

УДК 669.1:537.5

І.М. ПАСТУХ, Г.М. СОКОЛОВА

Хмельницький національний університет

В.М. ШУЛАЄВ

ООО «НПП «НИТТИН»

І.Ф. МИХАЙЛОВ, С.В. СУРОВИЦЬКИЙ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ОСОБЛИВОСТІ АЗОТУВАННЯ СЕРЕДНЬОВУГЛЕЦЕВИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ В ТЛІЮЧОМУ РОЗРЯДІ З НЕЗАЛЕЖНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Проведено дослідження елементного і фазового складу, структури та мікротвердості модифікованої поверхні зразків зі сталі 45 безводневим азотуванням в тліючому розряді варіацією енергетичних параметрів. Найбільше значення мікротвердості в модифікованому поверхневому шарі досягається при максимальному енергетичному впливі (великій густині розрядного струму і високій напрузі між електродами розрядної камери) на поверхню, поряд з групою традиційних режимних технологічних параметрів (температура зразків, тиск газової суміші в розрядній камері, склад газової суміші, тривалість процесу азотування).

Ключові слова: безводнєве азотування, тліючий розряд, енергетичні параметри, фазовий склад.

I.M. PASTUKH, G.M. SOKOLOVA

Khmelnitskyi National University

V.M. SHULAYEV

LTD «SPE «NITTIN»

I.F. MIKHAYLOV, S.V. SUROVITSKIY

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

FEATURES OF NITRIDING OF MEDIUM-CARBON STRUCTURAL STEEL IN THE GLOW DISCHARGE WITH INDEPENDENT PARAMETERS

Have been conducted investigations of elemental and phase compositions, structure and microhardness for modifying surface of steel 45 samples in non-hydrogen glow-discharge via variation of energetic parameters. Maximum microhardness value in modifying surface layer has been achieved during maximum energetic impact the surface (significant discharge current and high voltage between electrodes of the discharge chamber), along with the group of traditional technological parameters (temperature of the samples, pressure of the gas mixture within the discharge chamber, composition of the gas mixture, duration of the nitriding process). Saturation with nitrogen of modified surface of steel 45 is the combined effect of exposure the stream of particles, components of which are ions of atomic and molecular nitrogen, as well as the rapid neutral.

Keywords: non-hydrogen nitriding, glow-discharge, energetic parameters, phase compositions.

Вступ

Азотування в тліючому розряді має цілу низку істотних переваг [1, 2]. Найважливіша перевага – інтенсифікація процесу азотування порівняно з класичним пічним низькотемпературним газовим азотуванням в аміаку [3]. Основним недоліком обох традиційних технологій є застосування насичуючих газових середовищ на основі аміаку, який найближчим часом, ймовірно, буде обмежений до застосування як речовина, що має отруйні властивості.

Новим етапом розвитку технології стало безводнєве азотування в тліючому розряді [4]. Відмова від використання аміаку в процесі азотування виключає воднєве окрихчення і забезпечує екологічну чистоту процесу [5].

Аналіз джерел за темою дослідження

Основні субпроцеси, характерні для азотування в тліючому розряді, відбуваються на межі розділу “розріджене активізоване газове середовище – поверхня металу і пов’язаної з нею області катодного падіння потенціалу (ОКП) [6, 7]. Тліюче світіння відбувається в області позитивного стовпа (низькотемпературної плазми), яка являє собою іонізований квазінейтральний стан (приблизна рівність концентрацій часток різної полярності). В ОКП ж квазінейтральність за визначенням неможлива [8]. Тому регулювання процесу модифікації поверхні при безводневому азотуванні в тліючому розряді здійснюється варіацією не тільки традиційних технологічних параметрів (температура зразків, тиск газової суміші в розрядній камері, склад газової суміші, тривалість процесу азотування – це так звана група режимних параметрів), але й енергетичних (густина розрядного струму і напруга між електродами розрядної камери). Вплив групи традиційних технологічних параметрів на формування і властивості азотованих поверхневих шарів досить добре вивчено [9]. Однак роль енергетичних параметрів на процеси модифікації сталевих поверхонь, на сьогоднішній день, практично не висвітлена.

