

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2522872

СПОСОБ АЗОТИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН С ПОЛУЧЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И СОСТАВ СЛОЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012124227

Приоритет изобретения **13 июня 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **21 мая 2014 г.**

Срок действия патента истекает **13 июня 2032 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012124227/02, 13.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.06.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2013 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2367715 C2, 20.09.2009; RU 2416673 C2, 20.11.2010. RU 2367716 C1, 20.09.2009. RU 2291227 C1, 10.01.2007. EP 2309020 A1, 13.04.2011

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр.1,
МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦЗИС, для В.А.
Ступникова (НОЦ "НМКН")

(72) Автор(ы):

Герасимов Сергей Алексеевич (RU),
Куксенова Лидия Ивановна (RU),
Колесников Александр Григорьевич (RU),
Рыжов Николай Михайлович (RU),
Нелюб Владимир Александрович (RU),
Лаптева Валерия Григорьевна (RU),
Березина Екатерина Валерьевна (RU),
Алексеева Мария Сергеевна (RU),
Крапошин Валентин Сидорович (RU),
Поляков Сергей Андреевич (RU),
Плохих Андрей Иванович (RU),
Фахуртдинов Равел Садрутдинович (RU),
Ступников Вадим Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Московский государственный технический
университет имени Н.Э. Баумана" (МГТУ
им. Н.Э. Баумана) (RU)

**(54) СПОСОБ АЗОТИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ МАШИН С ПОЛУЧЕНИЕМ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И СОСТАВ СЛОЯ**

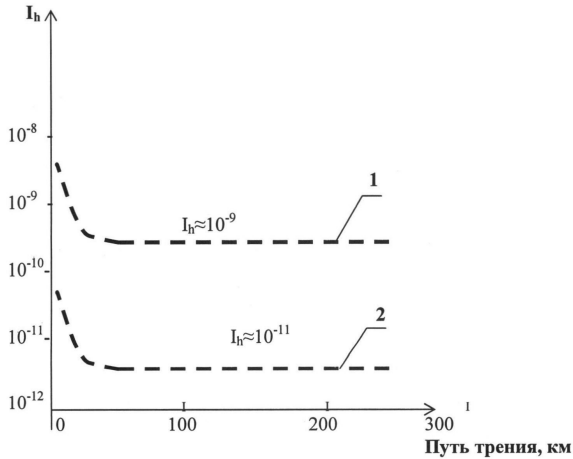
(57) Реферат:

Изобретение относится к машиностроению, в частности к способу азотирования деталей узлов трения скольжения с получением наноструктурированного приповерхностного слоя. Проводят предварительную термообработку деталей путем закалки при температуре 920-940°C, последующего высокого отпуска с нагревом до 600-650°C в течение 2-10 часов и удаления обезуглероженного слоя. Затем осуществляют ионно-плазменное азотирование в диапазоне температур 500-570°C при напряжении на катоде 300-320 В, плотности тока 0,20-0,23 мА/см², при использовании в качестве газовой среды аммиака со степенью диссоциации от нуля до 80%, расходе аммиака до 20 дм³/ч, давлении в камере при катодном распылении 1,3-1,35 Па, при насыщении 5-8 ГПа. Указанное азотирование проводят в режиме циклического

изменения температуры и степени диссоциации аммиака, при этом в первой половине цикла температура составляет 570°C при максимальном азотном потенциале, а во второй половине цикла температуру снижают до 500°C, при этом азотный потенциал снижают за счет увеличения степени диссоциации аммиака до 40-80%, при этом число упомянутых циклов должно быть не менее 10. Азотированная деталь имеет приповерхностный слой, содержащий диффузионный слой с α-фазой с наноразмерными некогерентными нитридами легирующих элементов, которая образует мягкую матрицу, и поверхностный слой с твердыми включениями, представляющими собой наночастицы нитридов железа ε-фазы, сформированные путем фазовой локальной перекристаллизации решеток нитридов железа, которая обеспечивается циклическим изменением

температуры азотирования и степени диссоциации аммиака. Обеспечивается повышение износостойкости приповерхностных слоев материала и увеличивается долговечность узлов

трения скольжения из материала с таким составом приповерхностного слоя. 2 н.п. ф-лы, 1 табл., 2 ил.



Фиг.2

RU 2522872 C2

RU 2522872 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012124227/02, 13.06.2012

(24) Effective date for property rights:
13.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: 13.06.2012

(43) Application published: 20.12.2013 Bull. № 35

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ja Baumanskaja, 5, str.1,
MG TU im. N.Eh. Bauman, TsZIS, dlja V.A.
Stupnikova (NOTs "NMKN")

(72) Inventor(s):

Gerasimov Sergej Alekseevich (RU),
Kuksenova Lidiya Ivanovna (RU),
Kolesnikov Aleksandr Grigor'evich (RU),
Ryzhov Nikolaj Mikhajlovich (RU),
Neljub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Lapteva Valerija Grigor'evna (RU),
Berezina Ekaterina Valer'evna (RU),
Alekseeva Marija Sergeevna (RU),
Kraposhin Valentin Sidorovich (RU),
Poljakov Sergej Andreevich (RU),
Plokhikh Andrej Ivanovich (RU),
Fakhurtdinov Ravel Sadrtidinovich (RU),
Stupnikov Vadim Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjuzhethnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Moskovskij
gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet imeni
N.Eh. Bauman" (MG TU im. N.Eh. Bauman)
(RU)

(54) **NITRATION OF MACHINE PARTS WITH PRODUCTION OF NANOSTRUCTURED SURFACE PLY AND PLY COMPOSITION**

(57) Abstract:

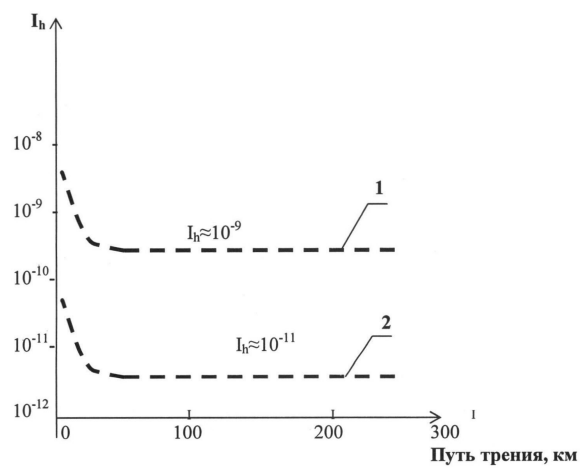
FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy. Parts are processed by quenching at 920-940°C, subjected to negative hardening with heating to 600-650°C for 2-10 hours and removal of decarbonised ply. Then, ion-plasma nitration is performed at 500-570°C, cathode voltage of 300-320 V, and current density of 0.20-0.23 mA/cm². Ammonia with dissociation of 0-80% is used as a gas medium. Ammonia flow rate makes up to 20 dm³/h. Pressure in the chamber at cathode spraying makes 1.3-1.35 Pa and, at saturation, 5-8 GPa. This nitration is performed at cyclic temperature and ammonia dissociation variation. Note here that at the first half of described cycle temperature makes 570°C at maximum nitrogen potential. During second half, temperature decreases to 500°C while nitrogen potential is decreased owing to increase in ammonia dissociation to 40-80%. Note also that the number of said cycles should make

at least 10. Nitrated part has surface ply containing diffusion ply with α -phase with nanosized incoherent alloying element nitrides that makes soft matrix. Besides, it has surface ply with hard inclusions composed by nanoparticles of ϵ -phase iron nitrides formed by local phase recrystallisation of iron nitride lattices. This results from cyclic temperature and ammonia dissociation variation.

EFFECT: higher wear resistance, longer life of kinetic friction parts made from above described material.

2 cl, 1 tbl, 2 dwg



Фиг.2

RU 2522872 C2

RU 2522872 C2

Область техники

Изобретение относится к машиностроению, в частности к способу азотирования деталей машин с получением наноструктурированного приповерхностного слоя, получения наноструктурированного состояния его диффузионных слоев, используемого

5 для повышения износостойкости деталей узлов трения скольжения из сплавов на основе железа.

Уровень техники

Известны способы химико-термической обработки, позволяющие повысить износостойкость стальных деталей и содержащие операции предварительной термообработки и последующего азотирования. Так, техническое решение,

10 содержащееся в (Патент РФ №2291227, МПК C23F 17/00, C23C 8/26, C21D 1/72, опубл. 10.01.2007), предполагает проведение перед азотированием предварительной обработки, состоящей из следующих операций: нормализация, отпуск, закалка, отпуск, механическая обработка, стабилизирующий отпуск, а затем азотирование при температуре 530°C в течение от 1.5 до 30 ч и деазотирование в течение 0,4...1,5 ч. Данный способ позволяет

15 повысить износостойкость и снизить хрупкость приповерхностных слоев стали, однако механические свойства поверхности имеют достаточно большой разброс (по данным описания к патенту он составляет не менее 15%), а процесс наноструктурирования в диффузионной зоне не происходит. В результате улучшение износостойкости остается

20 в пределах, определяемых через интенсивность изнашивания I_h , не более $I_h \approx 10^{-9}$.

Известен также способ обработки стальных изделий в газообразной среде (Патент РФ №2367716, МПК C23C 8/34, C23C 8/26, опубл. 20.09.2009), включающий нагрев изделий до температуры насыщения 450...780°C в атмосфере аммиака с последующей

25 выдержкой в насыщающей газообразной среде, где в качестве насыщающей среды при выдержке используют воздух и аммиак, которые подают отдельно, а выдержку изделий осуществляют попеременно в атмосфере воздуха, а затем в атмосфере аммиака с формированием в результате на поверхности изделий многослойной структуры, состоящей из чередующихся между собой слоев из оксидных и нитридных фаз железа

30 и соответствующих легирующих элементов.

Однако оксидный слой имеет низкие механические свойства и невысокую износостойкость, поэтому его наличие снижает общий эффект повышения износостойкости.

Наиболее близким техническим решением является способ химико-термической обработки, изложенный в (Патент РФ №2367715, МПК C23C 8/34, C23C 8/26, опубл. 20.09.2009). Основным отличием данного способа является использование воздушной атмосферы для формирования на поверхности стали до азотирования слоя окислов. Последовательность операций в этом способе такова: нагрев в инертной атмосфере, выдержка при достигнутой температуре в воздушной атмосфере, выдержка в

40 насыщающей азотсодержащей атмосфере с получением диффузионного слоя в виде наночастиц из нитридов легирующих элементов.

Основным недостатком данного способа является наличие оксидного слоя, который по данным авторов изобретения-аналога способствует проникновению азота в сталь и формированию наночастиц из специальных нитридов.

При этом получают наноразмерные частицы нитридов. Однако получаемый комбинированный оксидно-нитридный слой оказывается недостаточно эффективным - недостаточно износостойким - повышение износостойкости происходит в незначительных пределах - порядка десятков процентов.

Раскрытие изобретения

Задача предлагаемого изобретения - существенное повышение износостойкости приповерхностных слоев, формирующихся в результате азотирования деталей узлов трения скольжения, и соответствующего увеличения долговечности узлов трения скольжения с таким составом приповерхностного слоя.

5 Технический эффект достигается тем, что в способе азотирования деталей узлов трения скольжения с получением наноструктурированного приповерхностного слоя деталь подвергают предварительной термообработке и последующему азотированию. При этом в качестве предварительной термообработки используют закалку при температуре 920...940°C, последующий высокий отпуск с нагревом до 600...650°C в
10 течение 2...10 часов и удаление обезуглероженного слоя, а затем проводят ионно-плазменное азотирование при следующих параметрах в диапазоне температур 500...570°C: - напряжение на катоде 300...320В; - плотность тока 0,20...0,23 мА/см²; - состав газовой среды - аммиак со степенью диссоциации от нуля до 80%; - расход
15 аммиака до 20 дм³/ч; - давление в камере при катодном распылении - 1,3...1,35 Па, при насыщении - 5...8 ГПа. Причем азотирование проводят в режиме циклического изменения температуры и степени диссоциации аммиака, в первой половине цикла температура составляет 570°C при максимальном азотном потенциале, а во второй половине цикла температуру снижают до 500°C, при этом азотный потенциал снижают за счет увеличения степени диссоциации аммиака (40...80%), при этом число подобных
20 циклов должно быть не менее 10.

Деталь узла трения скольжения с наноструктурированным приповерхностным слоем содержит диффузионную зону с наноразмерными нитридными включениями, при этом рассматриваемый наноструктурированный приповерхностный слой, полученный
25 предлагаемым способом, содержит диффузионный слой с α -фазой с наноразмерными некогерентными нитридами легирующих элементов, которая образует мягкую матрицу, и поверхностный слой с твердыми включениями, представляющими собой наночастицы нитридов железа ϵ -фазы, сформированные путем фазовой локальной перекристаллизации решеток нитридов железа, которая обеспечивается циклическим изменением
30 температуры азотирования и степени диссоциации аммиака.

Перечень чертежей

На фиг.1 показана микроструктура ϵ -фазы в поверхностной части азотированного слоя стали 38Х2МЮА: в - светлоспольное изображение с микродифракционной картиной; г - темнопольное изображение ϵ -фазы в рефлексе (110);
35 на фиг.2 - изменение интенсивности изнашивания азотированной стали 38Х2МЮА при трении скольжения.

Осуществление изобретения

Основное отличие предлагаемого способа обработки состоит в том, что происходит формирование диффузионной зоны с нитридами легирующих элементов, имеющими
40 некогерентную связь с матрицей и размер 10...15 нм, а также приповерхностный слой, состоящий из наночастиц ϵ -фазы (нитридов железа Fe₂₋₃N) размером 20...50 нм.

Азотирование проводится в условиях циклического изменения температуры азотирования и подачи аммиака с различной (от 0 до 80%) степенью диссоциации, что дает возможность по ходу процесса изменять азотный потенциал газовой среды.

45 В результате этого технологического приема (циклирования) в предлагаемом решении создаются условия для фазовой перекристаллизации нитридной зоны и формирования ее в наноструктурированном состоянии. На первой активной стадии цикла при температуре 570°C в проточном аммиаке в условиях высокого азотного потенциала

создавали достаточно толстый (20...30 мкм) нитридный слой из ϵ - и γ' -фаз, - фаз нитридов железа и легирующих элементов, образующихся при прямой перекристаллизации $\alpha \leftrightarrow \gamma' \leftrightarrow \epsilon$. На второй - пассивной стадии цикла температуру снижали до 500°C и на некоторое время подавали диссоциированный аммиак (степень диссоциации от 40 до 80%). Резкое снижение азотного потенциала вызывало развитие обратного превращения $\epsilon \leftrightarrow \gamma'$. При чередовании циклов, состоящих из активных и пассивных стадий, происходит измельчение структуры нитридной зоны и образование на поверхности азотируемой стали поверхностного слоя ϵ -фазы в наноструктурированном состоянии.

На толщину слоя ϵ -фазы, размер кристаллов в ней и их твердость существенное влияние оказывает температура предварительного (перед азотированием) высокого отпуска. При одном и том же режиме азотирования толщина слоя ϵ -фазы пропорционально увеличивается при повышении температуры отпуска с 500 до 650°C. Кроме того, уменьшается наноразмер нитридов в этой фазе, увеличивается их твердость и, как следствие, повышается ее износостойкость.

Ионно-плазменное азотирование, дающее возможность регулирования параметров технологического процесса, проводят при следующих параметрах в диапазоне температур 500...570°C:

- напряжение на катоде 300...320 В;
- плотность тока 0,20...0,23 мА/см²;
- состав газовой среды - аммиак различной степени диссоциации (диапазон от 0 до 80%);
- расход газовой смеси до 20 дм³/ч;
- давление в камере при катодном распылении - 1,3...1,35 Па при насыщении - 5...8 ГПа.

Режимы азотирования и параметры приповерхностного слоя отражены в таблице 1.

Таблица 1 Режимы ионно-плазменного азотирования и параметры приповерхностного слоя (поверхностного и диффузионного слоев) стали 38Х2МЮА.					
Степень диссоциации аммиака (число циклов)	Режим азотирования		Толщина		
	Температура отпуска перед азотированием, °C	Продолжительность, ч	эффективная, мм	общая, мм	слоя ϵ -фазы, мкм
0 \leftrightarrow 60% (10)	650	30	0,23-0,26	0,40-0,45	26-28
0 \leftrightarrow 80% (5)	600	15	0,21-0,24	0,36-0,40	6-8
0 \leftrightarrow 80% (10)		30	0,27-0,29	0,44-0,46	8-12
0 \leftrightarrow 80% (16)		48	0,32-0,34	0,52-0,54	15-17
0 \leftrightarrow 80% (5)	650	15	0,25-0,27	0,41-0,43	8-10
0 \leftrightarrow 80% (10)		30	0,31-0,33	0,46-0,48	12-15
0 \leftrightarrow 80% (16)		48	0,36-0,38	0,61-0,65	16-18

Обоснование числа циклов содержится в таблице, где показано, что толщина наноструктурированного слоя (слоя ϵ -фазы) может составлять не менее 10 мкм при числе циклов не менее 10, что и обеспечивает необходимую износостойкость приповерхностного слоя.

Азотированный слой имеет слоистое и многофазное строение. Принято, что рабочая поверхность детали должна иметь структуру насыщенного азотом твердого раствора с частицами нитридов легирующих элементов. Поверхностную нитридную зону азотированного слоя в виде ϵ -фазы традиционно удаляют путем шлифования деталей.

Между тем, результаты выполненных авторами исследований свидетельствуют о том, что при определенных установленных авторами режимах ионно-плазменного азотирования слой ϵ -фазы формируется в виде нанокристаллических частиц.

5 Формирование ϵ -фазы в наноструктурированном состоянии подтверждено рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими исследованиями. Использовали специальную методику скользящего пучка рентгеновских лучей. Съемка под малым углом к анализируемой поверхности обеспечивала получение информации о строении тонкого слоя ϵ -фазы. По физическому уширению рентгеновских линий однозначно установлено, что ϵ -фаза является нанокристаллической с размером
10 кристаллов от 20 до 50 нм, что подтверждено результатами просвечивающей электронной микроскопии (фиг.1).

Впервые показано, что основу создания наноразмерной структуры составляет фазовая перекристаллизация: $\epsilon \leftrightarrow \gamma' \leftrightarrow \alpha$ фаз азотированного слоя, движущей силой которой служит изменение по ходу процесса азотного потенциала газовой среды.

15 Механизм перекристаллизации вызывает образование зародышей кристаллов новой фазы внутри имеющейся (старой) фазы. Твердофазная локальная перекристаллизация решеток нитридов железа основана на одновременном зарождении и разрастании пятикратных «двойников» на стабилизированных атомами азота икосаэдрических кластерах. В условиях циклического изменения значения азотного потенциала
20 развивается многократная фазовая перекристаллизация и на поверхности детали формируется наноструктурированный нитридный слой с размером кристаллов до 50 нм.

Важно, что наноструктурированный слой формируется непосредственно на поверхности упрочняемой детали по ходу процесса азотирования. В этом проявляется
25 заметное преимущество фазовой перекристаллизации в качестве способа интенсивного измельчения зерна и повышения износостойкости узлов трения скольжения.

Опыт экспериментальных исследований показывает, что в диффузионной зоне образуются специальные нитриды (нитриды легирующих элементов). В зависимости от параметров технологии эти нитриды имеют когерентную, полукogerентную и
30 некогерентную связь с матрицей, их размер имеет нанометровый масштаб. Они обеспечивают упрочняющий эффект и соответственно повышение износостойкости.

Авторами установлено, что наибольший эффект повышения износостойкости материалов пар трения скольжения обеспечивают нитриды, не имеющие когерентной или полукogerентной связи с матрицей, т.е. некогерентные нитриды легирующих
35 элементов. На этот эффект накладывается эффект от приповерхностного нанокристаллического слоя (ϵ -фазы), который составляет увеличение износостойкости на 2 порядка (до 100 раз). При этом диффузионная зона с некогерентными частицами выполняет роль мягкой подложки для твердых частиц ϵ -фазы, что создает благоприятные условия для процесса деформирования при трении с минимальным
40 уровнем разрушения.

Проведены длительные испытания пар трения скольжения. Установлено, что слой ϵ -нитридов, находящийся в нанокристаллическом состоянии, обладает эффектом практической безызносности. Потеря массы образцов со слоем ϵ -фазы находится на пределе чувствительности регистрирующей аппаратуры. В качестве примера на фиг.2
45 приведены кинетические кривые изнашивания диффузионной зоны с некогерентными нитридами легирующих элементов и поверхностного слоя, состоящего из ϵ -фазы, при трении скольжения со средней относительной скоростью скольжения $v=0,19$ м/с и давлением в контакте $p=10$ МПа (линия 1 - износ диффузионной зоны, содержащей

специальные нитриды (нитриды легирующих элементов), некогерентные с матрицей; линия 2 - износ поверхностного слоя, лежащего выше диффузионной зоны и состоящего из ϵ -нитрида (Fe_{2-3}N) в нанокристаллическом состоянии.

Видно, что износ слоя с нанокристаллической ϵ -фазой на два порядка ниже. Расчеты показывают, что даже долговечность только этого слоя достаточна для обеспечения ресурса долговечности многих узлов трения скольжения, включая шейки валов, кулачки распределительных валов, плунжерные пары, форсунки дизельных двигателей.

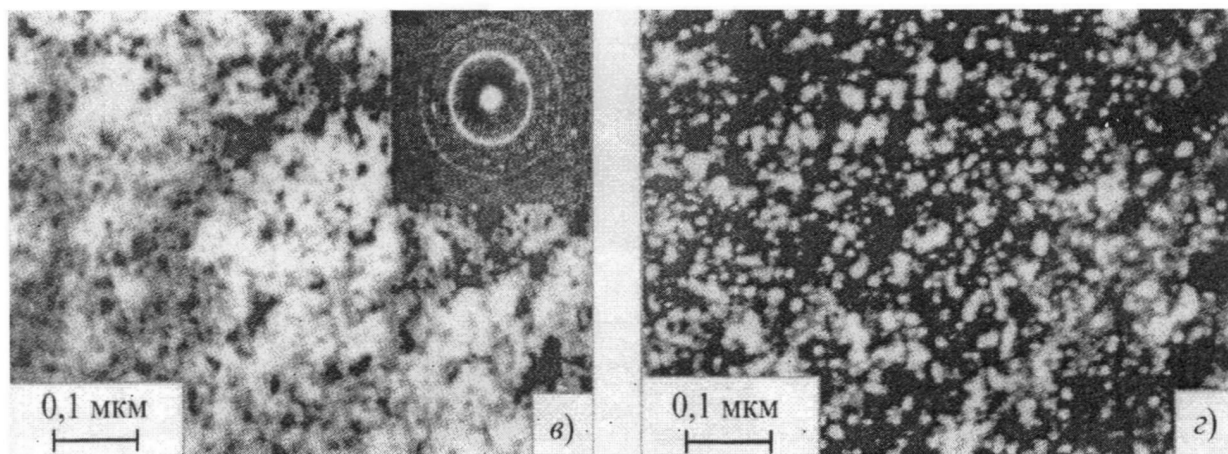
Таким образом, технический результат предлагаемого решения - снижение интенсивности изнашивания деталей узлов трения скольжения на два порядка (до 100 раз). Способ может быть использован в составе набора технологических операций при изготовлении деталей машин, участвующих в трении скольжения и подверженных изнашиванию.

Следовательно, сочетание ряда известных признаков, а именно проведение предварительной перед азотированием термической обработки (высокого отпуска), а затем ионно-плазменное азотирование с циклическим изменением режима по температуре и азотному потенциалу газовой среды позволяют получить новый синергетический эффект, состоящий в формировании диффузионной зоны с некогерентными нитридами и поверхностного слоя с частицами ϵ -фазы (Fe_{2-3}N) в нанокристаллическом состоянии и многократном (на 2 порядка) повышении износостойкости обрабатываемых деталей.

Формула изобретения

1. Способ азотирования деталей узлов трения скольжения с получением наноструктурированного приповерхностного слоя, включающий предварительную термообработку и последующее азотирование деталей, отличающийся тем, что в качестве предварительной термообработки используют закалку при температуре 920-940°C, последующий высокий отпуск с нагревом до 600-650°C в течение 2-10 часов и удаление обезуглероженного слоя, затем проводят ионно-плазменное азотирование в диапазоне температур 500-570°C при напряжении на катоде 300-320 В, плотности тока 0,20-0,23 мА/см², при использовании в качестве газовой среды аммиака со степенью диссоциации от нуля до 80%, расходе аммиака до 20 дм³/ч, давлении в камере при катодном распылении 1,3-1,35 Па, при насыщении 5-8 ГПа, при этом азотирование проводят в режиме циклического изменения температуры и степени диссоциации аммиака, при этом в первой половине цикла температура составляет 570°C при максимальном азотном потенциале, а во второй половине цикла температуру снижают до 500°C, при этом азотный потенциал снижают за счет увеличения степени диссоциации аммиака до 40-80%, при этом число упомянутых циклов должно быть не менее 10.

2. Деталь узла трения скольжения с наноструктурированным приповерхностным слоем, содержащим диффузионную зону с наноразмерными нитридными включениями, характеризующаяся тем, что приповерхностный слой получен способом по п.1, при этом упомянутый наноструктурированный приповерхностный слой содержит диффузионный слой с α -фазой с наноразмерными некогерентными нитридами легирующих элементов, которая образует мягкую матрицу, и поверхностный слой с твердыми включениями, представляющими собой наночастицы нитридов железа ϵ -фазы, сформированные путем фазовой локальной перекристаллизации решеток нитридов железа, которая обеспечивается циклическим изменением температуры азотирования и степени диссоциации аммиака.



Фиг.1