

К ВОПРОСУ ОБ ИНФОРМАТИВНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ

*Босяков М. Н.¹, Моисеенко А. Н.¹, Саханько С. А.², Нерода М. В.²,
Парфиевич А. Н.²*

- 1) Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь
- 2) Брестский государственный технический университет, г. Брест, Республика Беларусь

Проблема упрочнения поверхности деталей машин, штампового и режущего инструмента хорошо известна практически на любом металлообрабатывающем производстве. В настоящее время накоплен большой опыт по применению различных методов химико-термической обработки (ХТО) материалов, когда поверхностные слои металлов подвергаются диффузионному насыщению элементами внедрения, в результате которого на поверхности изделия образуется новый, отличающийся от сердцевины слой. Одной из разновидностей ХТО является ионное азотирование, отличающееся от классического газового азотирования тем, что процесс проводится в вакууме в тлеющем разряде. В данном случае активную среду, прежде всего атомы азота, формирует тлеющий разряд вследствие процессов диссоциации молекул азота или аммиака в зоне отрицательного свечения, а также в результате диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов азота на поверхности детали-катода [1,2].

К параметрам, оказывающим воздействие на структуру и свойства азотируемых сталей, могут быть отнесены: температура, продолжительность насыщения, состав азотсодержащей среды, давление газа, электрические параметры тлеющего разряда (ток, напряжение) и др. [1, 2]. Путем регулирования данными параметрами процесса можно оптимизировать структуру и свойства нитридной и диффузионной зоны с учетом условий эксплуатации. Однако в большинстве случаев приводимые в литературе данные по процессу ионного азотирования той или иной стали присущи конкретному типу оборудования и попытки воспроизвести эти параметры на установке с другими габаритами рабочего пространства не приводят к желаемому результату.

Целью настоящей работы является анализ характерных параметров процесса ионного азотирования с точки зрения их информативности, т. е. возможности переноса данных, полученных на одном оборудовании, на другой тип оборудования для получения похожих результатов по глубине азотированного слоя и твердости поверхности.

Базовыми параметрами режима газового и ионного азотирования являются температура изотермической выдержки и ее длительность - эти параметры определяют глубину азотированного слоя и твердость поверхности. При газовом азотировании химическая активность (т. е. азотирующая способность среды в печи) определяется потенциалом азотирования или степенью диссоциации аммиака [3]; а при ионном азотировании появляются новые дополнительные параметры, характеризующие азотирующую способность разряда - газовый состав смеси, его расход, а также электрические характеристики тлеющего разряда - ток, напряжение, длительность импульса и длительность паузы между импульсами напряжения.

Для создания тлеющего разряда вокруг поверхности детали можно использовать постоянный и переменный (либо пульсирующий) ток. Азотирование в пульсирующей плазме в последнее время находит все большее применение вследствие тех преимуществ, которыми она обладает: возможности управления электрическими параметрами разряда за счет изменения скважности импульсов; отсутствию необходимости применения специальных дугогасящих устройств, так как дугообразования не происходит благодаря периодическому отключению разряда; уменьшению размеров глухих и открытых полостей, в которые проникает и стабильно горит разряд при прочих равных условиях.

Следует отметить, что тлеющий разряд при ионном азотировании должен существовать в форме аномального, характерным признаком которого является «горение» разряда по всей поверхности деталей (рис. 1а, точка А), а при увеличении прикладываемого напряжения соответственно возрастает и разрядный ток (диапазон А–Б на рис. 1а). Рабочее напряжение на стадии изотермической выдержки на установках промышленного типа составляет обычно 350–600 В. Схематично вольт-амперная характеристика тлеющего разряда представлена на рис. 1,б [4].

