

ВПЛИВ ІОННОГО АЗОТУВАННЯ СТАЛЕЙ В ТЛІЮЧОМУ РОЗРЯДІ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИВІВ

*М. С. СТЕЧИШИН, А. В. МАРТИНЮК, Ю. М. БІЛИК,
В. П. ОЛЕКСАНДРЕНКО, Н. М. СТЕЧИШИНА*

Хмельницький національний університет

Досліджено вплив іонного азотування на фізико-хімічні властивості металевих поверхонь за розробленою енергетичною моделлю газорозрядних технологій з можливістю комбінування режимних (температура, тиск, склад газової суміші і тривалість насичення) і енергетичних (густина струму і напруга) параметрів процесу.

Ключові слова: *іонне азотування в тліючому розряді, фізико-хімічні властивості азотованих шарів, мікротвердість.*

Ця робота є продовженням дослідження вакуумно-дифузійних газорозрядних процесів, за допомогою яких формуються модифіковані поверхневі шари металів за взаємодії автономних параметрів режиму: температури, складу середовища насичення, тиску в газорозрядній камері та тривалості насичення. На основі отриманих експериментальних результатів плануємо сформулювати положення про практичне використання принципово нового технологічного процесу з оптимізацією комбінування його автономних режимів насичення, що сприяло б формуванню на поверхні структур, які б підвищили надійність та довговічність деталей машин в умовах експлуатації. При цьому за основу взято принципово нову енергетичну модель, головна особливість якої в пріоритетності тих субпроцесів у зміцненні поверхневих шарів металів, які в конкретних умовах експлуатації деталей найдоцільніші [1].

Аналіз літературних джерел [2–4] показав, що всі відомі теоретичні моделі іонного азотування значною мірою гіпотетичні. Ціла низка таких моделей не мають аналітичного обґрунтування, відсутні критерії оптимізації азотованих поверхонь, а отже і методики керування азотуванням для досягнення необхідних експлуатаційних характеристик. Нагромадження великої кількості технологічних даних, які не мають під собою узагальненої теоретичної бази, не лише не сприяє розвитку практичного застосування іонно-плазмового зміцнення деталей, але і часто призводить до протилежних наслідків, оскільки накопичені результати не враховують реальні умови експлуатації.

У запланованому циклі робіт сформовані принципово нові положення теорії дифузійних газорозрядних процесів іонного азотування металів, які базуються на пріоритеті енергетичних підходів [1]. З таких позицій ці процеси не розглядали ні вітчизняні, ні закордонні дослідники, але саме вони відкривають абсолютно нові можливості для отримання дифузійних іонно-азотованих шарів з новими властивостями та розширюють сферу їх застосування в галузі зміцнення металевих поверхонь.

Методи досліджень. Іонне азотування виконували на установці для цього процесу в тліючому розряді Подільського наукового фізико-технологічного центру при Хмельницькому національному університеті [1].

Для досліджень вибрали матеріали, які широко застосовують для виготовлення і ремонту деталей технологічного обладнання харчових виробництв: сталі 20, 45, 45X, У8А, 38ХМЮА, 12Х18Н10Т. Сталь 38ХМЮА взяли для вивчення впливу легувальних елементів на фізико-механічні характеристики поверхонь після іонного азотування в тліючому розряді.

Досліджували з використанням металографічного, електронно-мікроскопічного, рентгеноструктурного аналізів та методу феромагнетного резонансу.

Структуру дифузійного шару в перерізі і розподіл мікротвердості за товщиною шару вивчали на травлених шліфах. Субмікроскопічну структуру нітридної зони досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200. Рентгеноструктурний фазовий аналіз поверхневих шарів зразків здійснювали на дифрактометрі ДРОН-200 з використанням K_{α} -випромінювання.

Залишкові напруження знаходили за методом М. М. Давиденкова шляхом вимірювання прогину плоского зразка під час стравлювання азотованого шару [6].

