

УДК 669.14:621.785

- Нестеров О. В. канд. техн. наук, доцент, доцент каф. охорони праці і навколишнього середовища Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: voretstn1206@gmail.com*
- Климов О. В. канд. техн. наук, доцент, декан інженерно-фізичного факультету Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: o.v.klymov@gmail.com*
- Ткач Д. В. канд. техн. наук, доцент, доцент каф. фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: darynka.odarkivna@gmail.com*
- Рубан В. Т. асистентка каф. охорони праці і навколишнього середовища Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: vruban.50@gmail.com*

ВИКОРИСТАННЯ НОВІТНІХ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПОВЕРХНЕВОГО ЗМІЦНЕННЯ ПРИ АЗОТУВАННІ

Мета роботи. Можливість застосування іонно-плазмового азотування (ІПА) як екологічно безпечного процесу поверхневого зміцнення для підвищення експлуатаційних властивостей виробів з економно легованих феритних сталей.

Методи дослідження. Досліджували зразки зі сталі 03X8CЮ. Азотування проводили на інсталяції моделі ІОН-20-12. Варіювали тиск та температуру процесу для отримання азотованих шарів різної морфології. Структуру азотованих шарів досліджували на мікроскопі Axio Observtr.DLM (Karl Zeis, Германия). Фазовий склад зміцненого шару дослідної сталі визначали на дифрактометрі типу ДРОН за стандартною методикою. Порівняльні випробування корозійної стійкості проводили за ГОСТ 9.908-85.

Отримані результати. Встановлено, що метод іонно-плазмового азотування придатний для отримання якісних азотованих шарів на поверхні виробів із економно легованих феритних сталей. Дослідна сталь сприйнятлива до азотування у широкому спектрі технологічних параметрів: температура, тиск насичувального газу. Виявлено, що з підвищенням температури азотування кількість прошарків, їх розміри та будова у сформованих шарах змінюється. Визначено оптимальний режим іонного азотування ($T = 540^\circ$, $\tau = 4$ год, $P = 4$ тбар), що дозволяє отримати структуру найбільш придатну для вирішення поставленого завдання – підвищення корозійної стійкості за умов експлуатації в корозійно-агресивних середовищах. За результатами визначення фазового складу зразків, підданих іонному азотуванню в поверхневому шарі виявлено такі фази: α -твердий розчин на основі заліза та γ (MeFe₄N)-твердий розчин на основі хімічної сполуки нітриду заліза FeMe₄N. Дослідження корозійної стійкості підтвердило ефективність іонного азотування сталей: площа корозійних ушкоджень на не азотованому зразку складає 85 %, а на зразку підданому азотуванню – 15 %.

Наукова новизна. Вперше показана можливість отримання азотованих шарів заданого складу на економно легованих феритних сталях із застосуванням іонно-плазмової технології з використанням аміаку в якості насичувального середовища.

Практична цінність. Розроблена технологія іонного азотування є прийнятною для усіх економно легованих феритних сталей і має низку переваг: скорочення процесу за рахунок виключення додаткової депасивації; зменшення питомих витрат електроенергії за рахунок зниження енергоємності отримання плазми; екологічна безпека, що пов'язано з можливістю використання безводневого середовища.

Ключові слова: азотовані шари, фазовий склад, структура, корозійна стійкість, технологія іонно-плазмового азотування, екологічна безпека.

Виготовлення деталей та виробів відповідального призначення як правило передбачає операції з підвищення експлуатаційних характеристик, які забезпечують безаварійність роботи впродовж усього ресурсу експлуатації, таких як твердість, корозійна стійкість та зносостійкість поверхні.

Найбільш поширеним видом азотування, який застосовується на вітчизняних підприємствах, є газове пічне азотування, яке відбувається в негерметичних шахтних або ковпакових печах, і наявність деякої кі-

лькості аміаку та його сполук в повітрі робочої зони є неминучим. Процес характеризується низкою суттєвих небезпек, зокрема, використанням аміаку (NH₃), який характеризується сенсibiliзуючою, мутагенною та тератогенною дією на організм людини, тому ставиться завдання локалізувати зони насичення у той чи інший спосіб.

