

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ ПРИ ИОННОМ АЗОТИРОВАНИИ В БЕЗВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

В.Г. Каплун

*Технологический университет Подолья (Хмельницкий)
Украина*

Поступила в редакцию 02.06.2003

Изложены особенности формирования диффузионного слоя при ионном азотировании в плазме тлеющего разряда в безводородных газовых средах (смеси азота с аргоном). Показано, что наличие аргона в насыщающей среде меняет кинетику процесса азотирования и фазовый состав поверхностного слоя. Это обуславливает повышение пластичности азотированного слоя и уменьшение расхода электроэнергии по сравнению с ионным азотированием в водородосодержащих средах.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая сущность процессов ионного азотирования в водородосодержащих и безводородных средах одинакова. Однако качественные и количественные характеристики отдельных стадий этих процессов имеют свои отличия, что оказывает влияние на структуру и кинетику формирования азотированного слоя.

Процесс ионного азотирования в водородосодержащих средах (аммиак, смесь азота с водородом) достаточно хорошо изучен в отечественной и зарубежной литературе [1 – 5]. Водород, являясь хорошим восстановителем, оказывает существенное влияние на кинетику формирования азотированного слоя, интенсифицируя процесс. Однако, как отмечалось ранее, присутствие водорода в насыщающей среде в значительных количествах вызывает охрупчивание поверхности (особенно острых кромок) и разупрочнение основы, что в определенных условиях ведет к снижению прочности и долговечности элементов конструкций. Добавка аргона в водородосодержащую насыщающую среду способствует повышению пластичности азотированного слоя [2, 5]. Замена водорода аргоном в насыщающей среде (смесь азота и аргона) исключает водородное охрупчивание азотированного слоя, но при этом меняется энергетика процесса ионного азотирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием электрического поля тлеющего разряда ионы газовой среды (азота и аргона) бомбардируют поверхность катода с высокой энергией, превышающей в 5000 раз (при разности потенциалов 1200 В) энергию атомов азота при печном газовом азотировании. Ионы аргона, обладающие значительно большей массой и радиусом, обеспечивают более интенсивное распыление металла в период ионной очистки по сравнению с водородом. На упрочняемой поверхности образуются многочисленные дефекты, способствующие ускорению

процесса диффузии азота в металле, что подтверждается результатами металлографических и рентгеновских исследований. Образцы из циркония и стали Ст. 3 подвергли ионной очистке в плазме тлеющего разряда при давлении 1,5 Па и напряжении 1200 В в течение 10 мин. в среде различных газов: водорода, гелия, азота и аргона с целью определения характера изменения структуры поверхности в результате ионной бомбардировки. Металлографическими исследованиями методом травления ямок установлено, что при ионной бомбардировке на поверхности металла образуются многочисленные несовершенства строения решетки, которые имеют различную форму и величину. На поверхности имеется большое число дислокаций с ориентацией и в различных направлениях (рис. 1а). Из рис. 1а видно, что размеры и площадь, занимаемые несовершенствами, возрастают с увеличением массы и радиуса бомбардирующих ионов и для аргона они в 1,3 ÷ 1,5 раза больше, чем для водорода и гелия. Данная тенденция подтверждается исследованиями рентгеновским методом (табл. 1).

О степени дефектности поверхностного слоя стали Ст.3 после ионной бомбардировки ионами различных газов судили по изменению ширины линий (211) α -Fe на рентгенограммах, снятых на установке “Дрон 3М” в CoK_{α} -излучении. Погрешность определения ширины линии составляла $\pm 0,6$ мрад. Из табл. 1 видно, что ширина линии (211) α -Fe после ионной бомбардировки аргоном отожженной стали Ст.3 на 31% больше по сравнению с ее шириной для исходного не бомбардируемого образца и на 23 и 16% больше по сравнению с шириной данной линии при бомбардировке соответственно водородом и гелием. Следует отметить, что глубина проникновения рентгеновского луча в процессе экспериментов составляла 12 мкм, в то время как толщина дефектного слоя была на порядок меньше. Поэтому эффект от утолщения линии (211) α -Fe дефектным слоем, полученным в результате бомбардировки, ослабляется наличием дислокаций

