

DOI: 10.15593/2224-9877/2016.3.03

УДК 621.785.532:519.6

Дин Кай Цзянь, М.Ю. Семенов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТВЕРДОРАСТВОРНОГО И НИТРИДНОГО УПРОЧНЕНИЯ АЗОТИРОВАННОГО ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ РАЗРАБОТАННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Объектом исследования явился жаропрочный сплав – нихром, который широко применяется в аэрокосмической промышленности, а также в энергетическом машиностроении. Данный сплав характеризуется высокой прочностью при высоких температурах, однако для него характерна низкая износостойкость. В целях повышения износостойкости нихром подвергается азотированию, как внешнему, так и внутреннему. В научной литературе представлены математические модели внутреннего азотирования, дающие возможность определять требуемое время насыщения. Вместе с тем эти работы не описывают диффузионное перераспределение азота в приповерхностной области детали, что затрудняет прогнозирование упрочнения сплава при азотировании расчетным путем. Целью настоящей работы явилось восполнение данного пробела. Разработана математическая модель насыщения азотом сплава на базе никеля, содержащего 20 мас. % хрома. Данная математическая модель основана на втором законе Фика. Определили начальные и граничные условия. Математическую модель реализовали на языке программирования Object Pascal в интегрированной среде Delphi. Получили расчетные концентрационные кривые азота в зависимости от времени процесса, азотного потенциала и температуры. В зависимости от насыщенности диффузионного слоя азотом установили содержание нитридной фазы и свободного хрома, находящегося в твердом растворе. При проведении после азотирования отжига хром и азот могут быть переведены из нитридов в твердый раствор. В связи с этим известными расчетными методами оценили прогнозируемые механические свойства при комнатной температуре при твердорастворном и нитридном упрочнении. Данная модель может использоваться при разработке более сложных моделей азотирования легированных хромом сплавов на базе никеля, содержащих, помимо хрома в количестве до 40 %, молибден, а также алюминий и титан.

Ключевые слова: суперсплавы, нихром, дизельный двигатель, клапаны, химико-термическая обработка, азотирование, математическое моделирование, диффузия, нитриды, твердый раствор, упрочнение.

Ding Kai Jian, M.Yu. Semenov

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

A COMPARISON OF SOLID-HARDENED AND NITRIDE-HARDENED NITRIDED CHROMIUM-NICKEL- BASED ALLOY BASED ON A MATHEMATICAL MODEL

Object of this study was the superalloy – nichrome, which is widely applied in aerospace industry, as well as in power engineering. This alloy is known by high strength in high temperature conditions. However, low wear resistance of it is well known also. Processes of external and internal nitriding of nichrome are used to improve the wear resistance. Mathematical models of nickel based alloys internal nitriding are presented in the scientific literature. As usually, this models gives the ability to set the desired saturation time. However, these studies does not describe the diffusive redistribution of nitrogen in the machine parts surface, which prevents the prediction of the alloy hardening level by calculation. So the aim of this work was the filling up the gap. A mathematical model of nitriding of a nickel based alloy which comprises 20% (mass.) of chromium was developed. This mathematical model is based on Fick's second law. the initial and boundary conditions were determined. The mathematical model was realized in Object Pascal programming language in Delphi. The concentration curves of nitrogen and predicted mechanical properties at room temperature, with solid solution hardening or nitride hardening were obtained. The model may be used for the development of more complicated models of nitriding of alloyed by chromium nickel-based superalloys that contain up to 40% of Cr, molybdenum or aluminum and titanium.

Keywords: superalloys, nichrome, diesel engine, valves, thermo chemical treatment, nitriding, mathematical modeling, diffusion, nitrides, solid solution, hardening.

Введение

Хромоникелевые жаропрочные сплавы (суперсплавы) нашли наиболее широкое применение в аэрокосмической промышленности (в качестве материала деталей газотурбинных двигателей). Также они применяются в энергетике, в частности в нефтегазовой промышленности (например, сплав INCOLOY-864 [1]), при проведении термической и химико-термической обработки сталей (различные нихромы).

