

МІЦНІСТЬ І ПЛАСТИЧНІСТЬ АЗОТОВАНИХ У ТЛЮЧОМУ РОЗРЯДІ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ МЕТАЛІВ

М. С. СТЕЧИШИН, Н. М. СТЕЧИШИНА, А. В. МАРТИНЮК,
М. М. ЛУК'ЯНЮК

Хмельницький національний університет

На основі моделей Орована і Мотто–Набарро отримано залежності зміцнення зони внутрішнього азотування від об'ємної частки нітридів і карбідів легувальних елементів, їх діаметра і відстані між ними. Сформовано дифузійні шари з максимальними міцнісними характеристиками легуванням, керуванням морфологією і геометрією виділення нітридів.

Ключові слова: азотування в тліючому розряді, моделі Орована і Мотто–Набарро, міцність, пластичність.

Під час азотування сплавів заліза значною твердістю володіє лише γ' -фаза (Fe_4N), яка займає незначний об'єм в азотованому шарі. Тому азотування вуглецевих сталей несуттєво, а легуваних, навпаки, відчутно збільшує твердість γ' -фази (Fe, Me) $_4\text{N}$, а також зони внутрішнього азотування [1]. В останньому випадку це головне пов'язано з утворенням в α -розчині дисперсних нітридів легувальних елементів TiN , CrN , $(\text{Fe, Al})_4\text{N}$, твердість яких залежно від вмісту азоту у фазах становить 20; 10...15 і 10...12 GPa [2]. Їх формування супроводжується пружними спотвореннями кристалічних ґраток α -фази, що підтверджують результати досліджень [2]. Найбільша твердість відповідає температурам азотування, за яких виникають нітриди, повністю когерентні з α -фазою. При цьому зміцненню сприяють сильні поля пружних спотворень ґратки матриці.

Під час азотування за високих температур укрупнюються частинки нітридів, порушується когерентність, а отже, знижується твердість. У цьому випадку дислокації затримуються на виділеннях нітридів доти, поки прикладені напруження не досягнуть достатнього для згину дислокацій значення і проходження між частинками. Максимальні напруження для пересування дислокацій відповідають відстаням між частинками, що сумірні з їх розмірами [2].

Змінюючи режимні (температуру, тиск, склад газової суміші, час азотування) та енергетичні (густину струму, напруження) параметри азотування, вдається отримати в дифузійній зоні неоднакові за морфологією та геометрією виділення, а отже, різне зміцнення [3].

Нижче теоретично досліджено зміни тонкої структури азотованих дифузійних шарів, щоб домогтися максимальної їх міцності та пластичності.

Методи досліджень. Азотували на установці УАТР-1 діодного типу за постійного струму у безводневих газових середовищах (75% азоту і 25 аргону та 90 азоту і 10% аргону), температури азотування 793...873 К, тиску газової суміші 80...450 Pa, впродовж 1...4 h. Установка додатково укомплектована нагрівальними елементами, розміщеними в газорозрядній камері, що дає можливість довільно змінювати напругу і густину струму [4].

Мікротвердість вимірювали приладом ПМТ-3 з фіксацією значень $HV_{0,1}$ як на поверхні, так і на відстанях від неї 0,25; 50; 100; 200; 300; 500; 1000 μm . Структуру і товщину фазових складників азотованих зразків визначали за допомогою металографічного мікроскопа МИМ-10 після їх травлення в 3%-му спиртовому розчині азотної кислоти. Рентгеноструктурний аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому випромінюванні залізного анода в діапазоні кутів $2\Theta = 20 \dots 100^\circ$ з кроком сканування $0,1^\circ$ і часом експозиції 10 с.

Результати та їх обговорення. Найбільше на зносотривкість азотованих шарів впливає зона внутрішнього азотування, тобто її міцність і пластичність. Тому поверхні деталей відкритих пар тертя повинні володіти високою твердістю [5], а закритих одна повинна бути м'якою і забезпечувати припрацювання зони контакту.

За теорією дислокацій зміцнення під час формування зон внутрішнього азотування – результат гальмування дислокацій виділеннями нітридів заліза і легувальних елементів, тому ступінь їх зміцнення можна розрахувати за моделями Орована і Мотто–Набарро.

