

ВПЛИВ ТЕРМОАКТИВУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ АЗОТОВАНИХ ШАРІВ

Проведені теоретичні дослідження впливу процесу термоактивування азотованого шару на перерозподіл азоту в азотованому шарі і, як наслідок, розпад крихкої ϵ -фази, збільшення товщини азотованого шару та зменшення його градієнта твердості. Експериментальними дослідженнями сталі ШХ-15 встановлені залежності мікротвердості поверхні та її розподілу по товщині залежно від часу термоактивування при температурі її гартування. Наявність оксидної плівки на поверхні азотованого шару є бар'єром для дифузії азоту в навколишнє середовище, що сприяє збільшенню дифузії азоту, що утворився при розпаді ϵ -фази, всередині металу. Експериментальними дослідженнями визначені величини залишкових напружень в азотованих шарах після термоактивування при різних витримках.

Ключові слова: іонне азотування, нітриди, оксиди, фаза, мікротвердість, дифузія, термоактивування.

V.G. KAPLUN, V.A. HONCHAR, T.V. DONCHENKO

Khmelnytskyi National University

INFLUENCE OF THERMAL ACTIVATION ON PROPERTY OF THE NITRIDED LAYERS

Theoretical research on the influence of nitrated case thermal activation process on the redistribution of nitrogen in nitrated case was conducted and, as a consequence, collapse of fragile ϵ -phase, increase of nitrated case thickness and decrease of its hardness gradient. By experimental researches of steel of SHKH-15 the set dependences of microhardness of surface and its distributing on a thickness depending on time of thermal activation at the temperature of its temperatures of hardening. In the absence of an oxide layer on the surface of the nitrided layer during thermal activation, the nitrogen formed after the decomposition of the nitride phases diffuses inside the metal and is partially combined with carbon into the environment. As a result, the hardness of the surface decreases and its redistribution in thickness, and the greater, the longer the exposure time at the temperature of the thermal activation is tape of oxide on-the-spot the nitrided layer a barrier to diffusion of nitrogen in an environment, which is instrumental in the increase of diffusion of nitrogen which appeared at disintegration ϵ -phase, inward to the metal. By experimental researches certain sizes of remaining tensions in nitrogen layers after t thermal activation at different self-controls. Based on the conducted research, conclusions and recommendations on the application of thermal activated nitrogen coatings are made.

Keywords: ionic nitriding, oxides, phase, microhardness, diffusion, thermal activation.

Вступ. Азотування є ефективним методом підвищення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик конструкційних елементів [1–11]. Азотовані шари характеризуються такими параметрами: товщиною до 550 мкм, мікротвердістю поверхні до 12 ГПа, яка змінюється по товщині, та фазовим складом, що включає ϵ -фазу, γ' -фазу та α -Fe_[N] (твердий розчин азоту в залізі). На поверхні азотованого шару знаходиться нітридний зона, що складається в основному з твердої та крихкої ϵ -фази і більш пластичної, γ' -фази з різною мікроструктурою та фізико-механічними властивостями. Під нітридною зоною знаходиться зона внутрішнього азотування з переважаючою α -Fe_[N] фазою зі змінною концентрацією азоту по товщині [1–4]. Властивості азотованого шару мають великий вплив на експлуатаційні властивості конструкційних елементів і вони потрібні різні для різних умов роботи [1–11].

Високоенергетичні методи азотування, зокрема іонне азотування в плазмі тліючого розряду, розширюють можливості даної технології, підвищуючи економічність та якісні показники процесу і дозволяють змінювати властивості азотованого шару в певних межах [5–11]. Застосування іонного азотування в безводневих середовищах для зміцнення поверхні відкриває нові можливості підвищення довговічності деталей машин, що працюють в умовах втомного руйнування при циклічному навантаженні, виключаючи шкідливий вплив водню на міцність металів [5, 7–9, 11]. Дослідження [3–5] показують, що ϵ -фаза не стійка при температурах нагрівання вищих 600°C і переходить в нижчу γ' -фазу з виділенням азоту. Це дає можливість керувати фазовим складом азотованого шару з допомогою його термоактивування.