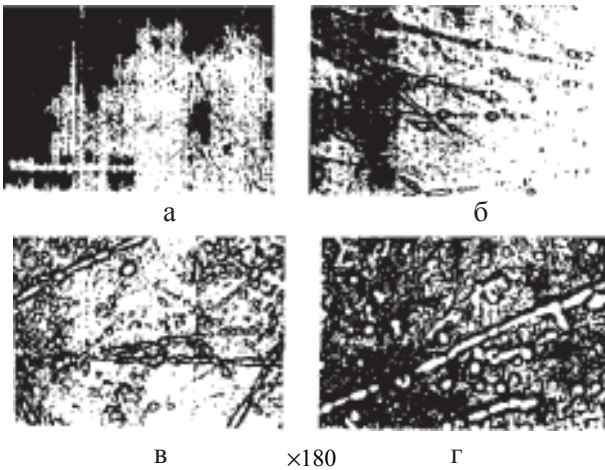


Рис. 1а. Структура поверхности циркония: а – исходная и после бомбардировки ионами различных газов: б – гелия; в – водорода; г – аргона в плазме тлеющего разряда.

в металле, через который проходил рентгеновский луч. Данный недостаток можно устранить за счет изменения угла падения рентгеновского луча и увеличения времени ионной бомбардировки. На образцах, не подвергавшихся предварительному отжигу (табл. 1), влияние ионной бомбардировки на утолщение линии (211) не существенно. Это объясняется тем, что количество дислокаций в дефектном слое от ионной бомбардировки и от шлифовки соизмеримо.

Таблица 1

Изменение ширины линии (211) α -Fe при CoK_{α} излучении после ионной бомбардировки в тлеющем разряде поверхности стали Ст.3

Обозн. образ	Среда ионной очистки	После шлифования и отжига в вакууме		После шлифования без отжига	
		Двойной угол падения рентг. луча, 2 θ°	Ширина линии (211) α -Fe, мрад.	Двойной угол падения рентг. луча, 2 θ°	Ширина линии (211) α -Fe, мрад.
0	до очистки	99,83	5,2	99,75	8,4
1	H ₂	99,73	5,9	99,76	8,4
2	Ar	99,81	6,8	99,75	8,9
3	N ₂	99,77	6,5	99,79	8,7
4	He	99,86	5,6	99,80	8,8

Проведены исследования энергии активации процесса ионного азотирования в водородосодержащих и безводородных средах, результаты которых представлены в табл. 2, 3, 4 и на рис. 1, 2. Исследованиями установлено, что энергия активации процесса ионного азотирования в азот-аргоновой среде в 1,3 ÷ 1,5 раза меньше по сравнению с ее значением в водородосодержащей среде и в 2 ÷ 3 раза меньше по сравнению с газовым печным азотированием в аммиаке (табл. 4).

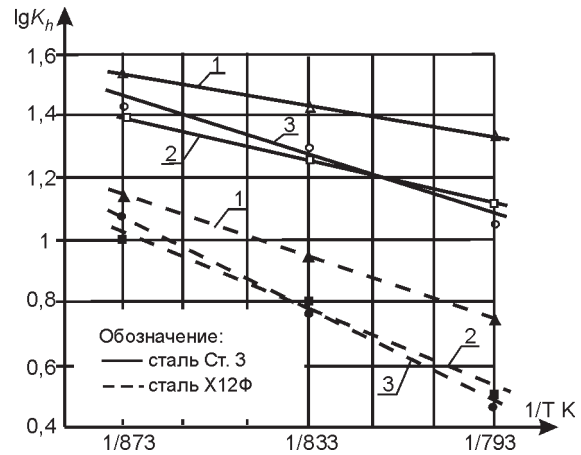


Рис. 1б. Зависимость константы скорости K_h от температуры при ионном азотировании в различных средах: 1 – ионная очистка в Ar, насыщение в среде 75об.% N₂ + 25об.%Ar; 2 – ионная очистка в H₂, насыщение в среде 75об.%N₂ + 25об.%Ar; 3 – ионная очистка в He, насыщение в среде 75об.%N₂ + 25 об.%He.