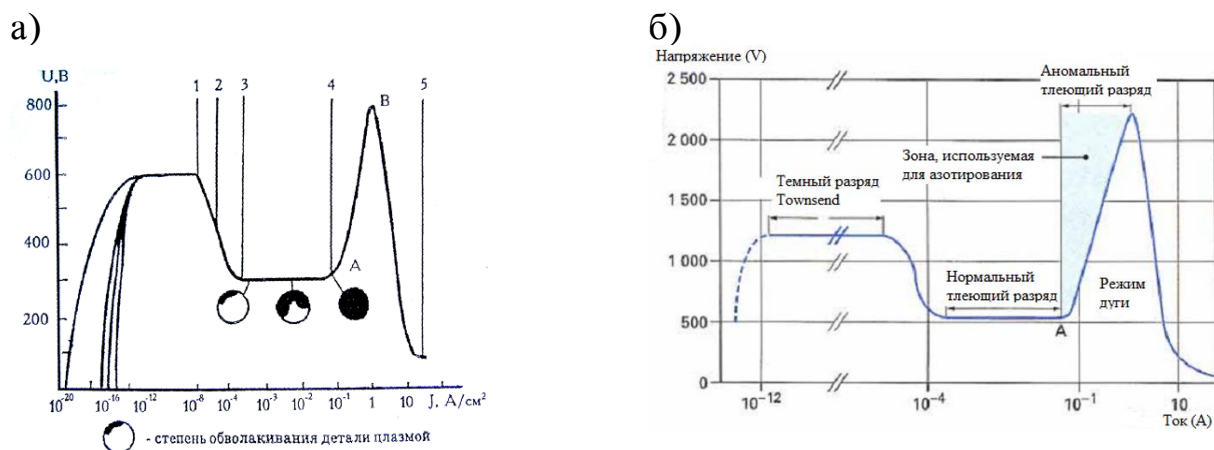
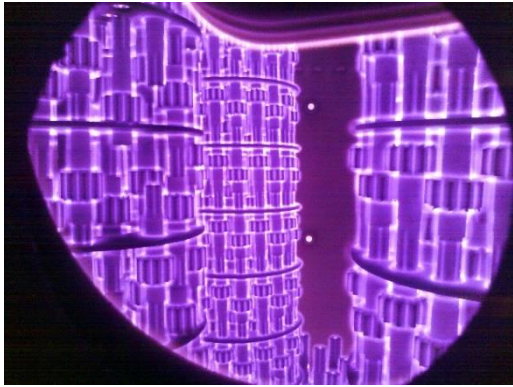


Рисунок 1 – Вольт-амперная характеристика тлеющего разряда

При нормальном тлеющем разряде свечением охвачена только часть катода (рис. 1, а), и при увеличении вкладываемой мощности растет лишь разрядный ток и увеличивается площадь катода, охваченная разрядом, в то время как величина катодного падения потенциала ($U_{кпп}$) остается неизменной. Это так называемое нормальное катодное падение потенциала, которое является базовым параметром тлеющего разряда. Если катод изготовлен из сплава железа, то для азота значение $U_{кпп}$ составляет 215 В, для водорода – 250 В и для аргона – 165 В [5].

Вторым базовым параметром, который позволяет разделять тлеющий разряд на нормальный и аномальный, является «нормальная плотность тока» – J/p^2 , величина которой для катода из сплава железа при температуре 300 К для азота составляет $2,26 \cdot 10^{-4}$ А/(м²·Па²), для аргона – $9,0 \cdot 10^{-5}$ А/(м²·Па²) и для водорода – $4,1 \cdot 10^{-5}$ А/(м²·Па²) [5]. Следовательно, если реальное значение плотности тока в процессе обработки при конкретном давлении и температуре будет меньше, чем значение нормальной плотности тока для азота, который является основным компонентом рабочей смеси, то разряд может быть частично нормальным, и частично аномальным, то есть на части садки разряд будет отсутствовать (рис. 2, б) [4].