Вирішенням цієї проблеми може бути використання іонно-плазмового азотування (ІПА). Азотування в низькотемпературній плазмі тліючого розряду

засновано на взаємодії термічного, електричного і магнітного впливу на іони та електрони. При потрап- лянні насичувального газу в зону низькотемператур- ного плазмового розряду відбувається утворення ві- льних атомів азоту, що і є джерелом насичення поверхневого шару.

Методам інженерії поверхні за останні роки при- свячено низку наукових досліджень в провідних нау- ково-дослідних закладах. Зокрема, в монографії «Ионное азотирование в безводородных средах» авторів В. Г. Каплуна та П. В. Каплуна представлені результати експериментальних досліджень технології іонного азотування у безводневих середовищах, роз- глянуто вплив технологічних параметрів процесу на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики азотованого шару та особливості конструкції і харак- теристики обладнання та промислового впровадження технології азотування [1]; в роботах З. А. Дурягіної, О. В. Нестерова розглянуто використання методу іон- ного азотування для підвищення поверхневої твердо- сті виробів зі сталей різного класу за хімічним скла- дом [2, 3]; а в роботах білоруських науковців М. Н. Босякова, С. В. Бондаренка, Д. В. Жука, П. А. Мату- севича запропоновано використання ППА замість це- ментації, нітроцементациї, газового та рідинного азо- тування, ТВЧ гартування, що дозволяє заощадити основне обладнання і виробничі площі, зменшити витрати електроенергії та активних газових середо- вищ [4].

Технологія іонного азотування в вакуумі дозво- ляє отримати дифузійні прошарки такими, що відпо- відають умовам подальшої експлуатації виробів, а саме, в разі іонно-плазмового азотування з'являється можливість цілеспрямовано впливати на склад насичувального середовища, керувати процесами інтен- сифікації адсорбції та дифузії, та в результаті отримати прошарки з різним фазовим складом. Крім того запропонована технологія передбачає суттєве зменшен- ня споживання енергоресурсів завдяки принципово відмінній схемі технологічного процесу, в якому зна- чно скорочується кількість операцій, а усі стадії про- цесу виконуються автоматично в межах робочої зони інсталяції ІОН-20-12.

При традиційному газовому азотуванні фактори впливу на результати технологічного процесу, а саме, створення насичувального середовища та організація процесів насичування поверхні, не можуть бути керо- ваними окремо одне від одного, що суттєво знижує функціональність інженерії поверхні.

Таким чином метою досліджень була апробація режимів іонно-плазмового азотування, критеріями якої є отримання азотованих прошарків визначеного складу за умови підвищення твердості та рівня корозійної стійкості поверхні виробів з економно легованих феритних сталей.

Азотування зразків зі сталі 03X8CЮ проводили в середовищі аміаку інсталяції моделі ІОН-20-12 фірми «ЕФФТОМ-ІОН» (Болгарія). Інсталяція для іонно-плазмового азотування складається з вакуумної сис- теми, генератора імпульсних розрядів, які утворюють

низькотемпературну плазму. Деталі, які підлягають азотуванню виконують роль катоду, а стінки вакуум- ної камери служать анодом. Температуру азотування та тиск аміаку варіювали в межах від 500 до 580 °С і від 3 до 8 mbar відповідно, тривалість процесу 4 год.

Металографічні дослідження структури азотованих зразків розмірами 30×20×1,5 мм шарів виконували на оптичному металографічному мікроскопі Axio Observtr .DLM (Karl Zeiss, Германія) . Хімічне трав- лення підготовлених зразків здійснювали в реактиві Вілела (1г пікринової кислоти, 5 мл HCl, 90 мл спирту) або Марбль (10 г H₂SO₄, 50 мл HCl, 50 мл спирту). Визначали також глибину азотованого шару та його мікротвердість. Фазовий склад дослідної сталі, а та- кож азотованого поверхневого шару визначали засо- бами рентгеноструктурного аналізу у мідному випро- мінюванні на дифрактометрі типу ДРОН з використанням стандартних методик [5, 6]. Параметр кристалічної ґратки α- фази оцінювали по лінії 222.

