

АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ В ГАЗОВОМ ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.А. Андреев, В.М. Шулаев, Л.П. Саблев

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 01.08.2006

Исследованы физико-механические характеристики слоёв, азотированных в газовом дуговом разряде в среде азота при давлении 0,665 Па. Показано, что этот процесс зависит только от концентрации атомарного азота и температуры подложки, то есть азотирование имеет место при бомбардировке как ионами, так и электронами. Скорость азотирования одинакова в обоих случаях. Бомбардировка ионами или электронами является только удобным инструментом для обеспечения необходимой температуры подложки. Чистота обработки поверхности после азотирования при электронной бомбардировке не изменяется.

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические положения процесса азотирования к настоящему времени характеризуются двумя подходами. Первый из них сформулирован как учеными школы Лахтина Ю.М., так и учеными немецкой школы [1, 2]. Другой принцип сформулирован Б.Н. Арзамасовым с сотрудниками [3].

Обе модели основаны на движении положительных ионов от анода к катоду. И в первой, и во второй модели образующим началом является бомбардировка поверхности металла положительными ионами азота. Это предполагает только один вариант полярности: подложка может иметь только отрицательный потенциал.

Как бы существенно не отличались эти модели, в них есть одно общее: они обе основаны на движении положительных ионов в естественном направлении от анода к катоду. Таким образом, и в первой, и во второй модели образующим началом является бомбардировка поверхности металла положительными ионами активного компонента. Это предполагает только один вариант полярности: деталь может служить только катодом.

При ионной бомбардировке происходит интенсивное распыление поверхности подложки, что часто требует последующей механической обработки (шлифования, полирования).

Исследования азотирования в газовом дуговом разряде низкого давления (дуговой разряд с накаливаемым катодом в качестве эмиттера электронов) показали, что азотирование подложек из армко-железа, хромистых сталей и титана в смеси Ar-N₂, а также стали Р6М5 в азоте происходит в условиях поддержания их

необходимой температуры и в «плавающем» (отрицательном) потенциале, т.е. при отсутствии распыления поверхности, поскольку величина плавающего потенциала значительно ниже порога распыления железа [4]. Однако при этом имеет место бомбардировка ионами азота.

В 1974 г. появилась статья [5], автор которой показал, что для процесса азотирования железа и стали в тлеющем разряде существенны только атомы азота и температура подложки. Но эта статья осталась незамеченной. В литературе до сих пор продолжают называть азотирование в тлеющем разряде “ионным”, а в зарубежной – “плазменным”, хотя последнее определение нельзя назвать однозначным, так как плазма при азотировании может быть создана различными разрядами: тлеющим, высокочастотным, дуговым с накаливаемым катодом, дуговым с холодным катодом.

Позже, в 1982 г., появились сведения об азотировании стали в тлеющем разряде в атмосфере аммиака (который легко разлагается в разряде с образованием атомарного азота) при положительном потенциале на образцах [10]. Однако эти исследования не получили дальнейшего развития.

Целью данной работы является исследование физико-механических характеристик азотированных слоёв, полученных при положительных и отрицательных потенциалах подложки в газовом дуговом разряде низкого давления, в частности, для исключения распыления поверхности подложки.

МЕТОДИКИ

Исследования проводили на установке “Булат-6”, в которой один из испарителей был

закрыт экраном, непроницаемым для частиц испаренного металла и пропускающим электроны и частицы газа, т.е. созданы условия для осуществления двухступенчатого разряда. Это разряд, в котором положительный столб дуги разделён на две ступени, первая из которых представляет собой вакуумную дугу с холодным катодом, а вторая ступень – положительный столб дугового разряда в плазме рабочего газа низкого давления [6, 7]. Газовая плазма этого разряда может быть использована для целого ряда вакуумно-плазменных процессов, таких как: вакуумный прогрев изделий электронами, азотирование, плазмохимическая обработка, ионная очистка поверхностей, предшествующая процессу нанесения покрытия, и т.п. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд существует в диапазоне давлений азота $0,01 \div 0,1$ Па, т.е. при давлениях на 2 ÷ 3 порядка более низких, чем давление при тлеющем разряде.

