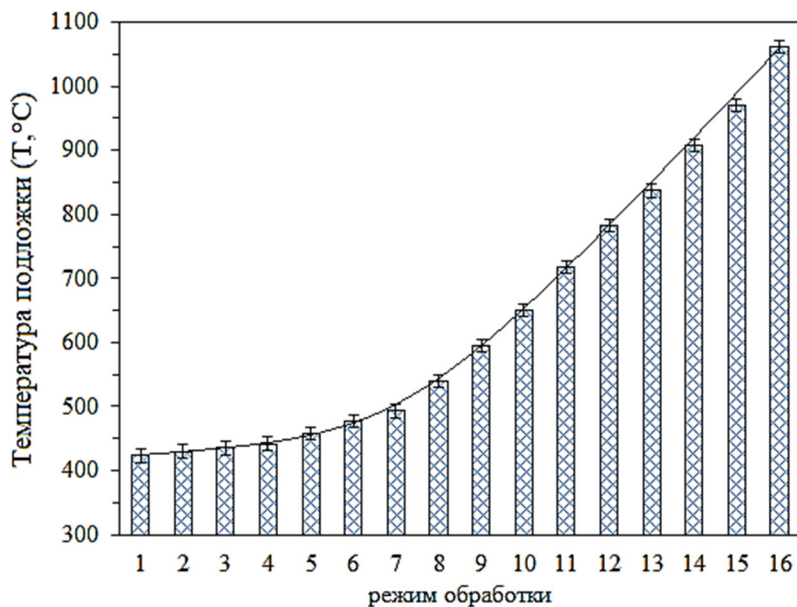


Рис. 1. Зависимость температур нагрева подложки от технологических режимов ионного азотирования

Полученная зависимость позволяет осуществить прогнозирование влияния технологических параметров на температуру нагрева подложки при ионном азотировании. Применяя данную математическую модель, можно снизить трудоемкость подготовки технологического процесса ионного азотирования деталей в тлеющем разряде за счет уменьшения времени, затраченного на большое количество экспериментов.

Состав рабочей газовой среды в значительной степени оказывает влияние на скорость роста модифицированного слоя в процессе ионного азотирования в тлеющем разряде. На рис. 2 приведены растровые изображения РЭМ поверхностного слоя образцов сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш, прошедших обработку при различном составе рабочего газа. В эксперименте изменялось содержание водорода от 10 до 30 %.

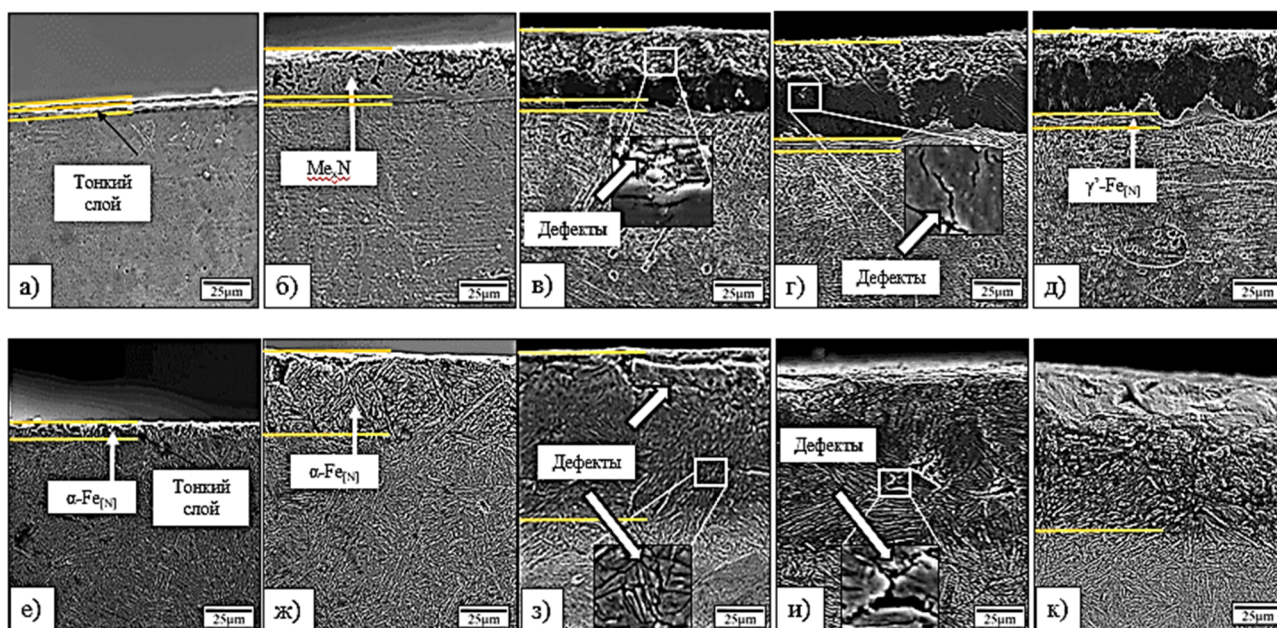


Рис. 2. Растровые изображения модифицированного слоя образцов стали 12X18H10T (а–д) и 13X11H2B2MФ-Ш (е–к) в поперечном сечении после ионного азотирования при различном составе рабочей газовой среды ($U=440$ В, $P=250$ Па, $T=550$ °С, $t=6$ ч)