Згідно з уточненням деяких авторів, формула Орована для дотичних напружень за некогерентних виділень має вигляд

$$\Delta\tau = 0.85 \frac{Gb}{2\pi(R-2r)} 0,5[1 + (1-\mu)] \ln \frac{R-2r}{2b}, \quad (1)$$

де $\Delta\tau$ – ступінь зміцнення; G – модуль зсуву матеріалу матриці; b – вектор Бюргера; r – радіус частинок; R – відстань між їх центрами; μ – коефіцієнт Пуассона матеріалу частинок.

Використовуючи отримані результати досліджень тонкої структури азотованих шарів [1], а також літературні [3, 6, 7], за програмою Mat-Cad розрахували зміну міцності $\Delta\tau$ залежно від діаметрів нітридних частинок (5...100 nm) і відстані між їх центрами (5...140,5 nm). Виявили (рис. 1), що зі збільшенням розміру дисперсних фаз і відстані між ними опір зони внутрішнього азотування зсувній пластичній деформації послаблюється.

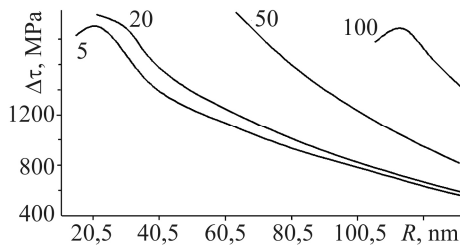


Рис. 1. Залежність ступеня зміцнення $\Delta\tau$ від розміру R зони внутрішнього азотування заліза – відстані між центрами частинок за моделлю Орована; числа на кривих – діаметри частинок, nm.

Fig. 1. Dependence of the degree of strengthening $\Delta\tau$ on the size R of the zone of the iron internal nitriding – the distance between the centers of the particles by the Orovana model; the numbers on the curves – the particles diameters, nm.

За когерентних виділень частинки під час деформації перерізаються дислокаціями. При цьому згідно з моделлю Мотто–Набарро напруження плинності залежать від середньоарифметичного значення внутрішніх напружень:

$$\tau = 2G\epsilon f_V, \quad (2)$$

де τ – напруження зсуву; f_V – об'ємна частка частинок

$$f_V = (0,81d / R)^3, \quad (3)$$

тут $d = 2r$ – їх діаметр, а R – віддаль між центрами частинок.

Ступінь зміцнення визначають за виразом [2]

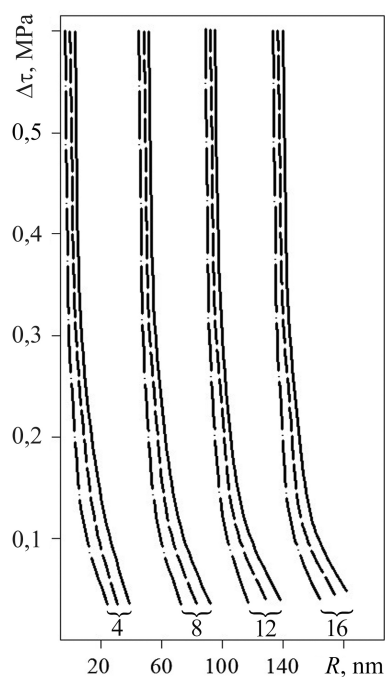
$$\varepsilon = \frac{3K\delta}{3K + 2E(1 + \mu)}, \quad (4)$$

де $K = (E/3)(1 - 2\mu)$ – об’ємний модуль частинок, E – модуль Юнга матеріалу частинки; $\delta = c/a$ – параметр спотворення ґратки матриці [3]. У результаті формула для розрахунку критичного напруження зсуву набуде вигляду

$$\tau = \frac{2G(1 - 2\mu)c/a}{(0,81d/R)^3}. \quad (5)$$

Рис. 2. Залежність ступеня зміцнення зони внутрішнього азотування сплавів заліза від відстані між центрами нітридних частинок за моделлю Мотто–Наварро. Числа на кривих – діаметр частинок, nm. Суцільна лінія – CrN; штрихова – Cr₂N; штрих-пунктирна – TiN.

Fig. 2. Dependence of the degree of strengthening of the zone of internal nitriding of iron alloys on the distance between the centers of the nitride particles by the Motto–Nabarro model. The numbers on curves are the particles diameter, nm. Solid line – CrN; dotted – Cr₂N; dash and dot line – TiN.



За формулою (5) для оцінки напружень зсуву в зоні внутрішнього азотування заліза і його сплавів з когерентними виділеннями хрому і титану отримали залежності зміцнення τ від діаметра частинок (2...80 nm) і відстані між ними (2...180 nm) (рис. 2). Вихідні дані для розрахунку взяті з літературних джерел [1–7].

Встановили, що максимально зміцнити внутрішній азотований шар можна, оптимізуючи діаметр когерентних і некогерентних виділень і відстань між ними. Отже, сучасні технології азотування в тліючому розряді не враховують цей чинник зміцнення для оптимізації властивостей матеріалів, тому не повністю реалізують всі можливості, закладені у процесах азотування. Розрахунок за формулою (5) також підтвердив залежність зміцнення зони внутрішнього азотування від об’ємної частки нітридів, що виділяються, та їх природи (рис. 3). При цьому зміцнювальна дія нітридів легувальних елементів (Ti, Cr) майже однакова (прямі 1 і 2 на рис. 3). Водночас зміцнення матриці карбідами (пряма 3) вказує на доцільність карбоазотування для підвищення міцності і пластичності зони внутрішнього азотування, що підтвердили результати досліджень корозійно-механічного зношування азотованих сталей в кислих, лужних і нейтральних корозивно-активних середовищах [1].

Подамо формулу Мотто–Набарро в дещо іншому вигляді:

$$\tau \approx 0,6 \frac{Gb}{r} \sqrt[3]{f_V}. \quad (6)$$

Як бачимо, тут ефект зміцнення суттєво залежить від розміру r частинок, що виділяються, і слабше – від загального їх об’ємного вмісту. Рис. 3 (пряма 4) ілюструє можливість зміцнити матрицю вуглецевих сталей 20 і 45, зменшуючи

дисперсність частинок нітридів. Отже, щоб втричі підвищити міцність за напруженнями зсуву, необхідно вдвічі зменшити дисперсність частинок.

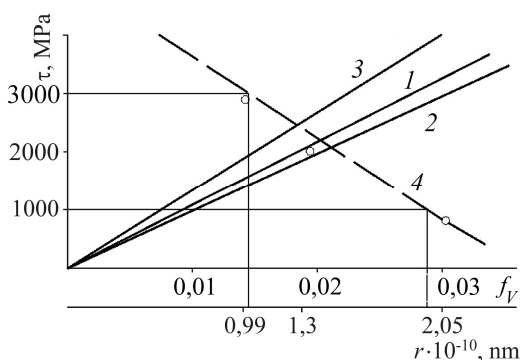


Рис. 3. Вплив об'ємної частки нітридів f_V (1 – TiN; 2 – CrN) і карбиду вольфраму (3), а також радіуса дисперсних нітридних частинок r (пряма 4 – $\tau = f(r)$) на напруження зсуву зони внутрішнього азотування заліза (модель Мотто–Набарро).

Fig. 3. Influence of volumetric fraction of nitrides f_V (1 – TiN; 2 – CrN) and tungsten carbide (3) as well as the radius of dispersed nitride particles r (line 4 – $\tau = f(r)$) on strengthening of the zone of iron internal nitriding (Motto–Nabarro model).

Виявили (рис. 3), що зміцнення залізної матриці нітридами титану (TiN) ефективніше, ніж нітридами хрому (CrN), але найдоцільніше формувати карбіди легувальних елементів. При цьому зміцнювальна дія нітридів легувальних елементів (Cr, Zr, W, Al тощо) приблизно однакова (прямі 1, 2 на рис. 3). Зокрема, зміна модуля пружності різних матеріалів за кімнатної температури [7] і теоретичні розрахунки вказують на ефективність карбідних фаз легувальних елементів типу $(Fe, Me)_n(NC)$ або $(Fe, Me)_n(NCO)$, тобто карбонітридних і карбоксинітридних фаз.

Встановили, що азотуванням вуглецевих низьколегованих сталей можна досягти міцності 300...400 МПа, а збільшуючи ступінь легування, підвищити значення τ для сталі 38ХМЮА до 700...800 МПа [6]. Однак теоретично воно сягає від 45 до 5000 МПа, що дає можливість суттєво збільшити міцність азотованого шару (рис. 3).

У праці [2] пластичні характеристики запропоновано визначати не за результатами вимірювань мікротвердості [4], а за діаграмами навантаження, де за критерій пластичності вибрали відношення площі, обмеженої ділянкою навантаження і розвантаження, до загальної площі під кривою діаграми, що пропорційна повній роботі втискування $\mu = A_1/A_2 \cdot 100\%$. Виявили, що для азотованої сталі 45 $\mu = 80\%$ (для фаз Fe_3N , Fe_4N) і 65% для фази Fe_2N , тобто мінімальну пластичність має високоазотована ξ -фаза, а високу – малоазотисті нітридні фази Fe_3N і Fe_4N , а також покриви змішаного карбонітридного типу Fe_3NC , Fe_2NC .

ВИСНОВКИ

Виявлено, що максимально зміцнити азотовані шари можна, оптимізуючи структуру когерентних і некогерентних виділень нітридів. Встановлено, що пластичність азотованого шару залежить від його фазового складу. Мінімальна притаманна високоазотистим ξ - і ϵ -фазам, а максимальна – малоазотистим Fe_3N і Fe_4N . Прогнозувати склад сплавів можна за об'ємною часткою нітридів у матриці, концентрацією легувальних елементів, зв'язаних у нітриди.

РЕЗЮМЕ. На основани моделі Орована і Мотто–Набарро отримані залежності упрочнення зони внутрішнього азотування від об'ємної частки нітридів і карбідів легуючих елементів, їх діаметра і відстані між ними. Отримані дифузійні шари з максимальними прочностними характеристиками легування, управлінням морфологією і геометрією виділення нітридів.

SUMMARY. On the basis of the Orowan and Motto–Nabarro models the dependences of strengthening of the zone of the internal nitriding on the volume fraction of nitride and carbides particles of alloying elements, their diameter and distance between particles. The diffusion layers with maximal strength properties both due to alloying and control of morphology and geometry of nitrides are obtained.

1. *Стечишин М. С.* Довговічність деталей обладнання харчової промисловості при корозійно-механічному зношуванні: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Хмельницький, 1998. – 32 с.
2. *Лахтин Ю. М. Коган Я. Д.* Структура и прочность азотированных сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.
3. *Вплив* іонного азотування сталей в тліючому розряді на структуру і властивості покриттів / М. С. Стечишин, А. В. Мартинюк, Ю. М. Білик, В. П. Олександренко, Н. М. Стечишина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **53**, № 3. – С. 49–55.
(*Influence of the ionic nitriding of steels in glow discharge on the structure and properties of the coatings / M. S. Stechyshyn, A. V. Martynyuk, Yu. M. Bilyk, V. P. Oleksandrenko, N. M. Stechyshyna // Materials Science. – 2017. – 53, № 3. – P. 343–350.*)
4. *Стечишин М. С., Соколова Г. М., Білик Ю. М.* Вплив енергетичних і режимних параметрів на фазову структуру і мікротвердість іонно-азотованих конструкційних сталей // Проблеми тертя та зношування. – 2017. – № 2. – С. 56–64.
5. *Трибологічні* властивості комбінованих метало-оксидокерамічних шарів на легких сплавах / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, В. В. Шмирко, А. Р. Киця // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 2. – С. 55–64.
(*Tribological properties of combined metal-oxide-ceramic layers on light alloys / M. M. Student, V. M. Dovhnyuk, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, V. V. Shmyrko, and A. R. Kytsya // Materials Science. – 2012. – 48, № 2. – P. 180–190.*)
6. *Самсонов Г. В.* Нитриды. – К.: Наук. думка, 1969. – 380 с.
7. *Гольштейн М. О.* Дисперсные упрочнения конструкционных сталей нитридами // Металловедение и терм. обработка металлов. – 1975. – № 11. – С. 50–56.

Одержано 27.10.2017