

УДК 669.14:621.785

- Нестеров О. В. канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри охорони праці і навколишнього середовища Національного університету «Запорізька політехніка», Запоріжжя, Україна, *e-mail: voretsen1206@gmail.com*, ORCID: 0000-0002-7637-7707
- Рубан В. Т. асистент кафедри охорони праці і навколишнього середовища Національного університету «Запорізька політехніка», Запоріжжя, Україна, *e-mail: rubanopns@gmail.com*, ORCID: 0000-0003-2339-1035
- Кузьменко В. Г. старший викладач кафедри іноземних мов Національного університету «Запорізька політехніка», Запоріжжя, Україна, *e-mail: ORCID: 0000-0003-1623-818X*

ВПРОВАДЖЕННЯ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ АЗОТУВАННЯ З МЕТОЮ ПОЛІПШЕННЯ УМОВ ПРАЦІ ТА ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОСТІ ПРОЦЕСІВ

Вступ

Процеси хіміко-термічної обробки (ХТО) є невід'ємною складовою технологічних процесів виготовлення деталей та вузлів, де формуються кінцеві функціональні якості відповідальних виробів. При усіх видах ХТО для отримання газового середовища використовуються небезпечні хімічні речовини для формування дифузійних поверхневих шарів різного функціонального призначення. Тому умови праці в робочих зонах при ХТО відносять до робіт з підвищеною небезпекою, а самі процеси є найбільш трудомісткими та екологічно небезпечними.

Найбільш технологічно складним видом ХТО є азотування. Традиційно на підприємствах для отримання азотованих шарів широко використовують газове пічне азотування. Азотуванню підлягають леговані сталі, які містять у своєму складі хром, алюміній, ванадій, молібден та інші елементи. Класичною маркою такої сталі є 38Х2МЮА.

Виходячи з класичних уявлень механізму отримання дифузійних азотованих шарів у сплавах заліза з азотом утворюються такі фази: твердий розчин азота в α - залізі (α - фаза); γ' - фаза – твердий розчин на основі нітриду заліза Fe_4N (5,7–6,1 % N); ϵ - фаза – твердий розчин на базі нітриду заліза $Fe_{23}N$ (8–11,2 % N) [1].

Азотування використовується для підвищення твердості поверхні виробів, підвищення її корозійної стійкості та зносостійкості.

Газове пічне азотування має низку суттєвих недоліків, а саме, довготривалість процесу, підвищена деформація оброблюваних деталей, складність управління процесом, а звідси складність отримання дифузійних шарів заданого складу.

Результати досліджень

Технологічний процес пічного азотування складається з низки підготовчих та основних операцій, виконання яких пов'язано з наявністю достатньо критичних небезпечних та шкідливих факторів. Так, при підготовці робочої атмосфери використовується зріджений аміак (аміак – бінарна неорганічна сполука NH_3 , ПДК 20 мг/м³, 4-й клас безпеки) [2]. У разі використання зрідженого аміаку в балонах, при їх зберіганні, переміщенні та експлуатації, можливі такі основні критичні небезпечні ситуації: у разі непередбаченого витоку аміаку можлива масштабна аварійна ситуація хімічного походження, що може призвести до гострого хімічного отруєння, хімічних опіків органів зору та дихання, а також можливих летальних наслідків; наявність надмірних залишків не дисоційованого аміаку при проведенні процесу азотування забруднює робочу зону та навколишнє середовище.