Установлено, что оптимальным составом рабочей газовой среды при ионном азотировании сталей 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш является газ, содержащий водород 15 %, аргон 55 % и азот 30 % (рис. 2, б, ж). При содержании водорода менее 15 % скорость роста азотированного слоя имеет низкое значение (рис. 2, а, е). На изображениях РЭМ поверхностного слоя образцов, прошедших обработку при содержании водорода более 15 %, наблюдаются дефекты в виде трещин и сколов (рис. 2, в–д, з–к). Увеличение скорости роста азотированного слоя обусловлено повышением концентрации азота на границе «газ–металл», которое вызвано отсутствием пленки оксидов хрома Cr_2O_3 и железа Fe_2O_3 на поверхности вследствие взаимодействия кислорода с ионами водорода H^+ , которые находятся в плазме тлеющего разряда в активном состоянии. В результате данной реакции происходит восстановление хрома Cr и железа Fe , которые, в свою очередь, свободно взаимодействуют с азотом. Толщину упрочненного слоя сталей, прошедших ионное азотирование при различном составе рабочего газа, определяли посредством анализа распределения микротвердости по глубине образцов, которые приведены на рис. 3.

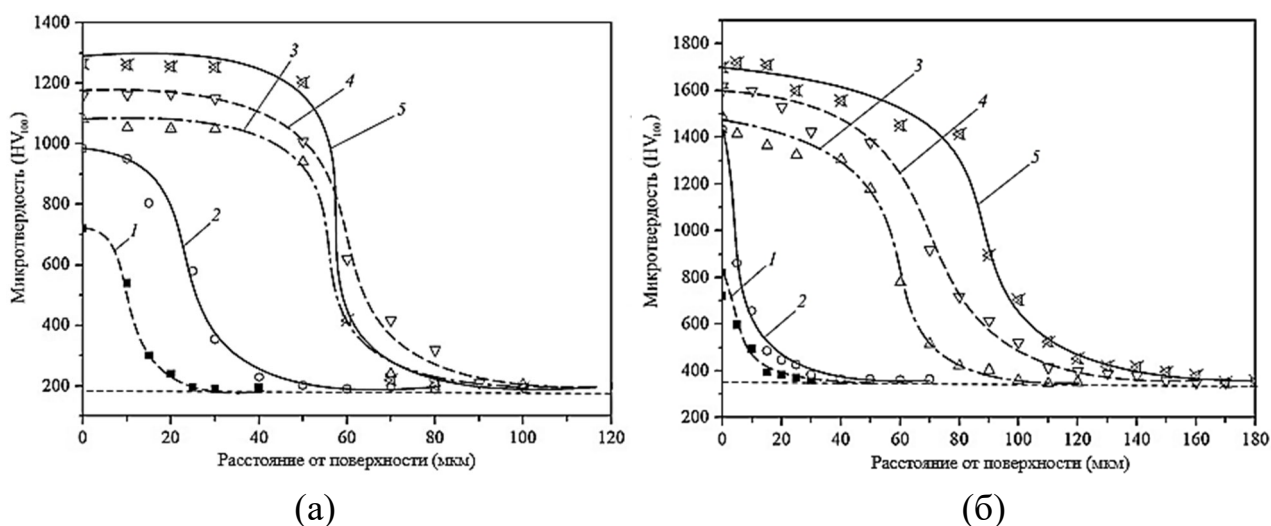


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине образцов из стали 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ-Ш (б) после ионного азотирования при различном составе рабочей газовой среды ($P = 250$ Па, $t = 6$ ч, $T = 550$ °С):
 1 – 10 % H₂, 2 – 15 % H₂, 3 – 20 % H₂, 4 – 25 % H₂, 5 – 30 % H₂.

Анализ профилей микротвердости показал, что с повышением содержания водорода в составе рабочего газа от 10 до 30 % происходит увеличение толщины упрочненного слоя до 4–5 раз для стали 12X18H10T и до 6–7 раз для стали 13X11H2B2MФ-Ш. Оценка хрупкости азотированного слоя по методике Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов показала, что на поперечном шлифе образцов, прошедших ионное азотирование при содержании водорода в рабочей газовой смеси не более 15 %, отпечатки твердости соответствуют 1-ой группе шкалы хрупкости, что является допустимым практически во всех случаях. Отпечатки твердости на образцах, прошедших обработку при содержании водорода в рабочей камере 20 % и более, относятся к 4-ой группе шкалы хрупкости, что является недопустимым.