а)



б)



Рисунок 2 – Варианты тлеющего разряда при ионном азотировании: аномальный (а) и нормальный на части садки при повышении давления в камере при постоянной мощности (б)

Таким образом, для описания режима азотирования важными параметрами являются давление рабочей газовой смеси на основе азота и плотность разрядного тока. Следует отметить, что лишь при измерении давления с помощью баратрона значение рабочего давления можно использовать в расчетах, поскольку оно не зависит от состава газовой смеси. Если же в качестве датчика давления используется датчик типа Пирани, значения которого существенно зависят от состава рабочей смеси, то для получения значения истинного давления необходимо использовать пересчетные формулы. Если в работе, например, отсутствует информация об используемом типе датчика давления при проведении процесса азотирования, то приводимые значения давления не могут быть использованы в качестве параметров сравнения с другими режимами обработки.

Для тлеющего разряда в различных газах существует определенная взаимосвязь параметра j/p^2 и величины катодного падения потенциала $U_{кпп}$ (рисунок 3) [5].

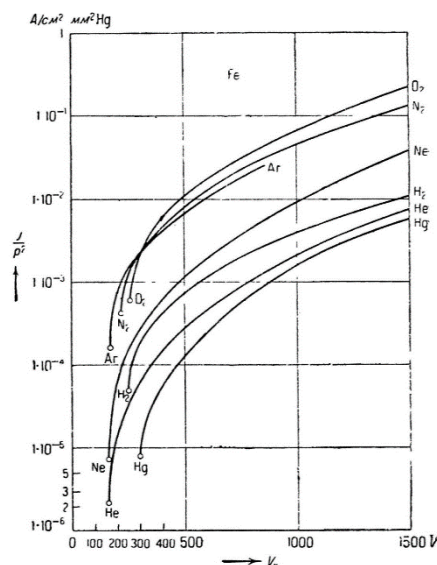


Рисунок 3 – Зависимость относительной плотности тока тлеющего разряда с железным катодом от катодного падения потенциала

Как видно из представленных данных, в достаточно большом интервале значений j/p^2 , величина катодного падения потенциала вначале незначительно от-

личается от значений нормального катодного падения (на графике это обозначено кружками), а затем наблюдается рост $U_{\text{кпп}}$. А это означает, что при определенных значениях давления и тока разряд может существовать в двух видах: аномальном и частично нормальном – т.е. увеличение прикладываемого напряжения будет приводить лишь к росту тока и, при определенных сочетаниях ток–давление на части садки разряд может вообще отсутствовать, что является недопустимым (см. рис. 2).

Таким образом, параметр j/p^2 является жестко связанным с величиной катодного падения потенциала $U_{\text{кпп}}$, а на общего напряжения $U_{\text{разр}}$ между анодом (стенками камеры) и катодом-садкой. Как правило, величина $U_{\text{кпп}}$ составляет в большинстве случаев значение от 80 до 90 % приложенного к электродам напряжения в зависимости от давления и состава плазмообразующего газа [6] и для оценки можно использовать среднее значение – 0,85. Следует отметить, что $U_{\text{кпп}}$ всегда меньше приложенного к катоду напряжения и зависит от расстояния «деталь – стенка камеры» и степени аномальности разряда, но при ионном азотировании должно превышать величину нормального катодного падения потенциала [6]. Приложенное к катоду напряжение горения разряда $U_{\text{разр}}$ равно сумме падений напряжения на отдельных участках разряда; $U_{\text{кпп}}$ – катодное падение потенциала, $U_{\text{а}}$ – анодное падение потенциала (его, как правило, принимают на уровне потенциала ионизации газа [7] и $U_{\text{ст}}$ – падение напряжения на положительном столбе разряда. Поскольку положительный столб в разряде при реальных режимах обработки практически отсутствует, то эта зона разряда классифицируется как остов, причем падение напряжения на нем составляет единицы вольт на 10 мм длины остова [7]. Это значит, что при достаточном удалении садки деталей от стенок камеры (при редкой загрузке) падение напряжения на остова может составлять десятки вольт и катодное падение потенциала может быть меньше, чем 80 %, что приведет к увеличению электрической мощности, необходимой для поддержания необходимой температуры садки по сравнению с садкой, максимально приближенной к стенкам камеры (рис. 4).