Постановка завдання

На прикладі зразків сталі 45 дослідити перебіг процесу модифікації поверхні в умовах безводневого азотування в тліючому розряді залежно від густини розрядного струму і напруги між електродами розрядної камери. Сталь 45 є дуже зручним об’єктом дослідження, оскільки процеси насичення азотом і фазоутворення можна порівнювати з діаграмою стану залізо-азот.

Виклад основного матеріалу

1. Методика експерименту

1.1. Устаткування для безводневого азотування в тліючому розряді. Експериментальні дослідження проводилися на промисловій установці БАТР-1.7.11/6 [10], яка призначена для азотування в тліючому розряді діодного типу на постійному розрядному струмі в безводневих газових середовищах. Непрямий нагрів зразків здійснювався вбудованим автономним нагрівальним елементом. Контроль температури проводився за допомогою пірометра моделі АПРС-М. Вимірювальна система пірометра тарована в умовах, аналогічних реальному тліючому розряду.

1.2. Аналіз елементного складу. Дослідження елементного складу виконано на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному спектрометрі “Спрут” виробництва АТ “Укррентген” з SDD детектором X-123 (Amptek, США) [11]. Ідентифікація марки сталі проводилася шляхом визначення восьми хімічних елементів, включаючи вуглець [12].

1.3. Дослідження фазового складу, структури та мікротвердості. Рентгенофазовий аналіз здійснювався на дифрактометрі ДРОН-3 у фільтрованому випромінюванні залізного анода, в діапазоні кутів $2\theta = 20 \div 100^\circ$ з кроком сканування $0,1^\circ$ і часом експозиції 10 с. Рентгенознімки виконувались від плоских торців циліндричних зразків, підданих азотуванню в глибину модифікованого шару. Розміри областей когерентного розсіювання в азотомістких фазах визначалися методом апроксимації. Мікротвердість визначалась на приладі ПМТ-3 з фіксацією значень мікротвердості $HV_{0,1}$ як на поверхні, так і на певній відстані від поверхні в глибину зразка.

1.4. Матеріал і форма зразків. Об'єктами дослідження слугували зразки зі сталі 45 в стані поставки з металургійного заводу. У рядку «ГОСТ» (табл. 1) зазначений хімічний склад сталі, що відповідає стандарту за постійними домішками, які вводяться в сталь спеціально [13]. За випадковими домішками контроль хімічного складу сталі 45 ГОСТом не передбачено. Результати вхідного аналізу хімічного складу сталі 45, яка піддавалася дослідженням, наведені в таблиці 1 (рядок «Аналіз»).

Таблиця 1

Хімічний склад сталі 45 (залізо – основа)

Елементи	C	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn
ГОСТ	0,42–0,50	–	0,17–0,37	–	–	–	≤0,25	0,50–0,80
Аналіз	0,41	0,099	0,37	0,017	0,029	0,076	0,07	0,575

Всі виявлені домішки: марганець, кремній, алюміній, сірка і фосфор відносяться до постійних домішок в сталі 45 в допустимих межах за концентрацією. Алюміній разом з марганцем і кремнієм застосовуються в якості розкиснювача під час плавлення сталі і тому вони завжди в малих кількостях присутні в сталі 45. Випадковою домішкою є титан, який у виявлених кількостях разом з алюмінієм при азотуванні покращує властивості модифікованого шару, сприяючи утворенню нітридних фаз. Зміст фосфору не перевищує меж його розчинності в фериті. Його присутність в твердому розчині покращує характеристики міцності сталі. Ефект окрихчення за рахунок зерномежевої сегрегації фосфору виключений через малий його вміст в сталі. Вміст сірки дуже малий (менше 0,03%), що відповідає її концентрації в високоякісних сталях. Всі елементи, які виявлені в сталі 45 за результатами аналізу, за кількістю розглядаються як домішки, включаючи і хром. Легуючою добавкою є тільки вуглець.

