

Б.А. Ляшенко^а, В.И. Мирненко^б, О.В. Радько^б, С.А. Бобырь^с

^{а)} Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины

^{б)} Национальная академия обороны Украины,

^{с)} Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

ОСОБЕННОСТИ АЗОТИРОВАНИЯ СТАЛИ 30ХГСА В ПУЛЬСИРУЮЩЕМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

С помощью комплекса современных методов физико-химического анализа исследованы фазовый состав и механические свойства приповерхностных слоев стали после азотирования в тлеющем разряде. Установлено влияние режимов обработки на подвижность атомов азота.

За допомогою комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу досліджені фазовий склад та механічні властивості сталі після азотування в тліючому розряді. Встановлений вплив режимів обробки на рухливість атомів азоту.

Phase composition and mechanical characteristics of steel surface stratum after nitration in a glow discharge are investigated with the help of modern methods of physicochemical analysis. The effect of processing modes on the mobility of nitrogen atoms is determined.

Ключевые слова: *тлеющий разряд, азотирование, фазовый состав, концентрационные профили, подвижность атомов.*

Введение

Известно, что одним из наиболее перспективных способов низкотемпературного ионного азотирования является обработка металлических материалов в плазме тлеющего разряда, горящего в среде азота, иногда с добавками углеводородов [1], в частности, его усовершенствованный вариант - газотермоциклическое ионное азотирование в прерывистом режиме [2]. При осуществлении данного способа благодаря использованию пульсирующего тока разряда и газотермических циклов насыщения приповерхностных слоев значительно сокращаются время обработки, затраты электроэнергии и реакционных газов, улучшаются эксплуатационные характеристики деталей, поскольку из-за низких температур и малых времен воздействия не происходит разупрочнения сердцевины изделий. Целью настоящей работы является изучение подвижности и распределения атомов азота и углерода, фазового состава и микротвердости поверхности и диффузионной зоны в стали, подвергнутой бомбардировке ионами азота в пульсирующем тлеющем разряде в зависимости от условий обработки и наличия предварительного термического воздействия, т.е. поиск возможности дальнейшего увеличения эффективности данного вида химико-термической обработки.

Материалы и методики экспериментов

Эксперименты проводили на образцах из стали 30ХГСА размером 5х5х10 мм. Обработку стали в тлеющем разряде производили по диодной схеме. Перед ионной бомбардировкой часть образцов подвергали закалке от температур 870 – 890°C в масле и отпуску при 510 – 570°C. Для насыщения образцов азотом и углеродом в тлеющем разряде использовали установку ВИПА-1. Применяли такие режимы ионной бомбардировки: насыщающая среда - 95%N₂ + 5% C₃H₈; 90%N₂ + 5%C₃H₈ + 5%Ar; 80%N₂ + 5%C₃H₈ + 15%Ar; давление газа – 50 - 250 Па (через каждые 50 Па); температура процесса – 400, 500 и 600°C; длительность – 1,5 – 4 ч. Отметим, что небольшие количества углеродсодержащего газа вводили в состав реакционного газа для получения карбонитридной ε-фазы, обладающей большей твердостью и износостойкостью, чем нитридная ε-фаза Fe₂N.

Фазовый состав азотированных слоев определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-13С с фокусированием по Бреггу-Брентано в характеристическом (α и β) излучении железного анода. Дифракционные максимумы регистрировались в дискретном режиме с шагом 0,1°, время экспозиции в точке – 2 с. Фотографирование изображений структур проводилось с помощью металлографического микроскопа Neophot и сканирующего электронного микроскопа-микроанализатора РЕММА-101А при ускоряющем напряжении 30 кВ. Определение химического состава – с помощью систем энерго-дисперсионного анализа (EDS) и волнового рентгеновского микроанализа (WDS). Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М, угол между гранями алмазной пирамидки - 1360, вес грузика – 0,98 Н, время выдержки под нагрузкой – 20 с, шаг измерения 30 – 40 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали проведенные исследования, при всех режимах обработки на поверхности стали возникают азотированные слои сложного состава с небольшим количеством карбонитридной фазы (табл. 1, рис. 1-3). Причем содержание фаз в слоях является различным для каждого состава и давления газа, температуры ионной бомбардировки и исходного состояния стали. В то же время длительность обработки влияет слабее, чем другие факторы, на образование и протяженность нитридного слоя и области внутреннего азотирования, т. е. зоны, где преобладает твердый раствор. Напряженное состояние в материале после закалки несколько замедляет диффузию атомов элементов внедрения при ионной бомбардировке, подобно изотермическому отжигу [3], и это приводит к большему росту слоев Fe₂₋₃N, Fe₄N, Fe₃NC.