Результати досліджень та їх обговорення. Вакуумно-дифузійне іонне азотування в тліючому розряді відбувається в 1,5–2 рази інтенсивніше, ніж пічне азотування, що і визначає нові властивості іонно-азотованих шарів [3]. Згідно з працями [1, 5], через 4 h настає рівновага між розпилюванням і осадженням іонів азоту, а тому основні дослідження властивостей азотованих поверхонь виконані за цієї тривалості процесу.

Враховуючи, що зміна мікротвердості за товщиною дифузійного шару характеризує співвідношення і розподіл структурних і фазових складових покриву, а також може служити мірою енергоємності поверхневих шарів [5, 7], дослідили вплив параметрів іонного азотування на цю характеристику (рис. 1а, б).

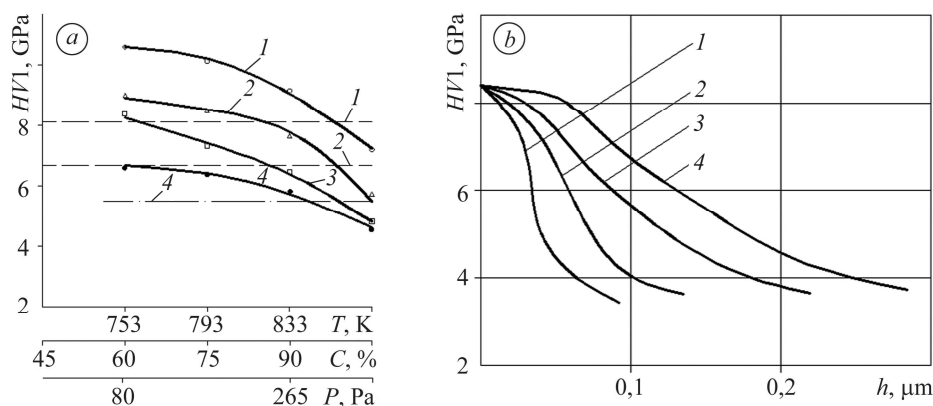


Рис. 1. Залежність мікротвердості нітридної зони від температури T (суцільні лінії), вмісту азоту C (штрихові), тиску газової суміші P (штрихпунктирні лінії) для сталей: 1 – 38ХМЮА; 2 – сталь 45Х; 3 – сталь 45; 4 – сталь 20 (а) та розподіл мікротвердості $HV1$ за товщиною дифузійного азотованого шару зразків сталі 45Х упродовж 1 h (1); 2 h (2); 3 h (3); 4 h (4) азотування (б).

Fig. 1. The dependence of microhardness of nitride zone temperature T (solid line), with nitrogen content, C (dashed line), pressure gas mixture P (bar dotted line) for steels: 1 – 38ХМЮА; 2 – сталь 45Х; 3 – сталь 45; 4 – сталь 20 (а) and distribution of microhardness $HV1$ thickness diffusion nitrided layer samples of сталі 45Х for 1 h (1); 2 h (2); 3 h (3); 4 h (4) (b).

Аналіз отриманих результатів досліджень дав змогу сформулювати загальні закономірності зміни мікротвердості нітридної зони залежно від параметрів режиму азотування:

1) максимальна твердість підвищується зі збільшенням вмісту вуглецю і кількості легувальних елементів основи (рис. 1а, криві 1–4); легувальні, особливо

нітридоутворювальні елементи, набагато суттєвіше впливають на мікротвердість, ніж вуглець (криві 1–3);

2) з підвищенням температури азотування мікротвердість нітридної зони знижується і швидкість зниження зростає зі збільшенням ступеня легування і вмісту вуглецю основи;

3) зі збільшенням вмісту азоту і тиску газового середовища мікротвердість зростає, але зі швидкістю набагато меншою за швидкість зниження за підвищення температури;

4) збільшення тривалості азотування за незмінних температури, тиску і складу газової суміші не змінює мікротвердість і сприяє плавнішому її переходу до твердості основи з одночасним розширенням зони дії підвищених значень мікротвердості (рис. 1b).