Таким чином вхідний контроль хімічного складу показав, що дослідженню піддавалися зразки сталі 45, які повністю відповідають стандарту на якісну конструкційну сталь.

Форма зразків циліндрична, діаметр 5 мм, довжина 20 мм. Для створення азотованого шару плоскі торці зразків піддавалися обробці. Зразки були досліджені на предмет поглинання аргону в процесі азотування в розрідженій активізованій газовій суміші, що містить аргон. Присутності аргону в поверхневому шарі сталі 45 виявлено не було. Розчинність аргону в сталі 45 – відсутня, а імплантації іонізованого аргону при використаних енергетичних параметрах не спостерігалось. Тому всі результати, отримані в цій роботі, пов'язані із взаємодією на межі поділу розрідженого активізованого азоту газової суміші з поверхнею сталі 45.

2. Результати експериментів

Результати експериментів зведені в таблиці 2 і 3. Безводневе азотування зразків в тліючому розряді відбувалося у газовій суміші азот-аргон (80 % азоту, 20 % аргону), при температурі 560°C протягом 4 годин при зазначених режимах за тиском газової суміші, густиною розрядного струму і напругою між електродами розрядної камери (див. табл. 2, рядки 1, 2 і 3). Склад газового середовища, температура та тривалість азотування не варіювались, оскільки вони відповідають оптимальним, встановленим раніше [4].

Результати рентгенофазового аналізу плоских торцевих поверхонь, підданих азотуванню, наведені в таблиці 2, рядки 4, 5, 6. Середній розмір (L) областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання для γ' -фази наведено в рядку 7. Дані з мікротвердості поверхні зразків показані в рядку 8. Розподіл мікротвердості за глибиною модифікованого поверхневого шару сталі 45 при безводневому азотуванні в тліючому розряді наведено в таблиці 3.

Таблиця 2

Зведені дані результатів безводневого азотування в тліючому розряді

Технічні характеристики	Номер режиму								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Тиск p , Па (мм рт. ст.)	53 (0,4)			107 (0,8)			160 (1,2)		
2. Напруга U , В	1100	820	515	840	515	300	700	515	300
3. Густина розрядного струму j , А/м ²	11	7,2	3,2	13,2	7,2	2,8	15,8	12,8	7,2
4. Інтенсивність (111) Fe ₄ N, відн. од.	170	165	–	110	53	45	135	97	–
5. Інтенсивність (211) Fe ₂ N, відн. од.	20	20	–	8	–	–	18	9	–
6. Інтенсивність (110) Fe, відн. од.	110	70	310	65	195	220	48	30	200
7. $L(Fe_4N)$, нм	31,6	31,6	–	44,2	49,5	51,5	47,6	49,5	–
8. HV _{0,1} мікротвердість на поверхні	563	509	269	523	442	383	594	506	239

Таблиця 3

Розподіл мікротвердості сталі 45 за глибиною модифікованого шару

Номер режиму	Відстань від поверхні вглибину зразка, мкм							
	0	25	50	100	200	300	500	1000
1	563	343	321	316	298	299	275	220
2	509	333	315	310	294	277	249	209
3	269	295	286	281	279	261	234	212
4	523	335	328	312	306	291	269	206
5	442	306	306	300	304	292	263	212
6	383	296	306	283	285	268	237	204
7	594	364	354	324	297	273	261	221
8	506	321	310	298	262	261	221	220
9	239	211	204	210	202	198	201	203

3. Обговорення результатів експериментів

3.1. *Фазовий склад.* При тиску газової суміші 0,4 мм рт. ст. азотування залежно від густини розрядного струму і прикладеної напруги між електродами розрядної камери привело до формування наступних нітридних фаз. При напрузі 1100 В і густині розрядного струму 11 А/м² формується дифузійний шар, що містить ξ -, γ' - і α -фазу. Причому кількість γ' -фази приблизно в 8 разів перевершує вміст ξ -фази. Зі зниженням величини напруги (820 В) і густини розрядного струму (7,2 А/м²) формується дифузійна зона, яка містить також ξ -, γ' - і α -фазу. При малому значенні напруги (515 В) і низькій густині розрядного струму (3,2 А/м²) формується зона, яка містить тільки α -фазу.