Оказалось, что вблизи поверхности помимо гексагональной ε-фазы Fe₂N возникают нитрид и карбонитрид с той же симметрией, но с избытком азота, причем его максимальная концентрация увеличена почти в полтора раза.

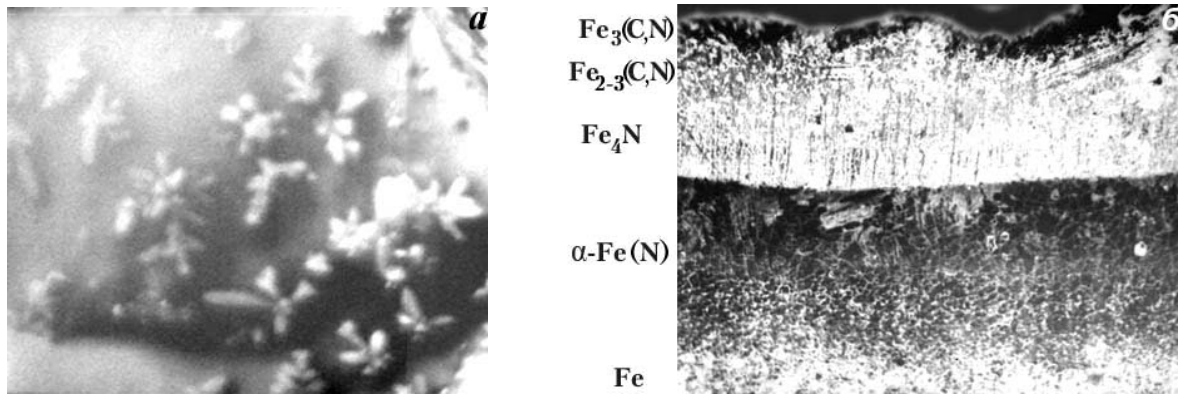


Рис. 1. Микроструктуры поверхности (а) и перпендикулярного поверхности шлифа (вдоль диффузионной зоны) (б), обработка по режиму 4 (см. табл. 1), х450.

Таблица 1.

Влияние режимов обработки на фазовый состав диффузионной зоны

№	Режим обработки	X, мкм	Фазовый состав слоя
1	90%N ₂ + 5%С ₃ Н ₈ + + 5%Ar 3,5 ч, 500°, 50 Па с предварительной термообработкой	15	α-Fe(N,C), Fe ₂₋₃ (N,C), Fe ₄ N, Fe ₃ (N,C)
		30	α-Fe(N,C), Fe ₂₋₃ (N,C), Fe ₄ N, Fe ₃ (N,C)
		60	α-Fe(N), Fe ₂ N
		90	α-Fe(N)
		120	α-Fe(N)
2	90%N ₂ + 5%С ₃ Н ₈ + 5%Ar 3,5 ч, 500°, 50 Па, без предварит. термообработ.	15	α-Fe(N,C), Fe ₂₋₃ (N,C), Fe ₄ N, Fe ₃ (N,C)
		30	α-Fe(N), Fe ₂ N
		60	α-Fe(N)
		90	α-Fe(N)
		120	α-Fe(N)
3	95%N ₂ + 5%С ₃ Н ₈ 2,5 ч, 600°, 100 Па, с предварит. термообработкой	15	α-Fe(N,C), Fe ₂₋₃ (N,C), Fe ₄ N, Fe ₃ (N,C)
		30	α-Fe(N), Fe ₂₋₃ N
		60	α-Fe(N), Fe ₂ N
		90	α-Fe(N)
		120	α-Fe(N)
4	90%N ₂ + 5%С ₃ Н ₈ + + 5%Ar 3 ч, 500°, 125 Па, без предварит. термообработ.	15	α-Fe(N,C), Fe ₂₋₃ (N,C), Fe ₄ N, Fe ₃ (N,C)
		30	α-Fe(N), Fe ₂₋₃ N, Fe ₄ N, Fe ₃ (N,C)
		60	α-Fe(N), Fe ₂ N
		90	α-Fe(N)
		120	α-Fe(N)