Дослідження [11] напружено-деформованого стану пластини з градієнтними покриттями показали, що несуча здатність композиції «покриття-основа» залежить від товщини, твердості та градієнта твердості по товщині покриття. Значний вплив на довговічність конструктивних елементів мають залишкові напруження стиску, які виникають в азотованих шарах і залежать від властивостей азотованого шару [7, 8, 10, 11]. Використовуючи термоактивування азотованих шарів можна змінювати та оптимізувати твердість, товщину, градієнт твердості та залишкові напруження азотованого шару відповідно до умов експлуатації деталей машин, що є актуальним питанням.

Мета дослідження. Визначити вплив термоактивування азотованих шарів на їх фазовий склад, фізико-механічні та експлуатаційні властивості.

Теоретичні дослідження. Розглянемо процес дифузії, що описується рівнянням виду:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D[t(x, \tau)] \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right\}; \quad (1)$$

$$C(x, 0) = f(x); \quad (2)$$

$$C(L, \tau) = 0, L \rightarrow \infty; \tag{3}$$

$$-D(0, \tau) \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = \beta [C_0^* - C(0, \tau)], \tag{4}$$

де $D[t(x, \tau)]$ – коефіцієнт дифузії; β – коефіцієнт масоперенесення; C_0 – концентрація на межі $x = 0$.

Початковий розподіл концентрації азоту $f(x)$ в азотованому шарі сталі ШХ15 показано в табл. 1.

Таблиця 1

Початковий розподіл концентрації азоту в азотованому шарі сталі ШХ15

Віддаль від поверхні азотованого шару, в мкм	0	10	15	20	30	35	60
Вміст азоту, %	10	5,18	0,7	0,37	0,23	0,071	0,003

Для випадку $\beta \gg D$ граничні умови (4) мають вигляд:

$$C(0, \tau) = C_0. \tag{4,a}$$

Коефіцієнт дифузії азоту в ε -фазі можна визначити за формулою:

$$D = 0,277 \exp \left[\frac{35250}{R(t + 273)} \right], \tag{5}$$

де R – газова постійна ($R = 8,31$ Дж/(моль. К)) [4].

Застосувавши до задачі (1-4) метод прямих, одержимо:

$$\frac{C_k - C_{k-1}}{h_\tau} = \frac{d}{dx} \left[D_k(x) \frac{dC_k}{dx} \right]; \tag{6}$$

$$C_0(x) = f(x); \tag{7}$$

$$C_k(l) = 0; \tag{8}$$

$$-D(0) \frac{dC_k(0)}{dx} = \beta [C^* - C_k(0)]. \tag{9}$$

Перетворимо вираз (6), прийнявши:

$$C_k = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3. \tag{10}$$

Тоді:

$$\frac{dC_k}{dx} = a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2, \tag{11}$$

$$\frac{d^2C_k}{dx^2} = 2a_2 + 6a_3x. \tag{12}$$

Підставивши (10-12) в рівняння (6) і граничні умови (2) та (3), застосувавши метод колокацій, отримаємо систему рівнянь 4-го порядку:

$$a_0 + a_1l + a_2l^2 + a_3l^3 = 0, \tag{13}$$

$$a_0\beta + a_1D_k(0) = \beta C^*; \tag{14}$$

$$-\frac{a_0}{h_\tau} + a_1 \left[D'_k(x_i) - \frac{x_i}{h_\tau} \right] + a_2 \left[2D'_k(x_i)x_i + 2D_k(x_i) - \frac{x_i^2}{h_\tau} \right] + a_3 \left[6x_iD_k(x_i) + 3x_i^2D'_k(x_i) - \frac{x_i^3}{h_\tau} \right] = -\frac{1}{h_\tau} C_{k-1}(x_i), i = 1, 2. \tag{15}$$

Результати рішення системи рівнянь (13-15) на ЕОМ з урахуванням того, що температура не змінюється протягом 400 секунд, а початковий розподіл концентрації азоту в азотованому шарі показано в таблиці 1, наведені на рис. 1. З рисунка видно, що при термоактивуванні відбувається перерозподіл концентрації азоту в азотованому шарі в результаті його дифузії. З підвищенням температури зменшується концентрація азоту на поверхні та її збільшення по глибині. При цьому відбувається збільшення товщини азотованого шару та зменшення градієнт концентрації азоту по товщині, що зумовлює зміну фізико-механічних властивостей покриття.