Процессы азотирования изучались при использовании режущих пластин из стали Р6М5 (0,80 – 0,88 С; 3,8 – 4,4 Cr; 5,5 – 6,5 W; 1,7 – 2,1 V; 5,0 – 5,5 Mo) после стандартной термообработки (HRC 63-65). Глубина азотирования и фазовый состав определялись по изменению микротвёрдости (прибор ПМТ-3, нагрузка 50 и 100 г) и послойным рентгенографированием (ДРОН-3, излучение линий NiK_{α} и CuK_{α}). Температуру подложки регулировали электронагревателем, а также изменением величины её потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Проведены исследования процессов азотирования в газовой части двухступенчатого вакуумно-дугового разряда [8 – 10].

Эксперименты по определению зависимости толщины и микротвёрдости азотированного слоя от температуры показали следующие результаты (рис. 1).

Напряжение на образцах было отрицательным, и его величина регулировалась при поддержании заданной температуры в пределах $150 \div 200$ В. Из графиков видно, что при прочих равных условиях с увеличением давления азота скорость азотирования снижается, а микротвёрдость возрастает.

Характер распределения микротвёрдости по толщине в зависимости от температуры азотирования показан на рис. 2.

Видно, что микротвёрдость верхних слоёв, полученных при температуре 570°C , меньше,

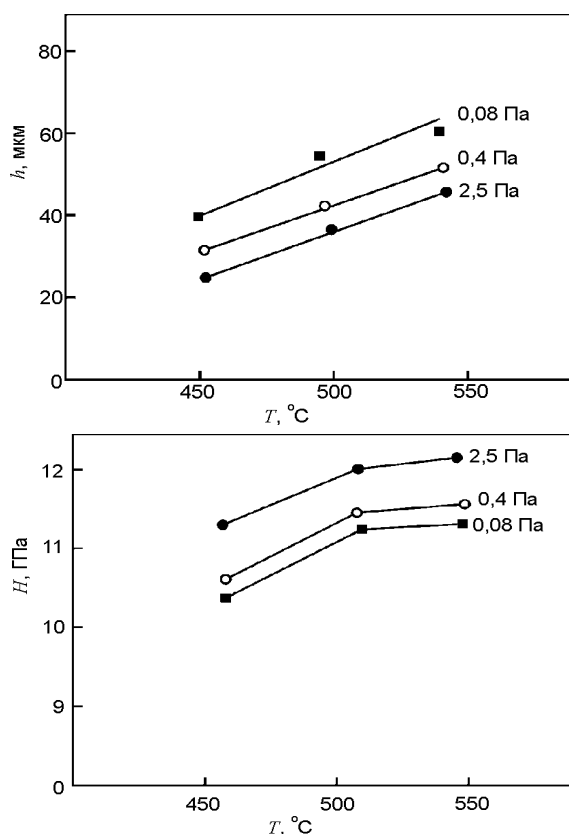


Рис. 1. Зависимость толщины и микротвёрдости азотированного слоя Р6М5 от температуры при различных давлениях азота; время азотирования 40 мин.

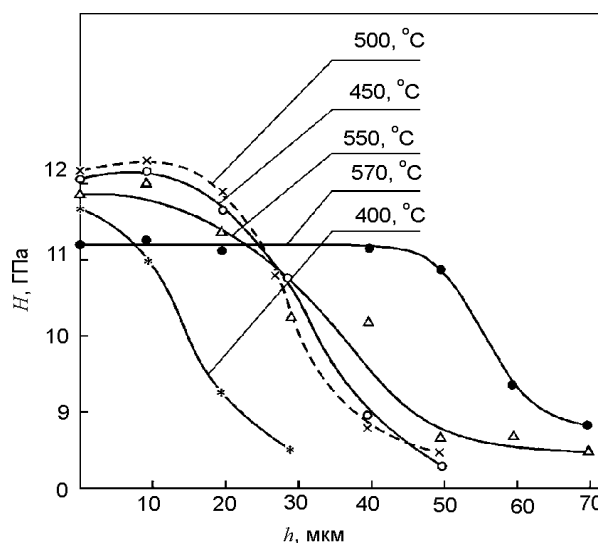


Рис. 2. Распределение микротвёрдости (H) по глубине (h) стали Р6М5 при различных температурах: $t = 40$ мин; $P_{N_2} = 5 \cdot 10^{-2}$ Па.