Максимальна мікротвердість нітридної зони отримана на сталі 38ХМЮА через те, що нітриди легувальних елементів мають вищу твердість, дисперсність, термічну тривкість порівняно з нітридами заліза, а зменшення мікротвердості з підвищенням температури азотування пояснюється зниженням ступеня дискретності нітридів. Внаслідок того, що нітриди заліза відрізняються невеликою термічною тривкістю і великою швидкістю коагуляції [3] твердість вуглецевих сталей мало залежить від температури азотування (рис. 1a, крива 4).

Згідно з результатами праці [3], дисперсність включень нітридів легувальних елементів чинить вирішальний вплив на значення і розподіл мікротвердості по товщині азотованого шару. Так, дослідження тонкої структури азотованої сталі 45Х за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-200 показали, що з підвищенням температури азотування з 833 до 873 К площа поверхні нітридів збільшується у середньому в 38 разів і, відповідно, знижується мікротвердість.

Отримані результати підтверджуються рентгеноструктурним аналізом. Відомо, що максимальна мікротвердість азотованого шару відповідає утворенню когерентних зародків нітридної фази, що викликають найбільші спотворення кристалічної ґратки матриці, усереднене значення яких характеризується шириною і інтенсивністю дифракційних максимумів α -фази. Зі збільшенням температури азотування і ростом нітридних частинок когерентність порушується, спотворення ґратки матриці та твердість шару зменшуються (рис. 1a).

Легувальні елементи, підвищуючи розчинність азоту в легованій α -фазі, призводять до зниження коефіцієнта дифузії азоту і товщини дифузійного шару. Товщина зменшується також зі збільшенням кількості вуглецю матриці. При цьому концентрація азоту в поверхневому шарі ϵ -фази змінюється несуттєво. Так, кількість ϵ -фази на сталі 20 становила 19%, а на сталі 45 – 21%.

Аналіз впливу параметрів іонного азотування на товщини нітридної зони h_N і дифузійного шару h та мікротвердість $HV1$ показав можливість ефективного регулювання цих характеристик, насамперед, шляхом зміни температури процесу. Отже, температура азотування є найуніверсальнішим енергетичним параметром процесу (рис. 2). При цьому найінтенсивніший ріст дифузійного шару спостерігали для вуглецевої сталі 45 (рис. 2, крива 2 залежності $h = f(T)$), а найменший – для легової сталі 38ХМЮА (крива 3). Останнє пояснюється низькою рухливістю азоту в нітридах легувальних елементів, які блокують дифузію в твердому розчині [3]. Глибина та інтенсивність росту нітридної зони h_N , навпаки, збільшуються з підвищенням ступеня легування нітридоутворювальними елементами, за винятком алюмінію і кремнію, які дещо знижують розчинність азоту [3]. У подальшому нітриди заліза і легувальні елементи перешкоджають дифузії азоту в товщину металу і розвитку зони внутрішнього азотування.

З підвищенням концентрації азоту в газовій суміші до 75% зростає товщина нітридної зони h_N , але подальше збільшення азоту призводить до зменшення h_N ,

що можливо викликано погіршенням очистки поверхні металу внаслідок меншої кінетичної енергії іонів азоту порівняно з іонами аргону [1] (рис. 2, залежності $h_N = f(C, N_2)$).