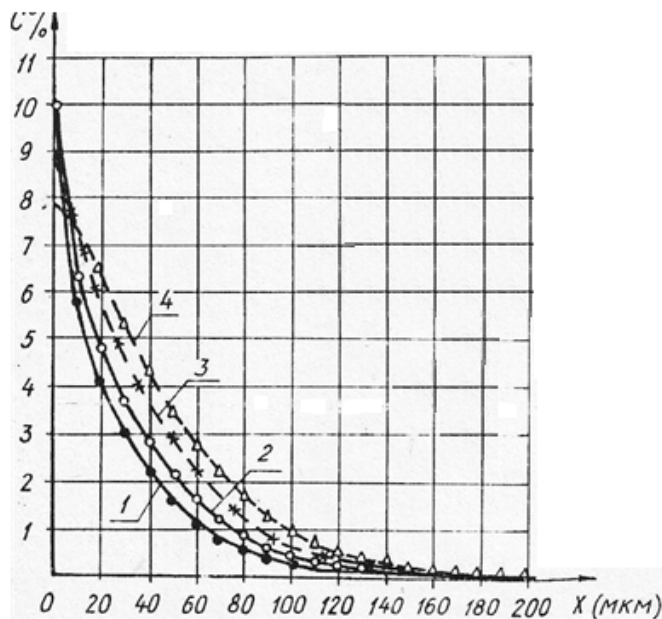


Рис. 1. Розподіл концентрації азоту по глибині азотованого шару сталі ШХ15 при витримці протягом 400 секунд за різних температур термоактивування: 1 – 540 °C; 2 – 600 °C; 3 – 700 °C; 4 – 780 °C

За наявності бар'єрних шарів на поверхні азотованого шару, якими можуть бути окисні плівки або інші заздалегідь нанесені бар'єрні покриття, азот, що утворився після розпаду нітридних фаз, в більшій кількості дифундує всередину зразка при існуючих градієнтах температур і концентрацій азоту. В результаті дифузії азоту його концентрація на поверхні істотно зменшується, що призводить до зниження твердості поверхневого шару. Особливо істотне зниження твердості поверхневого шару відбуватиметься в разі відсутності на поверхні бар'єрного шару, коли можлива дифузія азоту не тільки всередину металу, але і в навколишнє середовище.

Методика експериментальних досліджень. Зразки із сталі ШХ15 з шорсткістю поверхні $Ra=0,125$ мкм азотувалися в плазмі тліючого розряду в безводневому середовищі за режимом (температура дифузійного насичення 580°C, тиск в вакуумній камері 240 Па, насичуюче середовище 75об.%N₂+25 об.% Ar, час дифузійного насичення 480 хв), що забезпечив мікротвердість поверхні $H100 = 9180$ МПа, товщину азотованого шару 350 мкм та фазовий склад на поверхні 55% Fe₂-3N+45% Fe₄N. Друга партія зразків цієї сталі після азотування піддавалася іонному оксидуванню в тій же камері в середовищі суміші 50 об.% кисню і 50об.% повітря на протязі 60 хв. за попереднім режимом. В результаті на поверхні азотованого шару одержано оксидний шар товщиною 2,5 мкм з мікротвердістю поверхні 6140 МПа і фазовим складом 80% Fe₃O₄ + 20% Fe₂O₃ (магнетит+гематит). Зразки з азотованим шаром та оксидним шаром на поверхні азотованого шару піддавалися термоактивуванню в середовищі аргону при температурі нагріву 850°C з різними витримками 5, 7, 10 і 25 хв при цій температурі. Методами металографії визначалися структура, товщина і мікротвердість по товщині азотованого шару з використанням мікроскопів МІМ-9 і ПМТ-3. Фазовий склад на поверхні азотованих шарів визначали з використанням ДРОН-3М. Залишкові напруження в азотованих шарах при різних витримках під час термоактивування визначали за показниками мікротвердості за методикою [10].

