

4. Толлок, В. Т. Разработка и внедрение новых методов вакуум-плазменной технологии высоких энергий / В. Т. Толлок, В. Г. Падалка // Изв. АН СССР. – 1972. – №4. – С. 40-41.
5. Бородин, И. Н. Упрочнение деталей композиционными покрытиями / И. Н. Бородин // М.: Машиностроение –1982. – 140 с.
6. Котов, О. К. Поверхностное упрочнение деталей машин химико-термическими методами / О. К. Котов // М.: Машиностроение –1969. – 344 с.
7. Кузнецов, В. Д. Фізико-хімічні основи створення покриттів [Текст] : Навчальний посібник / В. Д. Кузнецов, В. М. Пашенко – К.: НМЦ ВО, 1999. – 176 с.
8. Тарельник, В. Б. Комбинированные технологии электроэрозионного легирования / В. Б. Тарельник // К.: Техніка – 1977. – 127 с.
9. Лабунец, В. Ф. Применение композиционных покрытий для повышения долговечности машин и инструмента / В. Ф. Лабунец, М. В. Киндрачук, В. Н. Меркулов // К.: УкрНИИТИ –1986. – 44 с.
10. Лахтин, Ю. М. Химико-термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов // М.: Металлургия –1985. – 256 с.

Поступила в редакцию 01.09.13

К. О. Костик, канд. техн. наук

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
Харків, Україна
e-mail: eklitus@yandex.ru

УДК 621.785.53

ПІДВИЩЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ ДЕТАЛЕЙ ЕНЕРГЕТИЧНОГО МАШИНОБУДУВАННЯ МЕТОДОМ НІТРОЦЕМЕНТАЦІЇ В МАКРОДИСПЕРСНІЙ СУМІШІ

Ключові слова: нітроцементация, сталь, глибина дифузійного шару, мікротвердість поверхні, дифузія.

Анотація. Досліджено вплив технологічних параметрів низькотемпературної нітроцементации в карбо- та азотовмісному макродисперсному порошку на зміцнення поверхневого шару сталі 40Х. Визначено оптимальні температура та тривалість обробки. Розраховані коефіцієнти дифузії азоту в сталі для запропонованого методу насичення.

Вступ

Енергетичне машинобудування – це галузь машинобудування, що виробляє первинні двигуни і пов'язані з ними апарати, пристрої для вироблення різних енергоносіїв (водяна пара, газ та ін.), що є робочими тілами теплових двигунів. Основна продукція енергетичного машинобудування, така, як парові, гідравлічні і газові турбіни, устаткування для атомних і геотермальних електростанцій, парогазотурбінні установки та ін., працює в жорстких умовах. До матеріалу деталей висувають ряд вимог: висока зносостійкість, жароміцність, жаростійкість, корозійна стійкість. Існує два шляхи вирішення цього питання – використання дорогих високолегованих сплавів або використання дешевих сталей з додатковою зміцнюючою обробкою деталей. Однією з таких є хіміко-термічна обробка, яка підвищує твердість, зносостійкість, кавітаційну та корозійну стійкість і створює на поверхні сприятливі залишкові напруження тиску, що, в свою чергу, збільшує надійність і довговічність деталей енергетичного машинобудування.

Застосування процесу нітроцементации спрямоване на зміцнення різноманітних сталей і сплавів, деталей машин та інструментів, що експлуатуються за різних умов. Хіміко-термічна обробка має багато технологічних варіантів, і вибір того чи іншого процесу визначається технологічністю, можливістю регулювання будови утворюваного шару, швидкістю насичення поверхні, часом підготовчих робіт, рівнем автоматизації, економічністю, дотриманням вимог з охорони праці та навколишнього середовища.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Нітроцементация – це насичення поверхні виробу одночасно азотом і вуглецем у газовому середовищі. Цей процес є різновидом ціанування, яке відбувається в розплавлених солях, що містять групу CN, при температурах 820–860 °С (середньотемпературне ціанування) або 930–960 °С (високотемпературне ціанування) [1 – 3].

© К. О. Костик, 2013

Для підвищення насичуючої здатності складу і підвищення мікротвердості поверхневого шару деталей використовують ціанування в ваннах при нагріванні струмами високої частоти до 900–950 °С протягом 1 – 3 хвилин. Постачальниками вуглецю і азоту є меламін, мочевино-формальдегідні смоли, карбамід, полістирол з додаванням щавелевої кислоти та цеанетилендіаміну [4].