При тиску газової суміші 0,8 мм рт. ст. азотування залежно від густини розрядного струму і прикладеної напруги між електродами розрядної камери привело до формування наступних нітридних фаз. При напрузі 840 В і густині розрядного струму 13,2 А/м² формується дифузійний шар, що містить ξ -, γ' - та α -фазу, але з малою кількістю ξ -фази при помітній кількості γ' -фази. Зниження напруги (515 В і 300 В) і зменшення густини розрядного струму (7,2 А/м² і 2,8 А/м²) призводить до зменшення кількості γ' -фази, при відсутності ξ -фази.

При тиску газової суміші 1,2 мм рт. ст. азотування залежно від густини розрядного струму і прикладеної напруги між електродами розрядної камери привело до формування наступних нітридних фаз. При напрузі 700 В і 515 В з густиною розрядного струму 15,8 А/м² і 12,8 А/м² відповідно формується дифузійний шар, що містить ξ -, γ' - і α -фазу. Зниження напруги і зменшення густини розрядного струму призводить до формування в азотованому шарі тільки α -фази.

Таким чином, дослідження фазового складу модифікованих шарів поверхні сталі 45 після безводневого азотування в тліючому розряді при трьох різних тисках газової суміші азот-аргон виявило наявність вищого нітриду заліза ξ -фази – Fe₂N зі зростанням показників енергетичних параметрів процесу, а також повну відсутність ε -фази – Fe_{2,3}N. Основною фазою у всіх експериментах була α -фаза (N-ферит). Через це такі результати з безводневого азотування в тліючому розряді сталі 45 корисно зіставити з даними з азотування заліза в середовищі аміаку при класичному пічному газовому азотуванні [3] та іонному (в тліючому розряді) азотуванні на установці ІОН-30 [9].

При насиченні азотом поверхні зразків сталі 45 в середовищі аміаку нижче температури евтектоїдного розпаду (590 °С) формування дифузійної зони має відповідати загальному правилу, згідно з яким дифузія між двома компонентами викликає утворення однофазних шарів, відповідних однофазним областям діаграми стану залізо-азот, що перетинається ізотермою при температурі насичення. Послідовність розподілу нітридних фаз в азотованому шарі від поверхні в глибину зразка така сама, що й для однофазних областей на діаграмі стану [3]. Така послідовність утворення нітридних фаз в дифузійній зоні при азотуванні

заліза (сталей) в аміаку була багаторазово підтверджена, в тому числі і методом високотемпературної рентгенографії [3]. У роботі [14] це правило для насичення поверхні сталі в середовищі аміаку при температурах нижче евтектоїдної практично прирівнюється до універсального, не дивлячись на те, що утворювані фази в азотованому шарі відповідають метастабільній системі Fe-N. Відповідно до цього правила в метастабільній системі утворюються такі фази: α -фаза (N-ферит), яка являє собою азотистий ферит з ОЦК ґраткою; γ' -фазу, яка відповідає твердому розчину на базі нітриду Fe_4N з ГЦК ґраткою; ε -фазу – твердий розчин на базі нітриду $Fe_{2-3}N$, основою якої є щільна гексагональна упаковка атомів заліза. Окремо стоїть ξ -фаза – Fe_2N – вищий нітрид заліза. Вона має ромбічну ґратку з впорядкованими атомами азоту. Кристалічну структуру ξ -фази розглядають як видозмінену модифікацію ε -фази (псевдогексагональна). Вищий нітрид заліза стійкий при азотуванні в рівновазі з аміаком при температурі нижче 450 °С. При більш високих температурах в атмосфері аміаку він розпадається навіть при невеликому вмісті водню, оскільки водень як складова аміаку після його дисоціації має властивість відновлювати залізо з відповідним розпадом вищого нітриду. В цьому полягає принципово нова особливість безводневого азотування, оскільки наявність вищого нітриду в поверхневому модифікованому шарі неминуче змінює (в сторону покращення) трибологічні властивості поверхні.