Оцінка результатів прискорених порівняльних випробувань корозійної стійкості проведена згідно розділу 2.2 «Коррозия пятнами». Міждержавного стан- дарту ГОСТ 9.908-85 «Методы определения показате- лей коррозии и коррозионной стойкости». Визнача- ли площу окремих зон на поверхні зразків, уражених корозією, визначали ступінь ураження поверхні зраз- ка корозією у відсотках. Розміри зразків для дослі- дження корозії становили 50×30×1,5 мм. Поверхню зразків очищували від жирових та інших забруднень. Випробування були як у атмосфері міського середо- вища (термін випробувань 8000 годин), так і приско- реними, які проводили у кліматичній камері (термін випробування 100 годин), що уявляла собою гермети- чний резервуар об'ємом 0,25 м³. Камера оснащена підігрівальними елементами та контрольно- вимірвальними приладами. Влаштування камери дозволяє зволожувати зразки методом їх занурення у розчин. Розчином слугував 5-ти % NaCl з добавкою 0,25 г/дм³ оцтової кислоти як катодного деполяриза- тора, який підтримує постійне значення рН = 3,1–3,3. Температуру в кліматичній камері під час досліджен- ня підтримували на рівні 35 °С, термін випробувань складав 100 годин.

Показники корозійної стійкості визначали згідно ОСТ 9.908-85 (1999). Площину зон, що ушкоджені корозією на поверхні зразків, вимірювали за допомо- гою координатної сітки.

Ступінь ураження поверхні зразка корозією ви- значали за формулою

$$G = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{S} \cdot 100,$$

де S_i – площа i -ї зони, м²;
 n – кількість зон;
 S – площа поверхні зразка, м².

Металографічний аналіз азотованих шарів, які утворюються на поверхні дослідної сталі, підтвердив,

що будова цих шарів значно залежить від зміни технологічних параметрів процесу (рис. 1). Це пояснюється перерозподілом атомів азоту між твердим розчином та нітридними фазами, що утворюються в результаті реакційної дифузії [7]. Дифузійна зона при іонному азотуванні є гетерофазною, на базі високоазотистого α - твердого розчину з надлишковими виділеннями високодисперсних нітридів легувальних елементів.

Металографічний аналіз азотованих шарів, які утворюються на поверхні дослідної сталі, підтвердив, що будова цих шарів значно залежить від зміни технологічних параметрів процесу (рис. 1). Це пояснюється перерозподілом атомів азоту між твердим розчином та нітридними фазами, що утворюються в результаті реакційної дифузії [7]. Дифузійна зона при іонному азотуванні є гетерофазною, на базі високоазотистого α - твердого розчину з надлишковими виділеннями високодисперсних нітридів легувальних елементів.

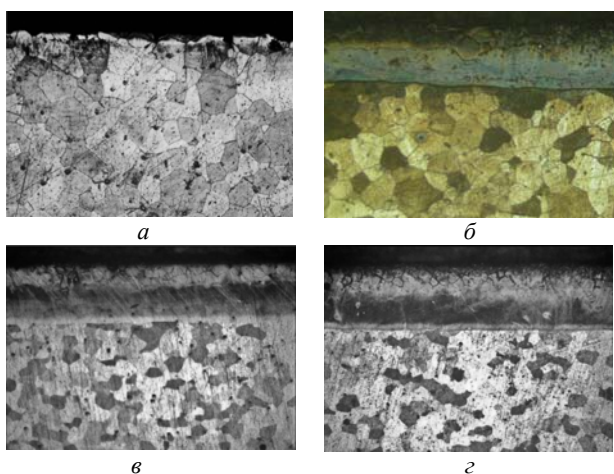


Рис. 1. Структура азотованого шару зразків сталі 03X8CЮ після різних режимів азотування, $\times 200$: а – $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ год, $P = 5,5$ mbar; б – $T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6$ год, $P = 5,5$ mbar; в – $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ год, $P = 3$ mbar; з – $T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ год, $P = 8$ mbar

З рисунку видно, що з підвищенням температури азотування від $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, кількість прошарків, їх розміри та будова у сформованих шарах змінюється. Причому внутрішній шар має дендритну будову голчастого типу, а у зовнішньому шарі спостерігаються світлі ділянки, що можуть належати ϵ - фази (для температури азотування $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (рис. 1а) з утворенням тонких прошарків твердістю HV0,05 понад 1000. При температурі процесу $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворюється γ' - фаза (рис. 1б). Слід зазначити, що збільшення тиску плазми розширює розміри прошарку дифузійної γ' - фази зі

зниженням твердості поверхні азотованого шару відносно твердості ϵ - фази до твердості 873,5 HV0,05.