Кроме того, жаропрочные сплавы на базе никеля, легированные 20–40 % хрома, применяются при изготовлении высоконагруженных выпускных клапанов дизельных двигателей (преимущественно мощных грузовых автомобилей, а также отдельных легковых автомобилей, в частности, внедорожников) и контактирующих с ними кольцеобразных седел. Указанные клапаны, как правило, изготавливают в виде биметаллических конструкций (рис. 1), тарелки которых выполнены из жаропрочного сплава, а штоки – из силхромов. В качестве жаропрочных материалов, как указано выше, применяются жаропрочные сплавы ти-

па NIMONIC (например, 80A, точный химический состав которого представлен ниже, или 90), содержащие титан и алюминий в пределах 5–6 % в сумме, рабочая температура которого превосходит 800–850 °С, типа INCONEL (625, 690, X-750, 751 и др.), легированные молибденом в количестве до 10 %, рабочая температура которого превосходит 900 °С [1].

Химический состав сплава NIMONIC 80A [2]

Химический элемент	Ni	C	Cr	Fe	Mn	Ti	Al	Co	B	Zr
Содержание, мас. %	Основа	<0,10	20,0	<3,0	<1,0	2,5	1,5	<2,0	0,008	<0,15



Рис. 1. Конструкция биметаллического выпускного клапана дизельного двигателя: *а* – общий вид [3]; *б* – чертеж [4]

Шток клапана (см. рис. 1), как правило, азотируется или подвергается диффузионному хромированию в целях повышения сопротивления изнашиванию и газовой коррозии, а тарелка закаливается при температуре 1200 °С в воздушной атмосфере с последующим отпуском при температуре 520 °С. Результирующая твердость тарелки составляет более 60 HRC.

Несмотря на достаточно высокую твердость (впрочем, измеренную при комнатной температуре и заметно уступающую твердости жаропрочного сплава при рабочей температуре), основной причиной замены биметаллических клапанов является изнашивание контактирующих поверхностей тарелок и седел [5].

Наиболее эффективным способом повышения сопротивления изнашиванию хромоникелевых сплавов за рубежом признано внешнее азотирование в плазме тлеющего разряда при температурах до 500 °С в течение до 1 ч с образованием тонкой нитридной корки, содержащей на поверхности до 20 % азота общей толщиной до 5–6 мкм [5].

Российскими исследователями [6–10] предложено проведение ионно-плазменного азотирования насквозь обрабатываемой детали при температуре до 1100 °С в течение длительного времени (до 2,5 сут). Данная обработка наряду с повышением сопротивлению изнашиванию обеспечивает рост длительной прочности в 3,0–3,5 раза. Физическую основу данного процесса составляет внутреннее азотирование с образованием нитридов хрома, титана и других карбидообразующих элементов.

В работах [11–17] предложены математические модели, дающие возможность определения протяженности одинарной или двойной области внутреннего азотирования и цементации. Также рекомендуется проводить после высокотемпературного азотирования отжиг при температуре до 1200 °С, при котором происходит распад CrN и Cr₂N, который приводит к замене дисперсионного упрочнения твердорастворным.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилось сопоставление эффективности дисперсионного и твердорастворного азотирования.

Методика моделирования

На диаграммах состояния хромоникелевых сплавов, содержащих порядка 20 % Cr, в области температур свыше 600–700 °С имеется широкая твердорастворная область (γ -фаза), в которой может растворяться до 1 % азота.

Коэффициент диффузии хрома в никеле на несколько порядков уступает коэффициенту диффузии азота. Влияние хрома оценивали через коэффициент активности γ . В этой связи использовали выражение второго закона Фика в виде

$$\frac{\partial C_N}{\partial \tau} = \gamma D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где C_N – концентрация азота; τ – время; D_N – коэффициент диффузии азота в γ -Ni ($D_N = 1,9 \exp(-126000/RT)$ согласно работе [7], где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура); x – расстояние от поверхности. Коэффициент активности определяли по формуле [18]

$$\gamma = \exp(eC_{Cr}), \quad (2)$$

где e – параметр взаимодействия, $e \approx -0,10$; C_{Cr} – содержание хрома в твердом растворе. Начальные условия формировали известным путем.

При разработке начальных условий принимали во внимание следующие обстоятельства. При вакуумном азотировании необходимо порядка 15 мин для выравнивания концентрации на поверхности и азотного потенциала среды. Вместе с тем при ионном азотировании время допустимо отсчитывать с момента достижения установкой заданной температуры и считать концентрацию азота на поверхности постоянной. На глубине концентрация азота постоянно равна нулю.