Однако на расстоянии от поверхности 30 – 60 мкм в зависимости от режима обработки и исходного состояния доходит до отношения атомов железа к азоту – 2:1. У γ^l-фазы не нарушается стехиометрическое соотношение атомов, но ее содержание в слое уменьшается с удалением от поверхности. Симметрия данной фазы также сохраняется. Цементитная фаза Fe₃(N,C) с ромбической симметрией в основном располагается на поверхности, причем как видно из рис. 2, интенсивность ее наиболее яркой линии (013) превышает

интенсивность линии (110) α -Fe. С глубиной ее содержание, как и других фаз внедрения, уменьшается. Значения параметров a , b и c несколько ниже из-за растворения в карбиде железа атомов азота.

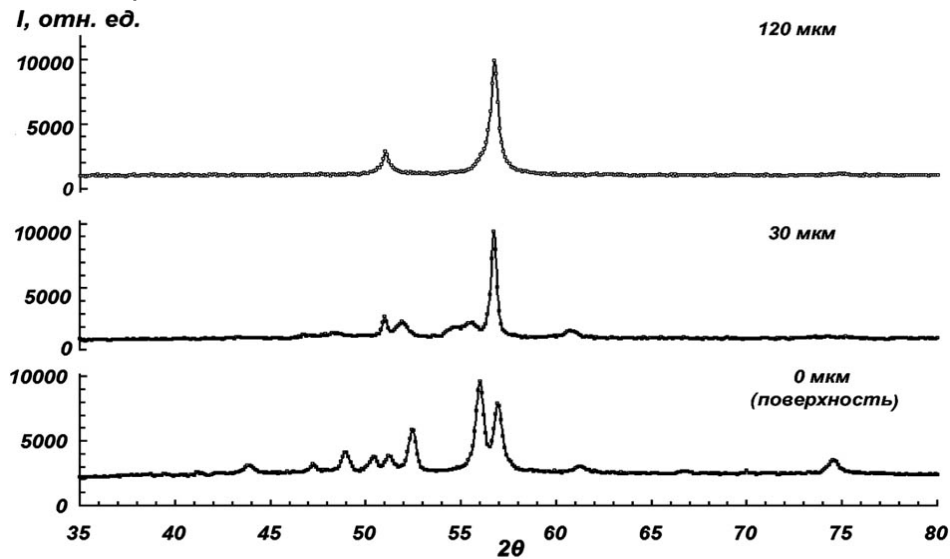


Рис. 2. Диффрактограммы обработанного по режиму 4 образца, снятые с поверхности и на разной глубине.

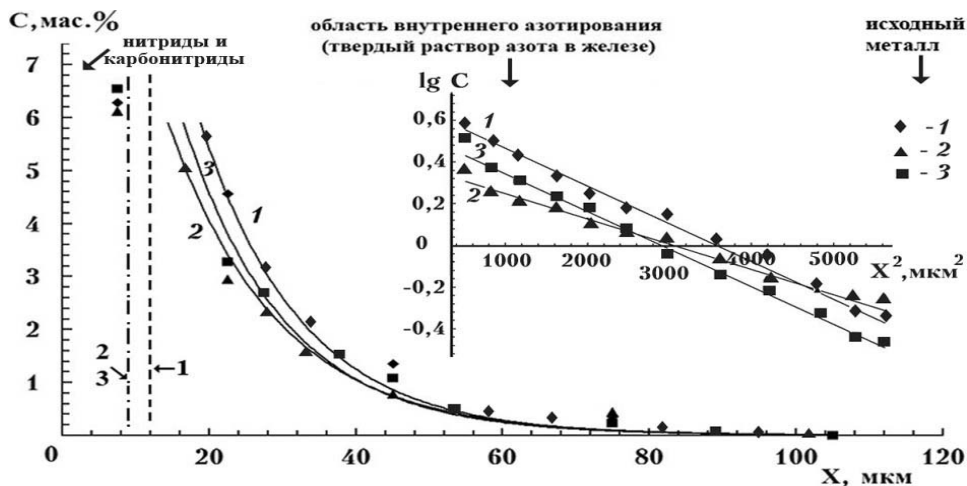


Рис. 3. Распределение азота по глубине образцов после азотирования по режимам 1-3.

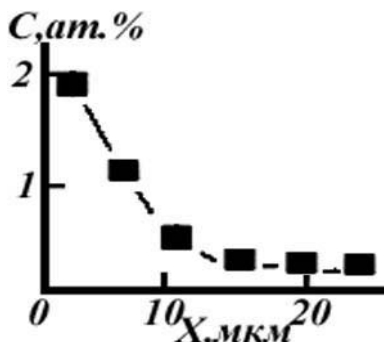


Рис. 4. Распределение атомов углерода при обработке по режиму 4.

Изменение содержания азота в твердом растворе иллюстрирует рис. 3. Как видно из рисунка, варьируя 5 параметров (температура, давление, время, состав, исходное состояние), характеризующих данный вид обработки в тлеющем разряде, можно создавать любой профиль легирования и фазовый состав диффузионной зоны.

Расчет коэффициентов диффузии азота в сталь по представленным на рис. 3 концентрационным профилям показал, что наибольшая подвижность наблюдается при ионной бомбардировке отожженных образцов – $1 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{с}$ (режим 2), для предварительно закаленных и отпущенных образцов значения D составляют $4 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$ (режим 1) и $6 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$ (режим 3).

10^{-10} см²/с (режим 3). То есть скорость миграции выше при более высоких температуре и давлении насыщающей среды. Сравнение полученных значений с подвижностью атомов азота в железе при обработке в непрерывном тлеющем разряде и без нагрева [4] показало, что пульсирующий разряд и повышенные температуры способствуют повышению подвижности, примерно, на 3 порядка.

Помимо диффузии атомов азота, как видно из фазового состава в находящемся в глубине металла слое (табл. 1), также происходит диффузия атомов углерода. Типичный концентрационный профиль представлен на рис. 4. Расчет коэффициентов D углерода показал, что они составляют от $1 \cdot 10^{-11}$ см²/с до $5 \cdot 10^{-11}$ см²/с в зависимости от режимов обработки. И имеют место те же закономерности, что и для проникновения атомов азота. Более низкая подвижность атомов углерода, по-видимому, связана с его в 20 раз меньшим количеством. Отметим, что при диффузии в одинаковых условиях атомы углерода мигрируют с большей скоростью, чем атомы азота [5].

Что же касается проникновения атомов аргона, то в рамках настоящей работы, они не исследовались. Однако ранее было показано [4,6], что при обработке в плазме тлеющего разряда они диффундируют в металлы со скоростями, сопоставимыми с таковыми для легких элементов.

Такие большие протяженности нитридных слоев и высокие концентрации азота в твердом растворе привели к заметному упрочнению поверхности и приповерхностных слоев образцов из стали (рис. 5). Причем, как следует из рис.5 а, предварительная термообработка приводит к большей эффективности азотирования в пульсирующем тлеющем разряде. Из рис. 5 б видна полезная закономерность – появление максимума на зависимости $H_{100} = f(T)$ для любых реакционных газовых смесей при 600°C. Для зависимости $H_{100} = f(P)$ также характерен максимум при давлении 230 Па для смеси 90%N₂ + 5%С₃Н₈ + 5%Ar независимо от времени обработки. С изменением состава смеси газов максимум несколько сдвигается в ту или иную стороны.