Результати експериментальних досліджень. В табл. 2 наведені результати досліджень властивостей азотованих шарів сталі ШХ15 до і після термоактивування з різною витримкою. З таблиці видно, що при термоактивуванні характеристики азотованого шару змінюються в значних межах в залежності від часу витримки при даній температурі.

Зокрема, при збільшенні часу витримки зменшуються мікротвердість та залишкові напруження на поверхні, змінюється фазовий склад в результаті часткового розпаду нітридних фаз та переходу азоту, що звільнився, в твердий розчин, збільшується товщина азотованого шару. Наявність оксидної плівки на поверхні азотованого шару є бар'єром для дифузії азоту в навколишнє середовище, що сприяє збільшенню дифузії азоту, що утворився при розпаді ε-фази, всередину металу. В результаті чого характеристики азотованих шарів з оксидною плівкою після термоактивування мають більші значення в порівнянні з азотованими шарами без оксидної плівки (табл. 2).

На рис. 2 і 3 наведені результати досліджень розподілу мікротвердості по товщині азотованих шарів до і після термоактивування сталі ШХ15 при різних витримках. З рисунків видно, що температура та час витримки при даній температурі мають великий вплив на розподіл мікротвердості по товщині азотованого шару. Термоактивування азотованих шарів при температурі 850°C приводить до розпаду нітридних фаз, при якому вищі фази переходять в нижчі з виділенням азоту. При відсутності оксидного шару на поверхні азотованого шару при термоактивуванні азот, що утворився після розпаду нітридних фаз, дифундує всередину металу і частково разом з вуглецем в навколишнє середовище. В результаті зменшується

твердість поверхні та її перерозподіл по товщині і ти більше, чим більший час витримки при температурі термоактивування (рис. 2). При терміні витримки 25 хв мікротвердість поверхні зменшилася більше 2-х раз в порівнянні з витримкою 5 хв.

Таблиця 2

Властивості азотованого шару після термоактивування

№ п/п	Вид термообробки та технології	Твердість поверхні H_{100} , МПа	Товщина покриття h , мкм	Фазовий склад поверхні	Залишкові напруження, σ_3 , МПа
1	азотування, витримка 0 хв	9180	350	55% $Fe_{2-3}N$ +45% Fe_4N	629
2	азотування, витримка 5 хв	8300	357	15% $Fe_{2-3}N$ +85% Fe_4N	415
3	азотування, витримка 7 хв	7600	365	90% Fe_4N + 10 α - $Fe_{[N]}$,	330
4	азотування, витримка 10 хв	6500	370	50% Fe_4N + 50 α - $Fe_{[N]}$,	280
5	азотування, витримка 25 хв	4000	280	35% Fe_4N + 65 α - $Fe_{[N]}$,	210
6	оксиазотування, витримка 5 хв	8800	362	20% $Fe_{2-3}N$ +80% Fe_4N	513
7	оксиазотування, витримка 7 хв	8400	370	70% Fe_4N + 30 α - $Fe_{[N]}$,	428
8	оксиазотування, витримка 10 хв	7700	375	60% Fe_4N + 40 α - $Fe_{[N]}$,	336
9	оксиазотування, витримка 25 хв	6250	386	48% Fe_4N + 52 α - $Fe_{[N]}$,	275

Оксидна плівка на поверхні азотованого шару є бар'єром для дифузії азоту в навколишнє середовище. Тому мікротвердість поверхні азотованих шарів при термоактивуванні значно вища в порівнянні з азотованими шарами без окисної плівки (рис. 3).