чем азотированных при более низких температурах, за счёт распада ϵ -фазы, характеризующейся более высокой твёрдостью, чем твёрдый раствор азота в железе. Соответствующие изменения фазового состава поверхности стали приведены на рис. 3 и 4.

Сравнительный анализ дифрактограмм показывает, что азотирование при $P_N = 8 \cdot 10^{-2}$ Па

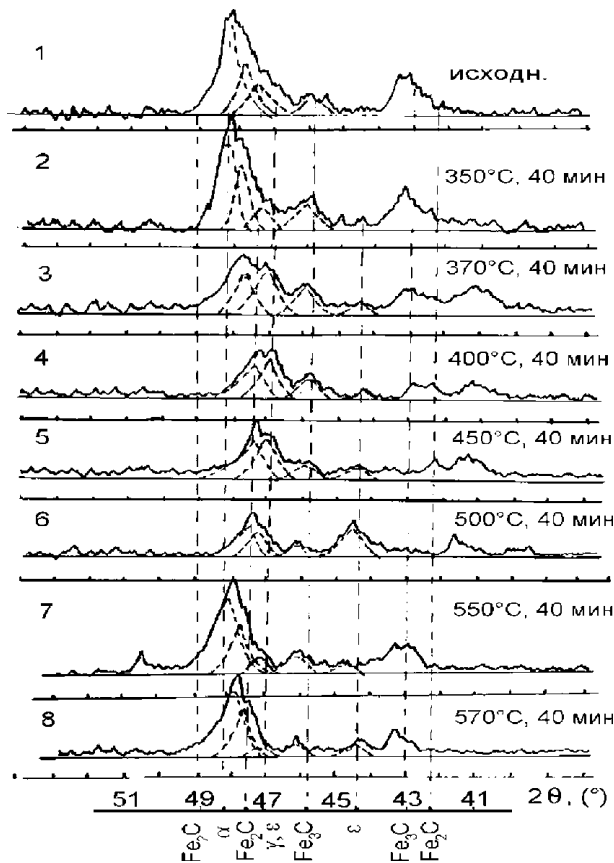


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм стали Р6М5, азотированной при различных температурах и $P_N = 5 \cdot 10^{-2}$ Па: 1 – исходное состояние; 2 – 8 – обработка при температурах 350÷570°C, 2θ – углы отражения рентгеновских лучей.

и температуре 350 °С в течение 40 мин приводит к заметным изменениям фазового и структурного состояний. Смещение дифракционного максимума (110) α -Fe в область малых углов отражения (θ) свидетельствует об образовании твёрдого раствора азота в железе и появлении следов ϵ -фазы ($Fe_{2-3}N$). Тенденция усиливается с повышением температуры азотирования. Для образцов, азотированных в интервале температур 450 ÷ 500 °С на глубине проникновения рентгеновских лучей, обнаруживается слой ϵ -фазы. При более высоких температурах азотирования (550 ÷ 570 °С) нитридные фазы на поверхности не создаются в заметных количествах, и увеличение микротвёрдости обусловлено главным образом образованием твёрдого раствора азота в железе.

Послойный рентгеновский анализ даёт типичную картину изменения фазового состава по глубине (рис. 4). В приповерхностной зоне на глубине проникновения рентгеновских лучей (~3 мкм) существует азотированный слой, состоящий из ϵ -($Fe_{2,3}N$)- и γ' -(Fe_4N)-фаз.

По мере стравливания слоёв остаются низшие нитриды и твёрдый раствор с различной концентрацией азота. Дифракционный максимум (110) смещается в сторону больших углов отражения (2θ) и приближается к значению, соответствующему исходному состоянию Р6М5 на глубине ~40 мкм.