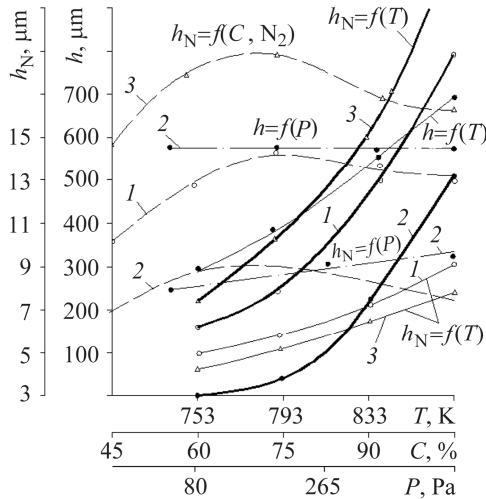


Рис. 2. Залежність глибини дифузійного шару h (суцільні товсті лінії) і нітридної h_N (суцільні тонкі) зони від температури, концентрації азоту в насиченій суміші (штрихові) і тиску P (штрихпунктирні лінії) для сталей: 1 – 45Х; 2 – 45; 3 – 38ХМЮА.

Fig. 2. The dependence of the diffusion layer depth h (thick solid line) and h_N nitride (thin solid) zone temperature, the concentration of nitrogen saturated in mixture (dashed line) and the pressure P (bar dotted line) for steels: 1 – 45X; 2 – 45; 3 – 38ХМЮА.

Підвищення тиску азото-аргонної суміші практично не змінює товщину дифузійного шару h , але дещо збільшує товщину нітридної зони h_N (штрихпунктирні лінії на рис. 2).

Застосування методу активного планування експерименту дало змогу отримати статистичні моделі впливу іонного азотування на товщину і мікротвердість зміцненого шару. У результаті статистичної обробки експериментальних результатів за 5%-ого рівня значимості отримані такі рівняння регресії:

$$y_1 = 256,12 + 18,27x_1; \quad y_2 = 16,72 + 0,95x_1 + 0,16x_2 + 0,20x_3; \\ y_3 = 7,30 - 0,65x_1 + 0,08x_2 + 0,19x_3,$$

де y_1 – загальна товщина дифузійного шару h ; y_2 – товщина нітридної зони h_N ; y_3 – мікротвердість $HV1$; x_1 – температура азотування; x_2 – вміст азоту в газовій суміші C , x_3 – тиск газової суміші.

Аналіз отриманих моделей підтверджує раніше одержані результати іонного азотування і дозволяє за відомими його параметрами знайти товщину нітридної та дифузійної зон, а також мікротвердість нітридної зони.

Останнім часом все більше уваги приділяють вивченню структурного стану поверхневих шарів для аналізу зношування металів на основі фізики міцності і пластичності кристалічних тіл [8].

За допомогою рентгеноструктурного аналізу виявлені залежності параметрів кристалічної ґратки від режимів іонного азотування, що дає можливість кількісно оцінити характеристики міцності поверхневого шару (рис. 3).

Результати рентгеноструктурного аналізу підтверджуються результатами металографічного аналізу, значенням і характером розподілу мікротвердості (див. рис. 1, рис. 2). Так, параметр ґратки a суттєво зменшується, а c , навпаки, зростає з підвищенням температури азотування (рис. 3b), що призводить до збільшення відношення c/a (рис. 3a). Внаслідок дифузії азоту в глибину дифузійного шару з підвищенням температури азотування його концентрація C_N на поверхні нітридного шару знижується, а отже, зменшується кількість і відповідно мікротвердість нітридного шару (див. рис. 1a).

Зменшення спотворень кристалічної ґратки (відношення c/a) зі збільшенням концентрації азоту в газовій суміші (крива c/a (N_2) на рис. 3a) одночасно компен-

сується підвищенням концентрації азоту в нітридній зоні $C_N(N_2)$ (рис. 3a) і призводить до незначного збільшення мікротвердості поверхневого шару (див. рис. 1).