Заходами безпеки передбачено транспортування балонів тільки в горизонтальному положенні, а самі балони не мають підп'ятників. Балони повинні зберігати в рампах з надійним кріпленням, а переміщення виконується тільки на спеціальних візках теж з надійним кріпленням. Розташування балонів має бути в окремому приміщенні на відстані не менш 5 м від будь-якого технологічного обладнання, а на зовнішній стіні має бути напис «ВОГНЕНЕБЕЗПЕЧНО!». При зберіганні та транспортуванні балонів з аміаком обов'язковим є наявність захисних ковпаків на штудерах. Використовують спеціальні аміачні редуктори, виготовлені зі сталі, використання редукторів, виготовлених із кольорових сплавів не припустимо. Редуктори повинні бути оснащені манометрами. Манометри встановлюються таким чином, щоб їх показники було чітко видно, а на шкалі манометрів має бути нанесена червона лінія, яка зазначає робочий тиск. Над аміачною рампою повинна бути місцева штучна вентиляція. Усі роботи по встановленню, підключенню, заміні балонів виконуються з використанням індивідуальних засобів захисту, а саме ізолюючих протигазів типу ПП46М з коробкою КД-8. Для перетворення зрідженого аміаку в газоподібний стан передбачено омив балонів теплою водою (40 °C) через спеціальний спреєр, розташований на горловині балону.

У разі непередбаченого витоку аміаку під час експлуатації використовують високу спроможність аміаку розчинюватись у водному середовищі (700 об'ємів при 0°C і 1200 об'ємів – при 20 °C за хімічною реакцією

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4 + \text{OH}$), для чого передбачається розташування балонів над басейном з водою, і, таким чином, з'являється можливість у разі необхідності дистанційно занурити аварійний балон під воду.

Схема будь-якого виду ХТО передбачає процеси дисоціації, адсорбції та дифузії. Технологічною схемою пічного азотування передбачено виконання процесу дисоціації в дисоціаторах, які є допоміжним обладнанням, за механізмом $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + 3\text{H}$. Конструктивно дисоціатор є муфельною шахтною піччю опору зі спеціальними пристроями для спалювання збагачених воднем вихідних газів та поглинення не дисоційованого аміаку, а азот спрямовується в робочий простір печі для азотування. Для підвищення ефективності дисоціації в муфелі розміщують каталізатор у вигляді чавунних елементів. Дисоціатор працює у проточному режимі при робочій температурі у муфелі 600–800°C.

Якість підготовленої робочої атмосфери та вміст не дисоційованого аміаку має бути контрольованим за допомогою дисоціометра, принцип роботи якого оснований на здатності аміаку розчинятися у воді.

Після дисоціації атомарний азот подається в робочий простір печі для азотування, де встановлений муфель з піщаним затвором. Тривалість процесу складає 50–70 годин в залежності від глибини дифузійного шару при температурах 540–560°C при максимальній глибині шару 0,8 мм.

Для контролю вмісту сполук азоту та наявності не дисоційованого аміаку в атмосфері робочої зони використовують газоаналізатори різних конструкцій, наприклад, принцип дії яких оснований на визначенні точки роси або за кисневим датчиком. В умовах реального виробництва на дільниці хіміко-термічної обробки АТ «МОТОР СІЧ» показник точки роси складає від -10 до -14 °C, що відповідає 4% забруднюючих речовин.

Сучасні технології хіміко-термічної обробки передбачають відокремлення зон, де безпосередньо відбувається виробничий процес, з локалізацією негативного впливу шкідливих та небезпечних виробничих факторів в робочому просторі, підтримуючи припустимі значення шкідливостей у зонах обслуговування.

Суть іонно-плазмового азотування полягає в тому, що в розрідженому азотовмісному газовому середовищі між катодом, на якому розташовуються оброблювані деталі, і анодом, в якості якого служать стінки вакуумної камери, збуджується аномальний тліючий розряд, що утворює активне середовище (іони, атоми, збуджені молекули). Це забезпечує формування на поверхні виробу азотованого шару, який складається з зовнішньої – нітрідної зони і дифузійної зони, що розташовується під нею [3].

Програмно варіюючи склад насичувального газу, тиск, температуру і час витримки, можна отримувати шари заданої структури та фазового складу.

Переваги ППА проявляються й у значному скороченні основних витрат виробництва. Порівняно з газовим азотуванням у печах, ППА забезпечує:

- скорочення тривалості обробки в 2–5 разів, як за рахунок зниження часу нагріву та охолодження садки, так і за рахунок зменшення часу ізотермічної витримки;
- скорочення витрати робочих газів у 20–100 разів;
- скорочення витрати електроенергії 1,5–3 рази;
- зниження деформації настільки, щоб виключити фінішне шліфування;
- покращення санітарно-гігієнічних умов виробництва;
- повна відповідність технології всім сучасним вимогам щодо охорони навколишнього середовища.