В четвертой главе приведены результаты анализа микроструктуры и механических свойств образцов до и после ИПДК и исследования влияния ионного азотирования, в диапазоне температур 450 – 550 °С, на структурно-фазовый состав, механические и эксплуатационные свойства сталей аустенитного 12X18H10T и мартенситного 13X11H2B2MФ-Ш классов с УМЗ структурой.

После термообработки сталь 12X18H10T в исходном состоянии имела однофазную структуру, представленную зернами γ -Fe с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, средний размер которых составил 3–4 мкм. Сталь 13X11H2B2MФ-Ш в исходном состоянии имела структуру α -Fe с размером зерен 1–1,5 мкм с однородно распределенными по объему частицами карбидов, размер которых составил 150 нм. Исследования структуры сталей, прошедших ИПДК на

просвечивающем электронном микроскопе, показали, что в результате деформации на стали 12X18H10T средний размер кристаллитов γ -Fe уменьшился до 150–180 нм. При этом произошло деформационно-индуцированное мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha'$, о чем свидетельствует появление рефлексов α' -фазы. На стали 13X11H2B2MФ-Ш после ИПДК размер α -Fe и карбидов составил около 150 – 190 нм. В результате анализа полученных данных установлено, что после ИПДК образцы исследуемых сталей имеют УМЗ структуру со средним размером зерен 150 – 190 нм.

На рис. 4 приведены результаты измерения поверхностной микротвердости по радиусу образцов сталей с УМЗ структурой, прошедших ионное азотирование в интервале температур 450–550 °С.

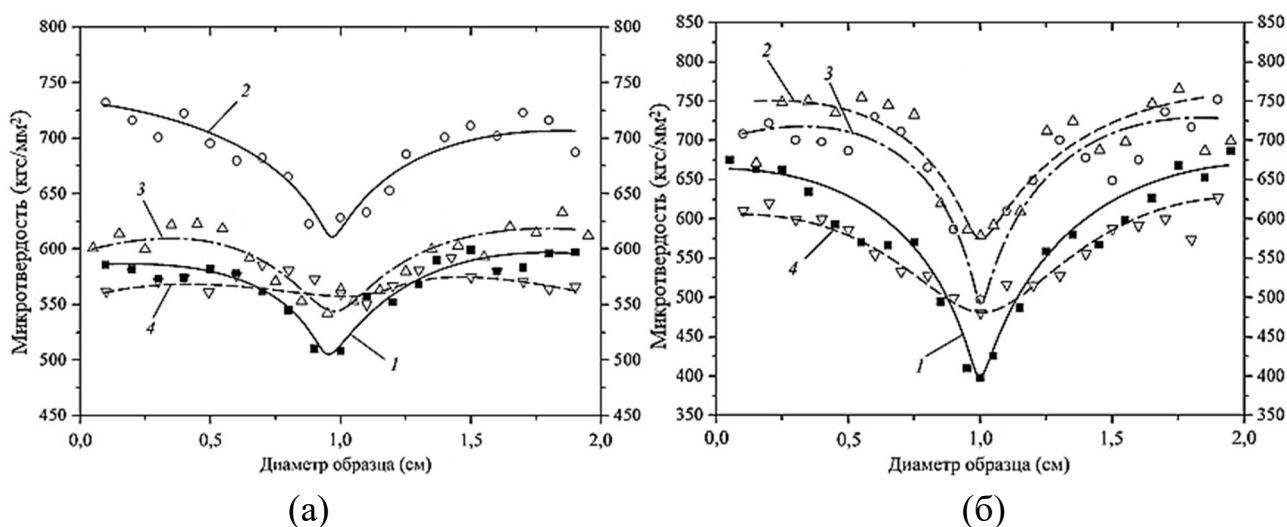


Рис. 4. Распределение поверхностной микротвердости по диаметру образцов стали 12X18H10T (а) и стали 13X11H2B2MФ-Ш (б) с УМЗ структурой до и после ионного азотирования при различных температурах ($U=430\text{--}470$ В, $P=150$ Па, $t = 6$ ч): 1 – после ИПДК, 2 – 450 °С, 3 – 500 °С, 4 – 550 °С

В результате анализа полученных данных (рис. 4) установлено, что после ИПДК на образцах исследуемых сталей проявляется неоднородность распределения микротвердости. На середине радиуса образцов твердость достигает максимальных значений для стали 12X18H10T – около 580 кгс/мм², для стали 13X11H2B2MФ-Ш – около 650 кгс/мм². Максимальная степень упрочнения (22–25 %) получена на образцах, прошедших азотирование при температуре 450 °С. При увеличении температуры обработки до 500 и 550 °С неоднородность распределения микротвердости уменьшается, а поверхностная твердость снижается вследствие начала процессов рекристаллизации УМЗ структуры сталей.