а)



б)



а) – редкая, б) – плотная

Рисунок 4 – Различная степень загрузки камеры деталями

Таким образом, информативность параметра «напряжение тлеющего разряда» для сравнительного анализа различных режимов может оказаться практически нулевой. Следует отметить, что при расчете параметра j/p^2 в качестве давления (если оно измерено баратроном или приведено пересчитанное значение для датчика Пирани) следует использовать так называемое «приведенное давление», т. е. давление с учетом нагрева газа в катодной области разряда [8]:

$$p_{\text{прив}} = p_{\text{изм}} \frac{300}{T_{\text{кат}}}, \quad (1)$$

где $p_{\text{прив}}$ – приведенное давление к температуре, Па;

$p_{\text{изм}}$ – измеряемое давление, Па; $T_{\text{кат}}$ – температура катода (деталей), К.

В большинстве работ по исследованию процесса ионного азотирования в качестве рабочего газа предлагается использовать смесь азота и водорода в пропорции 1:3 (диссоциированный аммиак), либо в другой пропорции [1–10].

Так, например, на рисунке 5 показано влияние процентного содержания азота в смеси с водородом на формирование упрочненного слоя на стали Н-13 (отечественный аналог – 4Х5МФ1С) [9].

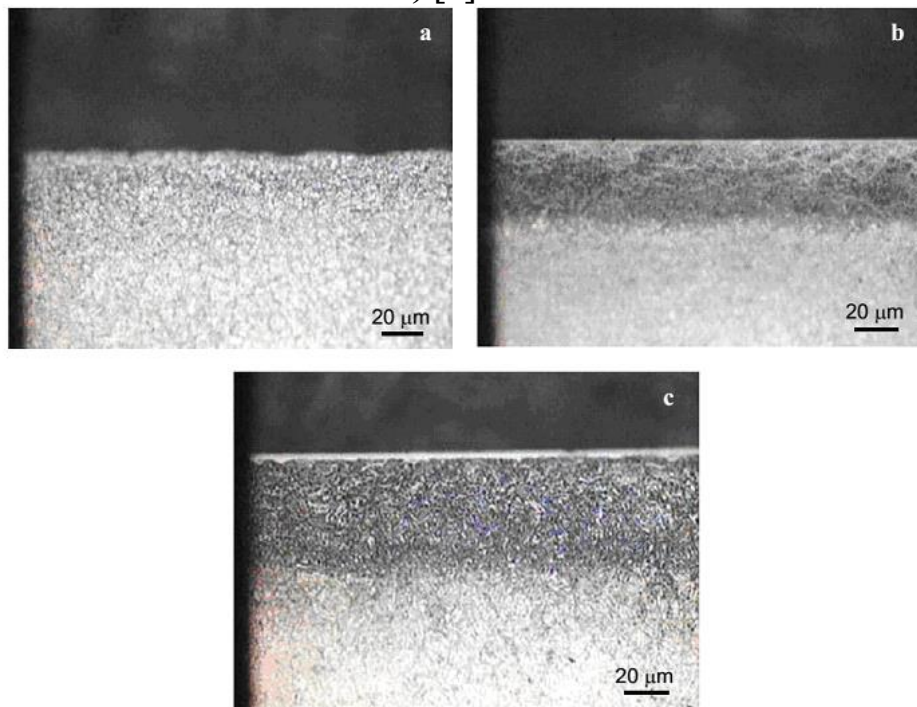
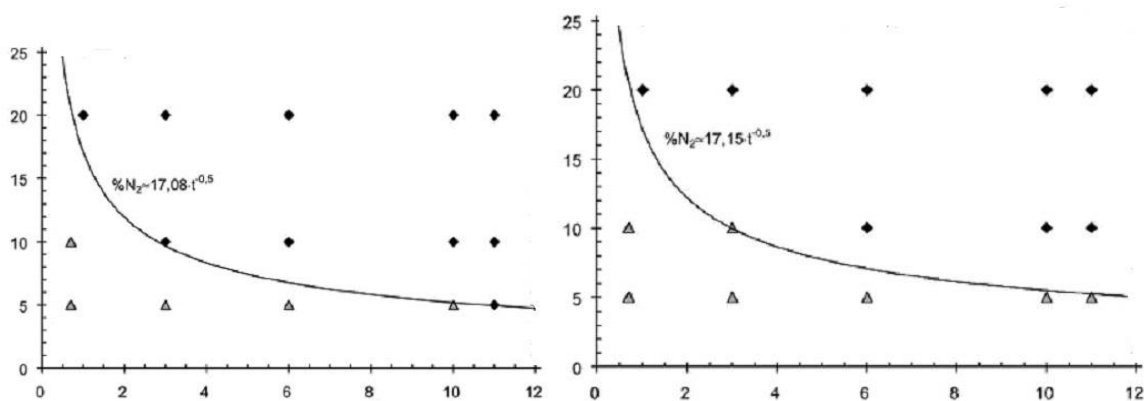