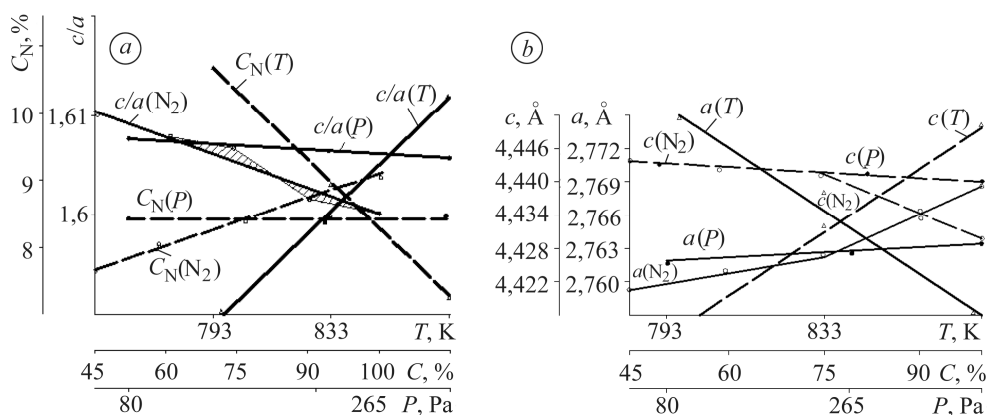


Рис. 3. Залежність відношення параметрів кристалічної ґратки (c/a) і концентрації азоту в поверхневому шарі (C_N) (a) та параметрів c і a (b) від режимів азотування (T , C , P) сталі 45X.

Fig. 3. Dependence ratio lattice parameters (c/a) and concentration of nitrogen in the surface layer (C_N) (a) and parameters c and a (b) and modes of nitriding (T , C , P) 45X steel.

Збільшення тиску газової суміші практично не змінює відношення параметрів c/a (P) (рис. 3a), що підтверджується характером зміни параметрів $c(P)$ і $a(P)$ (рис. 3b) і в заданих умовах зміни тиску газової суміші в газорозрядній камері практично не впливає на мікротвердість нітридної зони (див. рис. 1a, крива 4)

Однак зменшення відношення c/a з підвищенням концентрації азоту в газовій суміші (рис. 3a) і одночасно в нітридному шарі, а також його відхилення від прямолінійної залежності в області від 75 до 90% (заштриховані трикутники на рис. 3a) необхідно пояснити. Для цього побудовано залежності параметрів кристалічної ґратки a і c від режимів азотування (рис. 3b). Звідси видно, що із збільшенням концентрації азоту в газовій суміші зростає параметр a з одночасним зменшенням c і за вмісту 75% азоту швидкості зміни цих параметрів змінюються у зворотній пропорції, що дало змогу інтерпретувати залежність відношення c/a від вмісту азоту в газовій суміші прямою ($c/a(N_2)$) на рис. 3a). Водночас виявлені закономірності зміни параметрів $c(N_2)$ і $a(N_2)$ дають можливість обґрунтувати оптимальність іонного азотування в газовій суміші 75% N_2 + 25% Ar .

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що незалежно від складу газової атмосфери в поверхневому шарі утворюється ϵ ($Fe_{2-3}N$), γ' (Fe_4N) і α -фази. При цьому фазовий склад і співвідношення фазових структур в азотованому шарі можна регулювати шляхом зміни режимних параметрів азотування T , C і P (рис. 4).

Аналіз отриманих залежностей показує, що температура іонного азотування найсуттєвіше впливає на кількість тих чи інших фаз. Так, з її підвищенням зменшується вміст ϵ -фази в поверхневому шарі (рис. 4a) і одночасно збільшується кількість γ' - і α -фаз (рис. 4b, c). Зі збільшенням вмісту азоту і тиску газової суміші зростає кількість ϵ -фази (рис. 4a) і зменшується кількість γ' -фази (рис. 4b), при цьому практично не змінюється вміст α -фази (рис. 4c), кількість якої контролюється лише температурою іонного азотування в тліючому розряді, яка, своєю чергою, залежить від енергетичних характеристик процесу (густини струму і напруження на електродах газорозрядної камери).

Враховуючи різку різницю фізико-хімічних властивостей фазових структурних складників азотованого шару і можливість регулювання їх кількості і спів-

відношення, появляються широкі можливості отримання шарів із заданими характеристиками поверхонь.