На рис. 5 приведены результаты измерения микротвердости по глубине образцов исследуемых сталей с УМЗ структурой после ионного азотирования в интервале температур 450–550 °С.

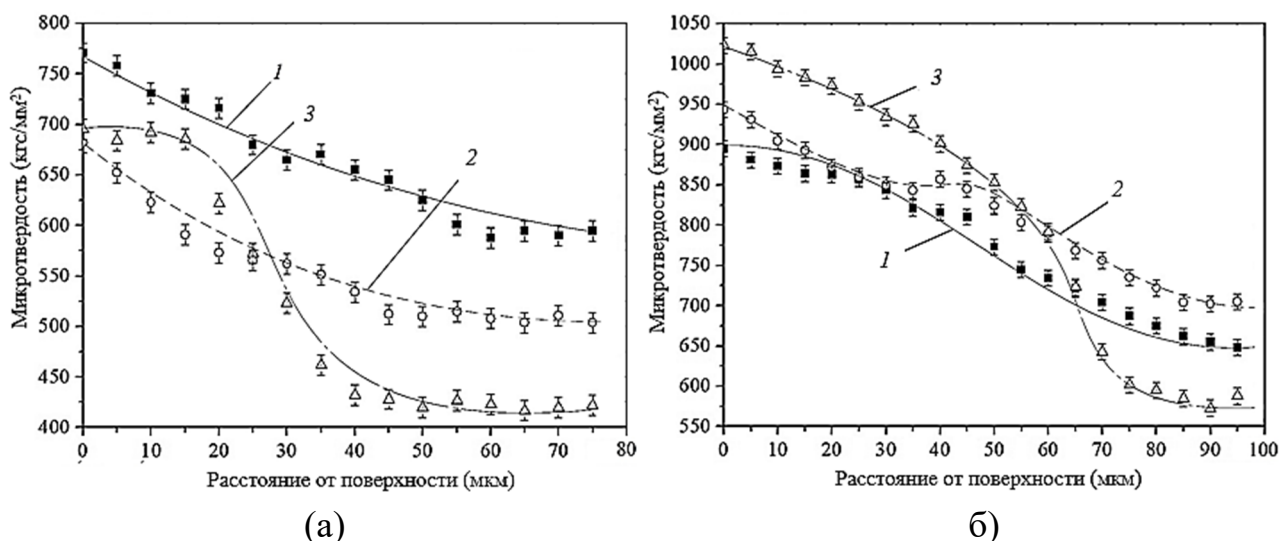


Рис. 5. Распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя стали 12X18H10T (а) и 13X11H2B2MФ (б) с УМЗ структурой после азотирования при различных температурах: 1 – 450 °С; 2 – 500 °С; 3 – 550 °С

Установлено, что на образцах, прошедших ионное азотирование при температуре 450 °С, глубина упрочненного слоя составляет: для стали 12X18H10T ~70 мкм (рис. 5, а), а для стали 13X11H2B2MФ-Ш ~90 мкм (рис. 5, б). При этом распределение микротвердости имеет плавный переход к сердцевине. При температуре 500 °С микротвердость стали 12X18H10T снижается, но также имеет плавный характер, а на стали 13X11H2B2MФ-Ш микротвердость увеличивается вследствие выделения карбидов из твердого раствора α -Fe, которые выступают в качестве упрочняющей фазы. При температуре 550 °С распределение микротвердости по глубине образцов приобретает вид, соответствующий для сталей с крупнозернистой (КЗ) структурой.

В результате исследования микроструктуры образца стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой, прошедшего низкотемпературное ионное азотирование, установлено, что на образце с КЗ структурой происходит образование модифицированного слоя толщиной 35 ÷ 40 мкм. На образце с УМЗ структурой толщина модифицированного слоя составляет 20 ÷ 30 мкм в центре и 60 ÷ 65 мкм на расстоянии ~9 мм от центральной оси образца. Поскольку на периферии образца сталь имеет УМЗ структуру, интенсификация процесса диффузии азота происходит именно в данной области. В результате анализа полученных данных установлено, что на сталях 12X18H10T и 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой скорость роста модифицированного слоя при ионном азотировании при 450 °С в 2–2,5 раза выше, чем в стали с КЗ структурой. С ростом температуры ионного азотирования до 500, 550 °С скорость роста

диффузионного слоя на образцах с УМЗ и КЗ структурой примерно равна. Приведенные данные не отличаются и для стали 12Х18Н10Т с УМЗ структурой. Увеличение диффузии азота обусловлено наличием в структуре стали, прошедшей ИПДК, множества дефектов кристаллического строения (вакансий, дислокаций и их скоплений и субзерен. Данные дефекты имеют низкую энергию активации диффузии азота, что способствует повышению коэффициента диффузии.