На підставі аналізу мікроструктур та твердості поверхні було визначено оптимальний режим іонного азотування ($T = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ год, $P = 4$ mbar), що дозволяє отримати структуру найбільш придатну для вирішення поставленого завдання – підвищення твердості та корозійної стійкості виробів в умовах корозійно-агресивних середовищ.

Треба зазначити, що в структурі азотованого шару, сформованого при тиску насичувального газу 3 mbar, спостерігається γ' - фаза з твердістю 908,5 HV0,05, що є сприятливою в умовах експлуатації виробів в корозійно-агресивних середовищах та динамічних навантаженнях. При збільшенні тиску насичувального газу до 8 mbar за умови збереження фазової гетерогенності ($\epsilon + \gamma'$ - фази) можливе підвищення твердості до 1300 HV0,05, що підвищує зносостійкість в корозійному середовищі.

За результатами визначення фазового складу зразків, підданих іонному азотуванню при температурі $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (тривалість витримки 4 год, тиск аміаку 3 mbar та 8 mbar) в поверхневому шарі виявлені такі фази: α -твердий розчин на основі заліза, що є основою сплаву, та γ' (MeFe₄N)-твердий розчин на основі хімічної сполуки нітриду заліза FeMe₄N.

Через те, що азот є елементом втілення, при його розташуванні в порах ОЦК- гратки, відбувається певне збільшення її параметрів. Окрім визначення зміни фазового складу на поверхні зразків підданих азотуванню, проводили порівняння значень параметра гратки α (Fe) зразків після азотування та тих, що азотуванню не піддавали (табл. 1). Як видно з таблиці параметр гратки зразків у вихідному стані менший, що свідчить про насичення α - твердого розчину атомами азоту.

Для визначення ролі легувальних елементів, які входять до складу досліджуваної сталі при утворенні нітридів в дифузійній зоні, виконано дослідження поелементного складу азотованих шарів методом мікрорентгеноспектрального аналізу [4]. Отримані результати свідчать про присутність в дифузійній зоні усіх легувальних елементів, які входять до складу сталі. При цьому відзначено суттєвий вплив кремнію (1,2–1,5 %) за умови вмісту цього елемента у складі сталі 0,8–0,9 %.

Для визначення ролі легувальних елементів, які входять до складу досліджуваної сталі при утворенні нітридів в дифузійній зоні, виконано дослідження поелементного складу азотованих шарів методом мікрорентгеноспектрального аналізу [4].

Таблиця 1 – Фазовий склад, значення параметрів гратки α - фази зразків сталі 03X8CЮ за відповідним режимом азотування

Режим азотування	Глибина азотованого шару, мкм	Фазовий склад	Параметр гратки α - фази, нм
без азотування	–	α (Fe)	0,28682
$540\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 год, 3 mbar	240–300	α (Fe); γ' (MeFe ₄ N)	0,28704
$540\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 год, 8 mbar	110	α (Fe), ϵ , ξ (MeFe ₃ N); (MeFe ₂ N)	0,28708

Отримані результати свідчать про присутність в дифузійній зоні усіх легувальних елементів, які входять до складу сталі. При цьому відзначено суттєвий вплив кремнію (1,2–1,5 %) за умови вмісту цього елемента у складі сталі 0,8–0,9 %.

Дослідження корозійної стійкості отриманих зразків підтвердило високу ефективність іонного азотування економно легованих феритних сталей, що працюють в умовах агресивного середовища (рис. 2). З рисунку видно, що площа корозійних ушкоджень на зразку, що не був азотованим складає 85 %, а на зразку підданому азотуванню де на поверхні була γ' - фаза площа корозійних ушкоджень, була значно меншою і складала 15 %.