У разі азотування в установці ІОН-30 в розрідженому аміаку фазовий склад нітридної зони може складатися з ε - або γ' -фази [9] (окремо по фазах чи сумісно). Загальновідома крихкість ε - фази не тільки сприятиме руйнуванню поверхні, але й утворенню в зоні контакту триботехнічної системи шару абразивних часток, що теж неминуче негативно вплине на зносостійкість. Саме крихкістю, як основною негативною особливістю ε -фази, пояснюється термін широко застосовуваний термістами-практиками «поверхня тріщить», що за своєю суттю не потребує подальшого тлумачення.

З зіставлення фазового складу модифікованого шару, отриманого за різними технологіями слідує, що при безводневого азотуванні в тліючому розряді поряд з групою традиційних режимних технологічних параметрів істотну роль в процесах фазоутворення в модифікованому шарі сталі 45 відіграють енергетичні параметри – густина розрядного струму і напруга між електродами розрядної камери.

3.2. Структура. При всіх режимах безводневого азотування в тліючому розряді розмір областей когерентного розсіювання γ' -фази змінювався зі зростанням тиску газової суміші від 31,6 до 51,5 нм (рядок 7, табл. 2). Таким чином насичення азотом модифікованої поверхні сталі 45 не пов'язане з помітною зміною зерен структури нітридної γ' -фази (ефект слабкої рекристалізації). Для ε -фази середній розмір областей когерентного розсіювання не визначався. Основна α -фаза (N-ферит) в процесі насичення азотом зерен структуру не змінювала. Зміна розміру областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання навряд чи могла помітним чином вплинути на мікротвердість модифікованої поверхні зразків (рядок 8, табл. 2), хоча ці відмінності мікротвердості суттєво значущі.

3.3. Мікротвердість. Найбільш чутливою характеристикою до насичення азотом модифікованої поверхні при варіації енергетичних параметрів виявилася мікротвердість. Вона істотно змінюється не тільки на поверхні (рядок 8, табл. 2), але й в глибину азотованого шару (табл. 3). При тиску 1,2 торр зі збільшенням напруги і густини розрядного струму мікротвердість зростає з HV239 до HV594. При тиску 0,8 торр підвищення потужності призводить до зростання мікротвердості з HV383 до HV523. При тиску 0,4 торр підвищення потужності призводить до зростання мікротвердості з HV269 до HV563. Така сильна залежність зміни мікротвердості в азотованому шарі від прикладеної напруги до електродів розрядної камери і збільшення густини розрядного струму вказує на важливу роль енергетичних параметрів. Однак у складі потоку часток, які бомбардують поверхню зразків з сталі 45 присутні, як результат резонансної перезарядки, швидкі нейтральні частки, які виникають в області катодного падіння потенціалу. На важливу роль нейтралей в тліючому розряді в процесі азотування було звернуто увагу в роботі [15]. Однак сьогодні швидкі нейтралі – це вже загальноизвестний факт [2, с. 148, 8].