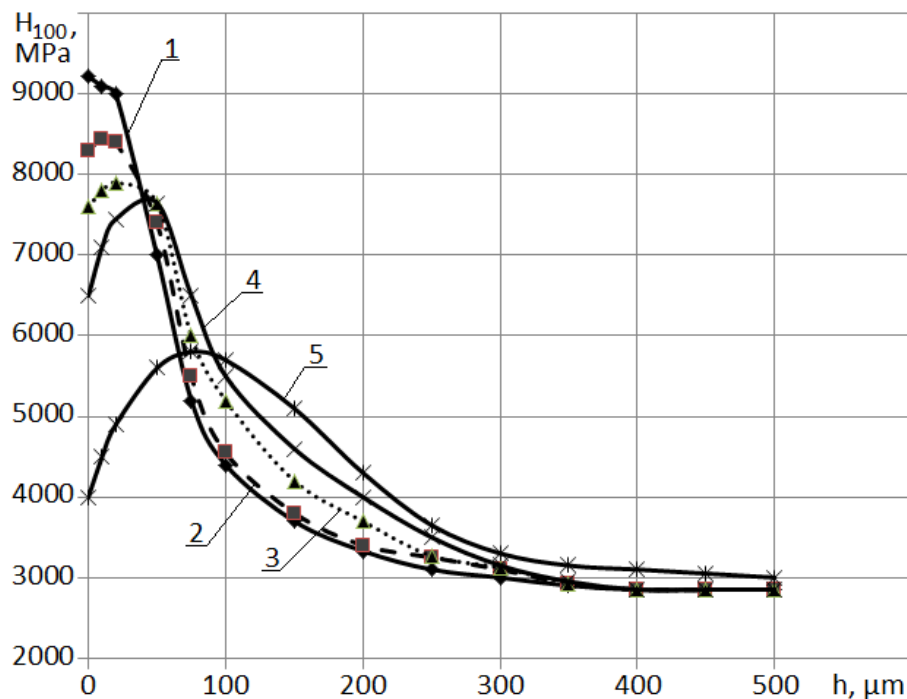


Рис. 2. Розподіл мікротвердості по глибині азотованого шару сталі ШХ15 після нагріву і витримці при температурі 850 °С в аргоні: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 10; 5 – 25 хв

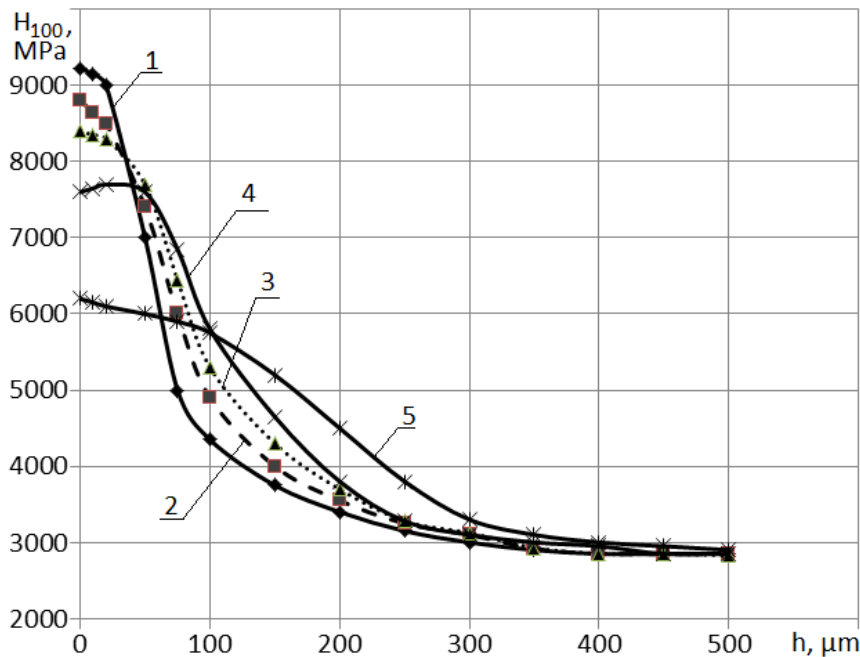


Рис. 3. Розподіл мікротвердості по глибині азотованого шару з оксидним шаром на поверхні сталі 3Х15 після нагріву і витримки при температурі 850 °С в аргоні: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 10; 5 – 25 хв

Термоактивування азотованих шарів має великий вплив на фазовий склад (табл. 2) азотованих шарів і структуру матеріалу. На рис. 4 наведена структура з азотованими шарами сталі 3Х15 після термоактивування з різними термінами витримки при температурі 850°С, які підтверджують даний висновок.