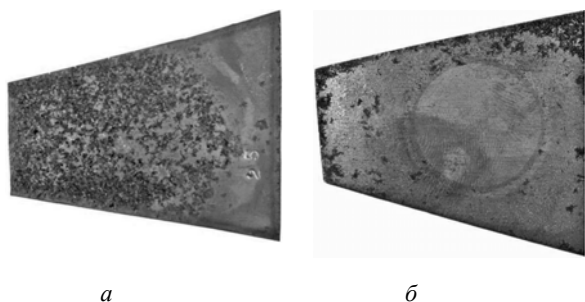


Рис. 2. Зразки із сталі 03X8CЮ до (а) і після (б) іонного азотування після випробувань на корозійну стійкість; азотування за режимом $T = 540^{\circ}\text{C}$, $t = 4$ год, $P = 4$ mbar

Таким чином, матеріал має щільну, пластичну дифузійну зону, яка складається з γ' - фази, що і забезпечує достатній рівень корозійної стійкості.

Висновки

Розроблено технологію іонно-плазмового азотування, при якій виключено виток шкідливих сполук аміаку за межі робочої зони, чим досягається суттєве підвищення рівня екологічної безпеки та поліпшення умов праці.

Ефективність технології підтверджено отриманням азотованих шарів різної морфології ((MeFe₄N)- γ' - фаза і складу (MeFe₂N, MeFe₃N)- ϵ - фаза) або їх сполучень, що є прийнятним для усіх економно легованих феритних сталей, в складі яких присутні хром, алюміній та кремній, як основні легувальні елементи.

Нестеров О. В., Климов О. В., Ткач Д. В., Рубан В. Т. Применение современных экологически безопасных технологий поверхностного упрочнения при азотировании

Цель работы. Показать возможность применения ионно-плазменного азотирования как экологически безопасного процесса поверхностного упрочнения для повышения эксплуатационных свойств изделий из экономно легированных ферритных сталей.

Методы исследования. Исследовали образцы из стали 03X8CЮ. Азотирование проводили на установке модели ИОН-20-12. Варьировали давление и температуру процесса для получения азотированных слоев разной морфологии. Структуру азотированных слоев исследовали на микроскопе Axio Observer.DLM (Karl Zeiss, Германия). Фазовый состав упрочненного слоя исследуемой стали определяли на дифрактометре типа ДРОН по стандартной методике. Сравнительные исследования коррозионной стойкости проводили по ГОСТу 9.908-85.

Полученные результаты. Установлено, что метод ионно-плазменного азотирования может использоваться для получения качественных азотированных слоев на поверхности изделий из экономно легированных

При цьому даний процес має низку переваг: скорочення процесу за рахунок усунення додаткової депасивації; зменшення питомих витрат електроенергії за рахунок зниження енергоємності отримання плазми; екологічна безпека вакуумного процесу.

Список літератури

1. Каплун В. Г. Ионное азотирование в безводородных средах: монография / В. Г. Каплун, П. В. Каплун. – Хмельницький : ХНУ, 2015. – 318 с.
2. Дурягіна З. А. Використання іонно-плазмового азотування для підвищення корозійно-механічної тривкості деталей машин / З. А. Дурягіна, О. В. Нестеров, Н. В. Щербовських // Восточно-европейский журнал передових технологій. – 2010. – № 6/5 (48). – С. 21–30.
3. Нестеров О. В. Дослідження можливості підвищення експлуатаційних характеристик феритних жаростійких сталей методом іонно-плазмового азотування / О. В. Нестеров, О. В. Климов, В. Т. Рубан // Нові конструкційні сталі та стопи і методи їх обробки : тези доп. XII міжнародн. наук.-техн. конф., Запоріжжя, 06–08 жовтня 2010 р. – 2010. – С. 31–33.
4. Технологические возможности ионного азотирования в упрочнении изделий из конструкционных и инструментальных сталей [Электронный ресурс] / М. Н. Босьяков, С. В. Бондаренко, Д. В. Жук, П. А. Матушевич. – Код доступа : <http://www.allbstst.ru>
5. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ: практическое руководство / Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. – М. : Металлургия, 1970. – 366 с.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу / Миркин Л. И. – М. : Физматгиз, 1961. – 863 с.
7. Thermal imaging research of structural features and thermophysical stability of protective oxide layers, applied by the ion-plasma spraying method / Duriagina Z., Prokhorenko S., Stadnyk V. and etc. Naukovo-Techniczny "Pomiary Automatyka Kontrola". – 2013. – N. 9. – P. 942–945.