Результаты структурно-фазового анализа поверхности сталей 12Х18Н10Т и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования при температуре 450 °С приведены на рис. 6.

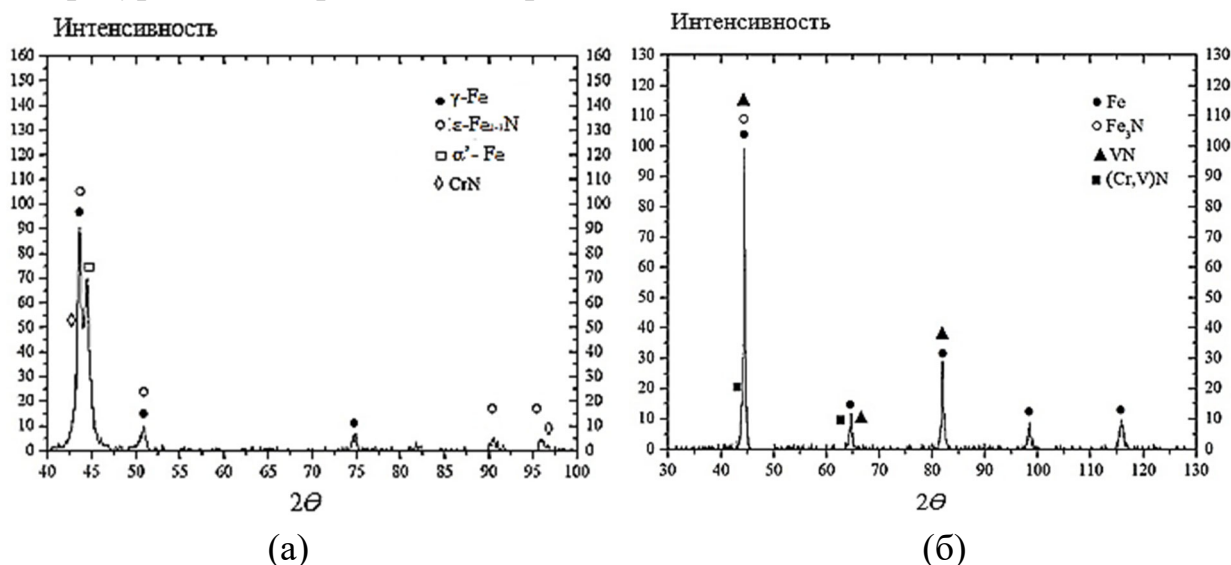


Рис. 6. Рентгенограммы с поверхности образцов сталей 12Х18Н10Т (а) и 13Х11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой после ионного азотирования при температуре 450 °С

Рентгеноструктурные исследования показали, что низкотемпературное ионное азотирование при температуре 450 °С приводит к формированию на поверхности аустенитной стали 12Х18Н10Т нитридов ϵ -фазы ($Fe_{2-3}N$), азотистого твердого раствора $\gamma-Fe_{[N]}$ с ГЦК решеткой, легирующего элемента хрома CrN и мартенситной α' -фазы; на поверхности мартенситной стали 13Х11Н2В2МФ – нитридов ϵ -фазы и легирующих элементов $Cr, V(N)$. Поскольку обрабатываемая сталь имеет УМЗ структуру, образующиеся фазы, предположительно, являются мелкодисперсными и выделяются в основном на границах зерен. С увеличением температуры до 500 и 550 °С на стали 12Х18Н10Т наблюдалось увеличение интенсивности пиков ϵ -фазы в 1,5 раз. При этом происходил распад мартенситной фазы и ее фазовое превращение в твердый раствор $\gamma-Fe$, о чем свидетельствует уменьшение пиков α' -фазы в 2–3

раза. На стали 13X11Н2В2МФ-Ш с ростом температуры обработки до 500 и 550 °С увеличивалась интенсивность пиков ϵ -фазы и нитрида хрома CrN в 2–2,5 раза.

На рис. 7 представлены зависимости изменения коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов стали 12X18Н10Т и 13X11Н2В2МФ-Ш с УМЗ структурой до и после низкотемпературного ионного азотирования при 450 °С.