Але ціанування – дорогий і екологічно дуже шкідливий процес, оскільки солі, що використовуються, містять отруту – ціаністий калій або ціаністий натрій.

Тому рідке ціанування сьогодні в промисловості практично не використовується.

На відміну від ціанування, нітроцементация не потребує використання шкідливих солей, значно дешевша, і тому такий спосіб поверхневого зміцнення виробів є найпоширенішим.

Процес здійснюється у суміші газів, що містять вуглець і аміак (80–90 % CH_4 та 20–10 % NH_3) при температурі 840–860 °С. З підвищенням температури насичення вуглецем збільшується, а азотом – зменшується. При вказаній температурі поверхневий шар містить ~ 1 % С і 0,5 % N [5 – 7].

Слід підкреслити, що, незважаючи на нижчу температуру процесу, порівняно з цементациєю, швидкість насичення залишається практично такою ж – 0,15 мм/год.

Твердість поверхні після нітроцементации дещо вища, ніж після цементации. Це дозволяє знизити необхідну товщину насиченого шару до 0,6–1 мм. Слід враховувати, що при глибині шару більше 1 мм знижується опір втоми.

Для зміцнення поверхні після нітроцементации деталі піддають гартуванню і низькому відпуску (160–180 °С). Після такої обробки нітроцементований шар має структуру дрібнокристалічного мартенситу і дисперсних карбонітридів [8 – 10].

Нітроцементация має значні переваги порівняно з цементациєю:

– нижча температура (840–860 °С замість 930–950 °С), що зменшує деформацію і короблення деталі при гартуванні;

– уповільнення росту аустенітного зерна завдяки нижчій температурі процесу, що дозволяє проводити гартування безпосередньо від температури нітроцементации;

– вищі зносостійкість, втомна міцність і корозійна стійкість.

Крім високотемпературної нітроцементации в останні роки все ширше стали використовувати низькотемпературну нітроцементацию при 540–610 °С тривалістю від 1 до 8 годин. Постачальниками азоту і вуглецю виступають мочевино (карбамід), меламін, етаноламіни та ін. речовини в різних співвідношеннях [4 – 8].

Для нітроцементации використовують ті ж самі сталі, що й для цементации (20, 20X, 18ХГТ, 20ХГМ, 20ХГТ, 20ХГНР, 20Х2НЗА, 30ХГТ). Цей процес також застосовують для виробів з середньо-вуглецевих сталей (40, 40X, 40ХН), для яких потрібна висока контактна міцність.

Важливою перевагою хіміко-термічної обробки є можливість оброблювати дуже складні за формою деталі та одержувати рівномірний зміцнений шар однакової товщини, тобто незалежність від зовнішньої форми.

Мета дослідження

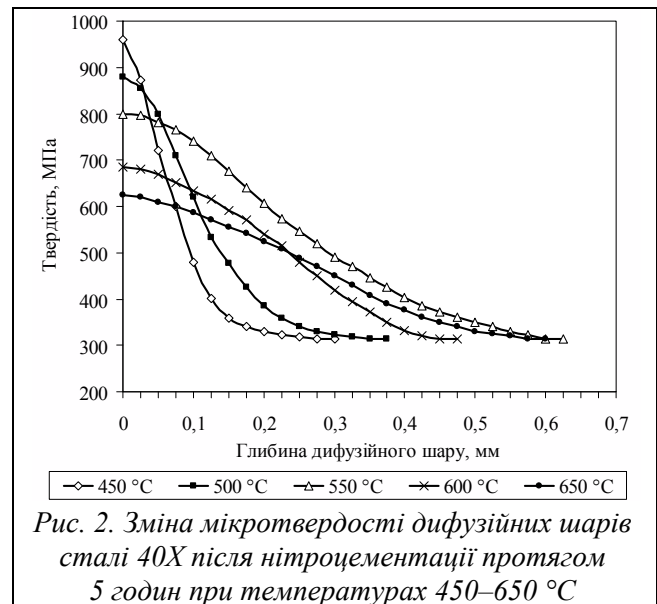
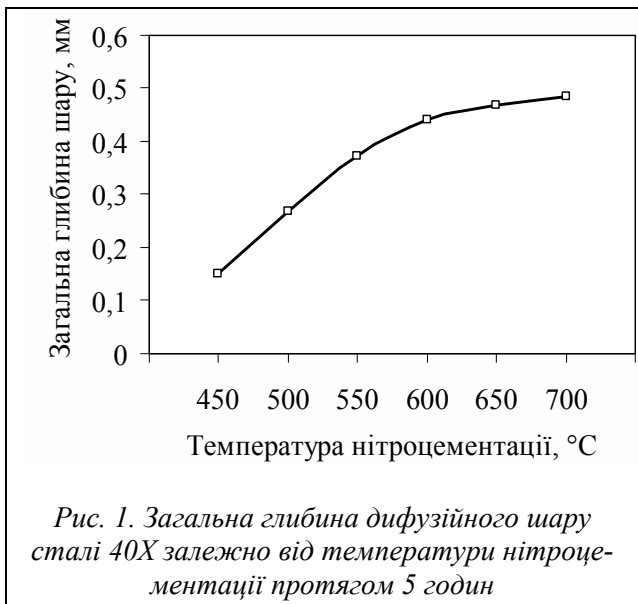
Сучасне енергетичне машинобудування використовує деталі з високолегованих сталей, які є жароміцними та корозійностійкими. Цей клас сталей є досить дорогим тому актуальним питанням сьогодення є їх заміна на більш дешеві сталі, такі, як конструкційні малолеговані. Для того щоб деталі з таких сталей відповідали вимогам та умовам праці, необхідно зміцнювати їх хіміко-термічною обробкою. Оптимальною обробкою деталей зі сталі 40X є нітроцементация. Тому метою роботи є вивчення впливу технологічних параметрів нітроцементации в макродисперсному порошку на властивості конструкційної сталі 40X.

Експериментальні дані та їх обробка

Нітроцементацию досліджуваної сталі проводили в герметично закритому контейнері з додаванням макродисперсно-карбо-та азотовмісного порошку. Нагрівання здійснювали в камерній печі.

Загальна глибина дифузійного шару залежно від температури нітроцементации наведена на рис. 1. З підвищенням температури від 450 до 700 °С товщина дифузійного шару збільшується та змінюється від 0,15 до 0,45 мм.

Розподіл мікротвердості по глибині дифузійних шарів сталі після нітроцементации протягом 5 годин при різних температурах наведений на рис. 2. Найвища твердість відповідає температурам 450–500 °С, але загальна товщина дифузійного шару при таких температурах є недостатньою. Зі збільшенням температури від 450 °С до 700 °С поверхнева твердість значно знижується, а товщина шару збільшується.



Таким чином, оптимальною температурою будемо вважати температуру 550 °C, яка забезпечує найбільшу товщину дифузійного шару (0,5 мм) при високій поверхневій твердості (800 МПа).

Для вивчення впливу тривалості низькотемпературної нітроцементзації на товщину та твердість дифузійних шарів були проведені експерименти протягом від 1 до 7 годин при оптимальній температурі 550 °C.

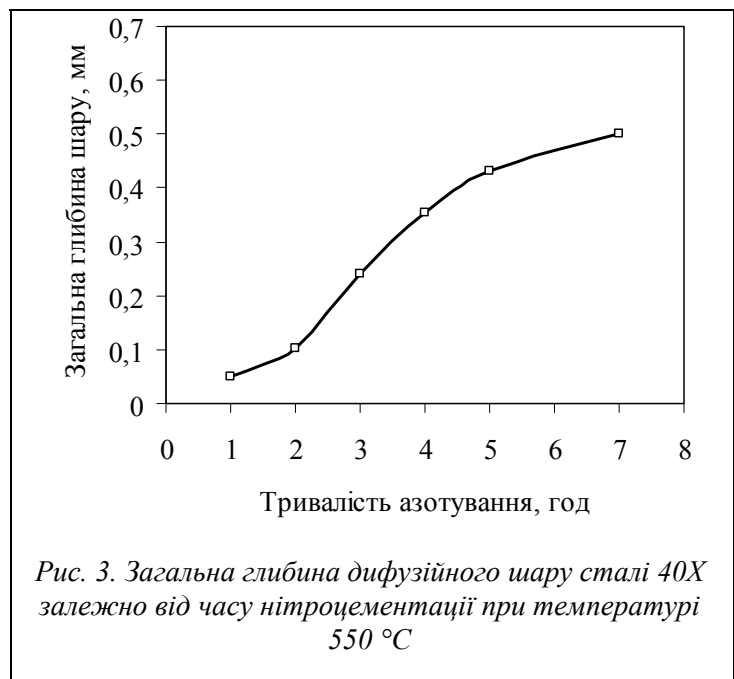
Вплив тривалості процесу нітроцементзації на глибину дифузійного шару показано на рис. 3. Як бачимо, збільшення часу обробки до 5 год приводить до суттєвого зростання шару, але при подальшій тривалості обробки швидкість зростання товщини шару значно уповільнюється.

Глибина дифузійного шару протягом 1–3 годин складає 0,05–0,24 мм. Витримка до 5 годин приводить до формування нітроцементованого шару 0,43 мм. Підвищення тривалості до 7 годин збільшує дифузійний шар в незначній мірі. Таким чином, достатній нітроцементований шар досягається при витримці протягом 5 годин.

Збільшення тривалості низькотемпературної нітроцементзації від 1 до 5 годин не впливає на зміну поверхневої твердості (рис. 4) і становить 8 Гпа. Підвищення часу витримки до 7 годин викликає зниження твердості. Отже, з точки зору одержання найвищої поверхневої твердості оптимальним часом можна вважати 5 годин.

Для визначення коефіцієнта дифузії користуються другим рівнянням дифузії, що є диференціальним рівнянням другого порядку в частинних похідних і враховує зміну концентрації уздовж напрямку дифузії. Воно встановлює зв'язок між концентрацією, відстанню, на якому відбувається зміна концентрації елемента, що дифундує, і часом, протягом якого спостерігається дифузія, та має вигляд [1]

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$



Це рівняння справедливе в тому випадку, якщо коефіцієнт дифузії D не залежить від концентрації. Для розв'язання наближених задач з дослідження дифузійних процесів при поверхневому насиченні застосовують друге рівняння Фіка, задаючись певними граничними умовами досвіду.

Математичне рівняння коефіцієнта дифузії азоту в загальному вигляді можна записати [1]

$$D_N = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

де R – газова постійна, Дж/моль·К;

D_o – коефіцієнт дифузії при нескінченно великій температурі, см²/с;

Q – енергія, яку необхідно затратити в процесі дифузії з одного положення рівноваги в кристалічній решітці в інше, кал/г·атом.

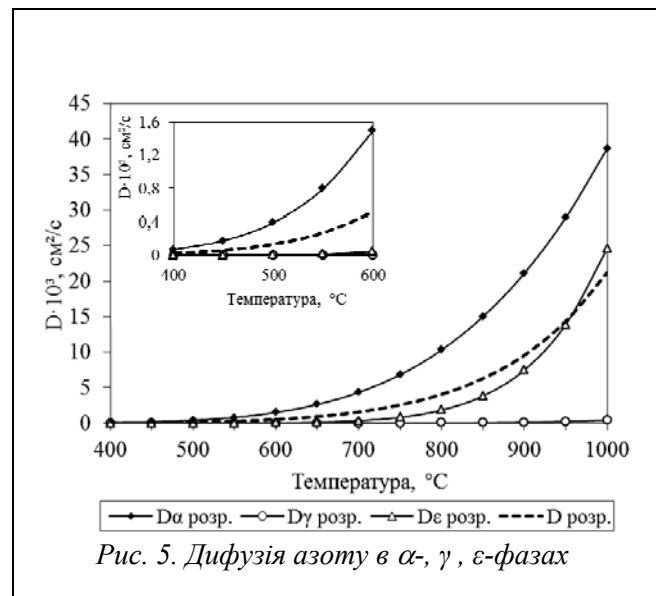
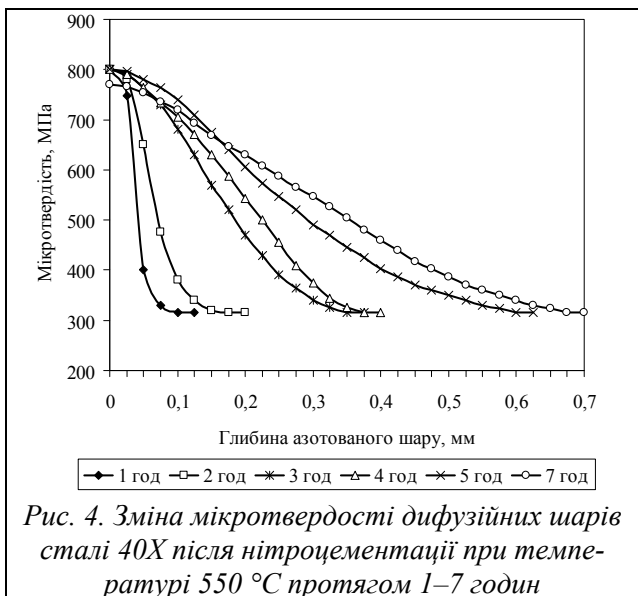
Згідно літературних даних [1 – 5] температурна залежність коефіцієнта дифузії азоту для різних фаз дифузійного шару описується наступними рівняннями

$$D_N^\alpha = 4,67 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{17950}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с},$$

$$D_N^\gamma = 3,35 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{34600}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с},$$

$$D_N^\varepsilon = 0,277 \cdot \exp\left(-\frac{35250}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с}.$$

Зміна коефіцієнта дифузії азоту $D_{\text{розр.}}$ залежно від температури для різних фаз нітроцементованого шару, розрахована в редакторі Microsoft Excel, що наведена нижче (рис. 5).



Як видно з рис. 5, дифузія азоту в α -фазі протікає значно швидше, ніж в ε -фазі. Дифузійна рухливість азоту в γ -фазах нижче, ніж в α і ε -фазах. Дифузія азоту в γ -фазі настільки мала, що на рисунку крива співпадає з віссю ординат, значення $D_{\gamma \text{ розр.}}$ змінюються від $\sim 2 \cdot 10^{-14}$ до $3,8 \cdot 10^{-9}$. Також на даному рисунку наведено середні значення між коефіцієнтами дифузії азоту α -, γ - та ε -фазах – $D_{\text{розр.}}$, показане штриховою лінією.

Рівняння 1 може бути розв'язане при виборі певних граничних умов. Частіше за все задача розв'язується для дифузії в напівнескінченному просторі і отримане рівняння має вигляд

$$x = 2\sqrt{D\tau}. \quad (1)$$

Вимірюючи глибину дифузійного шару x і прийнявши тривалість нітроцементації 5 годин, визначаємо середній коефіцієнт дифузії $D_{\text{ср.}}$ за формулою (1). При цьому за товщину дифузійного шару

приймали відстань від поверхні до зони з твердістю на 50 МПа вище твердості серцевини. При визначенні коефіцієнта дифузії враховувалася товщина всіх шарів, які формуються при нітроцементатії.

Залежність експериментально визначеного коефіцієнта дифузії азоту $D_{\text{ср}}$ від температури для сталі 40Х наведена на рис. 6. На цьому рисунку штриховою лінією показаний розрахунковий коефіцієнт дифузії $D_{\text{розр.}}$ (середнє між коефіцієнтами дифузії азоту α -, γ - та ε -фазах).

Апроксимацією поліномом другого ступеня зроблено прогноз коефіцієнта дифузії азоту при більш високих температурах нітроцементатії за розробленою технологією (рис. 7).

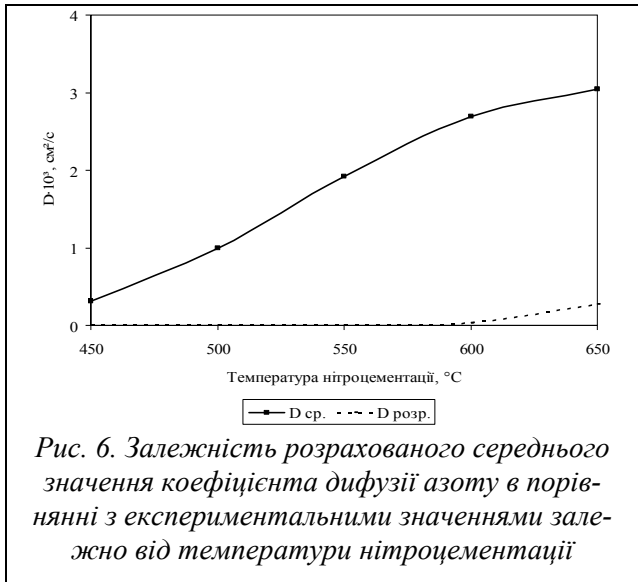


Рис. 6. Залежність розрахованого середнього значення коефіцієнта дифузії азоту в порівнянні з експериментальними значеннями залежно від температури нітроцементатії