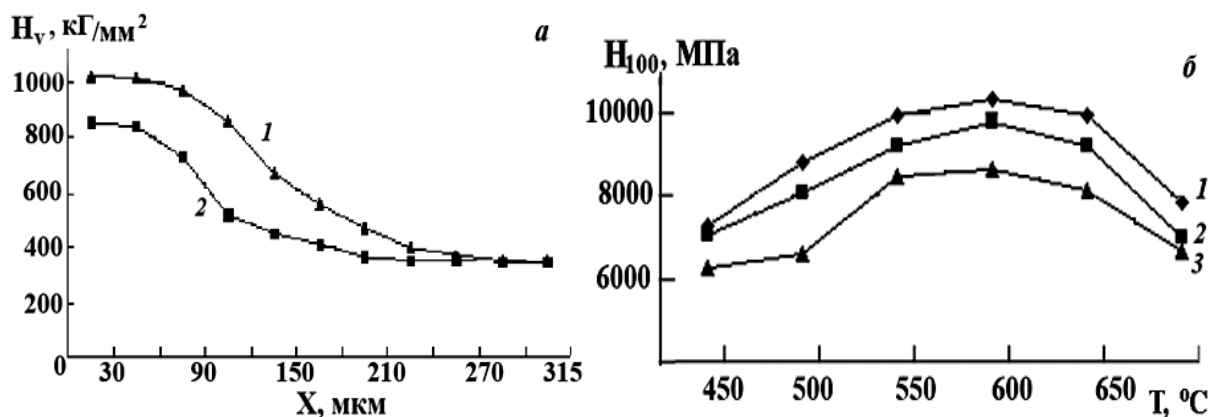


Рис. 5. Изменение микротвердости по глубине образцов с предварительной термообработкой (1) и без нее (2) при следующих параметрах ионной бомбардировки 80%N₂+5%С₃Н₈+15%Ar; 600°C; 175 Па; 2,5 ч (а) и зависимость микротвердости поверхности закаленных и отпущенных образцов от температуры (150 Па; 3 ч):

1 - 90%N₂+5%С₃Н₈+5%Ar; 2 - 95%N₂+5%С₃Н₈; 3 - 80%N₂+5%С₃Н₈+15%Ar (б)

Выводы

Таким образом, использование пульсирующего тлеющего разряда в азото-углеводородных средах с многофакторным варьированием является

эффективным для упрочнения стальных изделий.

1. Пастух И.М. Модификация металлов с применением азотирования в тлеющем разряде: состояние и перспективы // Проблемы трибологии – 2004. – № 3. – С. 42– 55.

2. Пат. 10014 Україна, МПК 7 С23С 8/06. Спосіб поверхневого зміцнення сталевих деталей іонно-плазмовим азотуванням у пульсуючому тліючому розряді: Ляшенко Б.А., Рутковський А.В., Мірненко В.І, Радько О.В.; Національна академія оборони України. – № 19782; Заявл. 19.09.06; Опубл. 15.12.06, Бюл. №12 – 5 с.

3. Матосян М.А., Голиков В.М. Влияние предварительной холодной пластической деформации на диффузию углерода // Диффузия в металлах и сплавах, - Тула:Тул. политехн. ин-т, 1968. - С.217 - 222.

4. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. – Киев: Академперіодика, 2006. – 280 с.

5. Adda I., Philibert J. Diffusion dans les solides. - Paris: Presses universitaires d France, 1966. - Vol. 2. - 1296 p.

6. Бобырь С.А., Герцрикен Д.С., Миронов В.М., Тышкевич В.М. Особенности взаимодействия металлов с инертными газами в плазме тлеющего разряда // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2001). — Минск: БелГУ, 2001. — С. 60 -63.

Одержано редакцією 14.09.2007

Прийнято до публікації 6.11.2007