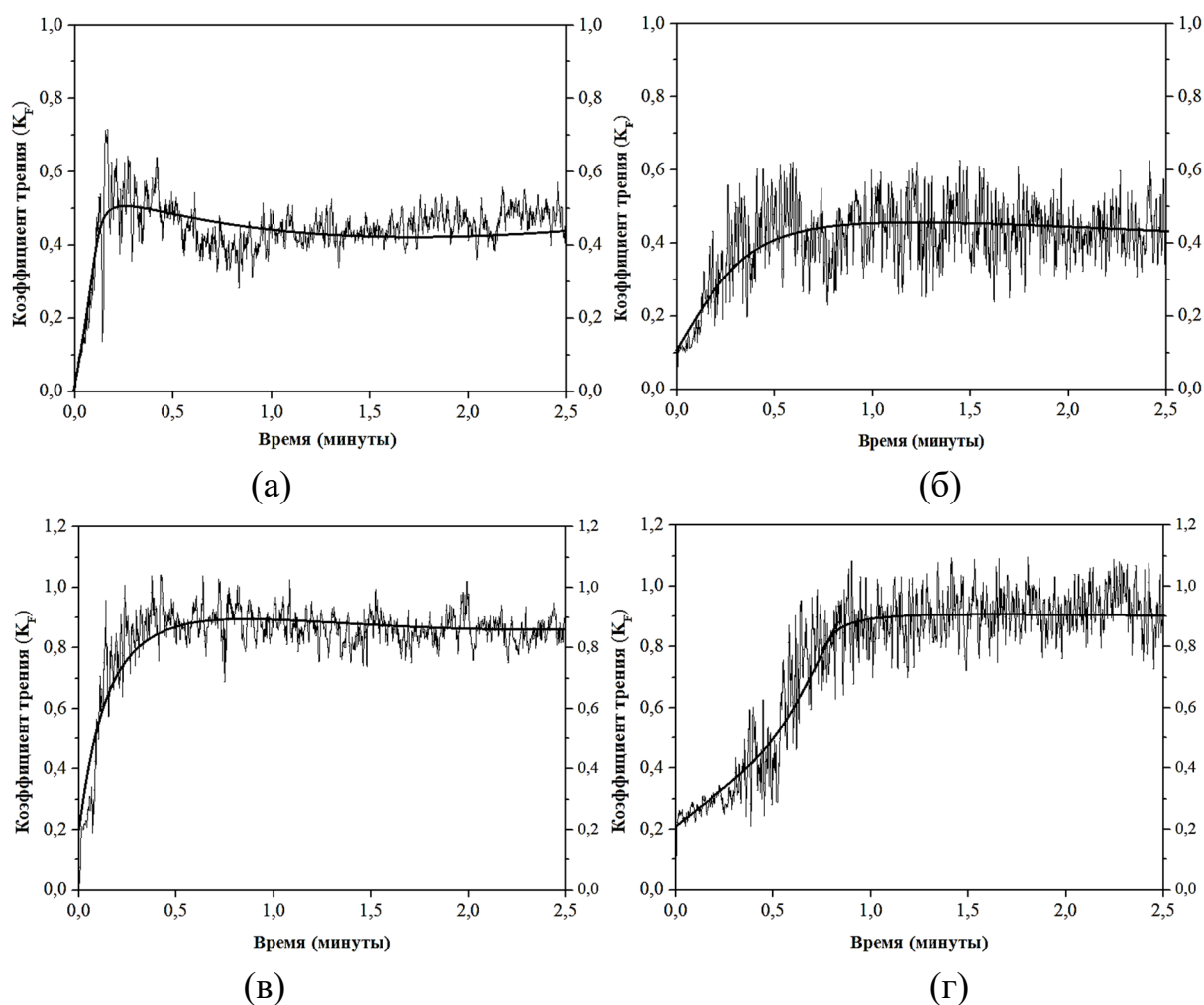


Рис. 7. Изменение коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов стали 12X18Н10Т (а, б) и 13X11Н2В2МФ-Ш (в, г) до (а, в) и после (б, г) низкотемпературного ионного азотирования при $T=450$ °С

Анализ зависимостей изменения коэффициента трения от продолжительности изнашивания образцов (рис. 7) показал, что до азотирования на стали 12X18Н10Т средний коэффициент трения $K_f = 0,5$; на стали 13X11Н2В2МФ-Ш $K_f = 0,85$. Длительность этапа приработки для сталей составила примерно 0,25 мин. После низкотемпературного ионного азотирования для стали 12X18Н10Т средний коэффициент трения $K_f = 0,4$, а для стали 13X11Н2В2МФ-Ш $K_f = 0,85$. Длительность

этапа приработки для сталей с УМЗ структурой, прошедших ионное азотирование, составила около 1 мин. Увеличение времени приработки объясняется образованием азотированного слоя, который имеет повышенную твердость.

Результаты исследования треков износа на оптическом микроскопе показали, что на стали 12X18H10T с УМЗ структурой основным механизмом изнашивания является адгезионный износ, поскольку на поверхности износа наблюдались наплывы и вырывы материала. На стали 13X11H2B2MФ-Ш с УМЗ структурой также преимущественным механизмом износа является адгезионный износ. Подробные исследования треков износа на атомном силовом микроскопе образцов, прошедших низкотемпературное ионное азотирование, показали, что основным механизмом изнашивания является абразивный износ, о чем свидетельствует множество микрорезов. Абразивными частицами являются нитриды ϵ -фазы и нитриды легирующих элементов.