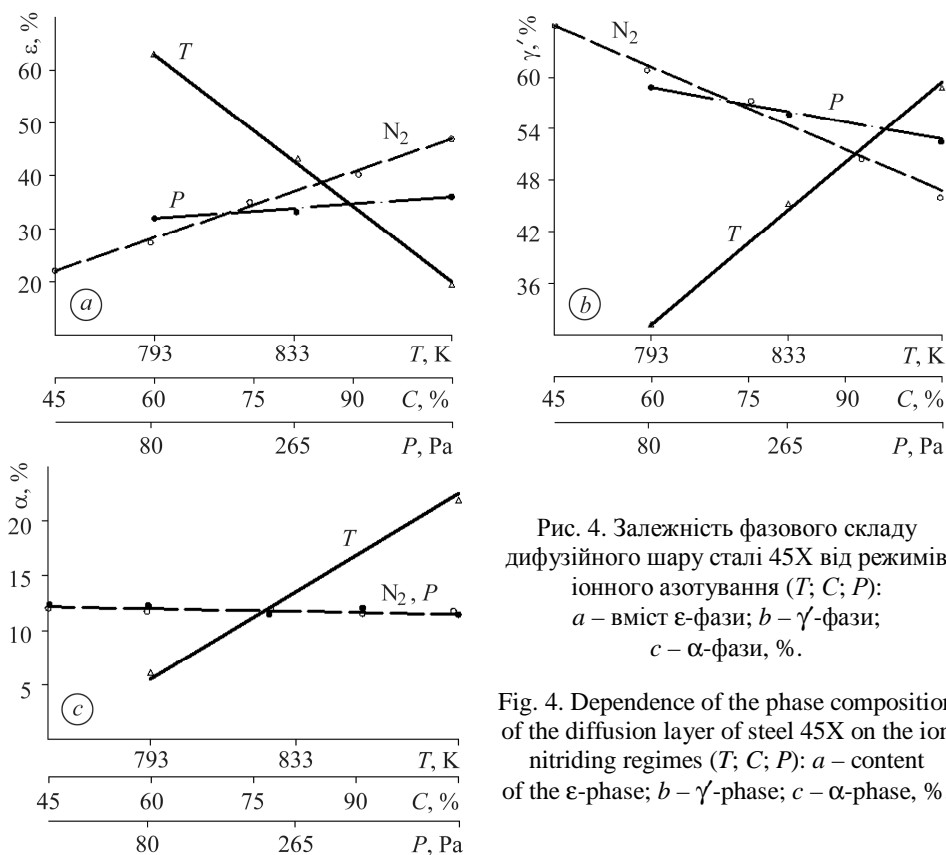


Рис. 4. Залежність фазового складу дифузійного шару сталі 45X від режимів іонного азотування (T ; C ; P): a – вміст ϵ -фази; b – γ' -фази; c – α -фази, %.

Fig. 4. Dependence of the phase composition of the diffusion layer of steel 45X on the ion nitriding regimes (T ; C ; P): a – content of the ϵ -phase; b – γ' -phase; c – α -phase, %.

Як показали багаточисельні дослідження [1–3, 6], структура шару і його фазовий склад визначають експлуатаційні характеристики виробів. Зокрема, для відкритих пар тертя (зубчасті колеса, зірочки ланцюгових передач, пальці конвеєрів і т. д.) застосовують деталі з високою твердістю, сформовані на базі ϵ -фази (Fe_2N). Для закритих пар тертя (підшипники ковзання, зубчасті колеса, коробки передач і т. д.) необхідне формування азотованого шару з розвинутою нітридною зоною, яка складається з малоазотистих пластичних нітридних фаз γ і γ' (Fe_3N і Fe_4N), які добре припрацьовуються та локалізують пластичні деформації і перешкоджають розвитку руйнування деталі. Основний внесок в підвищення границі витривалості за знакомінних навантажень робить зона внутрішнього азотування (α -фаза). Також α -фаза, але 2-го роду, тобто коли утворюються нітриди легувальних елементів TiN , ZrN і HfN [3], підвищує жароміцність.