3.4. Про важливу роль швидких нейтралей. Дослідження фазового складу і вимірювання мікротвердості дозволяють зробити висновок про те, що іонна компонента в складі потоку часток, які бомбардують поверхню зразків, є дуже істотною, але не єдиною. Щільність потоку швидких нейтральних часток порівнянна, а в деяких випадках перевищує густину потоку іонізованих (заряджених) часток. Швидкі нейтральні частки мають нижчу енергію, ніж заряджені, оскільки виникають в результаті резонансної перезарядки в області катодного падіння потенціалу в прилеглому до катода шарі, ширина якого приблизно дорівнює середній довжині вільного пробігу нейтралей, але можуть суттєво впливати на насичення модифікованого шару азотом. Швидкі нейтралі нами безпосередньо не реєструвалися, але їх існування виявлялося побічно. Температура, при якій виникає ξ -фаза (560 °С), значно вища за температуру її стійкого існування (450 °С) при нормальних умовах в рівновазі з аміаком. При відсутності водню у цієї фази виявляється більш широка температурна область існування.

Висновки

1. При модифікуванні поверхні сталі 45 безводневим азотуванням в тліючому розряді, крім врахування групи традиційних режимних технологічних параметрів (температура зразків, тиск газової суміші в розрядній камері, склад газової суміші, тривалість процесу азотування), необхідно враховувати і

енергетичні параметри (густину розрядного струму і напругу між електродами розрядної камери).

2. Насичення азотом модифікованої поверхні сталі 45 є сукупним результатом впливу на неї потоку часток, компонентами якого є іони атомарного і молекулярного азоту, а також швидкі нейтралі. Максимальна мікротвердість поверхні досягається при найбільшому енергетичному впливі на модифіковану поверхню поряд з дією групи традиційних режимних технологічних параметрів.

Література

1. 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.
2. Берлин Е. В. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей / Е. В. Берлин, Н. Н. Коваль, Л. А. Сейдман. – М. : Техносфера, 2012. – 464 с.
3. Лахтин Ю. М. Азотирование стали / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Машиностроение, 1976. – 256 с.
4. Пастух И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / И. М. Пастух. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
5. Пастух И. М. Азотирование в тлеющем разряде: состояние и перспективы / И. М. Пастух, Г. Н. Соколова, Н. В. Лукьянюк // Проблемы трибологии. – 2013. – № 3. – С. 18–22.
6. Пастух И. М. Субпроцессы при азотировании в тлеющем разряде / И. М. Пастух // Журнал технической физики. – 2014. – т. 84, вып. 9. – С. 60–65.
7. Пастух И. М. Вероятностные характеристики субпроцессов в тлеющем разряде / И. М. Пастух, Г. Н. Соколова // Доклады БГУИР. – 2016. – № 1 (95). – С. 45–50.
8. Пастух И. М. Нейтральные компоненты при азотировании в тлеющем разряде / И. М. Пастух // Журнал технической физики. – 2013. – т. 83, вып. 8. – С. 144–147.
9. Герасимов С. А. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов / С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева. – 2-е изд., испр. – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 518 с.
10. Шулаев В.М. Азотируем без аммиака! Основы технологии и оборудование / В. М. Шулаев, И. М. Пастух // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2009. – № 2. – С. 18–21.
11. Mikhailov I. F. Perspectives of Development of X-ray Analysis for Material Compositions / I. F. Mikhailov, A. A. Baturin, A. I. Mikhailov, L. P. Fomina // Functional Materials. – 2016. – № 1 (23). – P. 5–14.
12. Mikhailov I.F. Determination of Light Elements Content by Combining of X-ray Fluorescence and Diffraction Spectrum / I. F. Mikhailov, A. A. Baturin, A. I. Mikhailov, L. P. Fomina // Problems of Atomic Science and Technology. – 2013. – № 2. – P. 172–176.
13. ГОСТ 1050-88. Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия. – М. : Стандартинформ, 2008. – 20 с.
14. Лахтин Ю.М. Диффузионные основы процесса азотирования / Ю. М. Лахтин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1995. – № 7. – С. 14–17.
15. Tibbetts G. G. Role of nitrogen atoms in “ion-nitriding” / G. G. Tibbetts // J. Appl. Phys. – Vol. 45, No. 11, November 1974. – P. 5072–5073.

Рецензія/Peer review : 29.7.2016 р.

Надрукована/Printed : 25.8.2016 р.

Стаття рецензована редакційною колегією