Таблица 2

Влияние газовой среды на глубину h азотированного слоя и константу K_h взаимодействия среды с металлом при ионном азотировании различных сталей

№	Температура азотирования, К	Среда при ионной очистке	Насыщающая среда при ионном азотировании в об. %	Сталь X12Ф		Сталь Ст3	
				h , мкм	K_h , мкм/час	h , мкм	K_h , мкм/час
1	793	Ar	75N ₂ +25Ar	33,6	5,6	132,6	22,1
2	833	Ar	75N ₂ +25Ar	54,0	9,0	149,4	26,9
3	873	Ar	75N ₂ +25Ar	85,2	14,2	207,0	34,5
4	793	He	75N ₂ +25He	18,0	3,0	67,2	11,2
5	833	He	75N ₂ +25He	36,0	6,0	117,0	19,5
6	873	He	75N ₂ +25He	72,0	12,0	157,8	26,3
7	793	H ₂	75N ₂ +25H ₂	16,2	2,7	81,0	13,5
8	833	H ₂	75N ₂ +25H ₂	36,0	6,0	104,4	17,4
9	873	H ₂	75N ₂ +25H ₂	61,2	10,2	144,0	24,0

Примечание: Ионная очистка проводилась при давлении 1,5 Па при напряжении 1200 В в течение 30 мин. Диффузионное насыщение осуществлялось при давлении насыщающей среды 240 Па в течение 6 ч.

Одной из главных причин такого уменьшения энергии активации является наличие аргона в насыщающей среде, имеющего значительно большую массу ионов по сравнению с водородом и гелием и интенсифицирующего все стадии процесса. Снижение энергии активации при ионном азотировании в водородосодержащей среде, по сравнению со смесью азота с гелием, достигается за счет химической активности водорода.

Исследования показали, что константа скорости процесса ионного азотирования в азот-

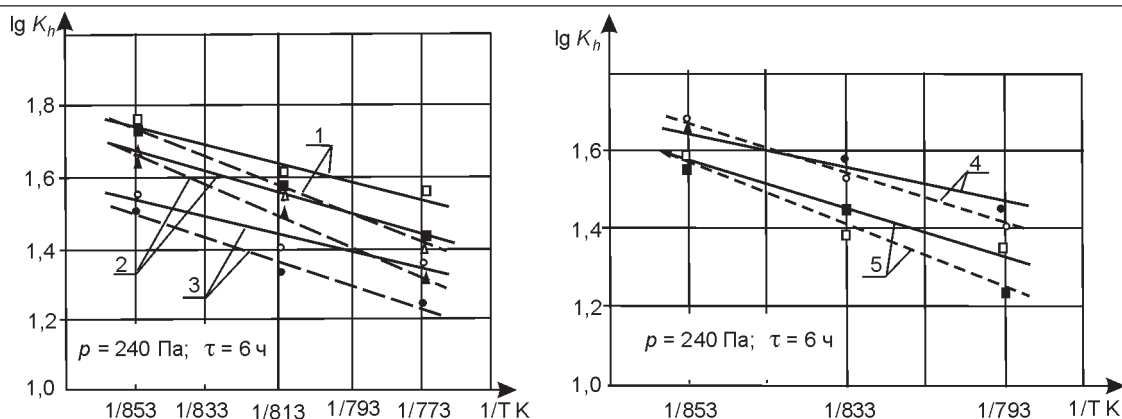


Рис. 2. Зависимость константы скорости K_h от температуры при ионном азотировании в безводородной (— 75об.% N_2 +25об.% Ar) и водородосодержащей (--- 75об.% N_2 + 25 об.% H_2) средах различных сталей: 1 – ШХ15; 2 – 45; 3 – 40X; 4 – 38ХМЮА; 5 – 12ХН3А.

Таблица 3

Константа скорости K_h процесса взаимодействия газовой среды с металлом при ионном азотировании различных сталей в водородосодержащей и безводородной средах

Марка стали	Обозначение режима азотирования	T = 773 К		T = 813 К		T = 853 К	
		h, мкм	K_h , мкм/час	h, мкм	K_h , мкм/час	h, мкм	K_h , мкм/час
45	A	137,4	22,9	157,8	26,3	189,7	31,62
45	B	138,6	23,1	144,0	24,0	250,1	41,7
40X	A	165,0	27,5	217,8	36,3	287,4	47,9
40X	B	125,4	20,9	185,4	30,9	282,6	47,1
ШХ15	A	207,0	34,5	244,2	40,7	332,4	55,4
ШХ15	B	206,4	34,4	217,8	36,3	329,4	54,9
38ХМЮА	A	164,4	27,4	218,4	36,4	261,6	43,6
38ХМЮА	B	150,6	25,1	217,6	34,6	293,4	48,9
25X5M	A	125,4	20,9	169,2	28,2	222,6	37,1
25X5M	B	106,8	17,8	157,8	26,3	217,8	36,3
12ХН3А	A	118,8	19,8	150,6	25,1	175,2	29,2
12ХН3А	B	97,8	16,3	139,2	23,2	170,4	28,4

Обозначения: А – ионная очистка в среде аргона 30 мин. при напряжении 1200 В, насыщение в среде 75 об.%Ar + 25 об.% H_2 , 6ч; В – ионная очистка в среде водорода 30 мин. при напряжении 1200 В, насыщение в среде 75 об.% Ar + 25 об.% H_2 , 6 ч.

аргоновой среде значительно выше по сравнению с водородосодержащей средой и смесью азота с гелием для всех испытываемых сталей. С повышением степени легирования константа скорости K_h уменьшается (рис. 4). При этом снижается влияние аргона на интенсификацию процесса диффузии азота.

В период диффузионного насыщения сталей кинетическая энергия иона расходуется на нагрев поверхности и на отрыв атомов железа, которые в плазме тлеющего разряда соединяются с

азотом, образуя нитриды, и адсорбируются на поверхности. Под действием бомбардировки напыленный нитрид Fe_2N разлагается ($Fe_2N \rightarrow Fe_3N \rightarrow Fe_4N$) с образованием низшего нитрида и атомарного азота, немедленно диффундирующего вглубь металла и образующего зону внутреннего азотирования. [1, 2, 7]

Таким образом, азотированный слой состоит из зоны нитридных соединений (Fe_{2-3} – ϵ – фаза, Fe_4N – γ – фаза) и зоны внутреннего азотирования (азотистого α – твердого раствора $\alpha - Fe_{[N]}$). При

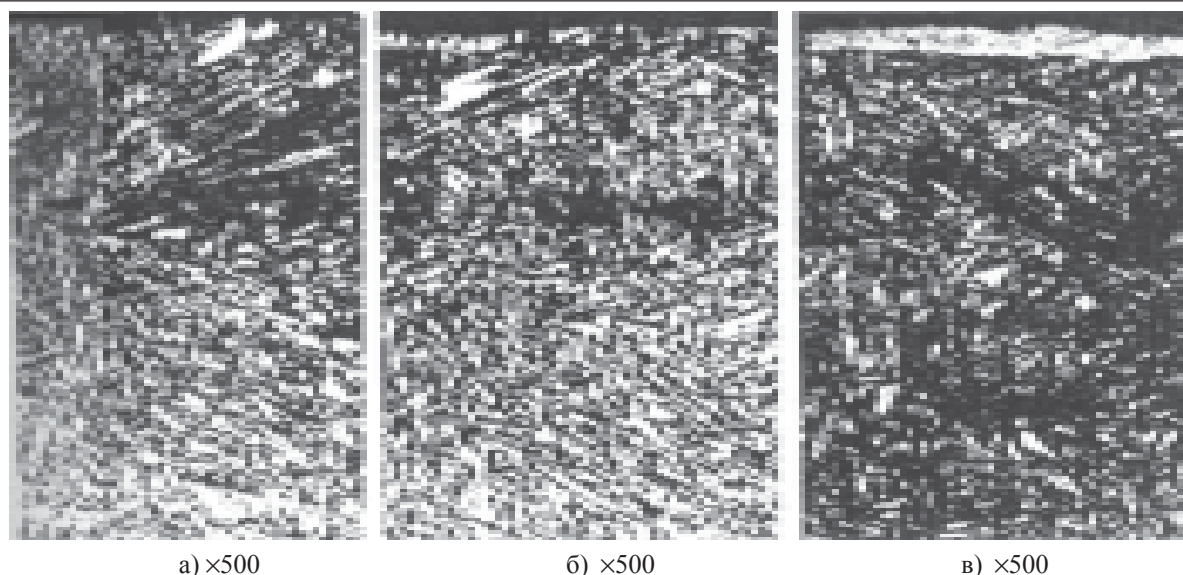


Рис. 3. Микроструктура стали 25X5M после ионного азотирования (среда 25 об.% N₂ + 75 об.% Ar, P = 65 Па, t = 6 ч) при различных температурах: а) – 500° С; б) – 540° С; в) – 580° С.

Таблица 4

Энергия активации процесса азотирования различных сталей в различных газовых средах

№ п/п	Марка стали	Энергия активации в ккал/моль				
		Ионное азотирование в различных средах			Газовое азотирование в среде аммиака	
		75N ₂ +25Ar	75N ₂ +25H ₂	75N ₂ +25He		
		Ионная очистка в среде				
Ar	H ₂	He				
1	Ст3	8,0	10,4	14,4	19,1	
2	45	7,9	9,94	13,6	18,5	
3	40X	9,6	12,8	–	21,6	
4	ШХ15	8,8	11,2	–	19,3	
5	12ХН3А	11,5	15,5	–	22,2	
6	38ХМЮА	13,6	17,1	–	23,4	
7	25X5M	15,5	20,1	–	25,5	
8	Х12Ф	15,8	18,6	21,2	26,7	

Примечания: 1. Процесс ионного азотирования проводился по режиму: ионная очистка при давлении 1,5 Па и напряжении 1200 В; диффузионное насыщение при давлении 240 Па в течение 6 ч.; 2. Данные энергии активации при газовом азотировании получены на основании литературных источников [2, 6, 7].

этом, сначала образуются нитридные соединения на поверхности, а затем зона внутреннего азотирования. Активация поверхности и эскалация дефектов в поверхностном слое в результате бомбардировки ионами насыщающей среды способствует интенсивному поглощению азота

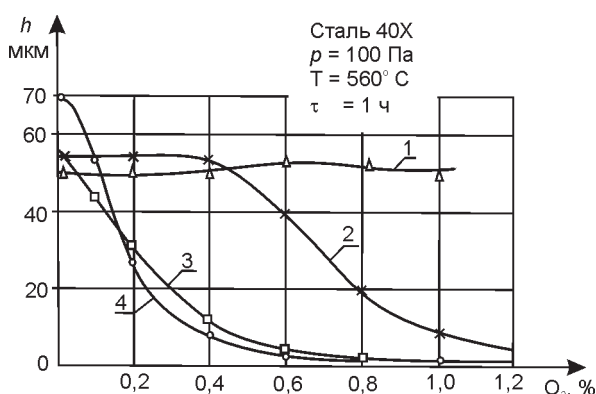


Рис. 4. Зависимость толщины азотированного слоя при ионном азотировании стали 40X от содержания кислорода в различных насыщающих средах: 1 – аммиак; 2 – 99 об.% N₂ + 1 об.% H₂; 3 – 100 %N₂; 4 – 75 об.%N₂ + 25 об.%Ar.

металлом и формированию азотированного слоя по твердости уже в начале процесса, что подтверждают исследования [1–5] для ионного азотирования в водородосодержащих средах. При этом диффузия азота происходит преимущественно непосредственно через зерна, а не по границам зерен, как это имеет место при печном азотировании.

Строение азотированного слоя и его фазовый состав определяются протеканием двух конкурирующих процессов: катодного распыления и обратного катодного распыления, которые зависят от технологических параметров ионного азотирования. В зависимости от характера протекания этих процессов можно получить диффузионный слой на базе высокоазотистого α – твердого раствора без поверхностной нитридной зоны и с поверхностной нитридной зоной (рис. 3). Присутствие водорода в насыщающей среде способствует образованию однофазных нитридных зон с γ – фазой (Fe₄N) и ε – фазой

(Fe₂₋₃N). При этом в нитридной зоне отсутствуют поры и концентрация азота колеблется от 5,9 до 17 % по массе [2].

В азотаргонной среде процессы катодного распыления и обратного катодного распыления происходят интенсивнее, чем в водородосодержащей, в результате чего на поверхности не образуются однофазные зоны, а в нитридном слое присутствуют все три фазы (ϵ , γ и α -Fe). Это обстоятельство вызывает снижение концентрации азота в нитридном слое и повышение его пластичности. Добавление водорода к чистому азоту при прочих равных условиях изменяет структуру азотированного слоя. Так, например, после ионного азотирования стали 35ХНЗМА в чистом азоте при 833 К и давлении 133 Па в течение 2 часов поверхностный слой состоял из смеси γ – фазы с азотистым α – твердым раствором. При добавлении водорода на поверхности стали образовался белый слой – γ – фазы, толщина которого росла до 12 мкм при увеличении содержания водорода до 10 об.%. При этом пластичность азотированного слоя уменьшилась [1].

При ионном азотировании в безводородных средах насыщающаяся смесь должна быть тщательно очищена от примесей кислорода, пассивирующей азотированную поверхность и снижающего количество ионного азота. Исследования показывают (рис. 4), что наличие в насыщающей среде 1% кислорода практически прекращает процесс азотирования. Установлено, что нижняя граница концентрации кислорода, при которой не снижается интенсивность процесса диффузионного насыщения, составляет 0,01%. Одним из возможных путей снижения вредного влияния кислорода на процесс диффузионного насыщения является добавление в насыщающую среду водорода в незначительных количествах (до 1%). В большинстве случаев, как правило, применение безводородных газовых смесей при ионном азотировании требует тщательной их очистки от кислорода [8].

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ДИФУЗІЙНОГО ШАРУ ПРИ ІОННОМУ АЗОТУВАННІ У БЕЗВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В.Г. Каплун

Викладені особливості формування дифузійного шару при іонному азотуванні в плазмі тліючого розряду в безводневих газових середовищах (суміші азоту з аргоном). Показано, що наявність аргону в насичуючому середовищі змінює кінетику процесу азотування і фазовий склад азотованого шару. Це обумовлює підвищення пластичності поверхневого шару і зменшення витрат електроенергії в порівнянні з іонним азотуванням у водневомістких середовищах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано, что применение безводородных азотсодержащих газовых сред с заменой водорода на аргон при ионном азотировании в плазме тлеющего разряда меняет кинетику процесса диффузионного насыщения, физико-механические характеристики и фазовый состав азотированного слоя. В результате этого повышается пластичность поверхностного слоя, уменьшается энергия активации процесса в 1,3 – 1,5 раза, что приводит к уменьшению расхода электроэнергии по сравнению с аналогичными режимами азотирования в водородосодержащих средах. Для эффективного ведения данного процесса необходима тщательная очистка рабочей газовой смеси от кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов в газовых средах. – М: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. – 400 с.
2. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. – М: Машиностроение, 1976. – 256 с.
3. Бабад-Захрянин А.А., Кузнецов Г.Д. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде. – М: Атомиздат, 1975. – 175 с.
4. Коротченко В., Белл Т. Применение ионного азотирования в обрабатывающей промышленности Великобритании. Перевод № Б-14287 – М.: 1979. – 29 с.
5. Солодкин Г.А. Ионное азотирование деталей станков и режущего инструмента. Автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: 1979. – 21 с.
6. Химико-термическая обработка металлов и сплавов/Справ. под ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 420 с.
7. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
8. Каплун В.Г., Пастух И.М. Плазменно-диффузионные процессы модификации поверхности материалов: технология и оборудование//Труды научно-практического симпозиума “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении” – Харьков (Украина), ОТТОМ, – 2000. – С. 145-154.

FEATURES OF FORMATION OF A DIFFUSIVE LAYER AT IONIC NITRATION IN HYDROGEN FREE MEDIA

V.G. Kaplun

The peculiarities of forming diffusive layer in the process of ion nitration in the plasma of glow discharge in hydrogen free gas media (the mixture of nitrogen and argon) are described. It is shown that the presence of argon in saturative medium changes the kinetics of the nitration process and the phase content of the surface layer. This stipulates the increase of the surface layer plasticity and the reduction of electric energy consumption in comparison with the ion nitration in hydroid media.