Так, наприклад, за даними, наведеними у статті Соловйова С.М [4], токсичність процесу при газовому азотуванні порівняно з ППА перевищує в 10 разів.

Практичне застосування технологія іонно-плазмового азотування у тліючому розряді отримала на АТ «Мотор Січ» з використанням двокамерної інсталяції моделі ІОН-2012 фірми «ЭФТТОМ-ИОН» (Болгарія) при азотуванні деталей авіаційних двигунів як з конструкційних марок сталей (38ХМЮА, 03Х8СЮ), так і з високолегованих корозійностійких сталей (30Х2Н2ВФМА) для підвищення твердості поверхні та її зносостійкості. Основні технологічні характеристики установки такі: робочий газ – аміак, тиск аміаку – від 1 до 6 мбар при витратах 20 л/год, струм в імпульсі – від 0 до 60 А, напруга в імпульсі – від 0 до 800 В, частота імпульсів – 10 кГц, максимальна температура процесу – 600 °C.

Апробацію можливості отримання якісних азотованих шарів різного фазового складу та функціонального призначення виконували на зразках зі сталі 03Х8СЮ [5]. Температуру азотування та тиск аміаку варіювали в межах від 500 до 580 °C і від 3 до 5,5 мбар відповідно. Витримка зразків при іонному азотуванні складала від 3 до 6 год. Структури азотованих шарів різного складу представлені на рис. 1.

Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що жаростійка феритна сталь, яка містить у своєму складі алюміній і кремній, здатна до азотування з можливістю отримання іонно-азотованих шарів різного функціонального призначення, а саме вона сприйнятлива до азотування у широкому спектрі технологічних параметрів: температура, тиск насичувального газу.

Металографічний аналіз азотованих шарів, які утворюються на поверхні зразків сталі, підтвердив, що будова цих шарів різна залежно від зміни технологічних параметрів процесу. Це корелюється з результатами раніше проведених досліджень стосовно перерозподілу атомів азоту між твердим розчином та нітрідними 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 нітрідів легувальних елементів.

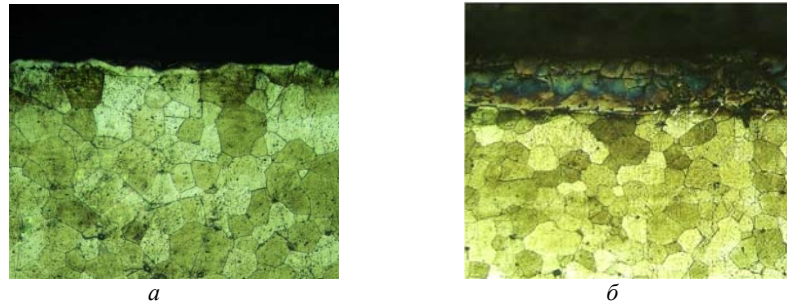


Рисунок 1. Азотований шар зразків сталі 03X8CЮ після різних режимів азотування [6]:

$a - t = 500^{\circ}\text{C}, \tau = 2 \text{ год}, P = 5,5 \text{ mbar}, 1034 \text{ HV}_{0,05}$; $b - t = 580^{\circ}\text{C}, \tau = 6 \text{ год}, P = 5,5 \text{ mbar}, 873,5 \text{ HV}_{0,05}$, $\times 200$

Чітко видно, що з підвищенням температури азотування від 500°C до 580°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 -фазі (для температури азотування 500°C , (рис. 1а) з утворенням тонких прошарків твердістю $\text{HV}_{0,05}$ понад 1000. При температурі процесу 580°C утворюється γ' -фаза (рис. 1б). Слід зазначити, що збільшення тиску плазми розширює розміри прошарку дифузійної γ' -фази зі зниженням твердості поверхні ($873,5 \text{ HV}_{0,05}$).