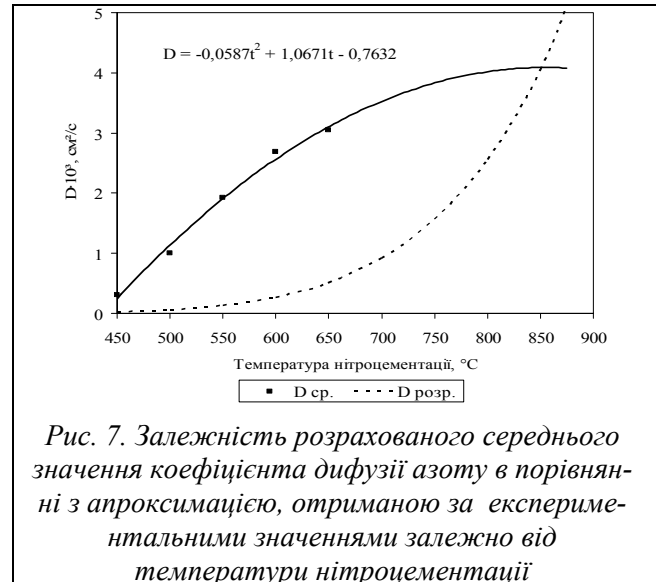


Рис. 7. Залежність розрахованого середнього значення коефіцієнта дифузії азоту в порівнянні з апроксимацією, отриманою за експериментальними значеннями залежно від температури нітроцементатії

Рівняння апроксимації наведено на рисунку. Коефіцієнт дифузії азоту за розробленою технологією нітроцементатії значно зростає до ~ 800 °C, потім майже не змінюється. Коефіцієнт дифузії азоту $D_{\text{розр.}}$ значно зростає з температури 750 °C. До того ж, криві мають зовсім різний характер: $D_{\text{ср}}$ – логарифмічний, $D_{\text{розр.}}$ – експоненціальний. Такі значні відмінності можна пояснити тим, що коефіцієнт дифузії азоту $D_{\text{розр.}}$, розрахований з урахуванням непривільного потоку азоту, а у нашому випадку кількість дифундуючого азоту обмежена. Це пов'язано з технологічними особливостями проведення процесу насичення. Нітроцементатія протікає в закритій атмосфері – контейнері з визначеною кількістю азотовмісної сировини. В процесі проведення нітроцементатії азот більше не додається.

Прискорення дифузії при використанні запропонованого нами способу нітроцементатії можна пояснити двома явищами:

- по-перше, при використанні азотовмісної речовини значно підвищується кількість активних радикалів азоту, у порівнянні з азотуванням в аміаку;
- по-друге, макродисперсний порошок, маючи велику активну поверхню, практично відразу при досягненні заданої температури розкладається з виділенням активного атомарного азоту.

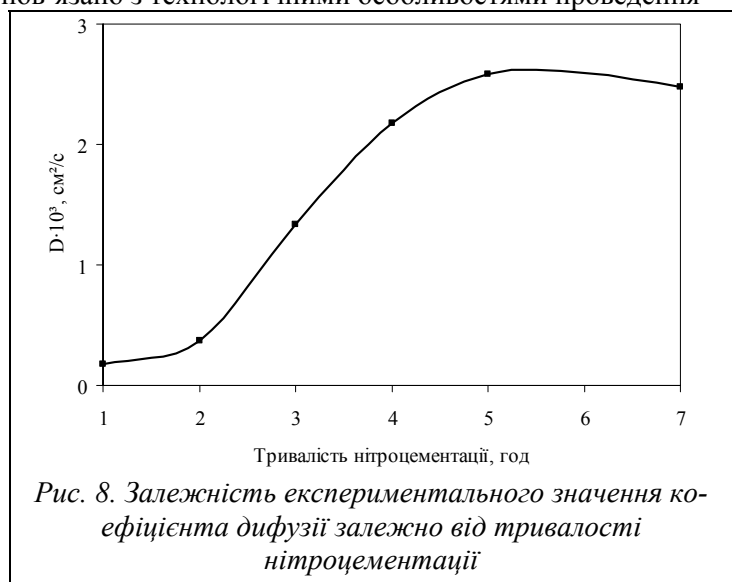


Рис. 8. Залежність експериментального значення коефіцієнта дифузії залежно від тривалості нітроцементатії

Також було розраховано зміну коефіцієнта дифузії залежно від тривалості процесу нітроцементатії, проведеної при температурі 550 °C (рис. 8). Максимальне збільшення коефіцієнта дифузії спостерігається від 2 до 5 годин. Від 5 до 7 годин спостерігається незначне зменшення коефіцієнта дифузії. Це явище пов'язано з обмеженою кількістю атомарного азоту.

Висновки

Враховуючи не лише коефіцієнти дифузії, а і структурні складові, глибину шару, твердість поверхні та її розподіл по глибині шару, можна дійти висновку, що для сталі 40X оптимальними параметрами розробленого процесу низькотемпературної нітроцементації є температура 550 °C та тривалість 5 годин.

Література

1. Азотирование и карбонитрирование / Р. Чаттерджи-Фишер, Ф.-В.Эйзелл, Р.Гофман и др.; пер. с нем. В. А. Федоровича; под ред. А. В. Супова. – М.: Металлургия, 1990. – 280 с.
2. Тарасов, А. Н. Высокотемпературная нитроцементация и низкотемпературное никотрирование стали 16X-ВИ для повышения износостойкости / А. Н. Тарасов, А. Г. Нятин, П. Р. Шевченко // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2007. – № 5. – С. 27–31.
3. Петрова, Л. Г. Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов / Л. Г. Петрова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – № 1. – С. 10–17.
4. Фунатани, К. Низкотемпературное азотирование сталей в соляных ваннах / К. Фунатани // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 7. – С. 12–17.
5. Айрапетян, Н.А. Повышение износостойкости конструкционных сталей с помощью низкотемпературного насыщения углеродом и азотом / Н. А. Айрапетян // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 5. – С. 23–26.
6. Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel / F. A. P. Fernandes, S. C. Heck, R. G. Pereira, A. Lombardi-Neto et al. // J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2010. – Т. 40(2). – С. 175–179.
7. Shu-Hung Yeh. Effects of Gas Nitriding on the Mechanical and Corrosion Properties of SACM 645 Steel / Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, Heng Chang // Eng., Scientific Research Publishing. – 2011. – Т. 9(3). – С. 942–948
8. Ben Slima, S. Ion and Gas Nitriding Applied to Steel Tool for Hot Work X38CrMoV5 Nitriding Type: Impact on the Wear Resistance / S.BenSlima // Materials Sc. and Applications, Scientific Research Publishing. – 2012. – Vol. 9(3). – С. 640–644
9. Baranowska, J. Functional characteristics of nitridelayers on austenitic steel produced by gas nitriding / Jolanta Baranowska // Material Science. – Lithuania, 2005. – Vol. 11(3). – P. 226–307.
10. Fossati, A. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time / A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto [etc.] // Surface and Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200(11). – P. 3511–3517.

Поступила в редакцию 02.09.13

¹Н. А. Василенко, канд. физ.-мат. наук
²А. О. Василенко

¹Институт химических технологий Восточно-украинского национального университета им. Владимира Даля, Луганск, Украина

²Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
e-mail: 0473nata@mail.ru

Ключові слова: іонна імплантація, конденсація і іонне бомбардування, нітрид, фізико-хімічні властивості

УДК 535.338.43.533.59

СОПОСТАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Анотація. Підвищення фізичних, механічних і хімічних характеристик тонких нітридних плівок залежить від методів їх осадження та удосконалення структури, яка і визначає одержувані властивості. Методом іонної імплантації та конденсації іонного бомбардування отримані плівки нітридів на підкладках Ti, Ta, W, Mo, Ni, Si (111) і NaCl (100), вивчено їх фізичні, електричні, хімічні характеристики.

Введение

В практике получения пленок различных химических соединений широкое распространение получили методы реактивного распыления. Разновидности этого метода применяют для изготовления пленок нитридов некоторых элементов, обладающих рядом ценных свойств, перспективных в твердотельной микроэлектронике и приборном машиностроении: барьерные слои в многослойных контактных системах интегральных схем, упрочняющие износо- и коррозионно-стойкие покрытия,

© Н. А. Василенко, А. О. Василенко, 2013