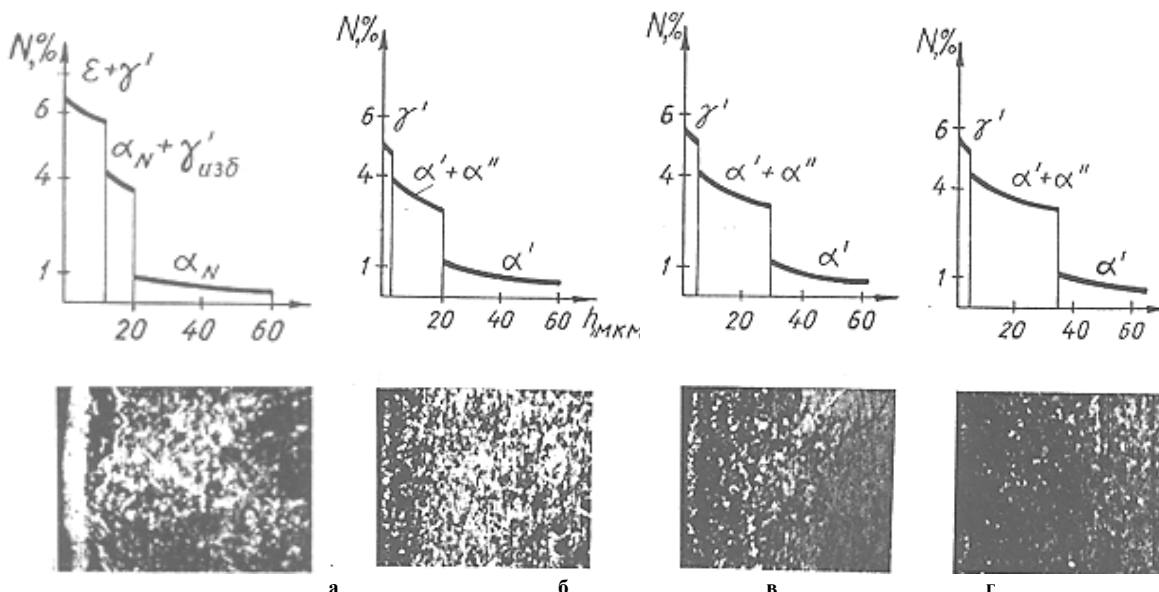


Рис. 4. Мікроструктура сталі 3Х15 до і після термоактивування азотованих шарів при температурі 850°С та різних термінах витримки при даній температурі: а – до термоактивування; б – 7 хв; в – 10 хв; г – 25 хв

Висновки. Термоактивування азотованих шарів має великий вплив на властивості азотованих шарів і змінює їх в значних межах.

При збільшенні часу витримки при температурі термоактивування зменшуються мікротвердість та залишкові напруження на поверхні, змінюється фазовий склад в результаті часткового розпаду нітридних фаз, збільшується товщина азотованого шару.

Наявність оксидної плівки на поверхні азотованого шару є бар'єром для дифузії азоту в навколишнє середовище, що сприяє збільшенню дифузії азоту всередину металу, що утворився при розпаді нітридних фаз в процесі термоактивування. При цьому відсутній дефектний шар пониженої твердості а поверхні.