На підставі аналізу мікроструктур та твердості поверхні визначено оптимальні режими іонного азотування [8] ($T = 540^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4 \text{ год}$, $P = 4 \text{ mbar}$) для отримання структур азотованих шарів, які найбільш придатні для вирішення поставленого завдання – підвищення корозійної стійкості та зносостійкості в умовах корозійно-агресивних середовищ. При цьому азотований шар при тиску насичувального газу 3 mbar має структуру γ' -фази з твердістю $908,5 \text{ HV}_{0,05}$, що є найбільш сприятливим для 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 $1300 \text{ HV}_{0,05}$, що підвищує зносостійкість в корозійному середовищі.

Проаналізовано склад дифузійної зони в поверхневому шарі після азотування. Для цього були розраховані параметри кристалічної ґратки α (Fe)- фази (табл. 1).

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

№ режиму азотування	Режим азотування	Глибина азотованого шару, мкм	Фазовий склад	Параметр ґратки α -фази, нм
-	без азотування	-	α (Fe)	0,28682
№ 1	540°C , 4 год., 3mbar,	240–300	α (Fe); γ' (MeFe ₄ N)	0,28704
№ 2	540°C , 4 год., 8 mbar,	110	α (Fe), ϵ , ξ (MeFe ₃ N); (MeFe ₂ N)	0,28708

Висновки

Проведені дослідження підтвердили можливість отримання якісних азотованих шарів різного складу та будови по технології іонного азотування. Підтверджена екологічна безпека процесу. По-перше, створення насичувального середовища не потребує допоміжного обладнання, аміак подається по герметичним системам безпосередньо в робочу камеру інсталяції від віддаленої рампи. По-друге при максимальних витратах аміаку 20 л/год, та тривалості процесу 6–8 год споживання аміаку значно менше порівняно з технологією пічного азотування. Завдяки тому, що процес відбувається у вакуумній камері, вміст шкідливих речовин в зонах обслуговування практично відсутній (оксиди азоту 0,0002 %), не потребує допоміжного обладнання, що обумовлює незначні витрати електроенергії.

Таким чином, іонно-плазмове азотування це метод з широкими технологічними можливостями, який дозволяє отримувати дифузійні шари бажаної структури, оскільки процес дифузійного насичення керований і може бути оптимізований залежно від конкретних технічних вимог. Впровадження методу іонно-плазмового азотування (ІПА) у тійному розряді надає можливість принципового удосконалення процесу.

Список літератури

1. Лахтин, Ю. М. Химико-термическая обработка металлов [Текст] / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М. : Металлургия, 1985. – 256 с.
2. Перелік речовин, продуктів, виробничих процесів, побутових та природних факторів, канцерогенних для людини : гігієнічний норматив. – Наказ МОЗ № 7 від 13.01.2006 – Режим доступу :

<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0100-06#Text>

3. Каплун, В. Г. Ионное азотирование в безводородных средах: монография [Текст] / В. Г. Каплун, П. В. Каплун. – Хмельницький : ХНУ, 2015. – 344 с.

4. Соловйов, С. М. Порівняльний аналіз техніко-економічних і екологічних показників хіміко-термічної обробки / С. М. Соловйов, О. В. Трофимова, С. Ж. Боду // Збірн. наук. праць. – Том 61. – Вип. 48. / Нац. ун-т кораблебудування. – Миколаїв, 2007. – С. 74–78. – Режим доступу: <https://lib.chmnu.edu.ua/pdf/naukpraci/technogen/2007/61-48-12.pdf>

5. Жаростійка феритна сталь. Патент України, МПК С22С 38/18 [Текст] / Грешта В. Л., Нестеров О. В., Климов О. В. та ін. – № 61987 ; заявл. 27.12.2010 ; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 15. – 3 с.

6. Розробка корозійностійких сталей та вольфраморенієвих порошкових волокон для високотемпературних металокомпозитів [Текст] / Звіт про науково-дослідну роботу ДБ 01029. – Запорізький національний технічний університет, 2011. – 128 с.