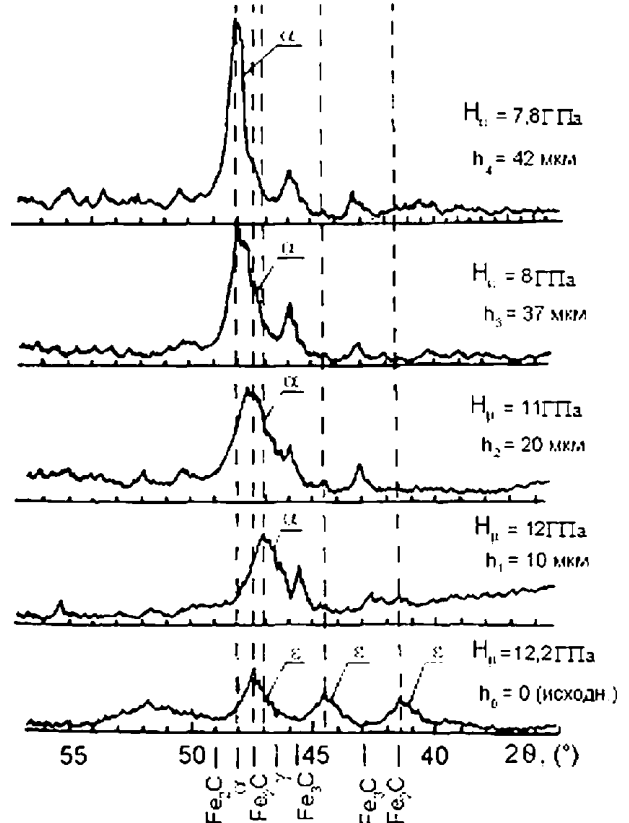


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм, снятых для азотированной стали Р6М5 на различной глубине: H_μ – микротвёрдость; h_i – толщина стравленного с поверхности слоя.

Временная зависимость изменения глубины слоя при давлении азота $P_N = 8 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 500 °С обнаруживает особенности динамики этого процесса (рис. 5).

Они состоят в том, что за первые 15 ÷ 20 мин достигаются максимальные значения микротвёрдости (~12 ГПа) на глубине до 20 ÷ 30 мкм с постепенным их уменьшением до исходной величины на глубине ~70 мкм. В дальнейшем с увеличением времени до 300 мин продвижение фронта насыщения азотом (увеличение микротвёрдости) в глубину замедляется. При этом в интервале глубины 10 ÷ 50 мкм значение микротвёрдости ~11,5 ГПа соответствует твёрдому раствору. Скорость азотирования на первоначальных этапах составляет около 1 мкм/мин.

Сравнение характера распределения микротвёрдости по глубине для случаев азоти-

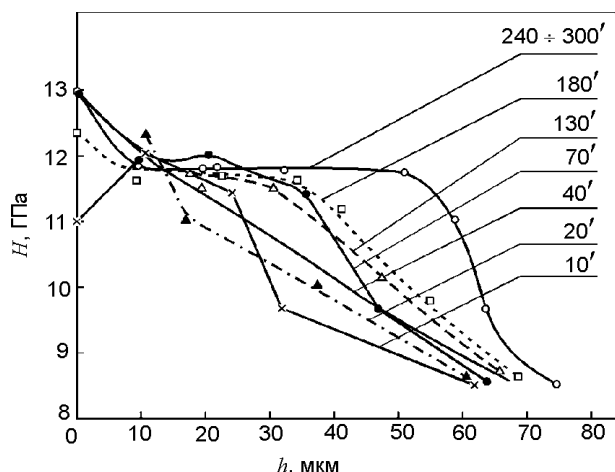


Рис. 5. Распределение микротвёрдости по глубине азотированного слоя в зависимости от времени обработки при $P_N = 5 \cdot 10^{-2}$ Па; $T = 500$ °С; 10' – 300' – время обработки в минутах.

вания в режимах с положительным и отрицательным потенциалами на образцах свидетельствует об их идентичности (рис. 6).

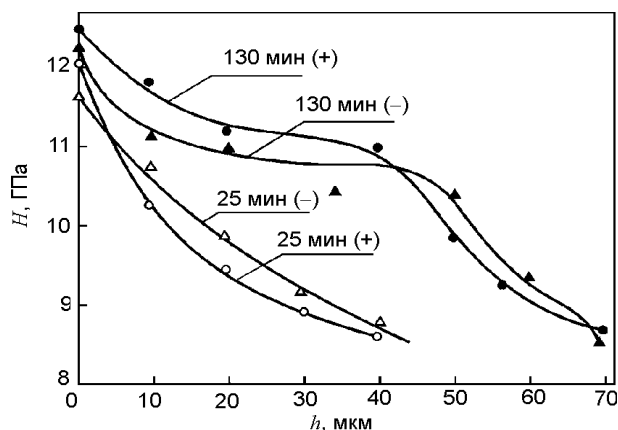


Рис. 6. Распределение микротвёрдости по глубине азотированного слоя в зависимости от времени и знака потенциалов на образцах при $P_N = 5 \cdot 10^{-2}$ Па; 500 °С; (+) и (-) – положительное или отрицательное значение потенциала подложки в процессе обработки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возможность азотирования в газовой части двухступенчатого вакуумно-дугового разряда при отрицательном или положительном потенциале, приложенного к образцу, указывает на существенное отличие от способа ионного азотирования в тлеющем разряде. Ключевая роль здесь, по-видимому, принадлежит рабочему газу азоту, который находится в возбуждённом состоянии. Сведения о состоянии азота в межэлектродной плазме вакуумной дуги при давлении $0,1 \div 1$ Па были получены ранее [11].

Факт азотирования при положительной полярности отрицает механизм образования

нитридов в газовой среде, так как поверхность, бомбардируемая электронами, не распыляется. Нет распыления подложки и при плавающем потенциале. Совпадение данных по азотированию при отрицательном и положительном потенциале на образце свидетельствует об отсутствии заметного вклада молекулярных и атомарных ионов в процесс азотирования. Поэтому логично предположить, что высокой активностью при насыщении поверхности образцов азотом обладают нейтральные атомы.

Основными компонентами газового вакуумного дугового разряда являются ионы молекулярного азота N_2^+ , нейтральные атомы азота N и возбужденные молекулы азота в различных метастабильных состояниях. Возбужденные молекулы азота при столкновении с поверхностью образца теряют энергию возбуждения (происходит дезактивация метастабильного состояния), и в процессе азотирования эти молекулы не участвуют. Ионы молекулярного азота N_2^+ обладают значительной кинетической энергией в результате ускорения в электрическом поле разрядного промежутка и принимают участие в нагреве подложки и распылении её поверхности, увеличивая шероховатость.

Для того, чтобы переход молекул азота был энергетически выгоден в диссоциативное хемосорбированное состояние, необходимо обеспечить выполнение соотношения:

$$Q_c > \frac{1}{2} E_d,$$

где Q_c – теплота хемосорбции;

E_d – энергия диссоциации [12].

Энергия диссоциации N_2 на два атома азота $E_d = 941,6$ кДж/моль; теплота хемосорбции азота на железе $Q_c = 293$ кДж/моль. Эта величина меньше половины энергии диссоциации. Поэтому прямая реакция перехода молекул азота после физической адсорбции с последующей диссоциацией на атомы, которые затем хемосорбируются, невозможна.

Особенности состояния газа в межэлектродном пространстве вакуумной дуги (например, газометаллическая плазма при испарении титана) заключаются в том, что в диапазоне давлений $0,01 \div 1$ Па концентрации молекул азота и молекулярных ионов N_2^+ близки по величине. Примерно такая же концентрация молекул азота в возбуждённом преддиссоциативном состоянии $A^3\Sigma_u^+$, сече-

ние диссоциации которых намного больше, чем сечение диссоциации основного состояния молекулы N_2 . При этом концентрация атомарного азота на порядок ниже, однако её, видимо, достаточно для обеспечения процесса азотирования ([11]).

Соединения Fe-N обладают малой термодинамической прочностью. Например, энергия образования молекулы Fe_2N $G_f = 21$ кДж/моль, температура распада 500 °C; для сравнения у молекулы CrN соответственно $\Delta G_f = 94,3$ кДж/моль и 1600 °C, а у молекулы $Mo_2N - \Delta G_f = 45,7$ кДж/моль и 800 °C. Поэтому во время бомбардировки ускоренными частицами одновременно с образованием соединений Fe-N происходит их диссоциация, и, таким образом, усиливается генерация атомарного азота. На поверхности подложки образуется слой нитридов железа, соотношение ϵ - и γ' -фаз в котором зависит, в частности, от парциального давления азота, температуры подложки и интенсивности бомбардировки (плотности и энергии потока частиц). С увеличением температуры подложки процесс диссоциации соединений Fe-N усиливается, растёт доля γ' -фазы, которая, как и ϵ -фаза, исчезает по мере дальнейшего повышения температуры.

На рис. 7 приведена диаграмма состояния Fe-N, из которой, видно, что ϵ -фаза распадается при температуре около 500 °C, γ' -фаза – около 700 °C.

Главным достоинством азотирования при положительном потенциале на подложке является сохранение исходной чистоты её поверхности (поскольку электроны не распыляют поверхность), в то время как при отрицательном потенциале шероховатость поверхности существенно увеличивается из-за её распыления ионной бомбардировкой. Поэтому после ионного азотирования требуется дополнительная механическая обработка рабочих поверхностей изделий. При электронном азотировании шероховатость поверхностей не изменяется, что, например, даёт возможность наносить затем упрочняющие покрытия в одной и той же вакуумной установке единым технологическим процессом.

Ионы молекулярного азота N_2^+ обладают значительной кинетической энергией в результате ускорения в электрическом поле разрядного промежутка. Однако совпадение данных по азотированию при отрицательном и

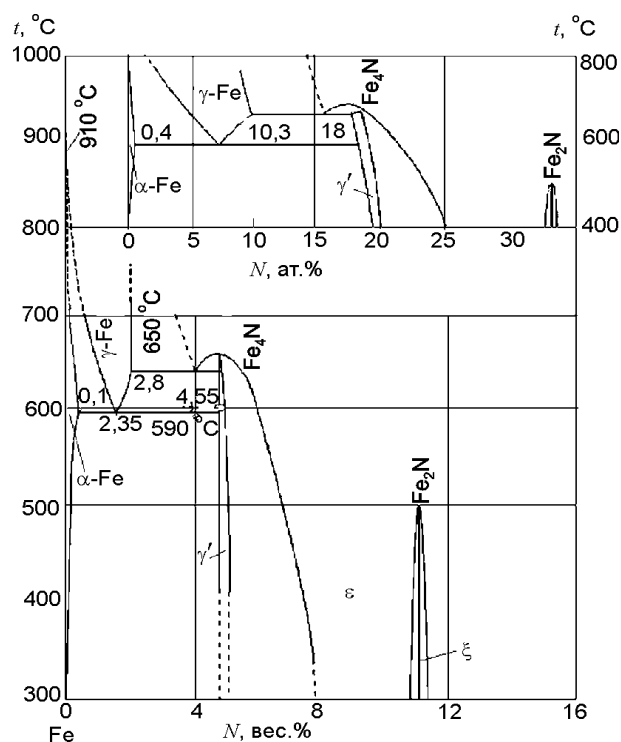


Рис. 7. Диаграмма состояния Fe-N.

положительном потенциале на образце свидетельствует об отсутствии заметного вклада молекулярных ионов в процесс азотирования. Поэтому логично предположить, что высокой активностью при насыщении поверхности образцов азотом обладают только нейтральные атомы. В плазме вакуумно-дугового разряда при давлении азотирования концентрация атомарного азота превышает 10^{10} $см^{-3}$. Часть потока нейтральных атомов азота после столкновения с поверхностью изделия переходит в хемосорбированное состояние. Находясь в этом состоянии, они могут перейти в объем изделия либо мигрировать по поверхности. Но если атом азота, мигрирующий по поверхности, столкнется с другим хемосорбированным атомом, то энергетически выгодна их ассоциация в молекулу и последующая десорбция обратно в газовую фазу. Следовательно, только та часть атомов азота, которая перешла в объем изделия, вносит свой вклад в азотирование. Из полученных результатов видно, что газовый вакуумно-дуговой разряд обеспечивает уже при малых давлениях чистого азота (меньше 10^{-2} Па) достаточные концентрации нейтральных атомов для протекания интенсивного процесса азотирования.

Таким образом, согласно предлагаемой модели для азотирования в вакууме достаточно в плазменном объеме присутствия атомарного азота в необходимой концентрации и не-

обходимой температуры образца. Бомбардировка ионами или электронами служит только удобным инструментом для обеспечения необходимой температуры изделий.

Основное отличие между процессами при положительном и отрицательном потенциалах заключается в том, что при ионной бомбардировке растравливаются образующиеся на поверхности подложки различные плёнки, в частности, из окислов хрома, (образующихся из-за присутствия загрязнений остаточным кислородом и парами воды), которые препятствуют азотированию, в то время как при электронной бомбардировке этого не происходит. Например, сталь 30X13 (с содержанием Cr 12 ÷ 14%) не азотируется при электронной бомбардировке в атмосфере азота, тогда как сталь Р6М5 (с содержанием Cr 3,8 ÷ 4,4%) в этих же условиях азотируется хорошо. В плазме двухступенчатого разряда сталь 30X13 хорошо азотируется в азоте или смесях $N_2 + Ar$ при отрицательном напряжении на подложке. Подачей знакопеременных потенциалов на подложку и регулированием амплитуды и длительности их импульсов можно обеспечить оптимальную скорость азотирования и удовлетворительную чистоту поверхности изделий.

Испытания точением пластин Р6М5, азотированных в условиях с положительным и отрицательным потенциалами с различной толщиной азотированных слоёв, свидетельствуют о том, что максимальной стойкостью обладают пластины с толщиной азотированного слоя ~40 мкм (рис. 8), что, видимо, связано с хрупким разрушением режущей кромки при её дальнейшем увеличении.

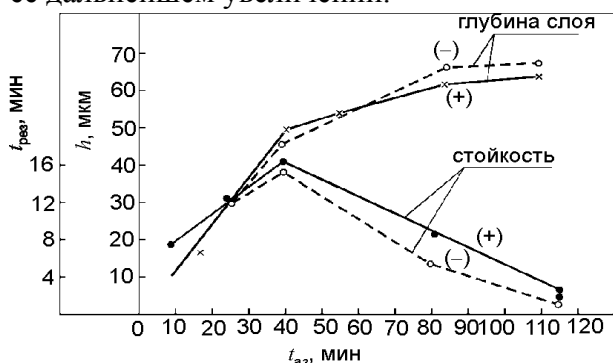


Рис. 8. Зависимость стойкости пластин из стали Р6М5, азотированных в режимах с положительным (+) и отрицательным (-) потенциалами, от времени азотирования (толщины слоя).

Таким образом, при азотировании в двухступенчатом вакуумно-дуговом разряде режу-

щих инструментов оптимальная толщина азотированного слоя может быть увеличена по сравнению с ионным азотированием в тлеющем разряде, при котором оптимальная толщина составляет менее 30 мкм из-за большого содержания ϵ -фазы.

ВЫВОДЫ

Предложена новая модель азотирования железа, в соответствии с которой этот процесс зависит только от концентрации атомарного азота и температуры подложки, то есть азотирование имеет место при бомбардировке как ионами, так и электронами. Показано, что скорость азотирования одинаковая в обоих случаях. Бомбардировка ионами или электронами является только удобным инструментом для обеспечения необходимой температуры подложки. Чистота обработки поверхности после азотирования не изменяется, что дает возможность дальнейшего нанесения покрытий в той же вакуумной камере единым технологическим процессом.

Азотированные слои, полученные с помощью двухступенчатого разряда, имеют значительно меньшее содержание нитридов железа, чем полученные ионным азотированием в тлеющем разряде. Метод позволяет получить слои, в которых отсутствуют нитриды железа, а имеется только твердый раствор азота в нём, что очень важно при последующем нанесении покрытий. Условия существования двухступенчатого вакуумно-дугового разряда в интервале давлений 0,01 ÷ 10 Па позволяют в широких пределах изменять параметры процесса азотирования и при определённых температурах, давлениях и составах технологических газов получать азотированные слои требуемого состава.

Разработаны процессы азотирования стальных изделий в вакуумно-дуговом двухступенчатом разряде низкого давления как с электронной, так и с ионной бомбардировкой. Твердость азотированных слоёв составляет 11 ÷ 14 ГПа.

Результаты сравнительных испытаний режущих инструментов из стали Р6М5, азотированных в плазме двухступенчатого разряда, а также изучение характера распределения микротвёрдости по глубине свидетельствует о равновысокой эффективности процессов азотирования, проводимых как в режиме с отрицательным ускоряющим потенциалом

(ионная бомбардировка), так и с положительным (электронная бомбардировка). Последний вариант обработки обеспечивает в отличие от ионного азотирования полное исключение эффектов распыления, травления поверхности подложки, изменения её исходной шероховатости, что, в свою очередь, даёт возможность последующего нанесения покрытий без дополнительной механической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г., Бемер З. Теория и технология азотирования: Монография. – М.: “Металлургия”, 1991. – 320 с.
2. Edenhofer B. Physikalische und metallkundliche Vorgänge beim Nitriren in Plasma einer Glimmentladung//Harterei-Technische Mitteilungen. – 1974. – Vol. Bd. 29, № 2. – P. 105-112.
3. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов: Монография. – М.: Изд. МГТУ им Баумана, 1999. – 400 с.
4. Крейнделъ Ю.Е., Пономарёва Л.П., Пономарёв В.П., Слосман А.И. Об азотировании анода в тлеющем разряде//Электронная обработка материалов. – 1983. – № 4 (118). – С. 32-34.
5. Tibbets G.G. Role of nitrogen atoms in “ion-nitriding”//Journal of Applied Physics. – 1974. – Vol. 45, No. 11. – P. 5072-5073.
6. Sablev L.P., Andreev A.A., Grigoriev S.N., Metel A.S. Method and device for treatment of products in gas-discharge plasma. Pat. USA 5.503.725, 1996.

7. Саблев Л.П., Ломино Н.С., Ступак Р.И., Андреев А.А., Чикрыжов А.М. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд: характеристики и методы создания//6-я Межд. конф. “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов”, Харьков. – 2005. – Ч. 2. – С.159–169.
8. Саблев Л.П., Андреев А.А., Шулаев В.М. Плазменное азотирование режущего инструмента из быстрорежущей стали Р6М5//Сб. докл. Межд. конф. “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов”. – Харьков. – ННЦ ХФТИ. – 2002. – С.133-137.
9. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М. О роли атомарного азота при химико-термической обработке сталей в газовом вакуумно-дуговом разряде//Сб. докл. Межд. конф. “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов”, Харьков, ННЦ ХФТИ. – 2005. – Ч. 1. – С. 246-250.
10. Андреев А.А., Кунченко В.В., Саблев Л.П., Ступак Р.И., Шулаев В.М. Азотирование сталей в плазме модифицированного вакуумно-дугового разряда//Технология машиностроения. – 2002. – № 5. – С. 27-30.
11. Ломино Н.С., Овчаренко В.Д., Полякова Г.Н., Андреев А.А., Шулаев В.М. Межэлектродная плазма вакуумной дуги в атмосфере азота//Сб. докл. Межд. конф. “Вакуумные технологии и системы”, Харьков. – 2002. – С. 202-222.
12. Коган В.С., Сокол А.А., Шулаев В.М. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов. I. Взаимодействие активных газов с металлическими плёнками: Обзор. – М.: ЦНИИатоминформ, 1987.

АЗОТУВАННЯ СТАЛЕЙ У ГАЗОВОМУ ДУГОВОМУ РОЗРЯДІ НИЗЬКОГО ТИСКУ

А.А. Андреев, В.М. Шулаев, Л.П. Саблев

Досліджено фізико-механічні характеристики шарів, азотованих у газовому дуговому розряді в середовищі азоту при тиску 0,665 Па. Показано, що цей процес залежить тільки від концентрації атомарного азоту і температури підкладки, тобто азотування має місце при бомбардуванні як іонами, так і електронами. Швидкість азотування однакова в обох випадках. Бомбардування іонами або електронами є тільки зручним інструментом для забезпечення необхідної температури підкладки. Чистота обробки поверхні після азотування при електронному бомбардуванні не змінюється.

NITRIDING OF THE STEELS IN GAS ARC LOW PRESSURE DISCHARGE

A.A. Andreev, V.M. Shulayev, L.P. Sablev

Physical and mechanical properties of the layers nitrated in the gas arc discharge in the nitrogen atmosphere under the pressure of 0,665 Pa are investigated. It is shown that this process depends only on the concentration of atomic nitrogen and temperature of the substrate, i.e., nitration takes place during the bombing with both ions and electrons. The speed of nitration is identical in both cases. The ion or electron bombardment is just a convenient tool for achieving the necessary temperature of the substrate. The clearance of surface treatment after nitration during the electron bombardment does not change.