Одержано 12.10.2021

ферритных сталей. Исследуемая сталь пригодна для азотирования в широком спектре технологических параметров: температура, давление насыщающего газа. Показано, что с повышением температуры азотирования количество слоев, их размеры и строение в сформированных слоях изменяется. Определен оптимальный режим ионного азотирования ($T = 540$ °, $\tau = 4$ год, $P = 4$ mbar), который позволяет получить структуру наиболее пригодную для решения поставленной задачи – повышение коррозионной стойкости при эксплуатации в коррозионно-агрессивных средах. По результатам определения фазового состава образцов, подверженных ионному азотированию, в поверхностном слое обнаружены такие фазы: α - твердый раствор на основе железа и γ' (MeFe₄N)- твердый раствор на основе химического соединения нитрида железа FeMe₄N. Исследование коррозионной стойкости подтвердило эффективность ионного азотирования сталей: площадь коррозионных повреждений на не азотированном образце составляет 85 %, а на образце, подверженном азотированию – 15 %.

Научная новизна. Впервые показана возможность получения азотированных слоев заданного состава на экономно легированных ферритных сталях с применением ионно-плазменной технологии с использованием аммиака в качестве насыщающей среды.

Практическая ценность. Разработанная технология ионного азотирования применима для всех экономно легированных жаростойких сталей и имеет ряд преимуществ: сокращение процесса за счет исключения дополнительной депассивации; уменьшение исходных затрат электроэнергии за счет снижения энергоемкости получения плазмы; экологическая безопасность, что связано с возможностью использования безводородной среды.

Ключевые слова: азотированные слои, фазовый состав, структура, коррозионная стойкость, технология ионно-плазменного азотирования, экологическая безопасность.

Nesterov O., Klimov O., Tkach D., Ruban V. Application of modern environmentally safe surface hardening technologies during nitroging

Purpose of work. The possibility of using ion-plasma nitriding as an ecologically safe process of surface strengthening to improve service properties of products made of ekonomicalle alloyed ferritic steels was shown.

Research methods. Samples from steel 03X8CЮ were investigated. Nitriding was carried out on an installation of the ION-20-12 model. The pressure and temperature of the process were varied to obtain nitrided layers of different morphology. The structure of the nitrided layers was examined with an Axio Observr.DLM microscope (Karl Zeis, Germany). The phase composition of the hardened layer of experimental steel was determined on the DRON-type diffractometer according to standard methods. Comparative studies of corrosion resistance were carried out in accordance with GOST 9.908-85.

Results. It has been established that the method of ion-plasma nitriding can be used to obtain high-quality nitrided layers on the surface of products made of ekonomicalle alloyed ferritic steels. The examined steel is suitable for nitriding in a wide range of technological parameters: temperature, saturation gas pressure. It was found that with an increase in the nitriding temperature, the number of layers, their size and structure in the formed layers change. The optimal mode of ion nitriding ($T = 540$ °C, $\tau = 4$ years, $P = 4$ mbar) has been determined, which makes it possible to obtain a structure most suitable for solving the problem posed – increasing the corrosion resistance during operation in corrosive environments. Based on the results of determining the phase composition of the samples subjected to ionic nitriding of surface layers, the following phases were found: α - solid solution based on iron and γ' - (MeFe₄N)- solid solution based on the chemical compound of iron nitride FeMe₄N. The study of corrosion resistance confirmed the efficiency of ion nitriding of steels: the area of corrosion damage on a non-nitrided sample is 85 %, and on a sample after nitriding – 15 %.

Scientific novelty. The possibility of obtaining nitrided layers of a given composition for economically alloyed ferritic steels by ion-plasma technology using ammonia as a saturating medium has been shown for the first time.

Practical value. The developed ion nitriding technology is applicable for all economically alloyed ferritic steels and has a number of advantages: reduction of the process by eliminating additional depassivation; reducing the initial cost of electricity by reducing the energy consumption of plasma production; ecological safety, which is associated with the possibility of using an anhydrous environment.

Key words: nitrided layers, phase composition, structure, corrosion resistance, ion-plasma nitriding technology, ecological safety.