7. Дурягіна, З.А. Використання іонно-плазмового азотування для підвищення корозійно-механічної тривалості деталей машин / З.А. Дурягіна, О.В. Нестеров, Н.В. Щербовських // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків, 2010. – № 6/5 (48). – С. 21–30. Режим доступу: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/3305/3106>

8. Нестеров, О.В. Використання новітніх екологічно безпечних технологій поверхневого зміцнення при азотуванні / О.В. Нестеров, О.В. Климов, Д.В. Ткач, В.Т. Рубан // Новітні матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2021. – №2 (2021). – С. 21–25. – Режим доступу: <http://nmt.zntu.edu.ua/article/view/252904/250160>

IMPLEMENTATION OF MODERN NITRIDING TECHNOLOGIES TO IMPROVE WORKING CONDITIONS AND ENHANCE THE ENVIRONMENTAL FACILITIES FOR PROCESSES

- Nesterov O. Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Labour Protection and Environmental Safety, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, *e-mail*: vo-retsen1206@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7637-7707
- Ruban V. Assistant of the Department of Labour Protection and Environmental Safety, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, *e-mail*: rubanopns@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2339-1035
- Kuzmenko V. senior teacher of the Department of Foreign Languages, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, *e-mail*: vtina.kuzmenko@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1623-818X

References

1. Lakhtin YU. M., B. N. Arzamasov. (1985). Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov. M., Metallurgiya, 256.
2. Perelik rehovyn, produktiv, vyrobnychykh protsesiv, pobutovykh ta pryrodnykh faktoriv, kantserohennykh dlya lyudyny: hiihyenichnyy normatyv. Nakaz MOZ № 7 vid 13.01.2006. Rezhym dostupu: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0100-06#Text>
3. Kaplun V.G., Kaplun P.V. Ionnoye azotirovaniye v bezvodородnykh sredakh: monografiya. – Khmel’nitskiy: KHNU, 2015. – 344.
4. Solovyov S.M., O.V. Trofimova, S.Zh. Bodu. (2007). Porivnyalniy analiz tekhniko-ekonovichnih i ekologichnih pokaznikov khimiko-termichnoyi obrobki // Zbirnik naukovih prac. Tom 61. Vypusk 48. Nac. un-t korablobuduvannya. Mykolaiv, 74–78. Rezhym dostupu: <https://lib.chmnu.edu.ua/pdf/naukpraci/technogen/2007/61-48-12.pdf>
5. Gresha V.L., Nesterov O.V., Klimov O.V. et al. (2011). Zharostijka feritna stal Patent Ukrayiny, MPK S22S 38/18/ № 61987 ; zajavl. 27.12.2010 ; opubl. 10.08.2011, Bul. 15, 3.
6. Rozrobka korozijnostiykykh staley ta volframoreniiyevykh poroshkovykh volokon dlya vysokotemperaturnykh metalokompozitiv (2011). Zvit pro naukovo-doslidnu robotu DB 01029. Zaporizkij natsionalnij tekhnichnij universitet, 128.
7. Duryahina Z.A., Nesterov O.V., Shcherbovskykh N.V. (2010). Vykorystannya ionno-plazmovoho azotuvannya dlya pidvyshchennya korozijnno-mekhanichnoyi tryvkosti detaley mashyn // Skhidno-yeuropeyskyy zhurnal peredovykh tekhnolohiy. Khar’kiv, 6/5 (48), 21–30. Rezhym dostupu: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/3305/3106>
8. Nesterov O.V., Klymov O.V., Tkach D.V., Ruban V.T. (2021). Vykorystannya novitnikh ekolohichno bezpechnykh tekhnolohiy poverkhnevoho zmitsnennya pry azotuvanni. Novitni materialy i tekhnolohiyi v metalurhiyi ta mashynobuduvanni, 2, 21–25. Rezhym dostupu: <http://nmt.zntu.edu.ua/article/view/252904/250160>