Объемную долю нитридов и результирующее содержание свободного хрома оценивали путем термодинамических расчетов известными методами.

Данную модель реализовали на языке Object Pascal в интегрированной среде Delphi. Пример решения диффузионной задачи, соответствующий насыщению нихрома, представлен на рис. 2.

Одновременно модель рассчитывает послойно изменение предела текучести нихрома после азотирования по двум альтернативным схемам: 1) непосредственно после азотирования, когда образовавшиеся частицы нитридов CrN, коалесценция которых проходит по модели Вагнера–Лифшица–Слезова, достигают 20 нм в диаметре, по трем альтернативным схемам: когерентной (по модели Мота–Набарро), по схеме среза (Келли–Николсона), по модели Орована–Эшли (огибания дислокаций); 2) после высокотемпературного отжига и упрочнения – по твердорастворной схеме за счет насыщения никеля хромом и азотом [7].



Рис. 2. Расчетная концентрационная кривая азота в нихроме после ионного азотирования (потенциал среды равен 65 %) при температуре 1000 °С в течение 150 ч

На данном этапе исследований рассчитывали концентрации азота, определяли количество нитридной фазы и оценивали прочностные свойства применительно к нихрому X20H80, не содержащему значительного количества других легирующих элементов, что существенно упростило поставленную задачу.

Результаты расчетов и их обсуждение

Показано, что при азотировании в течение 36 ч при 950 °С (азотный потенциал 50 %) протяженность диффузионного слоя превосходит 0,15 мм, концентрация азота на поверхности составляет 0,55 %, при этом нитридное упрочнение на поверхности превосходит твердорастворное: пределы текучести соотносятся как 1100 и 1050 МПа соответственно. При повышении азотного потенциала среды до 75 % возрастает насыщенность слоя азотом (0,80 %), протяженность слоя практически не изменяется, а твердорастворное упрочнение поверхности существенно превосходит нитридное: 1200 и 1400 МПа соответственно (рис. 3). В любом случае сплав претерпевает двукратное упрочнение по сравнению с пределом текучести нихрома после термической обработки, не содержащего азота, приблизительно равным 700 МПа.

Таким образом, непосредственно после азотирования за счет дисперсионного упрочнения нитридами образуются более пологие кривые предела текучести; после отжига образуются крутопадающие кривые предела текучести, значения которого на поверхности при твердо-

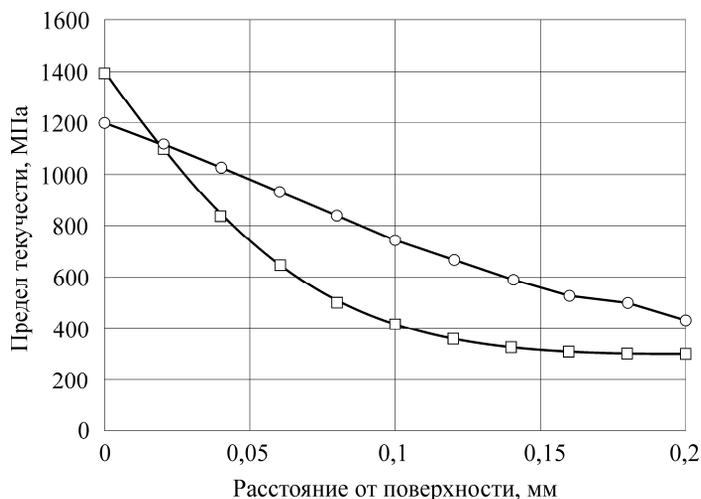


Рис. 3. Прочностные свойства диффузионного слоя нихрома после азотирования по режиму: 36 ч при температуре 950 °С и азотном потенциале, равном 75 %; ○ – непосредственно после азотирования; □ – после отжига

растворном упрочнении превосходят его значения при дисперсионном упрочнении.

Разработка надежной модели азотирования нихромов открывает возможность (после ее корректировки и дополнения) разработки моделей азотирования более сложных никелевых сплавов, легированных Мо, Ti, Al. Целесообразно учесть возможность введения в химический состав сплава до 40 % хрома.