На рис. 8 представлены диаграммы убыли массы образцов после испытания на износ в зависимости от состояния и вида обработки стали.

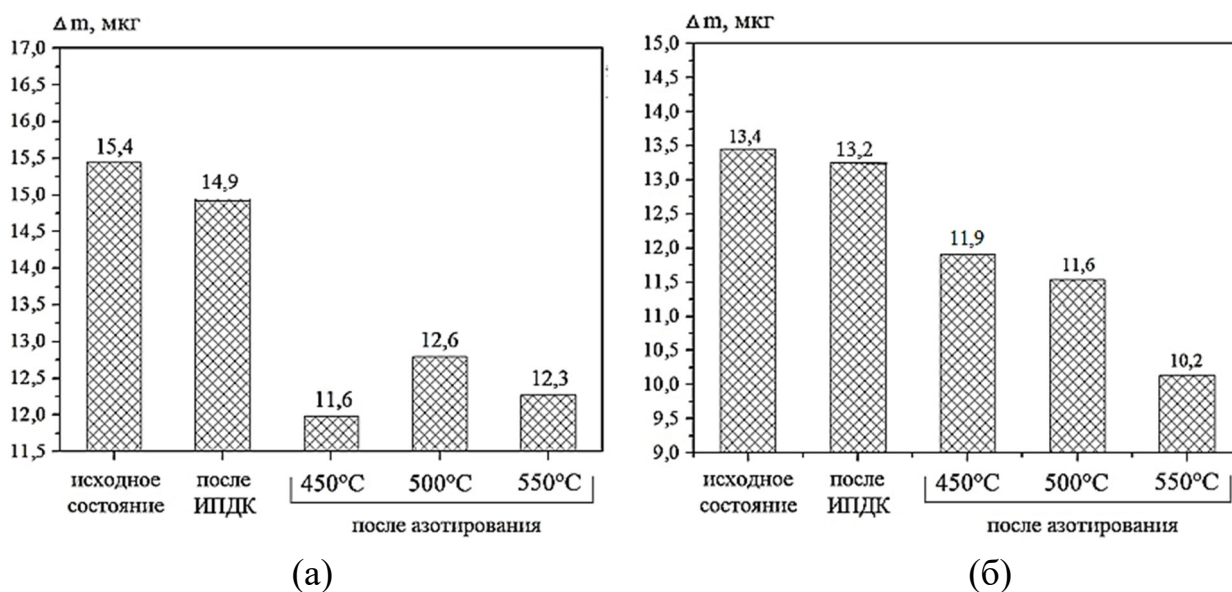


Рис. 8. Убыль массы образцов, прошедших различную обработку, после испытаний на износ: (а) 12X18H10T, (б) 13X11H2B2MФ-Ш

Анализ диаграмм показал, что низкотемпературное ионное азотирование (450 °C) приводит к повышению износостойкости стали 12X18H10T в 1,5, а стали 13X11H2B2MФ-Ш – в 1,2 раз. 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. Однако, как было указано ранее, при

температурах свыше 450 °С происходит деградация УМЗ структуры материала и снижение механических свойств.

В пятой главе разработан новый технологический процесс низкотемпературного структурно-фазового модифицирования стали аустенитного класса. Данный технологический процесс рекомендован к внедрению ООО НПФ «Пакер» в виде типового технологического процесса низкотемпературного локального ионного азотирования кодового замка детали «Шток» внутрискважинного изделия – пакера с раздвижными опорами, в плазме тлеющего разряда после предварительной механической обработки поверхности.

Разработанный технологический процесс низкотемпературного локального ионного модифицирования апробирован на установке ЭЛУ-5М. Данный процесс позволяет проводить предварительную ионную очистку и активацию обрабатываемых поверхностей ионами инертного газа аргона, нагревать обрабатываемые детали до ~450 °С в тлеющем разряде повышенной плотности, а также проводить локальную поверхностную структурно-фазовую модификацию 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» 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 анализ показал наличие на поверхности стали 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».

В разделе «основные выводы» приведены следующие выводы по работе:

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 13X11H2B2MФ-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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хусаинов Ю.Г., Рамазанов К.Н., Есипов Р.С. Низкотемпературное ионное азотирование конструкционных сталей 13X11H2B2MФ-Ш и 12X18H10T с ультрамелкозернистой структурой / Упрочняющие технологии и покрытия // 2017. Т. 13. № 10 (154). С. 459-463. **(рецензируемое издание из перечня ВАК РФ)**
2. Хусаинов Ю.Г., Рамазанов К.Н., Есипов Р.С., Исяндавлетова Г.Б. Влияние водорода на процесс ионного азотирования стали 12X18H10T / Вестник УГАТУ // 2017. Т. 21, № 2 (76). С. 24-29. **(рецензируемое издание из перечня ВАК РФ)**