Для експлуатації деталей у корозивних середовищах за підвищених температур бажано отримувати дифузійні шари з поверхневою нітридною зоною. Володіючи високою корозійною тривкістю, ϵ -фаза блокує транспорт атомів кисню в матрицю і перешкоджає адсорбційному зниженню міцності (ефект Ребіндера) в статичних умовах і за впливу знакомінних напружень [3, 6].

Подальші рентгеноструктурні дослідження фазових структурних складників іонно-азотованих шарів дадуть змогу глибше зрозуміти механізми їх утворення, оцінити кількісний та якісний їх вплив на фізико-хімічні властивості азотованих поверхонь і, що найважливіше, змінювати ці властивості залежно від умов експлуатації деталей машин.

ВИСНОВКИ

На основі досліджень і аналізу літературних джерел обґрунтовано важливість і актуальність вивчення тонких механізмів іонного азотування металів у тліючому розряді для практичного їх застосування шляхом оптимальної комбінації параметрів технологічного режиму з пріоритетом енергетичних підходів.

Сформульовані загальні закономірності зміни мікротвердості нітридної зони залежно від автономних параметрів режиму азотування та обґрунтовані за результатами рентгеноструктурного аналізу фазового складу азотованих поверхонь.

Структура азотованого шару і його фазовий склад визначають фізико-механічні характеристики поверхонь деталей, а тому отримані та проаналізовані залежності товщин нітридної зони h_N і дифузійного шару h від параметрів азотування, температури, складу газової суміші та її тиску. Отримані також статистичні моделі взаємозв'язку параметрів азотування з товщиною нітридної і дифузійної зони та їх мікротвердістю. Виконано рентгеноструктурний аналіз фазових структурних складників азотованих шарів і проаналізовано зміну параметрів кристалічної ґратки c і a нітридних частинок залежно від концентрації азоту в нітридній зоні C_N та досліджено фазовий склад дифузійного шару на сталі 45Х залежно від режимів азотування (T , C і P).

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние ионного азотирования на физико-химические свойства металлических поверхностей с позиции разработанной энергетической модели газоразрядных технологий с возможностью комбинирования режимных (температура, давление и состав газовой смеси, продолжительность насыщения) и энергетических (плотность тока и напряжения) параметров процесса.

SUMMARY. The influence of ion nitriding on the physicochemical properties of metal surfaces is studied from the standpoint of the developed energy model of gas-discharge technologies with the possibility of combining the process parameters (temperature, pressure and composition of the gas mixture, duration of saturation) and energy (current and voltage density).

1. Пастух И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
2. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б. Н. Арзамасов, А. Г. Братухин, Ю. С. Елисеев, Т. А. Панайоти. – М.: Изд-во МГТУ им Н. Э. Баумана, 1999. – 400 с.
3. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д. Структура и прочность азотированных сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
4. Alonso J. A. and March N. H. Electrons in metals and alloys. – London: Acad. press, 1989. – 604 с.
5. Кіндрачук М. В., Стечишин М. С., Михайлів Н. П. Вплив попереднього іонно-плазмового наводнювання на трибологічні властивості іонно-азотованих поверхонь // Проблеми тертя та зношування: Наук.-техн. зб. – К.: НАУ-друк, 2009. – Вип. 50. – С. 180–189.
6. Стечишин М. С. Довговічність деталей обладнання харчової промисловості при корозійно-механічному зношуванні: дис. д-ра техн. наук. – Хмельницький, 1998. – 346 с.
7. Шевеля В. В., Олександренко В. П. Трибохимия и реология износостойкости. – Хмельницький: ХНУ, 2006. – 278 с.
8. Рыбакова Л. М., Куксенова Л. И. Структура и износостойкость металлов. – М.: Машиностроение, 1982. – 210 с.

Одержано 27.03.2017