

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ІНЖЕНЕРІЇ, ТРАНСПОРТУ ТА АРХІТЕКТУРИ  
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

## Пояснювальна записка

до дипломної роботи


магістра

Освітньо-кваліфікаційний рівень

Напрямок підготовки (спеціальність) 132 «Матеріалознавство»  
Освітньо-професійна програма Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

на тему: «**Оптимізація режимів азотування прецизійних  
деталей ГРМ автомобіля»**»

Шифр **МРТАМ 24. 23625. 000 ПЗ**

Виконав: студент 2-го курсу, група МТВАм 23-1  Ю.Ю. Ястремський  
Підпис Ініціали, прізвище

Керівник к.т.н., доц. каф. ТАМ.  О.П. Бабак  
Підпис Ініціали, прізвище

До захисту допускаю:  
Зав. кафедри ТАМ д.т.н., проф.

 О.В. Духа  
Підпис Ініціали, прізвище

10 12 2024 р.

# ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет інженерії, транспорту та архітектури

Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Напрямок підготовки (спеціальність) 132 «Матеріалознавство

Освітньо-професійна програма Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри TAM

проф., д.т.н. Диха О.В.

7 жовтня 2024 року

## ЗАВДАННЯ НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Ястремському Юрію Юрійовичу

Прізвище, ім'я, по батькові

1. Тема проекту (роботи)

«Оптимізація режимів азотування прецизійних деталей  
ГРМ автомобіля».

керівник проекту (роботи)

Бабак Олег Петрович, к.т.н., доцент

Прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання

Затверджено наказом університету від 28 серпня 2024 р. № 60 (Д28)

Строк подання студентом проекту на кафедру 2 грудня 2024 року

Вихідні дані до проекту (роботи) Матеріали практики; робочі креслення  
осліджуваних деталей; нормативно – технологічна документація по розбиранню,  
ефектації, складанню і регулюванню вузла тертя; вимоги з охорони праці і безпеки  
роботи при виконанні ремонтних робіт; техніко – економічні показники роботи  
і підприємства.

Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ; 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ; 3.

КСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ  
ВОТЮВАНИХ ШАРІВ СПЛАВА 40ХНЮ-ВІ; 4. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ  
ВОТУВАННЯ СПЛАВА 40ХНЮ-ВІ. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ З ВИБОРУ  
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ АЗОТУВАННЯ

Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень)

Графічна частина роботи представлена у вигляді презентації на  
айдах

7. Дата видачі завдання \_----

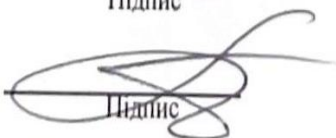
### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів дипломного проекту (роботи)       | Строк виконання етапів проекту (роботи) | Приміт |
|-------|--|---|--------|
| 1     | Літературний огляд                             | 30.09.2024                              |        |
| 2     | Технологічний розділ                           | 25.10.2024                              |        |
| 3     | Дослідницький розділ                           | 15.11.2024                              |        |
| 4     | Оформлення розрахунково-пояснювальної записки  | 22.11.2024                              |        |
| 5     | Оформлення презентації магістерської роботи    | 1.12.2024                               |        |
| 6     | Нормоконтроль магістерської роботи             | 5.12.2024                               |        |
| 7     | Підписання розділів. Затвердження дати захисту | 5.12.2024                               |        |
|       |  |   |        |
|       |  |   |        |
|       |  |   |        |
|       |  |   |        |
|       |  |   |        |
|       |  |   |        |
|       |  |   |        |

Студент

  
Підпис

Керівник проекту (роботи)

  
Підпис

Ю.Ю. Ястремський  
Ініціали, прізвище

О.П. Бабак  
Ініціали, прізвище

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота Ястремського Юрія Юрійовича на тему: «Оптимізація режимів азотування прецизійних деталей ГРМ автомобіля» складається із вступу, чотирьох розділів, основних висновків та результатів, висновків, бібліографічного списку зі 32 найменувань, додатків. Загальний обсяг роботи складає 85 сторінок; робота містить 33 ілюстрації та 7 таблиць.

Розроблені технології азотування сплавів на базі нікелю, легованих такими нітридоутворюючими елементами, як хром і алюміній, застосовні до деталей з інших нікелевих сплавів, у тому числі жароміцних, які поряд з високою тривалою міцністю повинні мати підвищену зносостійкість. Прикладами таких деталей є тарілки випускних клапанів та сідла газорозподільного механізму автомобільних та інших форсованих поршневих двигунів, що працюють із підвищеним навантаженням. Для цих деталей застосовуються нікелеві сплави, що містять крім хрому та алюмінію, також титан, який також є сильним нітридоутворюючим елементом.

Азотування нікелевих сплавів з метою підвищення зносостійкості в даний час вивчено явно недостатньо, є нечисленні публікації з цього питання і потребує спеціальних експериментальних досліджень. За азотуванням прецизійних нікелевих сплавів літературні дані практично відсутні взагалі.

Отже, справжня наукова робота є актуальною. Враховуючи викладене, було поставлено таку мету роботи: підвищення зносостійкості деталей машин із прецизійних нікель-хромових сплавів шляхом застосування азотування в атмосферах тліючого розряду.

Досягнення зазначеної мети визначено такі завдання дослідження:

Експериментальне вивчення фазового складу та властивостей, включаючи твердість та зносостійкість, азотованих покриттів на нікелевих сплавах.

Розробка фізичної та математичної моделей насичення азотом сплавів на базі нікелю, легованих хромом та алюмінієм.

Перевіряє адекватність моделі шляхом проведення експериментального азотування сплавів на базі нікелю, що містять хром та алюміній.

Аналіз режимів азотування сплавів на базі нікелю, легованих хромом та алюмінієм, та розробка рекомендацій для промисловості.

Достовірність отриманих у роботі результатів підтверджується застосуванням сучасного обладнання, яке пройшло сертифікацію у встановленому порядку, а також використання відомих експериментальних досліджень та випробувань. Методики побудови математичних моделей базуються на загальноприйнятих наукових уявленнях про закономірності дифузійних процесів та залежності міцності матеріалів від хімічного та фазового складу насичених шарів на металевих сплавах. Адекватність розрахунків підтверджується відповідністю їх отриманим експериментальним результатам, зокрема, іншими дослідниками.

Наукова новизна дослідження полягає в наступному:

Встановлено закономірності впливу зовнішнього та внутрішнього азотування на зміну твердості та зносостійкості поверхневого шару парамагнітного прецизійного сплаву на базі нікелю, легованого хромом та алюмінієм, при його обробці в плазмі розряду, що тліє, при різній температурі та тривалості процесу.

Практична цінність роботи полягає в наступному:

Виконано аналіз залежності характеристик дифузійного шару та експлуатаційних властивостей залежно від технологічних факторів. Оптимальна температура процесу приблизно дорівнює 540 °С, азотування доцільно проводити протягом 16-24 годин. При цьому забезпечується збереження заданої міцності об'ємної деталей, необхідної умовами її експлуатації.

В результаті азотування забезпечено збільшення твердості поверхні з 60 до 70 HRC, а зниження швидкості зношування приблизно 7-9 разів. Позитивний ефект від підвищення зносостійкості поверхні значно більший, ніж зниження твердості підповерхневого шару внаслідок розпаду інтерметалідів під впливом азоту з утворенням дисперсних нітридів.

Перелік ключових слів: КЛАПАН, АЗОТУВАННЯ, ПІДВИЩЕННЯ ЗНОСОСТІЙКОСТІ, ПОВЕРХНЕВИЙ ШАР.

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ВСТУП.....  | 6  |
| РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....   | 11 |
| 1.1 Сплави на основі нікелю: застосування в машинобудуванні, легуючі елементи, вплив хімічного складу на експлуатаційні властивості.....  | 11 |
| 1.2 Вплив азотування на структуру та властивості сплавів на основі нікелю. Залежність характеристик дифузійного шару від технологічних факторів азотування нікелевих сплавів..... | 21 |
| 1.3 Розрахункові методики управління структурою та властивостями азотованих сплавів на базі нікелю.....   | 33 |
| Висновки за розділом 1.....   | 37 |
| РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....   | 38 |
| 2.1 Об'єкти досліджень.....   | 38 |
| 2.2 Методи досліджень.....  | 39 |
| ГЛАВА 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ АЗОТЮВАНИХ ШАРІВ СПЛАВА 40ХНЮ-ВІ.....  | 49 |
| 3.1 Азотований шар при високотемпературному азотуванні сплаву 40ХНЮ-ВІ на експериментальній установці.....  | 49 |
| 3.2 Будова та твердість азотованого шару в сплаві 40ХНЮ-ВІ після обробки на промисловій установці. ....   | 56 |
| 3.3 Зносостійкість азотованого шару в сплаві 40ХНЮ-ВІ.....  | 62 |
| Висновки за розділом 3.....   | 65 |

**МРТАМ 24.23625.000 ПЗ**

| Змн       | Арк. | № докум.    | Підпис | Дат |   |      |      |         |
|-----------|------|-------------|--------|-----|---|------|------|---------|
| Розроб.   |      | Ястремський |        |     | Оптимізація режимів азотування прецизійних деталей ГРМ автомобіля | Літ. | Арк. | Акрушів |
| Перевір.  |      | Бабак       |        |     |   |      | 4    | 83      |
| Реценз.   |      |             |        |     | ХНУ група МТВАм 23-1  |      |      |         |
| Н. Контр. |      | Маковкін    |        |     |   |      |      |         |
| Затверд.  |      | Дичак       |        |     |   |      |      |         |

|  |    |
|--|----|
| РОЗДІЛ 4. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АЗОТУВАННЯ СПЛАВА 40ХНЮ-ВІ.<br>ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ З ВИБОРУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ<br>ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ АЗОТУВАННЯ ..... | 67 |
| 4.1 Розробка математичної моделі насичення азотом сплаву 40ХНЮ-ВІ.....   | 67 |
| 4.1.1 Розробка математичної моделі зовнішнього азотування сплаву 40ХНЮ-<br>ВІ .....  | 68 |
| 4.1.2 Розробка математичної моделі внутрішнього азотування сплаву 40ХНЮ-<br>ВІ .....   | 69 |
| 4.2 Оптимізація вибору режиму азотування деталей прецизійних підшипників<br>зі сплаву 40ХНЮ-ВІ .....   | 74 |
| Висновки за розділом 4 .....   | 76 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....   | 77 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....   | 79 |
| ДОДАТКИ .....  | 83 |

## ВСТУП

Прецизійний сплав 40ХНЮ-ВІ ТУ 14-1-2740-2010 на базі нікелю, легований хромом і алюмінієм, застосовується для високонавантажених деталей, зокрема, підшипників приладів, завдяки своїй високій міцності (межа міцності 1600 МПа, твердість не менше 57 HRC), що досягається шляхом зміцнюючої термічної обробки, що полягає у загартуванні та старінні. Важливою особливістю даних сплавів їхнього використання у приладах є парамагнетизм.

Ще однією найважливішою властивістю даного сплаву є здатність зберігати сталість геометричних розмірів при температурах від -200 до +400 °С, що визначило область застосування зазначеного сплаву та його близького аналога в кільцях та кульках високоточних підшипників систем керування.

Експлуатація в таких зовнішніх умовах виключає використання мастила, у зв'язку з чим зазначені деталі відчувають сухе тертя, у зв'язку з чим навіть твердість поверхні є недостатньою.

Разом з тим, незважаючи на відому досить високу статичну і динамічну міцність сплавів на базі нікелю після термообробки, пропорційні високоміцним сталям, опір нікелевих сплавів зношування не задовольняє вимогам, що висуваються [1,2]. У цьому широко застосовується хіміко-термічна обробка даних сплавів, найчастіше, азотування.

Застосування азотування підвищення твердості і зносостійкості обумовлено наступним. При цементації досягається менша твердість, а частинки карбідів, як правило, більші, ніж нітриди. Борування забезпечує навіть більшу твердість, ніж азотування, проте шар має виняткову крихкість і для підшипників не застосовується.

Вибір методу азотування визначено такими міркуваннями. По-перше, азотування в плазмі тліючого розряду забезпечує кратне прискорення процесу, який у газових середовищах відрізняється великою тривалістю. По-друге, малі розміри кільця при необхідності формування рівномірного покриття

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 6    |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

вимагають рівної інтенсивності масопереносу азоту особливо у внутрішні поверхні, яка забезпечується за рахунок підбору тиску іонізованого азотовмісного середовища.

Також важливим є прогнозування властивостей міцності дифузійного шару після азотування розрахунковими методами, що ґрунтуються на відомих уявленнях про залежність статичної міцності і швидкості руху дислокацій під навантаженням від хімічного і фазового складу зміцнених за різними механізмами шарів.

Розроблені технології азотування сплавів на базі нікелю, легованих такими нітридоутворюючими елементами, як хром і алюміній, застосовні до деталей з інших нікелевих сплавів, у тому числі жароміцних, які поряд з високою тривалою міцністю повинні мати підвищену зносостійкість. Прикладами таких деталей є тарілки випускних клапанів та сідла газорозподільного механізму автомобільних та інших форсованих поршневих двигунів, що працюють із підвищеним навантаженням. Для цих деталей застосовуються нікелеві сплави, що містять крім хрому та алюмінію, також титан, який також є сильним нітридоутворюючим елементом.

Азотування нікелевих сплавів з метою підвищення зносостійкості в даний час вивчено явно недостатньо, є нечисленні публікації з цього питання (наприклад [3]) і потребує спеціальних експериментальних досліджень. За азотуванням прецизійних нікелевих сплавів літературні дані практично відсутні взагалі.

Отже, справжня наукова робота є актуальною. Враховуючи викладене, було поставлено таку мету роботи: підвищення зносостійкості деталей машин із прецизійних нікель-хромових сплавів шляхом застосування азотування в атмосферах тліючого розряду.

Досягнення зазначеної мети визначено такі завдання дослідження:

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 7    |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

Експериментальне вивчення фазового складу та властивостей, включаючи твердість та зносостійкість, азотованих покриттів на нікелевих сплавах.

Розробка фізичної та математичної моделей насичення азотом сплавів на базі нікелю, легованих хромом та алюмінієм.

Перевіряє адекватність моделі шляхом проведення експериментального азотування сплавів на базі нікелю, що містять хром та алюміній.

Аналіз режимів азотування сплавів на базі нікелю, легованих хромом та алюмінієм, та розробка рекомендацій для промисловості.

Достовірність отриманих у роботі результатів підтверджується застосуванням сучасного обладнання, яке пройшло сертифікацію у встановленому порядку, а також використання відомих експериментальних досліджень та випробувань. Методики побудови математичних моделей базуються на загальноприйнятих наукових уявленнях про закономірності дифузійних процесів та залежності міцності матеріалів від хімічного та фазового складу насичених шарів на металевих сплавах. Адекватність розрахунків підтверджується відповідністю їх отриманим експериментальним результатам, зокрема, іншими дослідниками.

Наукова новизна дослідження полягає в наступному:

Встановлено закономірності впливу зовнішнього та внутрішнього азотування на зміну твердості та зносостійкості поверхневого шару парамагнітного прецизійного сплаву на базі нікелю, легованого хромом та алюмінієм, при його обробці в плазмі розряду, що тліє, при різній температурі та тривалості процесу.

Виявлено фазовий склад азотованих шарів нікелевого сплаву 40ХНЮ-ВІ, що містить Cr та Al, після зміцнюючої термічної обробки та після азотування. Показано, що на поверхні формується шар суцільних нітридів хрому, під яким утворюються нанорозмірні частинки нітридів хрому та

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 8    |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

алюмінію. Вперше встановлено, що при азотуванні сплаву, що містить понад 28% хрому (а саме 40% Cr), утворюється нітрид CrN, а не Cr<sub>2</sub>N.

При проникненні азоту вглиб твердого розчину нікелю та формуванні дисперсних частинок нітридів відбувається розпад інтерметалідних частинок Ni<sub>3</sub>Al, що супроводжується зниженням мікротвердості підповерхневої зони приблизно на 50-60 HV залежно від тривалості азотування.

Вперше встановлено граничні умови азотування сплавів, легованих нікелем, в плазмі розряду, що тліє. Розроблені граничні та початкові умови результативно використані при вирішенні задачі Стефана про шар нової фази (суцільний шар нітриду), що рухається, а також у моделі внутрішнього азотування Вагнера, рішення яких дали можливість адекватно передбачити кінетику формування нітридних шарів.

Практична цінність роботи полягає в наступному:

Виконано аналіз залежності характеристик дифузійного шару та експлуатаційних властивостей залежно від технологічних факторів. Оптимальна температура процесу приблизно дорівнює 540 °С, азотування доцільно проводити протягом 16-24 годин. При цьому забезпечується збереження заданої міцності об'ємної деталей, необхідної умовами її експлуатації.

В результаті азотування забезпечено збільшення твердості поверхні з 60 до 70 HRC, а зниження швидкості зношування приблизно 7-9 разів. Позитивний ефект від підвищення зносостійкості поверхні значно більший, ніж зниження твердості підповерхневого шару внаслідок розпаду інтерметалідів під впливом азоту з утворенням дисперсних нітридів.

Модель розрахунку зовнішнього та внутрішнього азотування реалізована у прикладному програмному засобі. Модель надає можливість достовірно прогнозувати кінетику зростання суцільного нітридного шару на поверхні, шару частинок нітридів хрому та алюмінію, а також розподілу азоту.

За результатами роботи автор захищає:

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>MPTAM 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 9    |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

Аналіз фазового складу, а також властивостей (твердості та зносостійкості) прецизійного нікелевого сплаву 40ХНЮ-ВІ при проведенні звичайної зміцнюючої обробки (загартування та старіння), а також після азотування в розряді, що тліє, при різних температурах і тривалості процесу.

Математичну модель дифузійного насичення азотом прецизійного нікелевого сплаву на основі нікелю, що включає граничні та початкові умови, що відображають особливості формування дифузійного шару при насиченні азотом з іонізованої робочої атмосфери нікелевого сплаву, що містить хром та алюміній.

Рекомендації щодо промислового застосування азотування для підвищення зносостійкості прецизійних та жароміцних сплавів на базі нікелю.

Структура та обсяг роботи. Кваліфікаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, основних висновків та результатів, висновків, бібліографічного списку зі 32 найменувань, додатків. Загальний обсяг роботи складає 85 сторінок; робота містить 33 ілюстрації та 7 таблиць.

|             |             |                 |               |             |                               |      |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|-------------------------------|------|
|             |             |                 |               |             | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|             |             |                 |               |             |                               | 10   |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                               |      |

## ГЛАВА 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Сплави на основі нікелю: застосування в машинобудуванні, легуючі елементи, вплив хімічного складу на експлуатаційні властивості

Сплави, що застосовуються в сучасному машинобудуванні, на базі нікелю мають ряд важливих експлуатаційних властивостей.

По-перше, при легуванні хромом і рядом інших легуючих елементів нікелеві сплави мають високу тривалу міцність при високих температурах, у зв'язку з чим на базі нікелю розробляється більшість сучасних жароміцних сплавів, що застосовуються при температурах від 700 °С. При цьому верхні межі робочих температур обмежуються переважно температурою плавлення нікелю, а також можливістю створення металокерамічних покриттів на поверхні деталей, що виконують функцію термобар'єрів, і можливостями примусового охолодження виробів, що працюють при високих температурах. По-друге, особливою фізичною властивістю, властивим сплавам на основі нікелю, що визначається, переважно, магнітними ефектами атомів нікелю, є термічна стабільність розмірів у широкому діапазоні температур. У зв'язку з цим, нікель став основою для прецизійних сплавів, працездатність виробів з яких забезпечується сталістю розмірів у широких температурних межах.

Третьою особливістю сплавів на основі нікелю є їх висока міцність, що не поступається більшості високоміцних сталей. Причиною цього є дуже високі пружні властивості нікелю, модуль Юнга якого при кімнатних температурах трохи поступається модулю нормальної пружності заліза, а, зважаючи на особливу термічну стабільність, при високих температурах помітно його перевершує. Міцність нікелевих сплавів підвищують легуванням хромом, модуль Юнга якого приблизно на 50% перевищує модуль Юнга заліза і нікелю.

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 11   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

По-четверте, при великій кількості хрому (порядку 40 % за масою) сплав на базі нікелю, при збереженні всіх своїх інших корисних властивостей, є парамагнітним, що відкриває можливість його застосування в навантажених деталях систем управління, медичної техніки тощо, де застосування феромагнітних матеріалів з тих чи інших причин неможливо.

Найбільшого поширення набули жароміцні метали з урахуванням нікелю. Першими жароміцними сплавами на базі нікелю з'явилися ніхроми, найбільш відомий з яких ніхром Х20Н80, містить 20 мас.% хрому, що забезпечує за рахунок зниження швидкості дифузії нікелю підвищену жароміцність, а також внаслідок утворення твердих оксидів, що володіють хорошою адгезією з хромом. Міцність такого сплаву визначається виключно твердорозчинним зміцненням Ні хромом. Термічною обробкою він не зміцнюється.

Широке поширення жароміцних сплавів (іноді також називаються суперсплавами) на основі нікелю обумовлено унікальними особливостями нікелю, що відкриває більші можливості, ніж залізо, кобальт, хром та інші метали з близькою або навіть вищою температурою плавлення [4]. По-перше, на відміну від заліза та кобальту, нікель не має поліморфізму на всій області температур. По-друге, на відміну від кобальту та хрому, леговані алюмінієм нікелеві сплави ефективно зміцнюються загартуванням та подальшим старінням з утворенням інтерметаліду Ni<sub>3</sub>Al.

Як зазначено вище, важливою перевагою нікелю є стабільність пружних властивостей. Модулі пружності та коефіцієнт Пуассона нікелю значно меншою мірою знижуються зі зростанням температури ніж у заліза і навіть хрому [5-7].

При збільшенні вмісту Cr до 40% утворюється друга фаза - твердий розчин хрому, яка суттєво підвищує міцність нікелевого сплаву внаслідок більш високих пружних властивостей Cr, ніж Ni. Сплави з підвищеною

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 12   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

концентрацією хрому, леговані аналогічно жароміцним алюмінієм, вольфрамом і т.д., застосовуються переважно не як жароміцні, а як прецизійні.

Крім того, коефіцієнт самодифузії нікелю, що значною мірою визначає його жароміцність, значно поступається коефіцієнтам самодифузії заліза і, особливо, хрому (приблизно на порядок) [7]. При цьому в нікелевих сплавах, легованих хромом, самодифузія нікелю знижується особливо інтенсивно [8].

Нікелеві суперсплави застосовують у конструкціях моторів реактивних літаків, стаціонарних паро- і газових турбін, ядерних реакторів, нафтохімічного устаткування тощо. (наприклад, сплав INCOLOY-864 [9,10]), при проведенні термічної та хіміко-термічної обробки сталей (різні ніхроми). Найбільш широко нікелеві жароміцні сплави застосовуються виготовлення дисків і лопаток турбін газотурбінних двигунів.

Також не зазнають поліморфних перетворень жароміцні сплави на базі нікелю, леговані 20-30 % хрому, застосовуються при виготовленні піддаються високим тепловим навантаженням, а також зношування клапанів дизельних двигунів (переважно потужних вантажних автомобілів, а також окремих легкових автомобілів з форсованим двигуном), а саме спортивних автомобілів та позашляховиків) та контактуючих з ними кільцеподібних сідел. Подібні клапани, особливо випускні, як правило, виготовляють у вигляді біметалевих конструкцій (Рис. 1.1), тарілки яких виконані з жароміцного сплаву, а штоки з сильхромів. Жароміцні матеріали, як зазначено вище, застосовуються жароміцні сплави типу Nimonic (найчастіше, відносно простий, Nimonic 80A, точний хімічний склад якого представлений в Таблиці 1, або Nimonic 90), що містять титан і алюміній в межах 5-6 % в сумі. Робоча температура якого перевищує 800-850 ° С, а також типу Inconel (625, 690, X-750, 751 та ін), леговані молібденом у кількості до 10%, робоча температура яких перевищує 900 ° С [9].

|             |             |                 |               |             |                               |      |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|-------------------------------|------|
|             |             |                 |               |             | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|             |             |                 |               |             |                               | 13   |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                               |      |



Рисунок 1.1. Конструкція біметалевого клапана дизельного двигуна, (а) - загальний вигляд [11], (б) - креслення [12]

При цьому шток клапана (див. Рис. 1.1) може азотуватися або піддаватися дифузійної металізації (як правило, хромування) для підвищення опору зношування та газової корозії. Тарілка клапана загартовується при температурі 1200 °С у повітряній атмосфері з наступним відпуском за температури 520 °С. Після повного циклу обробки твердість тарілки становить понад 60 HRC.

Таблиця 1. - Хімічний склад сплаву Nimonic 80A [13]

| Хімічний Елемент | Ni     | C     | Cr   | Fe   | Mn   | Ti  | Al  | Co   | B     | Zr    |
|------------------|--------|-------|------|------|------|-----|-----|------|-------|-------|
| Вміст, % Мас.    | Основа | <0,10 | 20,0 | <3,0 | <1,0 | 2,5 | 1,5 | <2,0 | 0,008 | <0,15 |

Незважаючи на досить високу твердість, отриману втім при кімнатній температурі і помітно меншу твердість жароміцного сплаву при робочій температурі, основною причиною заміни біметалічних клапанів залишається зношування контактуючих поверхонь тарілок і сідел внаслідок впливу комплексу факторів насамперед навантаження і середовища [14].

У приладобудуванні знайшли застосування працюючі без мастила немагнітні підшипники з прецизійних нікелевих сплавів 40ХНЮ-ВІ і 38ХНВЮ-ВІ, легованих великою кількістю хрому, а також алюмінієм і вольфрамом, працездатність яких переважно визначається зносостійкістю. В даний час, з метою досягнення твердості поверхні не менше 57 НРС дані сплави зміцнюються методом дисперсійного твердіння: піддаються гартуванню з наступним штучним старінням, в результаті чого утворюються дисперсні частинки інтерметалідів, що забезпечують задану твердість поверхні і серцевини.

Зростання навантажувально-швидкісних характеристик прецизійних підшипників зумовило необхідність пошуку шляхів подальшого підвищення їхньої несучої здатності. Відомо, що для збільшення твердості сплавів на базі нікелю, легованих нітридоутворюючими елементами, застосовується азотування [3,15], в результаті якого утворюється високоміцна нітридна фаза різного складу. При цьому для підвищення зносостійкості достатньо отримати внутрішньо- або зовнішньоазотований шар довжиною близько 10 мкм. В роботі [9] досліджували опір азотованого сплаву Inconel 625, що застосовується для деталей установки отримання скловолокна, на опір абразивного зношування.

В даний час, азотування переважно піддаються такі відносно тонкостінні деталі з жароміцних нікелевих сплавів як камери згоряння, труби теплоносіїв і т.д., працездатність яких визначається переважно тривалою міцністю або жароміцністю. У зв'язку з цим такі вироби доцільно довго насичувати азотом,

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 15   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

що забезпечує наскрізне азотування за високих температур процесу, рівних 900-1000 °С і навіть вище [16,17].

Разом з тим, для підвищення несучої здатності Малорозмірних підшипників приладів отримувати такі великі азотовані шари необхідності немає. При цьому типове промислове обладнання азотування в розряді, що тліє, як правило, розраховане на типові температури насичення азотом сталі, яке проводиться при нагріванні в межах 500-550 °С. У цьому метою даного дослідження стало вивчення технологічних можливостей типових процесів азотування для поверхневого зміцнення прецизійних сплавів з урахуванням нікелю.

Слід зазначити, що в науковій літературі вказується, що введення у відомий сплав ніхром (80 % Ni, 20 % Cr) Al та Ti (сплав Nimonic 80) дає можливість знизити температуру газового азотування в атмосфері аміаку з невеликою добавкою молекулярного азоту з 440 до 360 °С [18].

Підвищення тривалої міцності жароміцних сплавів на основі нікелю забезпечується різними способами, у тому числі за рахунок підвищення міцності твердого розчину, а також присутності частинок карбідів (типу MeC, Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Me<sub>6</sub>C), нітридів, боридів та інтерметалідів [19,20]. Серед інтерметалідів, що застосовуються для зміцнення нікелевих сплавів, особливе місце традиційно займає γ'-фаза на основі Ni<sub>3</sub>Al, що володіє кристалічною решіткою з близьким значенням параметра решітки до ГЦК γ-Ni, у зв'язку з чим дрібнодисперсні когерентні частинки γ'-фази ефективно підвищують жароміцних сплавів (Рис. 1.2) [21,22]. Збільшення кількості γ'-фази збільшується при мікролегуванні титаном, ніобієм, танталом та гафнієм [23].

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 16   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |



покращення системи легування інтерметалідних сплавів типу Ni3Al [27,28]. Як легуючі (у тому числі мікролегуючі) добавки широко використовуються карбідоутворюючі (нітридоутворюючі) елементи (V, Mo, Nb, Zr та ін), бор, кремній, а також рідкоземельні метали (La, Ce) [15,23, 29-31]. Особлива увага приділяється зниженню щільності інтерметалідних сплавів (типу Ti3Al і TiAl), які мають жароміцність на рівні полікристалічних суперсплавів на базі нікелю, але вкрай крихкі при температурах до 500 °С [29], у зв'язку з чим вживаються заходи до підвищення їх пластичності за рахунок застосування спеціальних систем легування).

Слід зазначити особливо важливе значення для підвищення міцності твердого розчину мікролегуючих добавок Zr, Nb, а також останнім часом – рідкісноземельних металів (РЗМ) лантану та церію, які мають властивість стабілізувати межі зерен та перешкоджають їх росту [30]. Мікроскопічні добавки церію, лантану та ітрію є також рафінуючими. Невелика кількість РЗМ ефективно звільняє межі зерен від шкідливих домішок. Разом з тим, широкому застосуванню РЗМ перешкоджає їхній дефіцит, залежність від іноземних постачальників (насамперед Азія, передусім Китай, значно меншою мірою країни СНД та Індія, а також США та Австралія) і, як наслідок, дорожнеча.

Добавки таких тугоплавких металів як особливо вольфрам, молібден і значно частіше застосовується на практиці і у великих кількостях хром також підвищують жароміцність твердого розчину за рахунок зниження коефіцієнта самодифузії нікелю [15]. Хром і, особливо, вольфрам і молібден, як відомо, є сильними карбідоутворюючими легуючими елементами. Зміцнення карбідами (на відміну від нітридів, які до цього часу широко не застосовувалися) також досить широко використовується для підвищення несучої здатності ливарних жароміцних сплавів при високих температурах.

До особливо ефективних мікролегуючих добавок необхідно також віднести бор, який, як правило, вводиться в жароміцні сплави в кількості не

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 18   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

більше 0,015% за масою. Бор утворює з хромом і молібденом високоміцні бориди, що одночасно зміцнюють сплав за гетерофазним механізмом [31] і, відповідно, уповільнюють зростання зерен твердого розчину.

Останнім часом особливо високоефективним підвищення тривалої міцності деталей, несуча здатність яких визначається жароміцністю, стало запровадження дорогого і гостродефіцитного металу ренію [28,32,33].

Для підвищення тривалої міцності монокристалічних жароміцних нікелевих сплавів легування ренієм (Таблиця 2) відкриває великі перспективи. Реній вмістні сплави експлуатуються при найбільш високих температурах при високих характеристиках тривалої міцності. Для сплаву з 6-7% Re досягнуто рекордне значення жароміцності при 1000 °С  $100 > 300$  МПа, що відповідає умовам роботи монокристалічних лопаток ВМД останнього покоління. Застосування реній вмістні сплавів за умови зміцнення поверхні лопаток забезпечує можливість їх експлуатації при температурі газу на вході в турбіну до 2000-2100 °С, одночасному зниженні витрати примусово охолоджуючого лопатки повітря на 30-50 %, а, отже, вимушеного зменшення потужності двигуна, і, одночасно, збільшення ресурсу лопаток при рівній витраті повітря у 2-4 рази [34].

Таблиця 2.- Вплив вмісту Re на жароміцні властивості нікелевих сплавів [34]

| Сплав                     | Тривала міцність при 1000 °С, МПа |                 |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------|
|                           | $\sigma_{100}$                    | $\sigma_{1000}$ |
| ЖС30М (0% Re)             | 215                               | 147             |
| ЖС36 (2% Re)              | 250                               | 157             |
| ЖС32М (4% Re)             | 265                               | 171             |
| Дослідний сплав (6-7% Re) | 284-304                           | 186-196         |

Як показано в роботі [33] підвищення вмісту ренію призводить до уповільнення зростання частинок  $\gamma'$ -фази, що призводить до закономірного збільшення властивостей міцності жароміцного сплаву внаслідок збереження особливої дисперсності частинок інтерметаліду і, ймовірно, збереження їх когерентності з твердим розчином  $\gamma$ -Ni.

Разом з тим, як зазначено вище, збільшення вмісту дефіцитних легуючих елементів призводить до суттєвого підвищення вартості сплавів. Крім того, ні мікролегування, ні вдосконалення методів монокристалічного лиття при відомій обмеженості товщини металокерамічних термобар'єрних покриттів не призводить до зростання температури плавлення нікелю, яка залишається основною характеристикою, що обмежує подальше зростання температур і, отже, ККД, авіадвигунів.

Іншим перспективним шляхом підвищення тривалої міцності деталей двигунів із суперсплавів є застосування хіміко-термічної обробки (ХТО) [30].

Так, як показали дослідження азотованих шарів сплавів на основі нікелю [16], в результаті насичення азотом формується структура, що цілком відповідає завданням підвищення жароміцності. Підвищення опору високотемпературної повзучості в такому випадку досягається за рахунок формування відносно протяжних дифузійних шарів, зміцнених дисперсними частинками нітридів високоміцних тугоплавких металів утворених за механізмом внутрішнього азотування.

Крім жароміцних сплавів на базі нікелю азотування при температурі близько 1093 °C протягом від декількох годин до двох діб знайшло застосування для підвищення тривалої міцності сплавів на базі кобальту, легуваних такими сильними нітридоутворюючими елементами, як Ti і Nb, які утворюють нітриди переважно по кордонах та зернограничним стикам [35]. Особливого значення з погляду підвищення несучої здатності сплаву після азотування автори надають дрібнодисперсними нітридам типу (Ti,Nb)N, що

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 20   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

утворюються всередині зерен. Також виявлені як міжзеренні, так і внутрішньозеренні нітриди алюмінію та грубі міжзеренні включення Cr<sub>2</sub>N.

Поряд з жароміцністю ХТО нікелевих сплавів в даний час все ширше застосовується для підвищення зносостійкості, що стає більш значущим останнім часом з розширенням застосування таких сплавів у нових галузях техніки. Як і підвищення зносостійкості сталі, максимальне зростання зносостійкості забезпечує борування сплавів на базі нікелю (практично в 10 разів), при якому досягається зміцнення поверхні понад 2100 HV [36].

1.2 Вплив азотування на структуру та властивості сплавів на основі нікелю. Залежність характеристик дифузійного шару від технологічних факторів азотування нікелевих сплавів

Найбільш ефективним способом підвищення опору зношування хромонікелевих сплавів визнано зовнішнє азотування в плазмі тліючого розряду при температурах до 500 °С протягом до 1 години з утворенням тонкої нітридної кірки, що містить на поверхні до 20 % азоту, загальною товщиною до 5-6 мкм [14].

У роботі [37] представлені фазові діаграми системи Ni-Cr-N (Рис. 1.3, 1.4), які необхідно брати до уваги при розробці режимів азотування хромонікелевих сплавів.

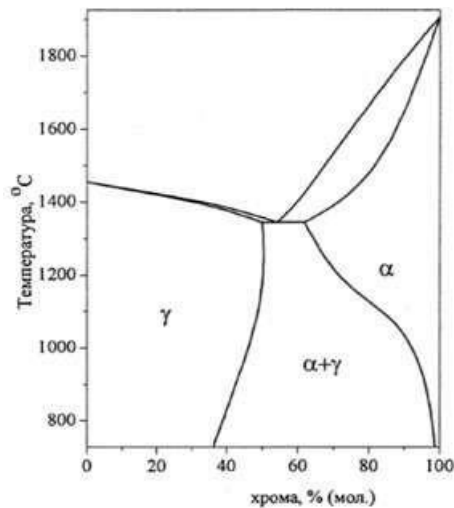
Слід зазначити, що питання азотування прецизійних сплавів на основі нікелю практично не вивчені на відміну від азотування жароміцних сплавів. Тому в цьому огляді викладено результати робіт з азотування сплавів на базі нікелю, що забезпечують високу тривалу міцність.

Дослідниками [16,38,39] запропоновано проведення іонно-плазмового азотування наскрізь оброблюваної деталі при температурі до 1100 °С протягом тривалого часу (до 2,5 діб). Ця обробка поряд із підвищенням опору зношування забезпечує зростання тривалої міцності в 3,0-3,5 разів. Фізичну

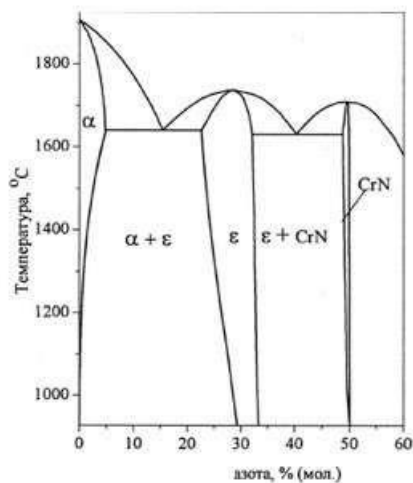
|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 21   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

основу даного процесу становить внутрішнє азотування з утворенням нітридів хрому, титану та інших елементів карбїду.

Слід зазначити, що тільки внутрішнє азотування, що полягає у зміцненні матеріалу за рахунок формування високоміцних та тугоплавких дрібнодисперсних частинок нітридів усередині твердорозчинної матриці, розглядається в науковій літературі як спосіб підвищення жароміцності.



а) □



б) □

Рисунок 1.3 - Діаграми стану системи нікель-хром-азот:

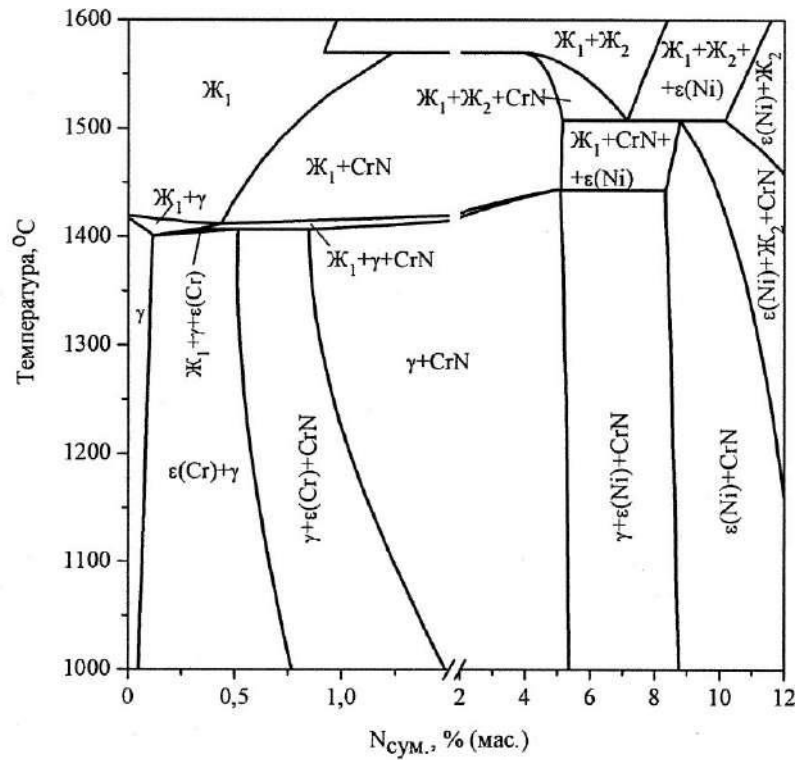
а) діаграма Ni-N; б) діаграма Cr-N [33].

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

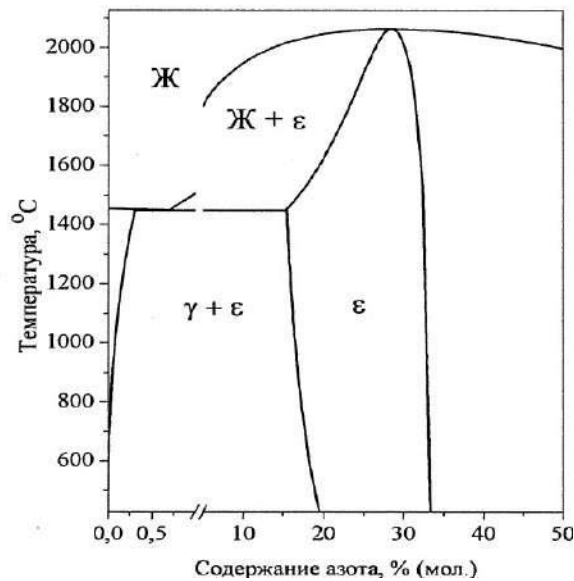
МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

22



а)



б)

Рисунок - 1.4. Діаграми стану системи нікель-хром-азот (продовження):  
 а) діаграма Ni-N; б) політермічний розріз при концентрації Cr, що дорівнює 20% [33].

Так, у роботі японських дослідників [40] показано, що тривала міцність сталі, що містить 9% Cr та 2% Co, суттєво зростає із введенням азоту.

Атоми азоту завдяки сильній хімічній спорідненості, а також збільшенню розчинності азоту в легованому хромовому фериті утворюють зв'язки з атомами хрому, які уповільнюють дифузійні процеси в сталі. При введенні 0,06 і 0,16% N сталь показує ступінь, що характеризує залежність швидкості деформації від прикладеної напруги, зменшується при 873 °С з 5 до 3,9 разів.

Відповідно до [41] внутрішнє азотування сплавів на основі різних металів з утворенням нітридів легуючого елемента забезпечує підвищення жароміцності. Необхідною умовою внутрішнього азотування є легування матриці менш активного металу (наприклад, ванадію, ніобію і молібдену) більш активним нітридоутворюючим металом (наприклад, титаном, цирконієм, гафнієм).

Відповідно до [16] передумовами підвищення жароміцності в азотованих сплавах з урахуванням нікелю є:

Зміцнення за рахунок підвищення концентрації азоту у твердому розчині з утворенням сегрегацій атомів азоту на дислокаціях та зменшення тим самим їх рухливості.

Дисперсні частинки тугоплавких нітридів також перешкоджають руху дислокацій, крім того, виділення на межах зерен стримують міграцію кордонів і міжзерене ковзання.

Розчинений азот та частки нітридів сприяють уповільненню процесів рекристалізації.

Для оцінки жароміцності матеріалів, підданих азотуванню, слід брати до уваги теоретично обґрунтовані механізми зародження та зростання пор, що зумовлюють феномен повзучості – дифузійний та деформаційний. Перший виходить із підвищеної концентрації вакансій у місцях кращого зародження пори, другий - утворення накопичення дислокацій. Зазначені механізми використовуються також для опису зростання пори, що зародилася. Крім того,

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 24   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

існують моделі, що враховують спільну дію факторів дифузії та пластичної деформації [42].

Зв'язок між жароміцністю та швидкістю дифузії як мікро-, так і макроскопічному масштабі підтверджується результатами експериментальних та теоретичних досліджень [34]. Так, наприклад, у моделі Віртмана швидкість повзучості, що встановилася, визначається переповзанням дислокацій і, отже, контролюється елементарним актом дифузії. У виразу Херрінг-Набарро швидкість повзучості також залежить від коефіцієнта дифузії [34,43,44]. Докладніше питання математичного опису повзучості описані нижче.

Відповідно до [44] при робочих температурах  $T > 0,4T_{пл}$  ( $T_{пл}$  температура плавлення) руйнування зазвичай відбувається на межах зерен, де, як відомо, спостерігається максимальна дифузійна рухливість. При цьому, як видається, пори в умовах повзучості зростають за рахунок дифузії вакансій та їхньої конденсації на зародкових мікродефектах. Аналогічний ефект викликають впроваджені в кристалічні ґрати атоми. Так, за даними [45] в областях підвищеної концентрації азоту відзначається збільшена об'ємна частка пор у монокристалічних нікелевих сплавах.

У монографії [42] узагальнено уявлення про вплив зернограничних сегрегацій та виділень другої фази на жароміцність. Так встановлено, що сегрегації Zr, Ta і В ускладнюють утворення пор і підвищують жароміцність, знижуючи енергію кордону зерен (слід припустити, що аналогічним чином впливають інші сильні елементи карбиду, а також вуглець і азот). Також виявлено переважне утворення зародків доби на включеннях оксидів, сульфідів, силікатів. Одночасно відзначається зародження пор на карбідах Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, яке пояснюють великою структурною невідповідністю кристалічних решіток карбиду та матриці (в даному випадку бейнітної сталі). Слід зазначити, що присутність частинок другої фази неоднозначно впливає швидкість дифузії в металах. Так, у роботі [42] показано, що частинки високоміцних фаз

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 25   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

(карбідів і боридів, а, отже, і нітридів), розташовані на межах зерен, перешкоджають розвитку дифузійного потоку.

Феномен підвищення жароміцності за рахунок утворення дисперсних карбонітридних та нітридних фаз у сплавах з  $\gamma$ -структурою (тобто ГЦК гратами) відомий досить давно. Однак переваги введення азоту в нікелеві жароміцні сплави протиставлялися погіршенням його технологічних властивостей при гарячій обробці тиском через зниження пластичності внаслідок утворення ліквіційних скупчень тугоплавких частинок [46]. Втім, цей недолік усувається повсюдним введенням ливарних жароміцних сплавів.

У роботі [47] узагальнено результати досліджень сплавів на основі нікелю, підданих азотуванню. Необхідною умовою утворення нітридів за механізмом внутрішнього азотування є присутність карбідоутворювальних елементів. У жароміцних сплавах різного хімічного складу механізму внутрішнього азотування можуть утворюватися нітриди на базі нітридів хрому  $\text{CrN}$  і  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{HfN}$ , складного кубічного нітриду ( $\text{Cr}_{0,48-0,50}\text{W}_{0,12-0,13}\text{Ni}_{0,38-0,4}$ ) $\text{N}$  та інших. При оптимальній концентрації титану 2% і 22% хрому в нікелевому сплаві (що містить також 13% Со) отримати частки нітридів розміром 10-100 нм, що містять 63-77% Ті і 10-17% Сг. При збільшенні концентрації титану в металі до 3 % розмір часток різко зростає (до 1,0-2,0 мкм). Азотування сплаву оптимального хімічного складу забезпечувало зростання межі плинності при 1100 ° С з 65 до 150 МПа; а відносне подовження зменшувалося з 65 до 32%. Межа плинності при зазначеній температурі сплаву з 3% Ті дорівнює 130 МПа. Відповідно до уявлень про аналогію плинності та втоми, сформульованими, зокрема, [48], при збільшенні розмірів частинок нітридів слід очікувати відповідного зниження динамічних характеристик міцності.

Подібні дані про зростання після азотування статичної міцності при температурі 1000 ° С жароміцного металу на основі нікелю, що містить 30% Сг [49]. Після ХТО зазначений сплав містить частинки комплексного з'єднання

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 26   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

Cr<sub>13</sub>Ni<sub>7</sub>N<sub>4</sub> ( $\gamma$  -фази) розміром 1-5 мкм, розташовані за межами зерен. Зазначена фаза у сплавах, що містять тільки нікель і хром, не стабільна при температурах, що перевищують 1180 °С. З метою її стабілізації за більш високих температур (більше 1300 °С) рекомендована добавка 8 % Мо. Дещо менш ефективним є введення замість молібдену 5 % W.

Короткочасна міцність при високих температурах (1050 °С) істотно підвищується при азотуванні сплавів на базі нікелю, легованих титаном, гафнієм і особливо алюмінієм, але практично не змінюється при введенні ніобію. З іншого боку, пластичність нікелевих сплавів при зазначеній температурі істотно знижується (найрізніше в сплаві легованому алюмінієм) [49]. У цій роботі підкреслюється, що є сильними карбідоутворюючими елементами Мо і W, не дуже ефективні при формуванні нітридних фаз, суттєво програючи таким сильним елементам як Nb, і особливо Ta.

Проведення азотування істотно підвищує втомну міцність жароміцних сплавів на основі нікелю. У роботі [50] досліджували сплав Alloy 718, що містить 0,02% С; 18,7% Cr; 3,1% Мо; 0,09% Со; 0,7% Al; 0,9% Ti; 18,7% Fe; 0,004% В; 5,1% Nb та Та (у сумі). При температурі 500 °С та максимальні навантаженні 800 МПа, зазначений сплав після старіння забезпечив довговічність близько  $8,0 \times 10^4$  циклів до руйнування, а після азотування –  $1,3-1,6 \times 10^5$ .

Можливість підвищення жароміцності при введенні в нікелеві сплави сильних карбідоутворювальних елементів (Ti, Zr, Hf, Al) описана в роботах [16,38,39,50-52].

Нітриди на базі Cr, Мо і W, є відносно нестабільними при робочих температурах жароміцних сплавів. Значно великі можливості надають жароміцні хромонікелеві сплави, леговані Ti, Zr, Hf і Nb, що підтверджується експериментальними дослідженнями [53]. Проведення азотування за високих температур (1150-1200 °С) забезпечує отримання протяжної зони

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 27   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

внутрішнього азотування, зміцненої високо стабільними частинками Ti, ZrN, HfN, а також іншими нітридами.

При цьому сама можливість зміцнення механізму внутрішнього азотування залежить від концентрації карбідоутворюючих елементів. Так, при азотуванні при 1020 °C нікелевого сплаву, що містить 0,1 % Ti, була отримана тільки зона внутрішнього азотування. При збільшенні концентрації титану до 22% утворювалися і зовнішня нітридна плівка, і зона внутрішнього азотування. При концентрації 4,5% Ti утворювалася лише зовнішня нітридна плівка [40].

На підвищення жароміцності, як і статичної міцності при високих температурах впливають структурні особливості (передусім, об'ємна частка і, як показано вище, дисперсність частинок), і навіть товщина зони внутрішнього азотування [16]. Максимальне зміцнення жароміцних сплавів досягається при часі витримки, близькому до наскрізного азотування (Рис. 1.5), тобто при довжині зони внутрішнього азотування, що дорівнює 70-100% від товщини деталі. При тривалості азотування, що істотно перевищує час наскрізного насичення, жароміцність знижується, оскільки спостерігається коалесценція нітридних частинок. З іншого боку, тривала витримка істотно не впливає на пластичність. Відносне подовження знижується в перші години ХТО та зберігає стабільні значення в діапазоні 30-40 % залежно від конкретного сплаву (Рис. 1.6).

|             |             |                 |               |             |                               |      |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|-------------------------------|------|
|             |             |                 |               |             | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|             |             |                 |               |             |                               | 28   |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                               |      |





(80 % - азот, решта - водень) при 560 °С отримано зміцнений шар довжиною 5 мм. Твердість поверхні зросла із 380 HV 0,05 до 1480 HV 0,05. Структура шару являла собою комбінований нітрид хрому CrN з ГЦК і орторомбічними кристалічними ґратами, також ймовірно наявність твердого розчину азоту в  $\gamma$ -Ni. Загальний вміст азоту в зміцненому шарі становило 16% мас. швидкість зношування після азотування знизилася з 1,14 мкм/хв у відпаленому стані (під навантаженням у 200 МПа) до 0,07 мкм/хв (навантаження 400 МПа) та 0,12 мкм/хв (навантаження 600 МПа). Разом з тим, після азотування знизилася межа міцності до 600 МПа (визначена при 106 циклів) з 720 МПа (при 106 циклів) або 700 МПа (при 107 циклів).

У роботі [55] показано, що азотування сплаву Inconel 718 (0,08%, 0,35% Mn, 0,35% Si, 21% Cr, 1% Co, 3,3% Mo, 5,5% Nb + Ta, 1,15% Ti, 0,8% Al, 0,30% Cu, 55% Ni масою; решта - залізо) при температурі 600 °С протягом 4 год забезпечує отримання шару, твердістю близько 2600 HV 0,01 замість 500 HV 0,01 у необробленому стані. При тому ж часі азотування при 400 °С твердість поверхні трохи перевищує 1500 HV 0,01. Відповідним чином змінюється швидкість зношування: з  $9,0 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·хв (у вихідному стані) до  $1,5 \times 10^{-5}$  та  $4,0 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·хв, відповідно. При проведенні азотування знижується коефіцієнт тертя: з 1,0 (у вихідному стані) до 0,8 (при 600 °С) та 0,6 (при 400 °С).

У ряді робіт докладніше досліджували вплив технологічних факторів азотування нікелевих сплавів на характеристики дифузійного шару.

В роботі [56] експериментально встановлена параболічна залежність між тривалістю азотування (зокрема в плазмі тліючого розряду) та протяжністю насиченого шару на жароміцному сплаві на базі нікелю Inconel 690. Так, при азотуванні протягом 15 хв протяжність шару склала 1 мкм на годину – близько 6 мкм, протягом 6 год – понад 7 мкм (при температурі 400 °С). Швидкість зростання азотованого шару також залежить від вмісту азотуючої атмосфери. Так, після азотування протягом 4 годин при 400 °С в атмосфері 95 % N<sub>2</sub> та 5 %

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               | 31   |

N<sub>2</sub> отримали шар довжиною понад 5 мкм, а в атмосфері 5 % N<sub>2</sub> та 95 % H<sub>2</sub> – лише 1 мкм.

Тиск в атмосфері при азотуванні в плазмі тліючого розряду відносно слабо впливає на кінетику формування зміцнених шарів нікелевому сплаві Inconel 625 [57]. Так, підвищення тиску середовища з 6,7 до 400 Па при температурі процесу близько 500 °С призвело до зменшення товщини шару тільки приблизно з 30 мкм до приблизно 20 мкм. З іншого боку, зі збільшенням тиску у зазначених межах твердість поверхні зросла з 300 до 1100-1200 HV. При тиску 80 Па твердість поверхні становила близько 700 Па.

У роботі [58] також досліджували вплив температури на кінетику формування дифузійного шару. Встановлено, що азотування сплаву Inconel 600 у плазмі тліючого розряду в азот-водневому середовищі (80 % N<sub>2</sub>) за 5 год при температурі 400 °С забезпечує довжину шару не більше 4 мкм, а при 450-500 °С - 7-8. Втім, при насиченні при зниженій температурі відзначається максимальна насиченість поверхні азотом до 8 % мас. (при 500 °С γ не більше 6%). Як видається, ця особливість взаємопов'язана з фазовим складом дифузійного шару: після азотування протягом 12 годин при 450 °С шар складається з γ-фази (комплексного нітриду нікелю, хрому, заліза та марганцю), а при 600 °С на рентгено , виділяється γ -фаза (твердий розчин з ґратами ГЦК) та піки нітриду хрому CrN.

Встановлено, що при температурах азотування сплаву Inconel 600 (Ni – 18,6 % Cr – 8,15 % Fe – 0,15 % Mn – 0,53 % Si – 0,26 % С ат.), рівних 450-500 °С. Середня твердість поверхні є практично постійною (близько 900 HV). При подальшому підвищенні температури спостерігається практично лінійна залежність зростання твердості від температури та при 600 °С твердість досягає 1200 HV [59]. Швидкість формування шару залежить від температури. Так, при 500 °С протягом 4 годин сформувався азотований шар довжиною приблизно 3 мкм, а при 600 °С - 5 мкм. Протягом 24 годин при зазначених температурах товщина шару становить 5 та 14 мкм. Шар містить нанорозмірні

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               | 32   |

частинки CrN (з ГЦК гратами), які розподілені в твердому рійному розчині Ni, Fe і Cr. При азотуванні даного сплаву за температури 600 °С протягом 24 годин досягається твердість 1250 HV. Автори визначили коефіцієнт дифузії азоту, енергію активації якої прийняли приблизно 0,65 еВ.

У роботі [60] визначали твердість поверхонь клапанів парових турбін, виготовлених зі сплаву Nimonic 901, поверхня яких азотувалася в плазмі тліючого розряду. До переваг азотованого шару, що забезпечує хороший опір схоплюванню та ударним навантаженням, автори віднесли гомогенність шару та його хорошу адгезію до внутрішніх шарів металу. Азотування проводили при температурах 400-600 °С протягом приблизно 100 год. Внаслідок низького вмісту заліза в сплаві довжина внутрішньо-азотованого шару склала лише понад 100 мкм. При цьому твердість поверхні склала 1000-1100 HV<sub>0,05</sub>, а ефективна товщина шару, визначена авторами твердості, що дорівнює 600 HV<sub>0,05</sub>, склала 27-35 мкм.

### 1.3 Розрахункові методики управління структурою та властивостями азотованих сплавів на базі нікелю

У роботах [16,61,62] обґрунтовано підхід до створення поверхнево-зміцнених матеріалів із заданими експлуатаційними властивостями на основі методології управління структуроутворенням, що є сукупністю теоретичних, експериментальних та технологічних досліджень.

У найбільш загальному вигляді закономірності формування шарів внутрішнього азотування в металах, представлені в роботах [41,42], згідно з якими формування азотованого шару включає послідовність процесів:

- дифузії молекулярного азоту до металу;
- адсорбції молекул азоту на металевій поверхні;
- дисоціації молекулярного азоту до атомарного;
- дифузії атомів азоту у твердий розчин;

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 33   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

реакції азоту та легуючих елементів з утворенням частинок нітридів.

Розроблена авторами [16,61,62] дифузійно-кінетична модель внутрішнього азотування багатокomпонентних сплавів враховує можливість утворення азотованого шару ділянок з переважним виділенням дисперсних нітридів різної термодинамічної стабільності. Так, у хромонікелевих сплавах, що містять титан, у міру зниження концентрації надходить азоту в глиб шару формуються два фронти дифузії: первинний фронт (X) просування нітридів титану і вторинний фронт (Y) утворення нітридів хрому, тобто зони внутрішнього азотування (зони ВА) (Рис. 1.7).

Шляхом аналітичного рішення системи диференціальних рівнянь (1.1) отримано вираз, що дає можливість визначити тривалість процесу азотування багатокomпонентного нікелевого сплаву, легovanого хромом і титаном [65,66].

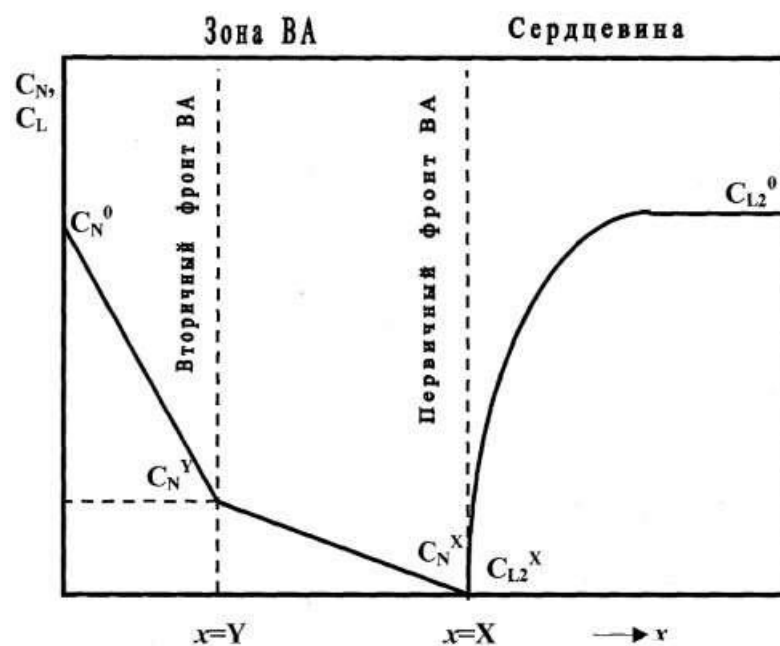


Рисунок 1.7 - Розподіл концентрацій азоту та легуючого елемента при внутрішньому азотуванні багатокomпонентних сплавів при утворенні двох фронтів виділення нітридів різної термодинамічної стабільності (пояснення в тексті) [65 45]

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

34

За результатами виконаних розрахунків за формулою встановлено, що дифузійні шари внутрішнього азотування довжиною 0,75 мм на нікелевих сплавах можуть бути отримані за 12-40 год (залежно від хімічного складу сплаву) за температури процесу, що дорівнює 1200 °С [64].

Також математичні моделі внутрішнього та зовнішнього азотування сплавів на базі нікелю, заліза та хрому представлені в роботах [63,64] та інших.

Зазначені математичні моделі дають можливість прогнозувати фазовий склад та морфологію нітридної фази в жароміцних сплавах. У роботах [67,68] відомі моделі Мотта-Набарро і Орована використані для прогнозування властивостей міцності легованих хромом, титаном, ніобієм, гафнієм і ванадієм нікелевих, кобальтових і залізних сплавах, зміцнених когерентними і некогерентними частинками нітридів. Аналогічні підходи використані для оцінки статичної міцності дисперсійно-твердіючої тепломіцної нікельсодержащей сталі після азотування [69]. У роботі [70] проаналізовано внесок твердо-розчинного зміцнення при азотуванні аустенітних сталей та сплавів та запропоновано відповідні розрахункові формули.

Зміна рівня твердості при внутрішньому азотуванні жароміцних сплавів може здійснюватися шляхом регулювання розмірних нанодисперсних параметрів нітридів. Рівень зміцнення, пропорційний об'ємній частці нітридних частинок, залежить також від складу нітридної фази: як правило, він тим вищий, чим більша термодинамічна стабільність конкретного нітриду [71].

Більше практичного значення має розробка моделей тривалої міцності жароміцних сплавів при робочих температурах. Дані моделі повинні враховувати вплив дифузійних процесів, а також пластичної деформації на зародження та зростання пор у жароміцних сплавах при температурах експлуатації [39,71].

При цьому особливе значення для таких моделей має визначення коефіцієнта самодифузії нікелю при заданому легуванні зерногранного механізму [19].

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 35   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

Підходи до визначення коефіцієнтів зернограничної дифузії атомів домішок заміщення та застосування представлені у роботах [72-74]. В більшості випадків вони ґрунтуються на експериментальному визначенні параметричних залежностей коефіцієнта зернограничної дифузії від температури. Як правило, визначається не значення коефіцієнта дифузії, яке впливає на товщину області впливу кордону зерен на прискорення дифузії. У роботі [74] зроблено спробу визначення коефіцієнта зернограничної дифузії вуглецю в залізі на основі теоретико-експериментального методу. Була виконана оцінка ентальпії активації зернограничної дифузії, яку визначали шляхом інтегрування ймовірності переміщення атома паралельно або перпендикулярно до кордону. Ентропію активації дифузії оцінювали як функцію похідної модуля зсуву за температурою. Після підсумовування потоків об'ємної та зернограничної дифузії отримали результати, що задовільно співвідносяться з експериментальними даними.

Теоретичні основи для вивчення різних стадій руйнування внаслідок тривалої міцності містяться в класичній роботі [75], перше видання якої було випущено у 1966 р. Показано роль теорії пластичності для опису процесів повзучості.

Численні існуючі моделі тривалої міцності враховують вплив дисперсійного зміцнення на зародження та розвиток пір, що утворюються в процесі експлуатації за високих температур. Пов'язано це, перш за все, з широким поширенням інтерметалідного зміцнення жароміцних сплавів. До цінних узагальнюючих робіт з цього питання слід зарахувати [76].

Першою спробою розробки розрахункової моделі оцінки тривалої міцності через швидкість деформації є класична робота Набарро [77], в якій вперше була запропонована розрахункова залежність між модулем зсуву матеріалу, швидкістю дифузії (самодифузії) в ньому, навантаженням і швидкістю деформації, що встановилася.

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               | 36   |

## Висновки за розділом 1

Внутрішнє азотування є ефективним способом підвищення експлуатаційних властивостей (жароміцності та зносостійкості) ливарних жароміцних сплавів на базі нікелю, легованих хромом, алюмінієм, титаном, ніобієм, гафнієм та ванадієм за рахунок утворення дрібнодисперсних частинок нітридів.

Розроблено методи побудови математичних моделей процесу внутрішнього азотування, а також оцінки властивостей міцності залежно від насиченості азотом та структури дифузійних шарів.

Разом з тим, на даний момент не розроблено прикладні програми, що реалізують математичні моделі одночасного зовнішнього та внутрішнього азотування нікелевих сплавів, легованих, зокрема, хромом та алюмінієм, придатні для практичного застосування при розробці режимів насичення зазначених сплавів азотом.

Незважаючи на відносно широке поширення азотування жароміцних сплавів на базі нікелю практично не існує робіт, в яких досліджувалися азотовані шари, отримані на сплавах прецизійних. Так, авторами проаналізованих робіт [3] та [55] вивчалися жароміцні сплави Inconel 625 і 718, що містять близько 20% Cr, відносно велика кількість Mo і Fe при малому вмісті Al. Таким чином, система легування даних сплавів істотно відрізняється від хімічного складу прецизійного сплаву 40ХНЮ-ВІ, що вивчається, з великим (40 %) вмістом хрому і значним - алюмінію. Про результати азотування даного сплаву: фазового складу азотованих шарів, а також впливу насичення азотом на здатність, що несе, зокрема, на зносостійкість, дані в науковій літературі відсутні.

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 37   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

## РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Об'єкти досліджень

Об'єктом дослідження став легований алюмінієм прецизійний хромонікелевий сплав 40ХНЮ-ВІ (ТУ 14-1-2740-2010), хімічний склад якого представлений у Таблиці 3.

Таблиця 3- Хімічний склад металу 40ХНЮ-ВІ [85]

| Хімічний елемент | Ni     | Cr        | Al      | C      | Fe    | Mn    | Si    | P      | S      |
|------------------|--------|-----------|---------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Вміст, % мас.    | Основа | 39,0-41,0 | 3,3-3,8 | ≤ 0,03 | ≤ 0,6 | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | ≤ 0,01 | ≤ 0,01 |

Нікелевий прецизійний сплав 40ХНЮ-ВІ застосовується, зокрема, для виробництва деталей високонавантажених виконавчих механізмів приладів, для яких важливі немагнітні властивості даного матеріалу. Одним із важливих напрямків використання деталей з даного сплаву є виготовлення малорозмірних підшипників для медичної техніки (Рис. 2.1), здатність деталей, що несе, яких визначається зносостійкістю.

Традиційна обробка чистових заготовок з припуском під шліфування з даного сплаву полягає в загартуванні з 1150 ° С з охолодженням в холодній воді та відпуску при температурі 550 ° С протягом 5 годин після яких досягається межа міцності близько 1270 МПа і межа текучості 1080 МПа -1-2740-2010 [85].

|      |      |          |        |      |                        |  |  |  |  |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|--|--|--|--|------|
|      |      |          |        |      |                        |  |  |  |  | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        |  |  |  |  | 38   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ |  |  |  |  |      |



Рисунок 2.1 - Кільця приладових парамагнітних підшипників зі сплаву 40ХНЮ-ВІ, що зміцнюються азотуванням з метою підвищення зносостійкості

Твердість після дисперсійного твердіння дорівнює 58-63 HRC (670-770 HV).

Водночас деталі підшипників, зміцнені за вказаною технологією, не відповідають вимогам щодо зносостійкості.

У цьому доцільно підвищити несучу здатність тонкого приповерхневого шару зазначених деталей шляхом проведення газового чи іонного азотування. Внутрішнє та зовнішнє азотування, у тому числі з утворенням тонких зміцнених шарів (до 10 мкм), є також ефективним методом підвищення зносостійкості сплавів на основі нікелю та хрому, що застосовуються, зокрема, у дизельному двигунобудуванні, а також при виготовленні конструктивних елементів терм. 14,16].

## 2.2 Методи досліджень

Азотування проводили у плазмі тліючого розряду при температурах 630, 730, 900, 950 °C на лабораторній установці (Рис. 2.2).

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 39   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |



а)



б)

Рисунок 2.2 - Азотування зразків зі сплаву 40ХНЮ-ВІ в плазмі тліючого розряду при температурі: а) 630 °С; б) 900 °С

Розподіл температурних полів при азотуванні, отримані за допомогою пірометра, представлені на Рис. 2.3.

Також азотування зразків розмірами 22×10 та 11×10 мм проводили на промисловій установці обробки у тліючому розряді з непрямым нагріванням болгарської фірми «IONITECH LTD» ION-25I (Рис. 2.4). Тривалість насичення становила 8-24 год при температурі 540 ° С в атмосфері 95 % N<sub>2</sub>+5 % H<sub>2</sub>, робочому тиску 500 Па, напрузі на катоді 400 В та витраті газового середовища 10 дм<sup>3</sup>/год.

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 40   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |



а)



б)

Рисунок 2.3 - Розподіл температурних полів при азотуванні, отримані за допомогою пірометра - азотування при температурі: а) 630 °С; б) 900 °С

Металографічні дослідження проводили із застосуванням світлового мікроскопа «OLYMPUS GX-51» зі збільшенням 500 крат. Для виявлення структури використовували реактив Марбллі (4 г  $\text{CuSO}_4$  + 20 мл  $\text{HCl}$  + 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Зразки протруювали наполовину (на протруєній половині проводили металографічні дослідження, а на решті – вимірювали мікротвердість).

Вимір мікротвердості проводили на поперечному перерізі металографічного шліфу до його травлення. Вимірювання виконували в автоматичному режимі на мікротвердомірі "DuraScan-70" при навантаженні 1 Н (100 г).

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

41



Відносне співвідношення кількості фаз визначали шляхом порівняння інтенсивності ліній.

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз здійснювали на сканувальному електронному мікроскопі Phenom ProX з енергодисперсійним спектрометром.

Вимірювання зносостійкості проводили щодо зразків зі сплаву 40ХНЮ-ВІ (Рис. 2.5) до азотування (після гартування та старіння), а також після азотування.



Рисунок 2.5 - Зразок для випробувань на знос  $\varnothing 22$  мм із сплаву 40ХНЮ-ВІ після загартування та старіння

Випробування на зносостійкість проводили двома способами. Першим способом було вимірювання швидкості абразивного зношування, тобто в найбільш важких умовах, які схожі з реальними умовами роботи підшипників зі сплаву 40ХНЮ-ВІ, які експлуатуються без мастила, у зв'язку з чим у процесі стирання твердорозчинної матриці відокремлюються частинки інтерметалідів типу Ni<sub>3</sub>Al, між атомами яких зумовлює їх твердість лише на рівні оксидів

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 43   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

алюмінію. Для контролю визначення зносостійкості також проводили випробування на машині зворотно-поступальної дії, де використовували традиційне контртіло з цементованої високої твердості підшипникової сталі.

Використовувана для випробувань на абразивну зносостійкість установка [86,87] представлена Рис. 2.6 та 2.7. Випробуваний зразок 1 закріплений нерухомо на підставі маятникового важеля 2, з торця якого загвинчується важіль 3. На правий край важеля 3 підвішується вантаж, який забезпечує постійне навантаження в зоні контакту зразка 1 і обертового гумового ролика 6. Через дозатор, що обертається, 5 в зону контакту зразка 1 гумового ролика 6 подається абразив зернистістю 16 мкм. Випробування кожного зразка, відповідно до ГОСТ 23.208-79, проводилися протягом 30 хвилин на кожен зразок.

Як абразивний матеріал використовували електрорунд фракції 16-П за ГОСТ 3647-80, який просіювали і висушували в муфельній печі. Зношування визначали шляхом зважування зразків до і після випробувань на аналітичних вагах AND GR-200 з похибкою 0,1 мг. Зразки перед зважуванням промивали ацетоном, продували повітрям і сушили в муфельній печі при температурі 60 °С.

Для отримання кінетичних кривих зношування випробування проводили протягом різних проміжків від 0,5 до 8 хв.

Як зазначено вище, крім випробувань на тертя про нежорстко закріплених абразивних частинках, проводили випробування на машині зворотно-поступальної дії [88] з такими характеристиками: шлях тертя за один робочий хід – 68 мм; число подвійних ходів за хвилину - 47; навантаження на зразок – 3000 Н (Рис. 2.8). Як контртіло використовували пластину із сталі Ш95Х18 - після цементації, гартуванні, низького відпуску та шліфування до шорсткості Ra 0,63 (Рис. 2.9). Твердість контртіла складала 68 HRC. Зразки зі сплаву 40ХНЮ-ВІ для випробувань мали форму прямокутного паралелепіпеда

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 44   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

(Рис. 2.10). Цей метод передбачає обов'язкове змащування, яке проводили крапельним способом індустріальним маслом І40 А.

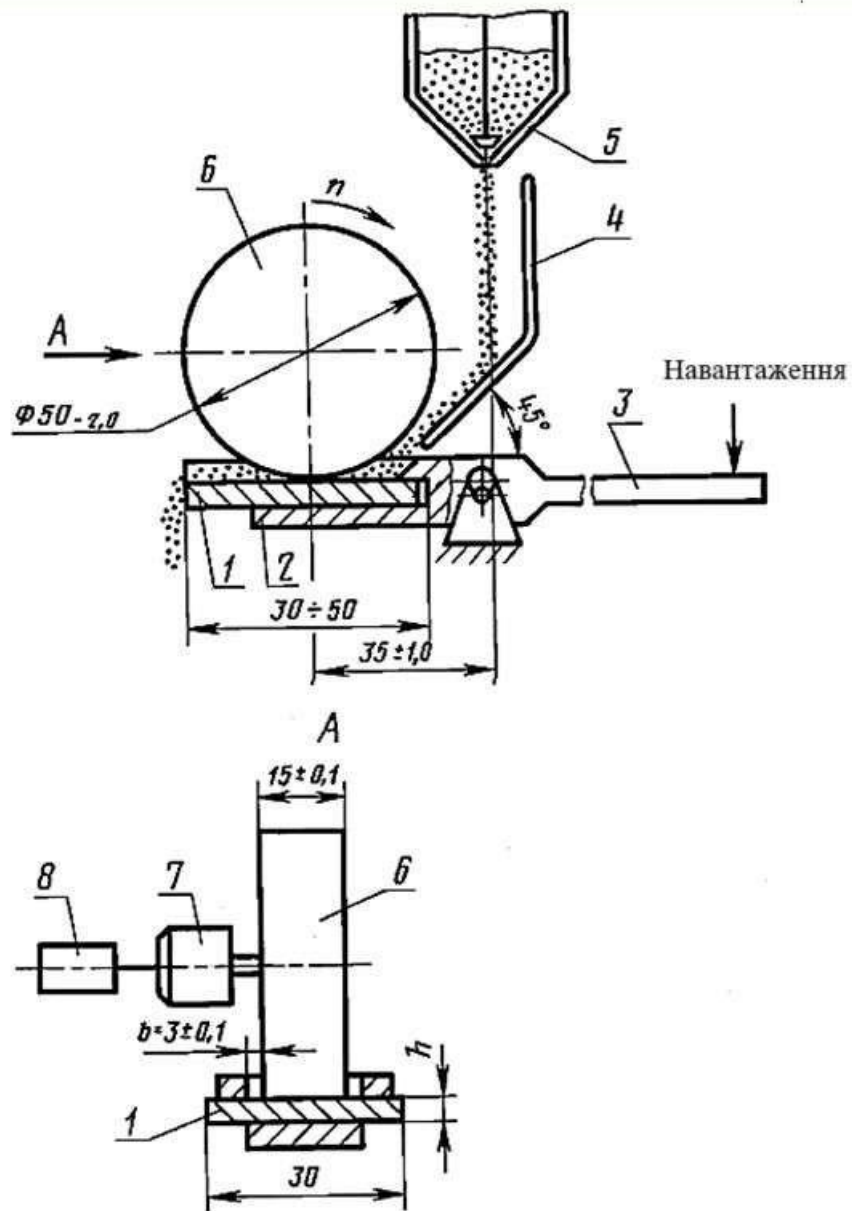


Рисунок 2.6 - Схема установки для випробувань на знос при терті на нежестко закріплених абразивних частинках: 1 – зразок; 2 – важіль маятниковий; 3 – важіль; 4 – напрямний лоток; 5 – дозатор подачі абразивних частинок; 6 – гумовий ролик; 7 – привід; 8 - лічильник контролю сумарної кількості оборотів ролика [86,87]

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

45

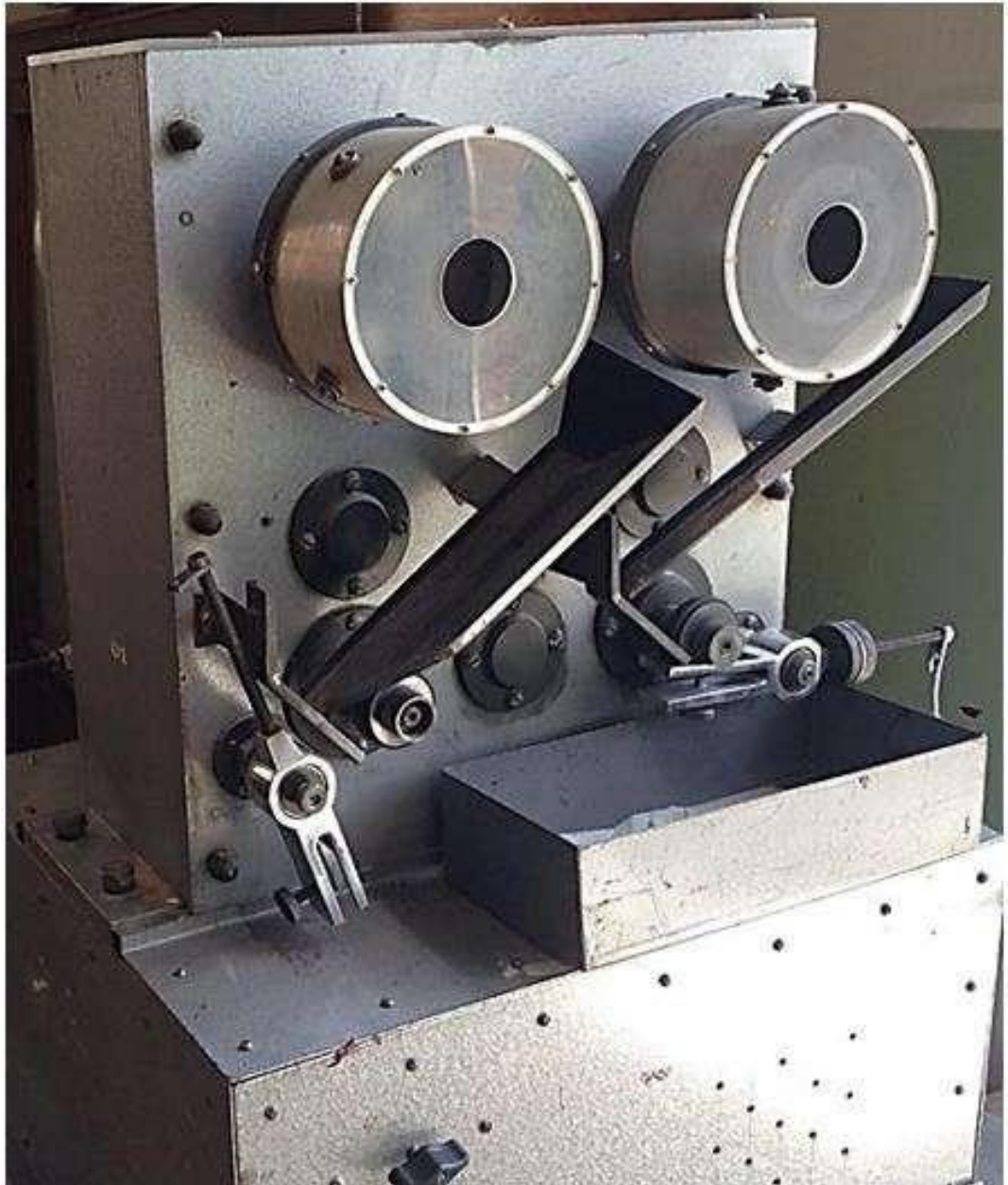


Рисунок 2.7 - Загальний вид установки для випробувань на абразивне зношування, наведене на Рис. 2.6 [86,87]

Зважування зразків до та після зношування проводили на аналітичних вагах AND GH-252 з похибкою 0,01 мг. Перед зважуванням зразки ретельно знежирювали, щоб унеможливити вплив забруднень на результат вимірювань.

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

46

У зв'язку з великою тривалістю випробувань (у тому числі з урахуванням часу опрацювання) кінетику зношування не визначали, обмежившись часом випробувань 1 год.



Рисунок 2.8 - Загальний вид машини тертя зворотно-поступальної дії визначення швидкості зношування [88]

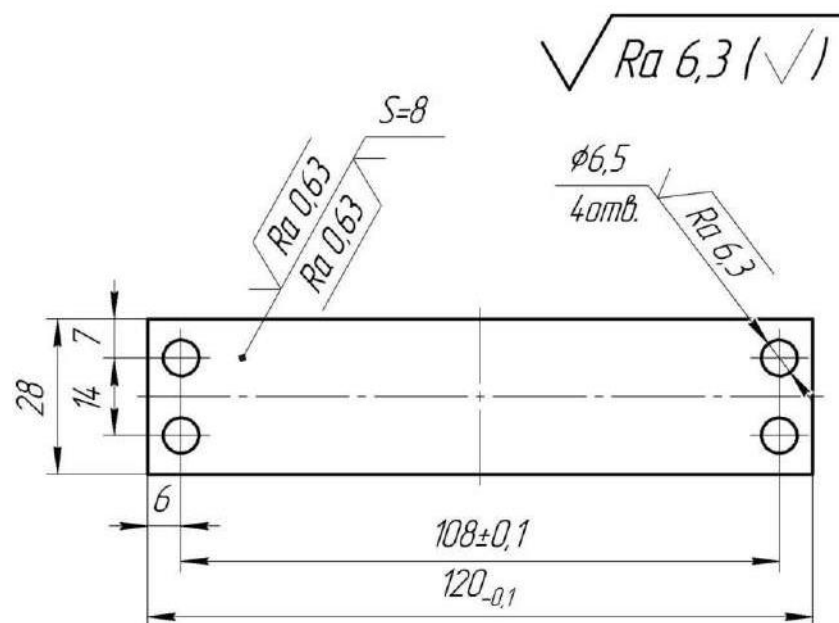


Рисунок 2.9 - Креслення конргтіла для випробувань на зношування на машині тертя зворотно-поступальної дії

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        | 47   |

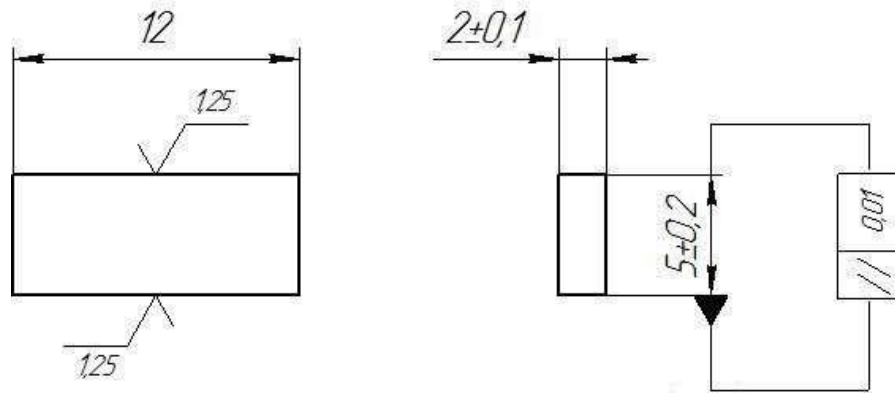


Рисунок 2.10 - Креслення зразка для випробувань на зношування на машині тертя зворотно-поступальної дії

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        | 48   |

## ГЛАВА 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ АЗОТЮВАНИХ ШАРІВ СПЛАВА 40ХНЮ-ВІ

### 3.1 Азотований шар при високотемпературному азотуванні сплаву 40ХНЮ-ВІ на експериментальній установці

За результатами мікроструктурного аналізу зразків зі сплаву 40ХНЮ-ВІ, отриманих при проведенні іонного азотування на дослідній установці, чітко виявляються зони зовнішнього та внутрішнього азотування, що містять нітриди хрому та алюмінію. Найбільш чітко ці зони виражені при азотуванні в плазмі розряду, що тліє, при температурі 900 °С (Рис. 3.1). Слід зазначити, що зона внутрішнього азотування нітридоутворюючих елементів розпадається на більш темну область, що примикає до зони суцільних нітридів, і світлішу, що переходить у серцевину. Як видається, темніший колір внутрішньої області обумовлений наявністю нітридів хрому, який має чорний колір (див. рис. 3.11,б).

Ця структура добре корелює з розподілом мікротвердості азотованого шару (Рис. 3.2).

Так, довжина суцільного шару нітридів (зона 1) згідно з металографічним дослідженням становить близько 5 мкм (див. рис. 3.1). Близькі значення дає визначення мікротвердості, яка різко знижується у приповерхневій ділянці. Слід зазначити, що значення мікротвердості суцільного нітридного шару (тобто відстань від поверхні в межах до 0,01 мм) отримані шляхом вимірювання твердості поверхневої зразка. Відповідно до [58] відносно тонкий суцільний нітридний шар, що утворюється на поверхні сплаву при азотуванні, найбільш ймовірно є шаром нітриду хрому CrN; нітриди алюмінію тут утворюють виключно ізольовані дисперсні частинки.

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 49   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

Наступна область – зона внутрішнього азотування, яка згідно з результатами дюриметричного аналізу досягає глибини 45-55 мкм, а за даними металографії відповідає області від 5 до 50 мкм, зміцнена дисперсними частинками нітридів хрому та алюмінію.

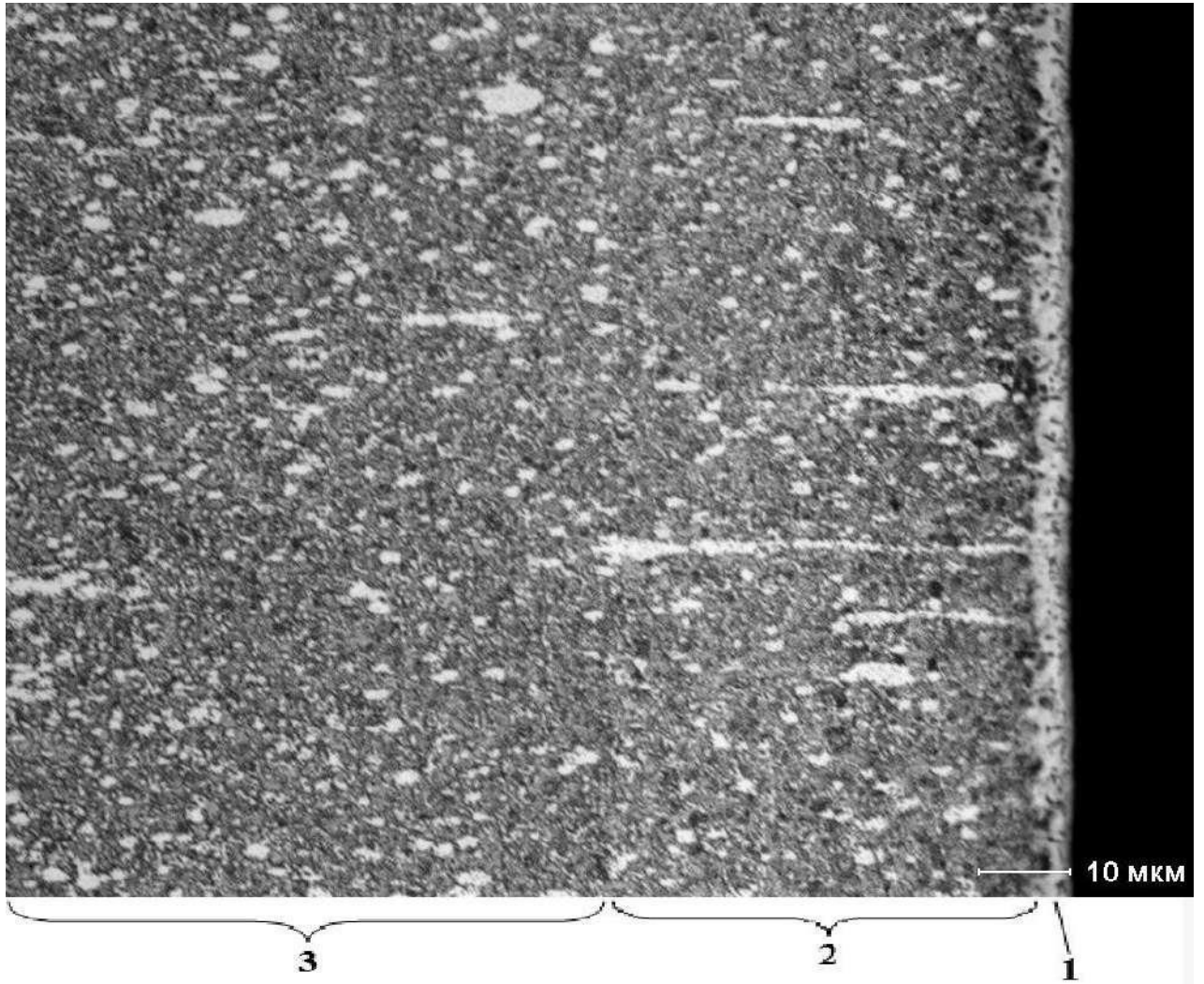


Рисунок 3.1 - Будова азотованого шару сплаву 40ХНЮ-ВІ після насичення азотом у плазмі тліючого розряду при температурі 900 °С протягом 1 години (пояснення у тексті): 1 - зона зовнішнього азотування (зона нітридів хрому); 2 - зона внутрішнього азотування (зона нітридів хрому та алюмінію); 3 - серцевина зразка (×500)

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

50

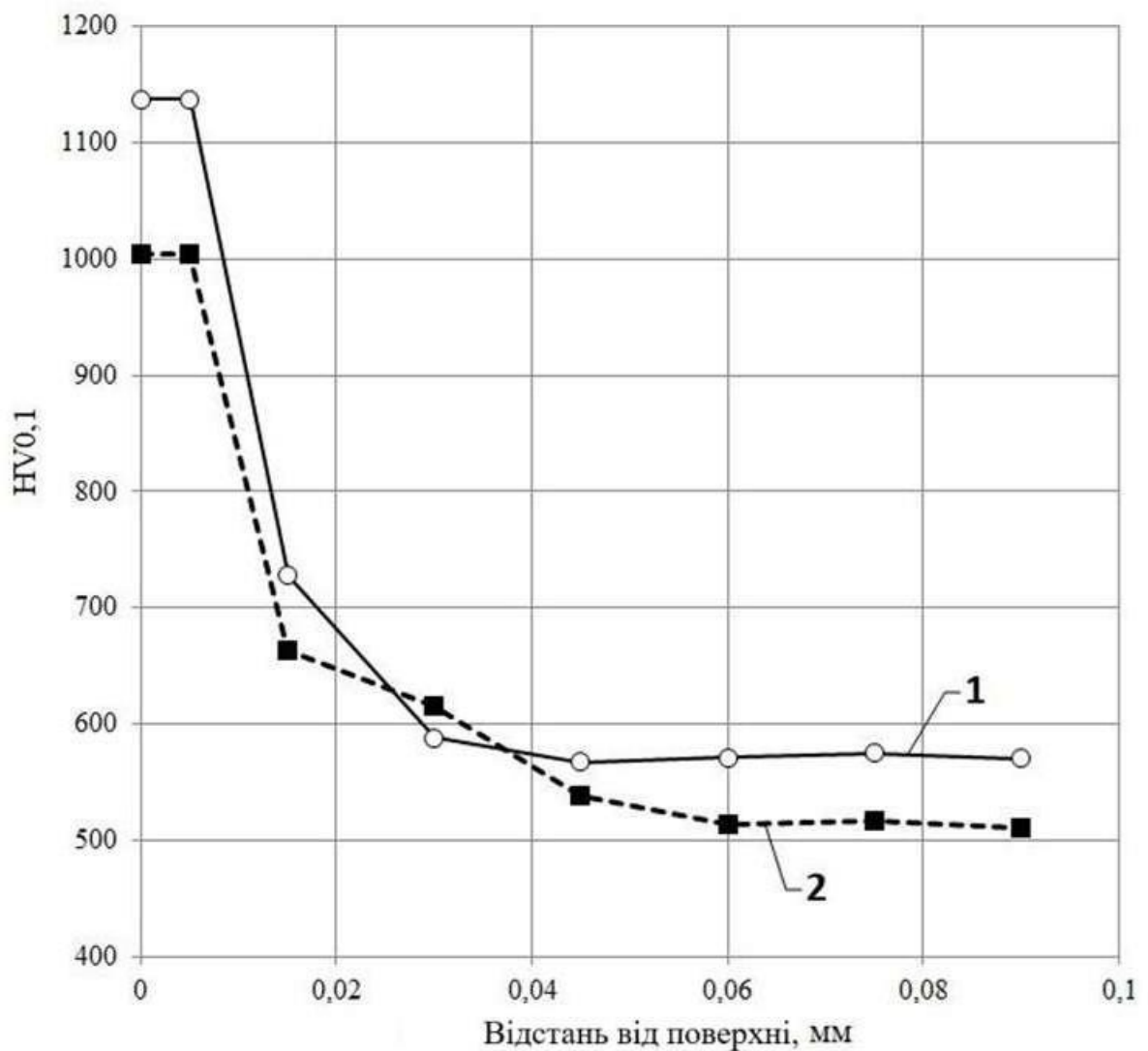


Рисунок 3.2 - Розподіл мікротвердості в приповерхневому шарі сплаву 40ХНЮ-ВІ після азотування в розряді, що тліє, протягом 1 години при температурі: 1 - 730 °C; 2 - 900 °C

При проведенні процесу за нижчої температури (730 °C) різко знижується протяжність шару суцільних нітридів (Рис. 3.3). За даними металографічного аналізу зона нітридів хрому, що добре спостерігається, істотно звужується. Зона нітридів алюмінію видно не так чітко, як після азотування при 730 °C (див. рис. 3.1). Однак, можна припустити, що дифузійна зона азоту обмежується 20-30 мкм.

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

51



Рисунок 3.3 - Будова азотованого шару сплаву 40XНЮ-ВІ після насичення азотом у плазмі тліючого розряду при температурі 730 °С

Отримана крива мікротвердості зразка, азотованого при температурі 730 °С, різко знижується від поверхні і на відстані 30 мкм від поверхні мікротвердість шару трохи перевищує твердість серцевини (див. рис. 3.2).

Після насичення азотом при температурі 900 °С довжина зміцненого шару помітно більша, ніж при температурі 730 °С, що і слід очікувати у зв'язку зі зростанням швидкості дифузії при підвищенні температури. Разом з тим твердість шару при температурі 900 °С знизилася приблизно на 60-80 НV (див. рис. 3.2). Як видається, це обумовлено додатковим укрупненням та огрубленням частинок інтерметалідної фази Ni<sub>2</sub>Al.

З метою перевірки припущень про фазову будову зразків сплаву 40XНЮ-ВІ після гартування, старіння та азотування провели





Дані мікрорентгеноспектрального аналізу зразка зі сплаву 40ХНЮ-ВІ після гартування, старіння та подальшого азотування (Рис. 3.6) виявлено області, склад яких (Таблиця 4) добре корелює з результатами рентгенофазових досліджень (див. рис. 3.5). Так, найбільший вміст азоту (точка 1), що відповідає області суцільних нітридів. Точки 2 і 3 відповідають  $\alpha$ -твердому розчину на базі хрому, а точка 4 -  $\gamma$ -твердому розчину на базі нікелю. Як впливає із співвідношення атомних концентрацій у точці 1 (див. Таблицю 4), основною стехіометричною формулою нітридів на поверхні є  $MeN$ , а не  $Me_2N$ , де  $Me$  - переважно  $Cr$ , приблизно 25% атомів якого заміщено атомами  $Al$ . Звісно ж, що [90] згідно з якими при високих концентраціях хрому утворюється  $Cr_2N$  пояснюються щодо низьким азотним потенціалом при газової цементації, аналізованої в [90].

Висока твердість суцільного нітридного шару на поверхні також відповідає табличному значенню мікротвердості нітриду хрому  $CrN$ , що дорівнює  $10,8 \pm 0,9$  ГПа [91], тобто близько 1080 HV.

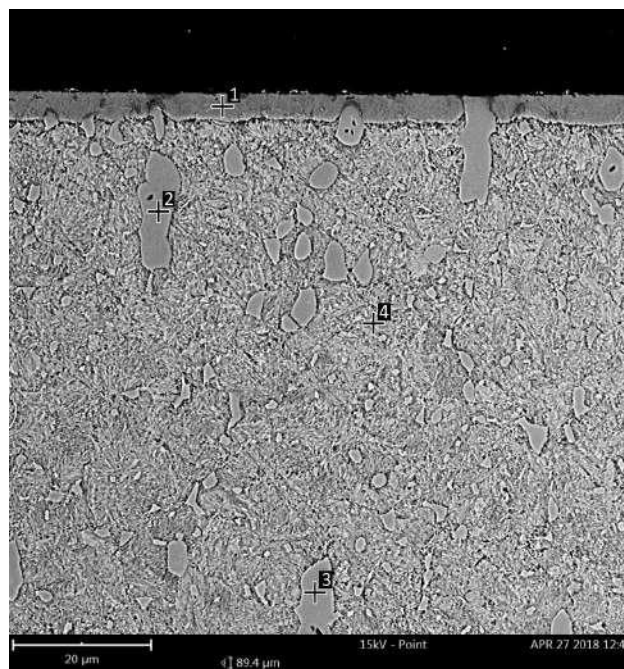


Рисунок 3.6 - Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз зразка зі сплаву 40ХНЮ-ВІ після гартування, старіння та подальшого азотування (пояснення у тексті)

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        | 55   |



Встановлено, що азотування зразків сплаву 40ХНЮ-ВІ на промисловому устаткуванні при температурі 540 °С призводить до результатів, аналогічним азотуванню при підвищених температурах.

За даними мікроструктурного аналізу після гартування зі старінням і подальшого азотування нікелевого сплаву 40ХНЮ-ВІ формується тонкий поверхневий шар, що складається переважно з міцного нітриду хрому CrN (область 1 на Рис. 3.7), вимірjana мікротвердість якого досягає 1000-80. . Під нітридним шаром розташований дифузійний шар (область 2 на Рис. 3.7 та 3.8) у вигляді більш темно-травиться, ніж серцевина, смуги. Темніший колір зазначеної області пояснюється чорним кольором частинок нітриду хрому. При цьому мікроструктура серцевини сплаву (область 3 на Рис. 3.7) після азотування практично не відрізняється від вихідної.

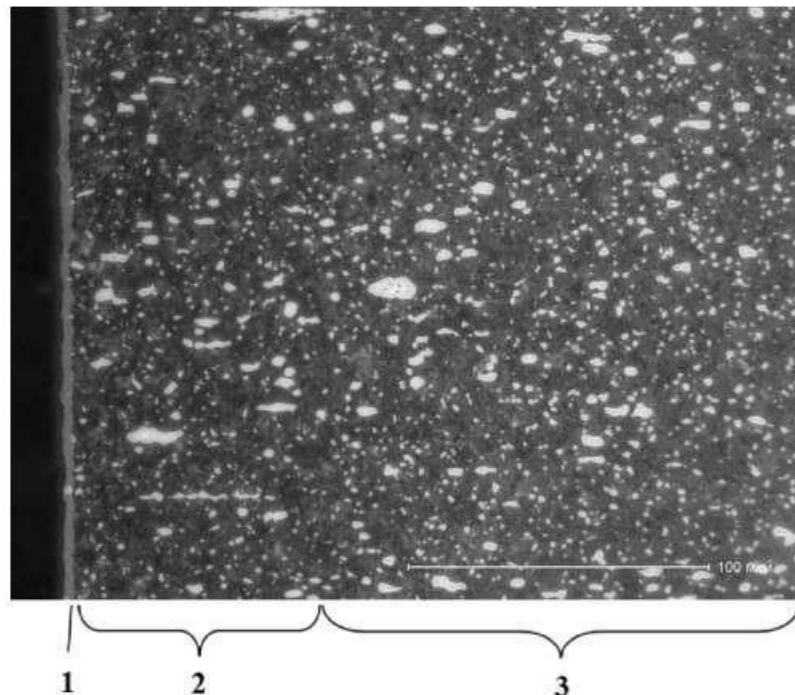


Рисунок 3.7 - Мікроструктура дифузійного шару сплаву 40ХНЮ-ВІ після гартування зі старінням та подальшого азотування в тліючому розряді протягом 24 годин при температурі 540 °С (×500) після гартування зі старінням



1 – суцільний шар нітриду хрому; 2 – зона дисперсних частинок нітриду хрому та нітриду алюмінію; 3 – серцевина

Утворення нітридів хрому CrN та алюмінію AlN та розпад інтерметаліду Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ -фази) при низькотемпературному (540 °C) азотуванні підтверджені результатами рентгенофазового аналізу. Рентгенограма сплаву після низькотемпературного азотування збігається з результатами рентгенівського дослідження зразків після насичення при температурах 730 і 900 ° C (див. Рис. 3.5). Також практично ідентичні результати показали рентгенограми зразків сплаву після гартування та азотування (без старіння), а також після гартування, старіння та завершального азотування.

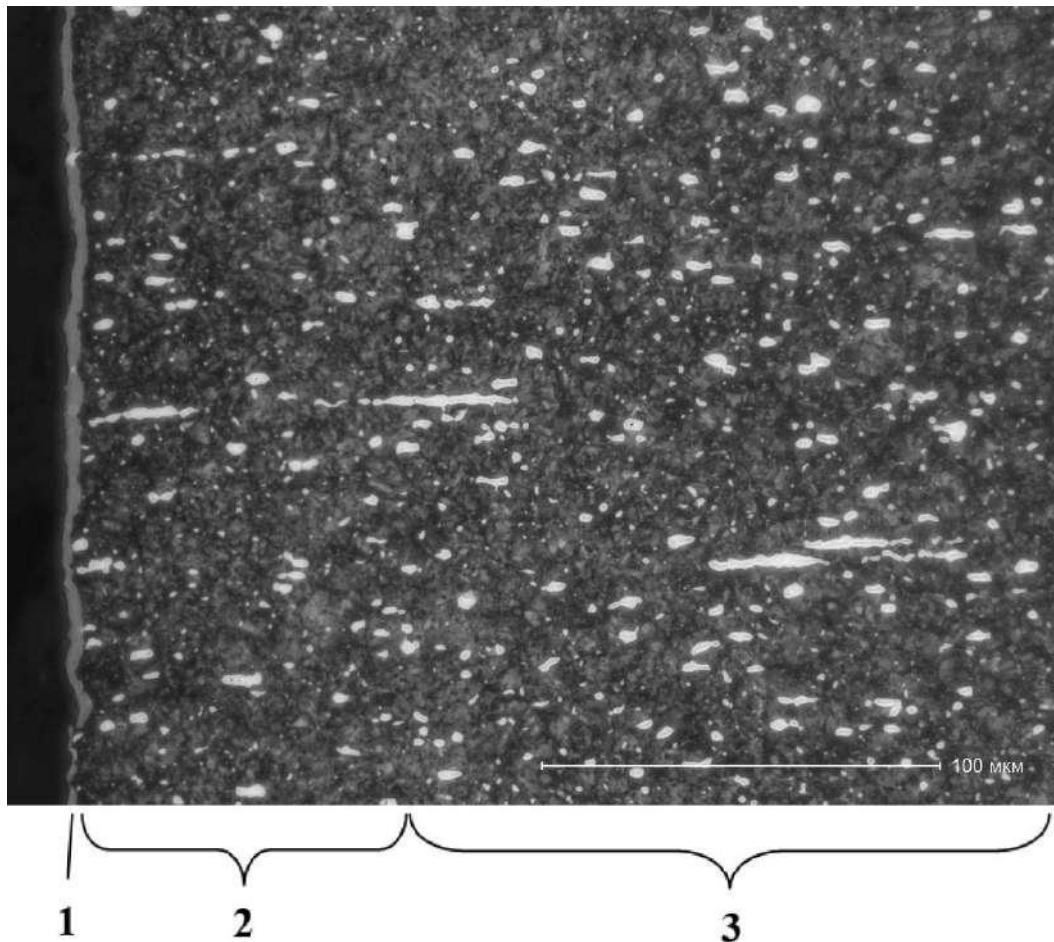


Рисунок 3.9 - Мікроструктура дифузійного шару сплаву 40ХН10-ВІ після гартування з подальшим азотуванням в тліючому розряді протягом 24 годин при температурі 540 °C ( $\times 500$ ):

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

59

1 – суцільний шар нітриду хрому; 2 – зона дисперсних частинок нітриду хрому та нітриду алюмінію; 3 – серцевина

Мікроструктура приповерхневої зони сплаву після гартування та азотування (Рис. 3.9) виявилася практично ідентичною результатам, отриманим після повної зміцнювальної обробки (гартування та старіння), а також фінішного азотування (див. рис. 3.8). Незалежно від структурного стану після неповної та повної зміцнювальної обробки (гартування або гартування зі старінням) на поверхні при азотуванні утворюється високотвердий шар суцільного нітриду хрому товщиною 3-4 мм. Під цим шаром виявляється дифузійна зона зі зниженою твердістю.

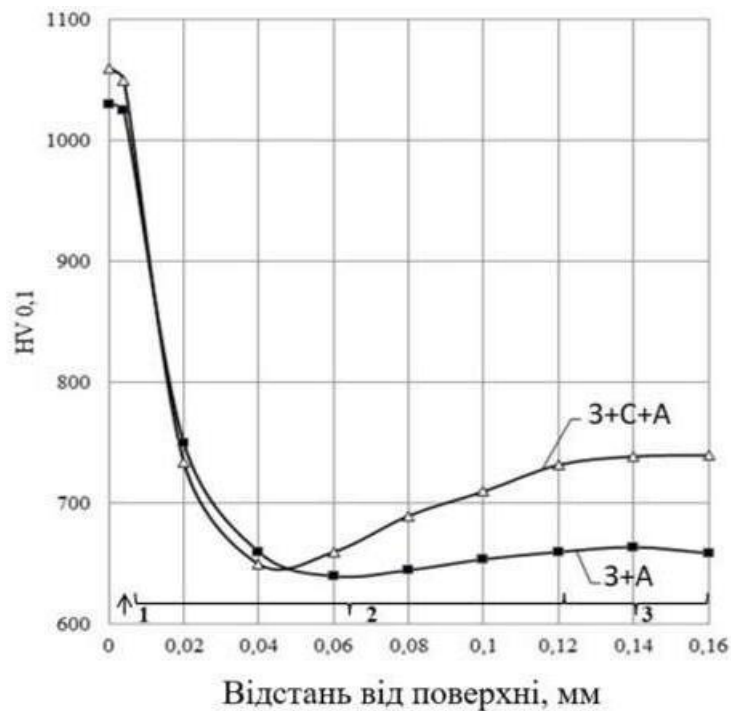


Рисунок 3.10 - Розподіл мікротвердості в дифузійному шарі сплаву 40ХНЮ-ВІ після загартування зі старінням та азотування в тліючому розряді протягом 24 годин при температурі 540 °С (3+С+А) та після гартування та азотування (3+А):

1 – суцільний шар нітриду хрому; 2 – зона дисперсних частинок нітриду хрому та нітриду алюмінію; 3 – серцевина

У серцевині азотованого безпосередньо після гартування сплаву 40ХНЮ-ВІ виявлено помітно меншу кількість зміцнювальних дисперсних частинок (див. Рис. 3.7), ніж азотованого після повного циклу зміцнюючої обробки (гартування та старіння) (див. рис. 3.9). Результати мікроструктурного аналізу повністю відповідають даним визначення мікротвердості (Рис. 3.10); мікротвердість у серцевині знижується до 660 НV. Це явище можна пояснити тим, що в процесі тривалого азотування при температурі 540 °С відбувається одночасно старіння загартованого сплаву, але при цьому серцевина не досягає раніше отриманої після повної зміцнюючої обробки твердості, так як температура азотування менше оптимальної температури старіння приблизно на 20 °С, тому знижується швидкість дифузії алюмінію, у зв'язку з чим дисперсійне твердіння проходить менш інтенсивно і максимальна твердість досягається.

Слід зазначити, що розміцнювальний ефект у підповерхневому шарі при азотуванні після гартування проявляється менш чітко внаслідок меншого зміцнення серцевини сплаву в цілому, якщо передбачене традиційною обробкою старіння не проводиться (див. Рис. 3.10).

Таким чином, при проведенні тривалого азотування при температурі 540 °С попередньо загартованих і зістарених зразків з прецизійного парамагнітного сплаву 40ХНЮ-ВІ відбувається суттєве зростання твердості поверхні при зниженні підповерхневого шару, обумовлений розпадом інтерметалідів і усуненням відповідного міцності алюмінію, які забезпечують менш ефективне дисперсійне твердіння, ніж інтерметалідне. Зниження твердості у цій галузі залежить від тривалості азотування: твердість знижується тим більше, чим подовжується процес хіміко-термічної обробки (див. рис. 3.7). Однак при тривалості азотування при температурі, що дорівнює 540 °С, що становить

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 61   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

навіть 24 години, зниження твердості не перевищує 70 HV, що незрівнянно з підвищенням твердості поверхні на 300 HV. Оскільки, незважаючи на деяке зниження твердості підповерхневої області, важливіше підвищення твердості і, як наслідок, зносостійкості поверхні деталей підшипників.

### 3.3 Зносостійкість азотованого шару в сплаві 40ХНЮ-ВІ

За результатами випробувань на абразивне зношування зразків із сплаву 40ХНЮ-ВІ після повної зміцнювальної обробки, тобто гартування та старіння (Рис. 3.11,а), а також після повної зміцнюючої обробки та азотування в плазмі тліючого розряду при температурі 540 °С годин (Рис. 3.11,б) отримали кінетичні криві зношування (Рис. 3.12).



Рисунок 3.11 - Зразки із сплаву 40ХНЮ-ВІ діаметром 30 мм після випробувань на знос:

- а) попередньо піддані гартуванню та старінню; б) попередньо піддані гартуванню, старінню та азотування



зношування високоміцного суцільного нітридного шару; зношування зони дисперсних нітридів; зношування серцевини, зміцненої за інтерметалідним механізмом. Найменша швидкість зношування притаманна суцільному шару з найбільшою твердістю. Деякий час зношування практично відсутнє і тільки після стирання поверхневого шару швидкість зношування зростає, що відповідає зоні дисперсних нітридів, яка хоч і характеризується меншою твердістю, ніж твердий розчин, зміцнений частинками інтерметалідів (див. рис. 3.8), забезпечують дещо більшу зносостійкість. Потім, після досягнення області, зміцненої інтерметалідами, дві кінетичні криві (1 і 2 на Рис. 3.12) стають практично паралельними один одному.

Спостерігається час стирання поверхневого шару абразивними частинками менше 2 хв (див. рис. 3.12), проте цей факт не характеризує стійкість азотованого шару в реальних умовах, так як в якості тіла тертя використовуються частинки електрокорунду (див. розділ 2), твердість яких свідомо істотно перевищує твердість частинок, з якими взаємодіятимуть пов'язані поверхні підшипників.

Швидкості абразивного зношування зразків зі сплаву 40ХНЮ-ВІ після гартування та старіння, а також після зміцнюючої обробки та азотування представлені в Таблиці 6.

Для контролю провели випробування на зношування машиною тертя зворотно-поступального дії за зазначеною вище методикою (див. розділ 2). Результати випробувань звели в Таблицю 6. Як видно швидкості зношування зразків зі сплаву 40ХНЮ-ВІ після гартування та старіння, а також після зміцнюючої обробки та азотування різняться майже на порядок. Таким чином, співвідношення швидкостей зношування поверхні сплаву 40ХНЮ-ВІ практично збігається.

|             |             |                 |               |             |                               |      |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|-------------------------------|------|
|             |             |                 |               |             | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|             |             |                 |               |             |                               | 64   |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                               |      |

Таблиця 6 - Швидкість зношування поверхні сплаву 40ХНЮ-ВІ у різному стані, виміряна різними способами

| Стан поверхні                             | Твердість поверхні, HV | Швидкість абразивного зношування, мг/хв. | Зміна ваги зразка після випробування на машині тертя зворотно-поступального дії, мг/хв. |
|---|------------------------|--|---|
| Гартування + старіння зразка              | 640-700                | 2,0±0,4                                  | 0,61±0,05   |
| Гартування + старіння + азотування зразка | 1000-1100              | 0,3±0,1                                  | 0,07±0,02   |

### Висновки за розділом 3

Встановлено шляхом металографічного, дюрOMETричного, а також рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізу, що при азотуванні в плазмі тліючого розряду при температурах насичення від 500 до 900 °С на поверхні сплаву 40ХНЮ-ВІ формується суцільний високоміцний зовнішній шар 6 який має твердість до 1140 HV, а також підповерхнева зона внутрішнього азотування, що містить дисперсні частинки CrN і AlN; при цьому після азотування в дифузійному шарі не виявлено частинки інтерметаліду Ni<sub>3</sub>Al (γ-фази), що може свідчити про їх розпад при насиченні азотом.

Азотування при підвищених температурах (730 і 900 °С протягом 1 години) ефективно зміцнює поверхневий шар із формуванням зони

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        | 65   |

внутрішнього азотування підвищеної мікротвердості завтовшки 40-60 мкм, проте при цьому розміцнюється серцевина.

У процесі тривалого азотування при температурі 540 °С утворюється протяжна підповерхнева область внутрішнього азотування (100-140 мкм за 16-24 години), в якій мікротвердість знижена на 45-70 НV порівняно з серцевиною (твердістю 720-740 НV) хід хіміко-термічної обробки зберігає твердість, досягнуту в результаті дисперсійного твердіння.

Виміряна за різними методиками швидкість зношування після азотування зразків зі сплавів 40ХНЮ-ВІ, попередньо зміцнених гартуванням та старінням, зменшилася в 7-9 разів.

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 66   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

## ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АЗОТУВАННЯ СПЛАВА 40ХНЮ-ВІ. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ З ВИБОРУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ АЗОТУВАННЯ

### 4.1 Розробка математичної моделі насичення азотом сплаву 40ХНЮ-ВІ

Чисельні методи широко та ефективно застосовуються в матеріалознавстві, у тому числі при розробці нових сплавів на базі нікелю (наприклад, у роботі [92]). Крім того, розробка математичних моделей є ефективним засобом встановлення оптимальних режимів технологічних процесів термічної, а особливо хіміко-термічної обробки [93, 94].

Основою фізичної моделі процесу азотування сплаву 40ХНЮ-ВІ сукупність трьох виразів другого закону Фіка, що описують дифузію атомів азоту, хрому та алюмінію в легованому нікелі, з урахуванням правила нормування (зміст нікелю однозначно визначається концентраціями N, Al та Cr), які в загальному вигляді записані як [95-97].

При цьому, алюміній слабо впливає на швидкість дифузії хрому в нікелі і, навпаки, хром слабо впливає на швидкість дифузії алюмінію [99].

Також, у зв'язку з тим, що хрому в сплаві міститься кратно більше, ніж алюмінію, впливом алюмінію на активність азоту є можливим знехтувати без істотного впливу на точність розрахунків. Таким чином, суттєвий вплив у справжній постановці дифузійної задачі надає практично лише градієнт хрому на швидкість дифузії азоту в нікелі. У такому випадку можна використовувати результати прямих вимірювань коефіцієнтів дифузії хрому і алюмінію в нікелі, а коефіцієнт дифузії азоту в нікелі уточнити з урахуванням присутності в сплаві 40 % хрому і менше 4 % алюмінію (мас.).

Як було встановлено експериментально (див. розділ 2) при азотуванні сплаву 40ХНЮ-ВІ в приповерхневій області утворюються дві зони: поверхнева область суцільних нітридів та підповерхнева область дисперсних

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 67   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |





При цьому використовували коефіцієнти активностей Al і Cr Ni, представлені в [109].

В результаті термодинамічних розрахунків отримали, що частка алюмінію, що не бере участі в реакції, зневажливо мало, а з наявного у складі сплаву хрому на утворення частинок нітридів йде менше половини (конкретне значення визначається температурою процесу).

Провели азотування сплаву 40ХНЮ-ВІ при температурі 540 °С протягом 8-24 годин. Визначили більш протяжні області внутрішнього азотування алюмінію зниження твердості внаслідок розпаду частинок інтерметалідної фази і утворення нітридів. Протяжність області внутрішнього азотування нітридами хрому визначили металографічно як темнішу зону. На нашу думку її темніший колір обумовлений присутністю частинок нітридів хрому, який має чорний колір (пор. Рис. 3.1). Розрахункові значення протяжності області нітридів хрому та алюмінію для зазначених умов азотування визначили за допомогою розрахункової програми.

Найменша довжина зони нітридів хрому, яка знаходиться безпосередньо за суцільним нітридним шаром і ділить зону внутрішнього азотування приблизно навпіл, порівняно з областю присутності частинок алюмінію (яка дорівнює повній протяжності зони внутрішнього азотування). Чим концентрація нітридоутворювального елемента більше, тим область внутрішнього азотування, менше. Квадратне коріння із протяжностей областей зон внутрішнього азотування хрому та алюмінію обернено пропорційне вмісту вільних атомів цих елементів у твердому розчині.

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 70   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

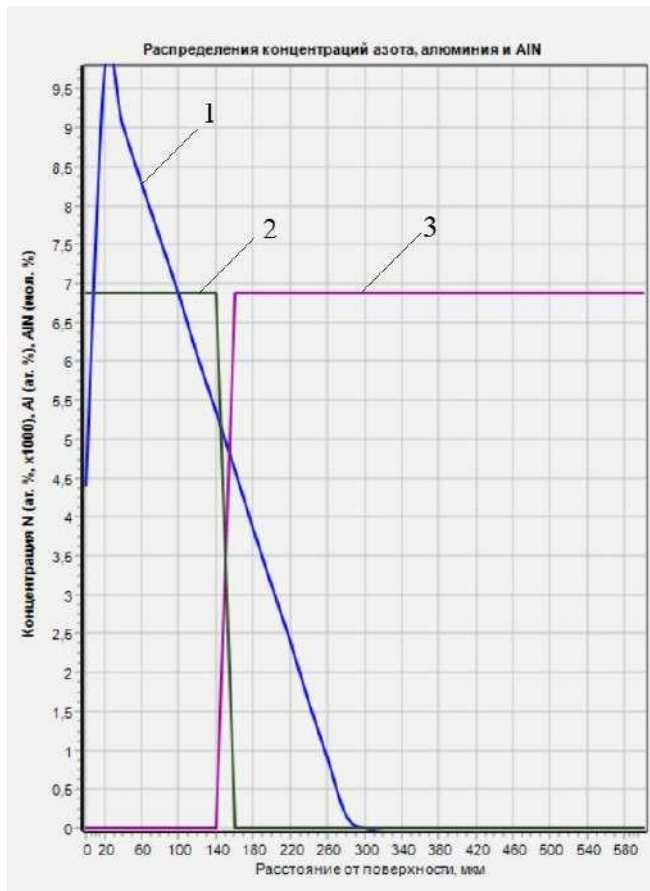


Рисунок 4.2 - Зразок екрану комп'ютера, що представляє рішення рівнянь, що описують утворення нітридів алюмінію, протяжність зони внутрішнього азотування близько 140 мкм.