3. Шайхутдинова Л.Р., Хайретдинов Э.Ф., Ситдииков В.Д., Хусаинов Ю.Г., Есипов Р.С. Исследование влияния ионного азотирования на структуру и механические свойства инструментальной быстрорежущей стали Р6М5 после ИПД / Вестник УГАТУ // 2017.Т. 21, № 4 (78). С. 50-56. **(рецензируемое издание из перечня ВАК РФ)**
4. Хусаинов Ю.Г., Лапицкий Д.Р., Есипов Р.С. Определение и прогнозирование температуры нагрева изделия в процессе ионно-плазменного азотирования / Вестник УГАТУ // 2018. Т. 22, № 1 (79). С. 29-35. **(рецензируемое издание из перечня ВАК РФ)**
5. Ramazanov K.N., Esipov R.S., Ganeev A.V., Vardanyan E.L. Influence ultrafine-grained structure of martensitic steel on diffusion process at low temperature ion nitriding / Journal of Physics Conference Series // 27th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (ISDEIV). 2016.
6. Ramazanov K.N., Esipov R.S., Vardanyan E.L., Agzamov R.D. Influence of martensitic steel ultrafine-grained structure on diffusion processes at low-temperature ion nitriding / Journal of Physics Conference Series. 830 (1). 2017. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012074.
7. Khusainov U.G., Ramazanov K.N., Agzamov R.D., Vardanyan E.L., Esipov R.S. Influence of hydrogen content in working gas on diffusion processes at ion nitriding of martensitic and austenitic steels / Journal of Physics Conference Series. 872(1). 2017. DOI: 10.1088/1742-6596/872/1/012017.
8. Khusainov U.G., Ramazanov K.N., Esipov R.S. Influence of ultrafine-grained structure of martensitic and austenitic steels on diffusion processes at low-temperature ion nitriding / Journal of Physics Conference Series // Defect and Diffusion Forum. 2018. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.383.167.
9. Khusainov Y.G., Esipov R.S., Ramazanov K.N., Vardanyan E.L., Tarasov P.V., Shekhtman S.R. Influence of hydrogen content in working gas on growth kinetics of hardened layer at ion nitriding of 16MnCr5 and A290C1M steels / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering // 25th International Conference on Vacuum Technique and Technology. 387 (1). 2018. 10.1088/1757-899X/387/1/012034.
10. Khusainov Y.G., Ramazanov K.N., Agzamov R.D., Zolotov I.V., Esipov R.S., Vafin R.K. Nitriding of Austenitic, Martensitic and Pearlitic Steels in Hydrogen-Contain Glow Discharge Plasma / Proceedings - International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, ISDEIV // 2. 2018. pp. 705-708.
11. Khusainov Y.G., Ramazanov K.N., Agzamov R.D., Zolotov I.V., Esipov R.S. Ion nitriding of martensitic and austenitic steels after SPD at different temperatures / Journal of Physics: Conference Series // 1115 (3). 032033. 2018. 10.1088/1742-6596/1115/3/032033.

12. Khusainov Y.G., Ramazanov K.N., Agzamov R.D., Zolotov I.V., Esipov R.S. Influence of hydrogen content in working gas on growth kinetics of hardened layer at ion nitriding of steels / Journal of Physics: Conference Series // 1115 (3). 032033. 2018.
13. Пат. № 2625864 Российская Федерация МПК С23С8/36 Способ низкотемпературного ионного азотирования стальных изделий в магнитном поле [текст] / Будилов В.В., Рамазанов К.Н., Есипов Р.С., Лаптева Т.В., Мухомедьянова Л.М., Исяндавлетова Г.Б.; патентообладатель ФГБОУ ВО «УГАТУ». - №2016139881; заявл. 10.10.16; опубл. 19.07.17, Бюлю № 34 с.: ил.
14. Пат. № 2640703 Российская Федерация МПК С23С8/36 Способ низкотемпературного ионного азотирования стальных изделий в магнитном поле [текст] / Будилов В.В., Рамазанов К.Н., Хусаинов Ю.Г., Есипов Р.С., Золотов И.В., Агзамов Р.Д.; патентообладатель ФГБОУ ВО «УГАТУ». - №2016110289; заявл. 21.03.16; опубл. 11.01.18, Бюлю № 34 с.: ил.
15. Пат. № 2654161 Российская Федерация МПК С23С8/36 Способ локального ионного азотирования стальных изделий в тлеющем разряде с магнитным полем [текст] / Будилов В.В., Рамазанов К.Н., Хусаинов Ю.Г., Исяндавлетова Г.Б., Есипов Р.С.; патентообладатель ФГБОУ ВО «УГАТУ». - №2017106406; заявл. 27.02.17; опубл. 16.05.18, Бюлю № 34 с.: ил.