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Разработана математическая модель азотирования нихрома X20N80, которая дает возможность рассчитывать послойно концентрацию азота, нитридов хрома, свободного растворенного хрома, предела текучести нихрома непосредственно после азотирования и после финишного отжига.

2. Показано, что непосредственно после азотирования обеспечиваются более пологие кривые предела текучести, определенного нитридным упрочнением; в результате отжига после распада нитридов

твердорастворное упрочнение обеспечивает более крутопадающие кривые предела текучести.

3. После внесения соответствующих изменений в алгоритм модели и расчетную программу представляется возможным получать аналогичные результаты моделирования более сложных хромоникелевых сплавов, легированных титаном, алюминием, молибденом, применяемых на практике.

Список литературы

1. Corrotherm International. – URL: <http://www.corrotherm.co.uk/applications/INCONEL-INCOLOY-NIMONIC-alloys-for-automotive-industries> (дата обращения: 06.06.2016).

2. Nimonic 80A // Special Metals. – URL: <http://www.specialmetals.com/documents/Nimonicalloy80A.pdf> (дата обращения: 06.06.2016).

3. SSV. – URL: <http://ssvalves.net> (дата обращения: 06.06.2016).

4. Mollenhauer K., Tschoeke H. Handbook of diesel engines. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – 634 p.

5. Lewis R., Dwyer-Joyce R.S., 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. – № 1999-01-1216. – P. 610–618.

6. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий. – М.: Машиностроение, 2003. – 384 с.

7. Петрова Л.Г. Моделирование процессов внутреннего азотирования жаропрочных сталей и сплавов: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2001. – 402 с.

8. Повышение жаропрочности сплавов на никелевой основе с помощью азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Д.П. Шишков, Л.Г. Петрова // Металловедение и термическая обработка. – 1989. – № 6. – С. 19–24.

9. Петрова Л.Г. Азотирование многокомпонентных сталей и сплавов с целью повышения их жаропрочности // Строительные и дорожные машины. – 2001. – № 5. – С. 32–33.

10. Petrova L.G. Control of phase composition of nitrided layers in multicomponent alloys // Metal Science and Heat Treatment. – 2002. – Vol. 44. – № 3–4. – P. 148–153.

11. Петрова Л.Г. Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов // *Металловедение и термическая обработка*. – 2001. – № 1. – С. 10–17.

12. Петрова Л.Г. Моделирование кинетики азотирования многокомпонентных сплавов // *Металловедение и термическая обработка*. – 2002. – № 10. – С. 22–23.

13. Petrova L.G. High-temperature nitriding of refractory alloys // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2004. – Vol. 46, № 1–2. – С. 18–24.

14. Будиновский С.А., Каблов Е.Н., Мубояджан С.А. Применение аналитической модели определения упругих напряжений в многослойной системе при решении задач по созданию высокотемпературных жаростойких покрытий для рабочих лопаток авиационных турбин // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. – 2011. – № SP2. – С. 26–37.

15. Семенов М.Ю. Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Ч. I // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – № 5. – С. 31–38.

16. Семенов М.Ю. Управление строением цементованных слоев теплостойких сталей. Ч. II // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – № 6. – С. 32–37.

17. Модель диффузионного роста частиц карбидной фазы в цементованном слое теплостойких сталей / Н.М. Рыжов, М.Ю. Семенов, Р.С. Фахуртдинов, А.Е. Смирнов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1998. – № 9. – С. 26–30.

18. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Структура и прочность азотированных сплавов // *Достижения отечественного материаловедения*. – М.: *Металлургия*, 1982. –176 с.

References

1. Corrotherm International, available at: <http://www.corrotherm.co.uk/applications/INCONEL-INCOLOY-NIMONIC-alloys-for-automotive-industries> (accessed 06 June 2016).

2. Nimonic 80A. *Special Metals*, available at: <http://www.specialmetals.com/documents/Nimonic80A.pdf> (accessed 06 June 2016).

3. SSV, available at: <http://ssvalves.net> (accessed 06 June 2016).

4. Mollenhauer K., Tschoeke H. *Handbook of diesel engines*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 634 p.

5. Lewis R., Dwyer-Joyce R.S., 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, pp. 610-618.

6. Prikhod'ko V.M., Petrova L.G., Chudina O.V. Metallofizicheskie osnovy razrabotki uprochniaushchikh tekhnologii [Thermal basis for the development of hardening technology]. Moscow: Mashinostroenie, 2003. 384 p.

7. Petrova L.G. Modelirovanie protsessov vnutrennego azotirovaniia zharoprochnykh stalei i splavov [Modelling of processes of internal nitriding heat-resistant steels and alloys]. Doktor's degree dissertation. Moskovskii avtomobil'no-dorozhnyi gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet, 2001. 402 p.

8. Lakhtin Iu.M., Kogan Ia.D., Shishkov D.P., Petrova L.G. Povysenie zharoprochnosti splavov na nikel'voi osnove s pomoshch'iu azotirovaniia [Increased heat resistance of nickel-based alloys using nitriding]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka*, 1989, no. 6, pp. 19-24.

9. Petrova L.G. Azotirovanie mnogokomponentnykh stalei i splavov s tsel'iu povysheniia ikh zharoprochnosti [Nitriding multicomponent steels and alloys in order to increase their heat resistance]. *Stroitel'nye i dorozhnye mashiny*, 2001, no. 5, pp. 32-33.

10. Petrova L.G. Control of phase composition of nitrided layers in multicomponent alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 2002, vol. 44, no. 3-4, pp. 148-153.

11. Petrova L.G. Vnutrennee azotirovanie zharoprochnykh stalei i splavov [The internal nitriding of heat-resistant steels and alloys]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka*, 2001, no. 1, pp. 10-17.

12. Petrova L.G. Modelirovanie kinetiki azotirovaniia mnogokomponentnykh splavov [Modeling the kinetics of nitriding multicomponent alloys]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka*, 2002, no. 10, pp. 22-23.

13. Petrova L.G. High-temperature nitriding of refractory alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 2004, vol. 46, no. 1-2, pp. 18-24.

14. Budinovskii S.A., Kablov E.N., Muboiadzhani S.A. Primenenie analiticheskoi modeli opredeleniia uprugikh napriazhenii v mnogosloinoi sisteme pri reshenii zadach po sozdaniiu vysokotemperaturnykh zharostoikikh pokrytii dlia rabochikh lopatok aviatsionnykh turbin [The use of an analytical model of elastic stresses in a multilayer system with the task of

building high-heat-resistant coatings for rotor blades of aircraft]. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni N.E. Baumana. Mashinostroenie*, 2011, no. SP2, pp. 26-37.

15. Semenov M.Iu. Upravlenie stroeniem tsementovannykh sloev teplostoikikh stalei. Chast' I [Management structure cemented layers of heat-resistant steels. Part 1]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka metallov*, 2013, no. 5, pp. 31-38.

16. Semenov M.Iu. Upravlenie stroeniem tsementovannykh sloev teplostoikikh stalei. Chast' II [Management structure cemented layers of heat-resistant steels. Part 2]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka metallov*, 2013, no. 6, pp. 32-37.

17. Ryzhov N.M., Semenov M.Iu., Fakhurtdinov R.S., Smirnov A.E. Model' diffuzionnogo rosta chastits karbidnoi fazy v tsementovannom sloe teplostoikikh stalei [Model diffusion growth of the carbide phase particles in the cemented layer of heat-resistant steels]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka metallov*, 1998, no. 9, pp. 26-30.

18. Lakhtin Iu.M., Kogan Ia.D. Struktura i prochnost' azotirovannykh splavov [The structure and strength of the nitrided alloys]. *Dostizheniia otechestvennogo materialovedeniia*. Moscow: Metallurgiiia, 1982. 176 p.

Получено 27.06.2016

Об авторах

Дин Кай Цзянь (Москва, Россия) – аспирант кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана; e-mail: kjding222@163.com.

Семенов Михаил Юрьевич (Москва, Россия) – доктор технических наук, доцент кафедры «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана; e-mail: szigona.podzogin@gmail.com.

About the authors

Ding Kai Jian (Moscow, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Material Science, Bauman Moscow State Technical University; e-mail: kjding222@163.com.

Mikhail Yu. Semenov (Moscow, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Material Science, Bauman Moscow State Technical University; e-mail: szigona.podzogin@gmail.com.