1 – розподіл розчиненого азоту (ат. %); 2 - молярний вміст AlN; 3 – розподіл розчиненого алюмінію (ат. %)

Враховуючи викладене розрахункові результати можна вважати в цілому адекватними експериментальними даними (Рис. 4.3).

|      |      |          |        |      |
|------|------|----------|--------|------|
|      |      |          |        |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |

МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ

Арк.

71

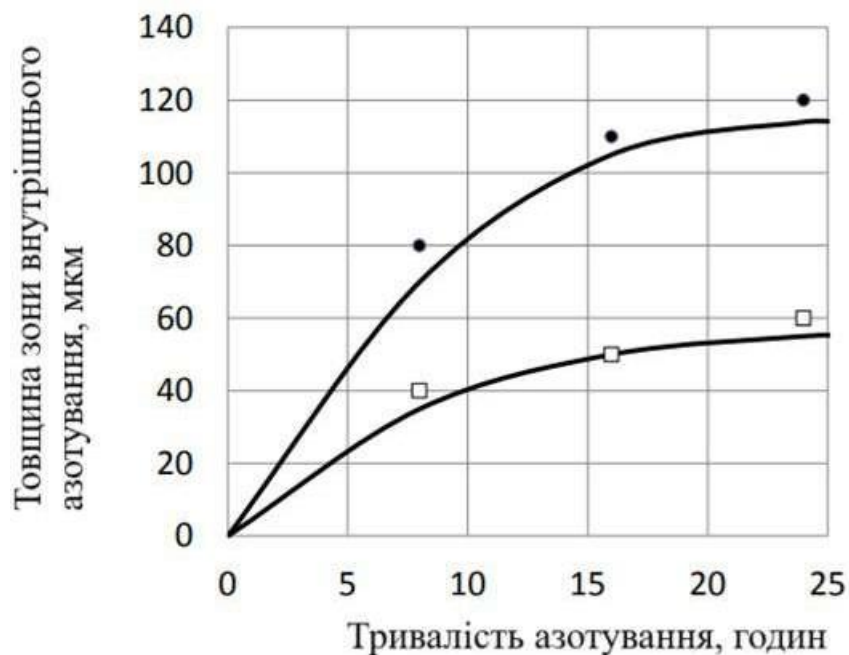


Рисунок 4.3 - Перевірка адекватності моделі при температурі процесу, що дорівнює 540 °С:

криві лінії - розрахункові (суцільна - протяжність зони нітрідів алюмінію, пунктирна - протяжність зони нітрідів хрому);

- - експериментальні значення протяжності зони нітрідів алюмінію;
- - експериментальні значення протяжності зони нітрідів хрому

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу визначили залежність сумарної концентрації азоту в дифузійному шарі сплаву 40ХНЮ-ВІ після азотування при температурі 540 °С протягом 24 годин, залежно від відстані від поверхні (Рис. 4.4.). Встановили, що є чіткий пік у приповерхневому суцільному шарі, що відповідає високій концентрації азоту, який прямо пропорційно залежить від питомої кількості нітридної фази (оскільки азот, хром, як встановлено методом рентгенофазового аналізу, і алюміній утворюють відповідні нітриди, де всі стехіометричні коефіцієнти рівні 1). Нижча концентрація азоту, практично постійна протягом усього шару внутрішнього азотування, визначається кількістю нітридної фази, оскільки вміст азоту в твердому розчині зникає мало. При цьому, як показують

розрахунки за моделлю кількість нітридної фази на всьому протязі зони внутрішнього азотування майже завжди (див. рис. 4.3).

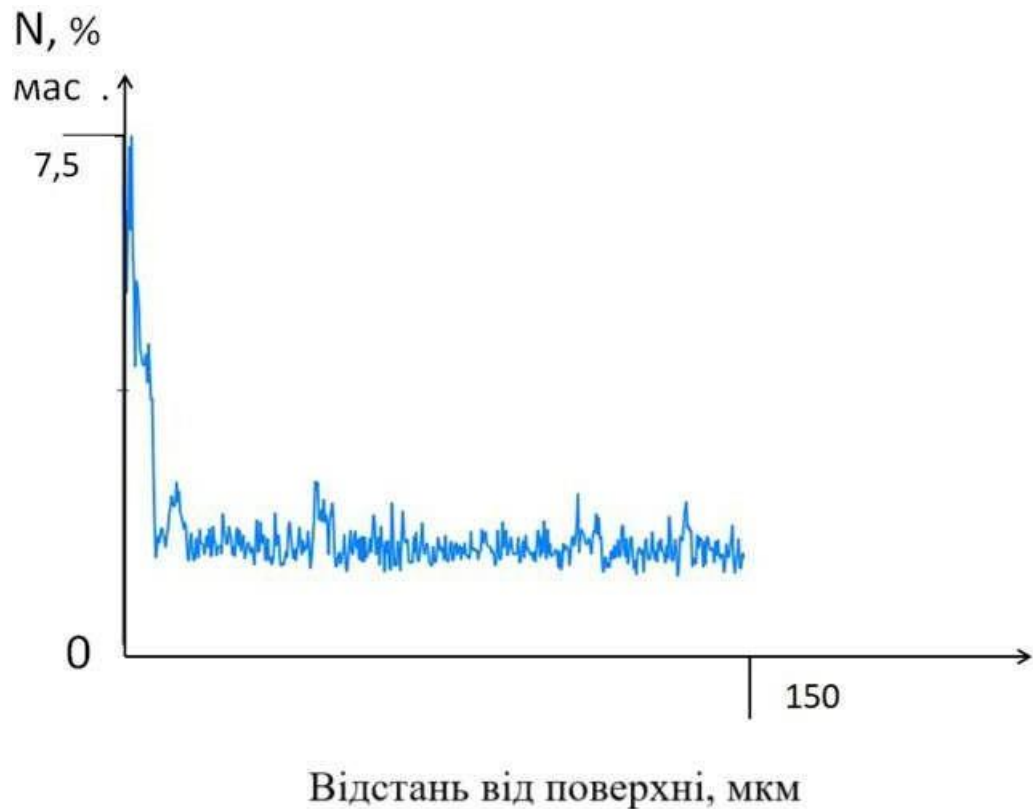


Рисунок 4.4 - Залежність сумарної концентрації азоту в дифузійному шарі сплаву 40ХНЮ-ВІ після азотування при температурі 540 °С протягом 24 годин, залежно від відстані від поверхні, визначена методом мікрорентгено-спектрального аналізу. Пояснення у тексті

Розробка розрахункової моделі азотування сплаву 40ХНЮ-ВІ відкриває можливість для розробки надійних моделей азотування інших хромонікелевих сплавів, що застосовуються для високонавантажених парамагнітних деталей, у тому числі легованих вольфрамом, молібденом і титаном, а також жароміцних сплавів на базі нікелю. З метою підвищення універсальності математичної моделі доцільно отримати узагальнене вираження залежності концентрації розчиненого азоту лежить на поверхні від технологічних чинників замість

висловлювання . Крім того, передбачається, що більша точність прогнозування швидкості зростання зони внутрішнього азотування може бути досягнута шляхом вирішення чисельними методами.

#### 4.2 Оптимізація вибору режиму азотування деталей прецизійних підшипників зі сплаву 40ХНЮ-ВІ

Відомо, що основними експлуатаційними властивостями підшипників крім статичної міцності є контактна витривалість і зносостійкість.

Як показано в розділі 3.2 статична твердість серцевини підшипників при азотуванні при температурі 540 °С не змінюється і зберігається рівної міцності, досягнутої після зміцнювальної обробки (гартування та старіння), що забезпечує стабільність розмірів і форми деталей у процесі експлуатації та запобігає механічному руйнуванню.

Швидкість зношування при проведенні азотування зменшується у 7-9 разів (див. розділ 3.3).

Разом з тим, як зазначено в розділі 3.2, утворюється підповерхнева область, де дещо знижується твердість (приблизно на 50 НV при проведенні азотування протягом 16 годин при вищевказаній температурі), що обумовлено розпадом частинок інтерметалідів і утворенням нітридів за механізмом внутрішнього азотування. Як показано в роботі [114] навіть азотування високолегованих нітридоутворюючими елементами сталей, в яких твердість азотованого шару кратно зростає в порівнянні з серцевиною, може не забезпечувати необхідної контактної витривалості через недостатню протяжність зміцненого дифузійного шару.

Дійсно, як показано в роботі [115] при навантаженому контакті кульки і жолоба, згідно з рішенням класичної задачі Герца максимально дотична напруга без тертя залягають на глибині приблизно 0,48а, де а - половина

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 74   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |

майданчика контакту (якщо коефіцієнт Пуассона дорівнює 0,3, що справедливо для нікелю згідно [5]).

Разом з тим, прецизійні підшипники, для яких призначена технологія азотування, що працюють, працюють в умовах сухого тертя, у тому числі при підвищених температурах середовища (до 400 °С), яке викликає підвищене адгезійне тертя, що додатково збільшуються внаслідок нагрівання, як результату взаємодії між стиснутими поверхнями ковзання.

У роботі [116] показано, що при високих значеннях коефіцієнта тертя (порядку 0,4), відповідних тертю без мастила навіть без додаткового зовнішнього нагріву, максимальні наведені напруги виходять на поверхню контакту. В цьому випадку контактна довговічність переважно лімітується зміцненням поверхні, висока твердість якою, крім того, призводить до зменшення шкідливого впливу адгезії на опір контактної втоми.

Разом з тим, для мінімізації зниження твердості підповерхневого шару доцільно час азотування в плазмі тліючого розряду при 540 °С обмежити 16 годинами, коли забезпечується достатня довжина поверхневого шару суцільних нітридів (див. Рис. 4.1) і зниження . див. Рис. 3.8). З іншого боку, щоб забезпечити додаткове збільшення протяжності суцільного нітридного шару на поверхні, доцільно тривалість процесу збільшити до 24 годин. Як попередню зміцнювальну обробку необхідно проводити гартування та старіння за вказаним технологічним режимом (див. розділ 2.1).

Жароміцний сплав Nimonic 80A, рекомендований для виготовлення тарілок клапанів і сідел форсованих двигунів, працездатність яких крім тривалої міцності визначається жароміцністю, що має схожий склад зі сплавом 40XНЮ-ВІ, пропонується після зміцнюючої обробки азотувати за запропонованим режимом.

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 75   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

#### Висновки за розділом 4

Показано параболічну залежність протяжності зон внутрішнього азотування нітридами алюмінію та хрому від часу процесу.

За результатами експериментальних досліджень та застосування математичного моделювання рекомендовано проводити азотування деталей підшипників зі сплаву 40ХНЮ-ВІ при температурі 540 °С протягом 16-24 годин.

Розроблений технологічний режим азотування рекомендується до застосування підвищення жароміцних сплавів, які працюють у умовах, викликають підвищене зношування.

|             |             |                 |               |             |                               |      |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|-------------------------------|------|
|             |             |                 |               |             | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|             |             |                 |               |             |                               | 76   |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                               |      |

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У цій роботі вперше досліджено азотування парамагнітного прецизійного нікелевого сплаву 40ХНЮ-ВІ, легованого хромом та алюмінієм, з метою підвищення зносостійкості приладових підшипників. Викладено нові науково обґрунтовані технологічні рішення, що мають важливе значення для розвитку сучасної технології зміцнення нікелевих сплавів, а саме:

1. Визначено режими азотування в плазмі тліючого розряду при 540 °С попередньо підданого зміцнюючій обробці (гартування і старіння) легованого алюмінієм прецизійного сплаву 40ХНЮ-ВІ в стані зміцнення частинками твердого розчину близько 4 мкм, що забезпечує підвищення твердості поверхні з 730 до 1050 HV, а опір зношування приблизно 7-9 разів.

2. Показано, що під суцільним нітридним шаром, утвореним за механізмом зовнішнього азотування і що складається переважно з нітриду хрому, формуються за механізмом внутрішнього азотування області дисперсних нітридів хрому та алюмінію, які забезпечують рівень твердості лише на 60 HV нижче, ніж традиційна обробка, внаслідок розпаду дисперсних частинок інтерметалідів та утворення частинок нітридів хрому та алюмінію. У разі проведення азотування при 540 °С, на відміну від високотемпературного азотування (730-900 °С), попередньо загартована та зістарена серцевина за межами дифузійної зони азоту не розміцнюється.

3. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що в сплаві, що містить 40% хрому, після азотування в плазмі тліючого розряду утворюється поряд з нітридом алюмінію AlN нітрид хрому CrN, а не Cr<sub>2</sub>N як у разі газового азотування.

4. Аналогічні процеси азотування можуть бути рекомендовані для зміцнення деталей, експлуатаційні характеристики яких визначаються зносостійкістю, з інших сплавів з урахуванням нікелю зі схожою системою легування, включаючи жароміцні.

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 77   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |

5. Отримані результати відкривають перспективи розробки технологій азотування інших відповідальних деталей машин із сплавів на базі нікелю, легованих хромом, алюмінієм, титаном та іншими нітридоутворюючими елементами, що несе здатність яких визначається зносостійкістю. Зокрема, розроблені режими азотування в плазмі тліючого розряду доцільно застосовувати для тарілок клапанів і сідел форсованих дизельних двигунів, виготовлених із жароміцних нікелевих сплавів, легованих Cr, Al, Ti, Mo, W. При розширенні номенклатури прецизійних парамагнітних підшипників на деталі додатково розрахунки на контактну витривалість чи визначати її експериментально. При проведенні таких розрахунків необхідно враховувати тертя за Амонтоном-Кулоном, а також адгезійну взаємодію між сполученими поверхнями.

|             |             |                 |               |             |                               |      |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|-------------------------------|------|
|             |             |                 |               |             | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|             |             |                 |               |             |                               | 78   |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                               |      |



10. Mollenhauer K., Tschoeke H. Handbook of Diesel Engines. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 634 p.

11. Lewis R., Dwyer-Joyce RS, Josey G. Investigation of Wear Mechanisms Occurring in Passenger Car Diesel Engine Inlet Valves and Seat Inserts //Journal of Fuels and Lubricants. Transactions of the SAE 1999. 2000. No. 1999-01-1216. P. 610-618.

12. Makishi T., Kazuhiro N. Surface hardening nickel alloys by means of plasma nitriding //Metallurgical and Materials Transactions A. 2009. Vol. 35A. P. 227-238.

13. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудіна О.В. Металофізичні засади розробки зміцнювальних технологій. Мукачеве: Машинобудування, 2003. 384 с.

14. Eliassen KM, Christiansen TL, Somers MAJ Low temperature gaseous nitriding of Ni based superalloys //Surface Engineering. 2010. Vol. 26. No. 4. P. 248-255.

15. Guo Jian-ting. Effect of carbon and boron на механічних властивостях і мікроструктури an iron-base superalloy //Journal of Acta Metallurgica Sinica. 1980. Vol. 16. No. 1. P. 30-37.

16. Li Meishuan, Zhang Yaming. Review on effect of reactive elements on oxidation of metals //Corrosion Science and Protection Technology. 2001. Vol. 13. No. 6. P. 333-337.

17. Improvement of grain-boundary structure in Ni3Al alloys by microalloying and macroalloying methods /Deng Wen, Xiong Lian-gyue, Guo Jian-ting et al. //Journal of Nuclear Techniques. 1994. Vol. 17. No. 10. P. 587-589.

18. Мубояджян С.А., Лісников В.П., Кузнєцов В.П. Комплексні захисні покриття турбінних лопаток авіаційних ВМД. Харків: "Квіст", 2008. 207 с.

19. Effects of B, Zr і Si microdefects в Ni3Al alloys /Deng Wen, Xiong Liang-yue, Guo Jian-ting, et al. //Chinese Science Bulletin. 1994. Vol. 39. No. 12. P. 993-996.

|      |      |          |        |      |                               |      |
|------|------|----------|--------|------|-------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <i>МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|      |      |          |        |      |                               | 80   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                               |      |



31. Plasma assisted nitriding of Inconel 690/C. Leroy, T. Czerwiec, C. Gabet, T. Belmonte, H. Michel // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 142-144. P. 241-247.

32. Rizk AS, McCulloch DJ Plasma nitriding of Inconel 625 / Surface Technology. 1979. Vol. 9(5). P. 303-315.

33. Sun Y. Kinetics of layer growth during plasma nitriding of nickel based alloy Inconel 600 //Journal of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 351. P. 241-247.

|             |             |                 |               |             |                               |      |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|-------------------------------|------|
|             |             |                 |               |             | <i>MPTAM 24.23625. 000 ПЗ</i> | Арк. |
|             |             |                 |               |             |                               | 82   |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                               |      |

ДОДАТКИ

|      |      |          |        |      |                        |      |
|------|------|----------|--------|------|------------------------|------|
|      |      |          |        |      | МРТАМ 24.23625. 000 ПЗ | Арк. |
|      |      |          |        |      |                        | 83   |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                        |      |