Рисунок 5 – Вид азотированного слоя на стали Н-13 после обработки в течение 3 часов при температуре 520 °С: а) 25 % азота в смеси с водородом; б) 50 % азота в смеси с водородом; в) 75 % азота в смеси с водородом

Приведенные литературные данные наглядно демонстрируют тот факт, что процентное содержание азота в газовой смеси с водородом существенно влияет как на глубину слоя, так и на образование на поверхности нитридного белого слоя.

При ионном азотировании, как и при газовом, существует также взаимосвязь между содержанием азота в смеси и временем образования нитридного слоя. Доказательством тому служат приведённые на рисунке 6 кривые «азотного потенциала» (процентного содержания азота) при азотировании сталей D-2 (отечественный аналог Х12М) и уже упоминавшийся стали Н-13, характеризующие состав образующегося азотированного слоя – с белым нитридным слоем или без него.

содержание азота, %



часы

Рисунок 6 – Кривые «азотного потенциала» для сталей D-2 (слева) и H-13 (справа) при ионном азотировании в смеси $N_2 + H_2$ при 520 °С: ромбы – с образованием белого слоя, треугольники – без белого слоя [10]

К сожалению, использовать полученные в этих работах результаты для организации процесса обработки приведенных марок сталей на другом оборудовании не представляется возможным, так как в данном случае полностью отсутствует информация о параметрах тлеющего разряда, т. е. процентное содержание азота в смеси с водородом или в смеси более сложного состава не является параметром, позволяющим использовать его для воспроизведения схожих условий обработки на другом типе оборудования.

С другой стороны, имеются данные о непосредственном влиянии на процесс формирования азотированного слоя электрических параметров, прежде всего плотности тока разряда, когда при неизменном газовом составе, но при изменении плотности тока, имеются различия по кинетике формирования азотированного слоя. В таблице 1 показано влияние плотности тока разряда на глубину нитридного слоя, полученную на разных сталях.

Таблица 1 – Влияние плотности тока разряда на глубину нитридного слоя, мкм для разных марок сталей. Температура процесса – 560 °С, длительность выдержки – 5 часов, доля азота в смеси с водородом – 25 % [11]

	4,8	9,0	11,8	Плотность тока, А/м ²
16MnCr5 (18ХГТ)	3,0	3,5	5,5	
42CrMo4 (38ХМ)	3,5	4,5	7,0	
X40CrMoV51 (4Х5МФ1С)	0,5	2,5	7,5	
	1,06	1,98	2,6	Плотность потока азота, л/час*м ²

В последней строке таблицы приведены расчетные значения плотности потока азота [12]:

$$П_{N_2} \left(\frac{\text{л}}{\text{час} \cdot \text{м}^2} \right) = 0,897 \cdot j \left(\frac{\text{А}}{\text{м}^2} \right) \cdot (\%N_2) . \quad (2)$$

Это выражение описывает максимальную плотность потока ионов азота на поверхность катода, в предположении, что ионизация компонентов газовой смеси в разряде происходит пропорционально их доле в общем расходе газа. Но это не значит, что все молекулярные ионы азота при диссоциативной рекомбинации дадут два атома азота, которые непременно продиффундируют в металл.

На поверхности катода-детали возможна также и гетерогенная рекомбинация образовавшихся атомов и затем их уход из катодной области разряда.

Пусть, например, плотность тока разряда при азотировании стали 18ХГТ составляет 6 А/м^2 , и по требованиям КД глубина нитридного слоя должна быть на уровне 5–6 мкм, тогда, согласно данным таблицы 1, процентное содержание азота в составе смеси, например, с водородом и аргоном должно быть - $\%N_2 = (2,6 \text{ л/час} \cdot \text{м}^2) : 0,897 : 6 = 0,48$ и, если суммарный расход газовой смеси составляет, например, 50 л/час, то расход азота должен быть $G_{N_2} = 0,48 \cdot 50 = 24 \text{ л/час}$.

Если, например, обрабатываемая площадь составляет 15 м^2 , то расход азота должен быть $G_{N_2} = 2,6 \text{ л/час} \cdot \text{м}^2 \cdot 15 \text{ м}^2 = 39 \text{ л/час}$, а общий расход газовой смеси $G_{\Sigma} = 39 \text{ л/час} : 0,48 = 81 \text{ л/час}$.

Таким образом, чтобы использовать литературные данные по режиму ионного азотирования той или иной марки стали, полученные на одном типе оборудования для получения схожих результатов на другом, нужно, помимо температуры выдержки и ее длительности, знание следующих параметров процесса:

- плотности тока разряда;
- давления;
- суммарного расхода газа;
- доли азота в составе этой смеси.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Берлин, Е. В. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей / Е. В. Берлин, Н. Н. Коваль, Л. А. Сейдман. М. : Техносфера, 2012. – 464 с.
2. Пастух, И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / И. М. Пастух. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.
3. Лахтин, Ю. М. Теория и технология азотирования / Ю. М. Лахтин. – М. : «Металлургия», 1991. – 320 с.
4. Босьяков, М. Н. Исследование и оптимизация параметров процессов плазменной химико-термической обработки изделий машиностроения / М. Н. Босьяков [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. научных трудов: В 2 кн. Кн. 1: Новые технологии и материалы. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2021. – С. 81–104.
5. Энгель А. Физика и техника электрического разряда в газах / А. Энгель. – ОНТИ-НКТП, 1936. – Т. 2. – 384 с.
6. Marciniak, A. Non-uniform Heating Effects During Treatment in a Glow Discharge / A. Marciniak // Thin Solid Films. – 1988. – Vol.156. – P. 337–344.
7. Капцов, Н. А. Электрические явления в газах и вакууме / Н. А. Капцов. – М. : ОГИЗ, 1947. – 810 с.
8. Голубев, В. С. Тлеющий разряд повышенного давления / В. С. Голубев, С. В. Пашкин. – М. : Наука, 1990. – 335 с.
9. A.R.Franco Jr., C.M.Garzon Ospina, A.P.Tschiptschin. Analise numerica e experimental da cinetica de nitretacao a plasma de acos-ferramenta. Revista ABM, Sao Paulo, v.1, № 1, p.6-11.
10. Parucker, M. L. Estudi of the gas atmosphere in plasma nitriding of AISI H13 / M. L. Parucker [et al.] // Proceedings of COBEM 2005 18th International Congress of Mechanical Engineering, 6–11 November 2005 / Ouro Preto, MG. – P. 215–219
11. В. Edenhofer. Fortschritte in der Prozessregelung beim Plasmaaufkohlen und Plasmanitrieren. HTM, 44, 1989, s. 339-346.
12. Bosyakov M.N., Kozlov A.A., Pobol I.L Nitrogen transfer during ion nitriding // Surface Engineering. – 2015. – Vol. 3. – P. 3–10.