Література

1. Лахтин Ю. М. Азотирование стали / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Машиностроение, 1976. – 256 с.
2. Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах / Б. Н. Арзамасов. – М. : Машиностроение, 1979. – 224 с.
3. Лахтин Ю. М. Структура и прочность азотированных сплавов / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган. – М. : Metallurgiya, 1982. – 176 с.
4. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Арзамасов Б. Н., Братухин А. Г., Елисеев Ю. С., Панайоти Т. А. – М. : Изд-во МГТУ им Н. 3. Баумана, 1999. – 400 с.
5. Каплун В.Г. Особенности формирования диффузионных слоев при ионном азотировании в безводородных средах / В.Г. Каплун // Физическая инженерия поверхности. – Харьков, 2003. – Т. 1. – № 2. – С. 141–146.
6. Каплун В.Г. Ионное азотирование в безводородных средах / В.Г. Каплун, П.В. Каплун. – Хмельницький : ХНУ, 2015. – 344 с.
7. Kaplun P. V., Gonchar V. A. Low-Cycle Fatigue of Steels After Ion Nitriding in Hydrogen-Free Atmospheres / P. V. Kaplun, V. A. Gonchar // Materials Science. – November 2016. – Volume 52, Issue 3. – P. 402–406.
8. Каплун П.В. Контактна витривалість сталі 40Х в різних середовищах після іонного азотування та нітрогартування / П.В. Каплун, О.В. Диха, В.А. Гончар // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів, 2017. – № 4. – С. 42–47.
9. Каплун П.В. Вплив водню на контактну витривалість сталей при іонному азотуванні / П.В. Каплун // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів, 2017. – № 6. – С. 68–72.
10. Каплун П. В., Ляшенко Б. А. Визначення залишкових напружень в азотованих шарах після іонного азотування за показниками мікротвердості / П. В. Каплун, Б. А. Ляшенко // Проблеми міцності. – 2016. – № 6. – С. 56–63.
11. Каплун П. В. Підвищення зносостійкості підшипників кочення : монографія / П. В. Каплун, К. А. Паршенко. – Хмельницький : ХНУ, 2016. – 237 с.

References

1. Lakhtin Iu. M. Azotirovanie stali / Iu. M. Lakhtin, Ia. D. Kogan. – M. : Mashinostroenie, 1976. – 256 s.
2. Arzamasov B. N. Khimiko-termicheskaia obrabotka metallov v aktivizirovannykh gazovykh sredakh / B. N. Arzamasov. – M. : Mashinostroenie, 1979. – 224 s.
3. Lakhtin Iu. M. Struktura i prochnost azotirovannykh splavov / Iu. M. Lakhtin, Ia. D. Kogan. – M. : Metallurgiya, 1982. – 176 s.
4. Ionnaia khimiko-termicheskaia obrabotka splavov / Arzamasov B. N., Bratukhin A. G., Eliseev Iu. S., Panaioti T. A. – M. : Izd-vo MGTU im N. 3. Bauman, 1999. – 400 s.
5. Kaplun V.G. Osobennosti formirovaniia diffuzionnykh sloev pri ionnom azotirovanii v bezvodородnykh sredakh / V.G. Kaplun // Fizicheskaiia inzheneriia poverkhnosti. – Kharkov, 2003. – T. 1. – № 2. – S. 141–146.
6. Kaplun V.G. Ionnoe azotirovanie v bezvodородnykh sredakh / V.G. Kaplun, P.V. Kaplun. – Khmelnitckii : KhNU, 2015. – 344 s.
7. Kaplun P. V., Gonchar V. A. Low-Cycle Fatigue of Steels After Ion Nitriding in Hydrogen-Free Atmospheres / P. V. Kaplun, V. A. Gonchar // Materials Science. – November 2016. – Volume 52, Issue 3. – R. 402–406.
8. Kaplun P.V. Kontaktna vytryvalist stali 40Kh v riznykh seredovyshchakh pislia ionnoho azotuvannia ta nitrohartuvannia / P.V. Kaplun, O.V. Dykha, V.A. Honchar // Fyzyko-khimichna mekhanika materialiv. – Lviv, 2017. – № 4. – S. 42–47.
9. Kaplun P.V. Vplyv vodniu na kontaktnu vytryvalist staley pry ionnomu azotuvanni / P.V. Kaplun // Fyzyko-khimichna mekhanika materialiv. – Lviv, 2017. – № 6. – S. 68–72.
10. Kaplun P. V., Liashenko B. A. Vyznachennia zalyshkovykh napruzhen v azotovanykh sharakh pislia ionnoho azotuvannia za pokaznykamy mikrotverdosti / P. V. Kaplun, B. A. Liashenko // Problemy mitsnosti. – 2016. – № 6. – С. 56–63.
11. Kaplun P. V. Pidvyshchennia znosostiikosti pidshypnykiv kochennia : monohrafiia / P. V. Kaplun, K. A. Parshenko. – Khmelnytskyi : KhNU, 2016. – 237 s.

Рецензія/Peer review : 22.10.2018 р.

Надрукована/Printed : 25.11.2018 р.

Рецензент: