

УДК 621.785.53

Ляшенко Б.А.¹, Соловых Е.К.², Каплун В.Г.³, Липинская Н.В.¹, Каплун П.В.³¹ Институт проблем прочности им. Г.С.Писаренко НАН Украины² Кировоградский государственный технический университет³ Научно-исследовательский институт трибологии и материаловедения

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСКРЕТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ АЗОТИРОВАНИИ

Анотація

Дискретну структуру поверхні при азотуванні забезпечують вибором оптимального складу багатофункціональних паст та співвідношення їх компонентів. Екрануюча функція пасту визначається відмінністю мікротвердістю екранованих та відкритих ділянок, а також постійною мікротвердістю екранованих ділянок порівняно з початковою мікротвердістю. Активуюча функція пасту визначається приростом мікротвердості на незахищеній ділянці в порівнянні з азотуванням без паст.

Показана можливість шинного азотування за допомогою паст без подачі газоподібного азоту. Операція сушки паст та іонного азотування поверхні дискретної структури відбувається під час одного завантаження обладнання і одною технологічною операцією зміною режимів обробки.

Abstract

Discontinuous surface structure under nitriding is achieved with the choice of optimum compound of multifunctional paste and combination of their components, screen function of the paste is connected with different in microhardness screened and outer areas and with constant microhardness of screened areas compared with original microhardness. The possibility of ion nitriding through the paste without input of gas nitrogen. The operation of paste drying and ion nitriding the surface with discontinuous structure is passed in unique machine use and unique technological operation by the simple change operating mode.

Состояние проблемы

Упрочняющие покрытия дискретной структуры находят все более широкое применение в различных отраслях машиностроения [1–4].

Принцип нанесения упрочняющих дискретных покрытий заключается в замене традиционного сплошного слоя на прерывистый мозаично-дискретной структуры. Этим повышается адгезионная и когезионная стойкость покрытия за счет ограничения уровня максимальных напряжений как в слое покрытия, так и в плоскости адгези-

онного контакта. Новый принцип позволяет многократно повысить предельное состояние покрытия: контактные нагрузки в 3–5 раз, критические деформации растяжения основы – до 2 порядков, долговечность – в несколько раз по сравнению со сплошным покрытием той же толщины, состава и твердости [1]. Несмотря на недостаточную изученность явлений, происходящих на поверхности дискретной структуры и отсутствия методов ее конструирования, эмпирически-интуитивный подход к созданию поверхности дискретной структуры в целом приносит положительный эффект, а практическое преимущество ее во многих случаях очевидно. Ряд исследований направлен на оптимальное конструирование дискретной структуры [5–7].

Размеры и конфигурация отдельных участков покрытия рассчитаны, исходя из условия минимизации уровня напряженно-деформированного состояния при механических и температурных воздействиях на покрытие. Оптимальные размеры и конфигурация дискретной структуры определяются аналитическими и численными методами с учетом остаточных технологических напряжений [8, 9].

Для нанесения дискретных покрытий используется то же самое технологическое оборудование, которое наносит традиционные покрытия сплошной структуры. Дискретное покрытие наносят из того же материала и тех же толщин, что и сплошное покрытие. При этом используется технологическое оборудование без каких-либо изменений. Особенность дискретных покрытий заключается в необходимости различных затеоряющих или масочных средств.

Для нанесения покрытий дискретной структуры вакуум-плазменным методом используют экраны, изготовленные из металлической сетки. Геометрические параметры сеток выбирают из расчетных значений размера дискретного участка и сплошности, обеспечивающих минимальный уровень напряженно-деформированного состояния покрытия в условиях эксплуатации. Расстояние между экраном и деталью определяет форму кромки отдельного дискретного участка. Одним из технологических вариантов изготовления сетчатого экрана может быть нанесение защитной пасты на поверхность детали [10]. Затраты на



сетчатые экраны и технологическую оснастку окупаются повышением долговечности изделий с дискретными покрытиями. Из сравнения экранов, изготовленных из металлической сетки, с экранящими пастами следует преимущество экранящих паст по технологичности и воспроизводимости свойств [10].

Тенденции ресурсосбережения проявились в технологиях химико-термической обработки экономией рабочих газов путем периодической циклической их подачи в рабочее пространство [11, 12]. Еще одно проявление тенденции ресурсосбережения заключается в применении активных паст, выделяющих при нагреве реактивный газ, обеспечивающий диффузионное насыщение поверхности детали [13, 14].

Цель работы

Выбор состава паст для образования дискретной структуры поверхности изделия в процессе азотирования при обеспечении пастой двух функций – экранящей и активной функции выделения рабочего газа, в данном случае – азота.

Сочетание пастой двух функций (экранящей и активной) обеспечивает интенсификацию азотирования, экологическую чистоту, ресурсосбережение и необходимую структуру дискретной поверхности.

Материалы и методы исследований

В качестве органического азотсодержащего соединения выбран меламин. Формула меламина: $N=C(NH_2)N=C(NH_2)N=CNH_2$. Содержание азота 66,6%. Кандидатным материалом может служить гуанидин: $HN=C(NH_2)_2$ с содержанием азота 71,2%.

В качестве материалов, способствующих интенсификации процессов азотирования, могут быть использованы кроме меламина и гуанидина, также мочевины, мочевино-меламино-формальдегидные смолы, гидразин и полигидразиды.

В качестве связующего применили буру, аморфный бор и этиловый спирт. Паста наносится непосредственно на азотируемую поверхность ротапринтным методом.

Детали с нанесенной пастой предварительно просушивали при 200–250°C в течение 10–15 мин.

Азотирование проводили по трем вариантам:

- в герметичной капсуле с печным нагревом без внешней подачи рабочего газа азота. Этот вариант должен был подтвердить активную функцию пасты по выделению азота;

- традиционное ионное азотирование в газовой смеси N_2+Ar ;

- ионное азотирование в аргоне (без внешней подачи N_2). Этот вариант должен был подтвердить возможность проведения азотирования без

внешнего подвода N_2 , т.е. обеспечить ресурсосбережение.

В качестве упрочняемых материалов исследованы стали 40X, 08X18H10T, ХВГ и Р6М5. Качество азотирования оценивали измерением микротвердости на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1Н и глубиной упрочненной зоны.

Результаты исследований

По первому варианту азотирование образцов из стали Р6М5 с исходной микротвердостью 3,2 ГПа выполнено в герметичной капсуле при печном нагреве при 560°C с выдержкой 5 часов. Паста состояла из 15 вес. % меламина, 10 вес. % буры, остальное – спирт этиловый. Перед азотированием образцы с пастой высушивали в печи при 200°C в течение 10 мин. Микротвердость после азотирования составила 9,75 ГПа при глубине упрочненного слоя 85 мкм.

Азотирование образцов из стали ХВГ с исходной твердостью 2,9 ГПа проводили по первому варианту в герметичной капсуле с пастой, состоящей из 15 вес. % гуанидина, 10 вес. % буры, остальное – спирт этиловый. Перед азотированием – сушка образцов при 200°C в течение 15 мин. Азотировали при 560°C в течение 3 часов. Микротвердость составляла 9,5...12 ГПа при глубине диффузионной зоны 100 мкм.

Образцы стали 40X с исходной микротвердостью 2,1 ГПа азотировали в герметичном контейнере при 580°C в течение 5 часов. Паста – на основе меламина. После азотирования микротвердость составила 6,7 ГПа при глубине упрочненного слоя 200 мкм.

Результаты показывают, что активная паста без внешней подачи реактивного газа интенсифицирует процесс химико-термической обработки в 1,5 раза и более. При этом нет выделения токсичных соединений, что обеспечивает экологическую чистоту.

Результаты азотирования стали 08X18H10T в герметичном контейнере при печном нагреве приведены в таблице 1.

Из анализа результатов (табл.1) следует, что азотирование с пастой состава меламин 15 + бура 10 обеспечивает более высокую микротвердость и глубину диффузионного слоя при меньшей продолжительности азотирования в сравнении со стандартным азотированием в аммиаке.

По второму варианту упрочнения проводили ионное безводородное азотирование в газовой смеси $25N_2+75Ar$. Опробовали различные составы паст, нанесенные в виде сетчатого экрана.

Размеры упрочняемых участков в соответствии с работами [5–9] могут изменяться от 0,1 до 2,0 мм. Размеры выбирают в зависимости от величины контактных нагрузок, толщины слоя,

Таблица 1

№№	Активная среда	Температура, °С	Продолжительность азотирования, ч	Микротвердость, ГПа		Глубина диффузионного слоя, мкм
				исходная	после азотирования	
1	Меламин 15 + бура 10 (остальное – спирт этиловый)	550	4	3,17	13,1	120
2	Меламин 10 + бура 5	550	4	3,17	12,5	100
3	Меламин 12 + бура 8	550	4	3,17	12,33	110
4	Азотирование классическое в NH ₃	550	6	3,17	12,33	100

соотношения упругих характеристик подложки и упрочненных участков. Размеры неупрочненных участков выбирают из условий обеспечения максимальной износостойкости в различных условиях эксплуатации (различные механизмы изнашивания). Исследования [15] показывают, что максимальная износостойкость обеспечивается, если площадь упрочненных участков составляет 40...80% от общей площади упрочняемой поверхности.

Интенсификация азотирования достигается за счет того, что при распаде активного вещества меламин, образуя в значительном количестве (66% от веса меламин) радикалы азота, обладающие высокой активностью. Эти радикалы, находясь в непосредственной близости от незащищенной экраном поверхности, диффундируют в нее.

Поэтому в настоящей работе эффективность экранирующих паст оценивали по различию микротвердости поверхности под защитным экраном и микротвердости на незащищенных участках.

По второму варианту упрочнения ионное азотирование позволило совместить операцию сушки пасты и азотирования в одном технологическом цикле. Образцы из стали Р6М5 покрывали экранирующей сеткой, состоящей из пасты: 15 мас. % аморфного бора, 10 мас. % меламин, остальное – спирт этиловый. Параметры сетки: непокрытые островки размером 0,4 × 0,4 мм и ширина покрытых участков 1 мм.

После нанесения на образцы сетки из пасты их помещают на катод вакуумной камеры, герметизируют камеру, производят вакуумирование камеры до давления 1,33 Па, после чего подают в камеру аргон и создают давление 265 Па, при этом давлении осуществляется термическая обработка сетки с целью удаления легколетучих веществ из пасты. Для этого зажигают в камере тлеющий разряд и, медленно повышая напряжение, нагревают образцы до критической температуры t_2 , при которой ускоряется процесс диффузии активного вещества пасты не подвергается

термодеструкции (например, при применении в качестве активного вещества меламин $t_2 = 300^\circ\text{C}$).

Продолжительность термообработки определяют в соответствии с выражением:

$$\tau \geq \frac{C \cdot m (t_2 - t_1)}{N_o \cdot \delta \cdot K_1 \cdot K_\phi} + \tau_o, \quad (1)$$

где C – удельная теплоемкость материала обрабатываемых образцов из стали Р6М5, составила 92,5 Дж/кг·К;

m – масса образцов из стали Р6М5, $m = 0,03$ кг;

t_2 – температура нагрева деталей, $t_2 = 220^\circ\text{C}$;

t_1 – начальная температура деталей, $t_1 = 20^\circ\text{C}$;

N_o – удельный расход мощности на единицу площади при нагреве образцов в тлеющем разряде, $N_o = 5000$ Дж/с;

δ – площадь поверхности образцов, подвергающейся нагреву, в нашем случае $\delta = 0,0017$ м²;

K_1 – коэффициент, учитывающий расход мощности на нагрев образцов, $K_1 = 0,6$ и зависит от технологических параметров процесса и вида газа в реактивной камере;

K_ϕ – коэффициент, учитывающий форму и массу образцов, $K_\phi = 0,9$;

τ_o – время выдержки деталей при температуре t_2 , $\tau_o \approx 3$ мин.

После термической обработки в камере производят откачку газов до давления 1,33 Па. Производят продувку камеры аргоном и повторную откачку газа из камеры до вакуума 1,33 Па. Проводят ионную очистку азотируемой поверхности в среде аргона при давлении 1,33 Па в течение 20 мин, для чего зажигают тлеющий разряд, постепенно повышая напряжение в камере, доводят его до 1200 В. Отключают напряжение в камере, включают систему приготовления и очистки газов, запускают в камеру рабочую газовую смесь, состоящую из 25 об. % N + 75 об. % Ar, доводят давление в камере до 65 Па и зажигают тлеющий разряд. Постепенно повышая напряжение в камере, доводят температуру на азотируемой поверхности до 580°C и на протяжении 4 ч



производят диффузионное насыщение поверхности азотом.

На рис. 1 приведены результаты ионного азотирования стали Р6М5 при температуре 580°C и давлении 65 Па в течение 4 ч в газовой смеси 25N₂+75Ar.

Микротвердость Н, ГПа

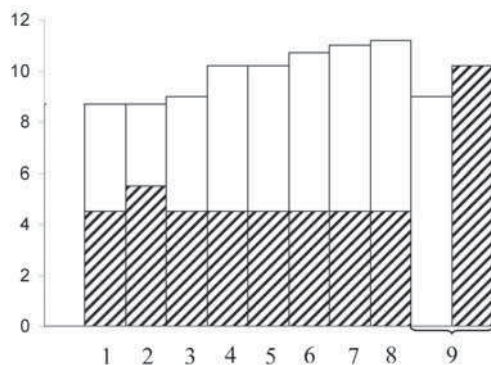


Рис. 1. Зависимость микротвердости от состава паст.

□ на незащищенном участке

▨ под экраном.

Сталь Р6М5, температура азотирования 580°C, выдержка 4 часа, газовая смесь

25N₂ + 15 Ar, давление 65 Па, h – глубина слоя мкм.

1 – без пасты, h = 80;

2 – паста (аморфный В 30%), h = 80;

3 – паста (аморфный В 10 + бура 20), h = 80;

4 – паста (аморфный В 6 + меламин 15), h = 95;

5 – паста (аморфный В 16 + меламин 5), h = 90;

6 – паста (аморфный В 15 + меламин 6), h = 60,

выдержка 1 час;

7 – паста (аморфный В 15 + меламин 6), h = 100;

8 – паста (меламин 15 + бура 15), h = 100;

9 – паста (меламин 30), h = 85

Сравнивали микротвердость под защитным экраном и на незащищенных участках. Необходимо было определить состав пасты, который обеспечивает исходную микротвердость при максимальной микротвердости незакрытых участков. В составе паст неуказанный компонент – спирт этиловый.

Из анализа диаграмм следует оптимальный состав пасты по варианту 8 (меламин 15% + бура 15%), который реализует две функции – экранирующую и активирующую. Паста по варианту 2 реализует только экранирующую функцию. Активирующая функция паст обеспечивает повышение микротвердости и глубины слоя в сравнении с азотированием в газовой смеси 25N₂+75Ar (сравнение варианта 1 с вариантом 7 и 8). Паста по варианту 9 (только меламин 30) не оказывает экранирующего действия. При этом микротвердость под экраном выше, чем на незащищенном участке.

По результатам азотирования с активной пастой в герметичном контейнере необходимо установить возможность ионного азотирования с активными пастами в среде чистого аргона (третий вариант упрочнения). На рис. 2 приведены результаты ионного азотирования стали Р6М5 в среде 100%Ar при температуре 580°C, давлении 65Па и выдержке 4 часа.

Микротвердость Н, ГПа

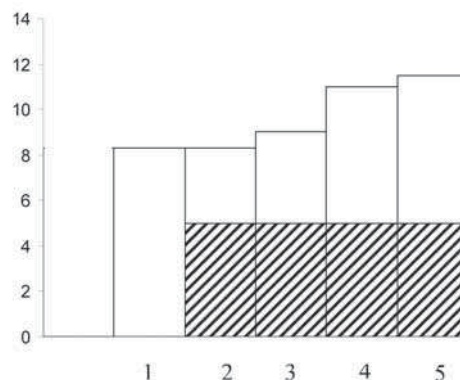


Рис. 2. Зависимость микротвердости от состава паст.

□ на незащищенном участке

▨ под экраном.

Сталь Р6М5, температура азотирования 580°C, выдержка 4 часа, газ 100% Ar, давление 65 Па,

h – глубина слоя мкм.

1 – без пасты, h = 80;

2 – паста (аморфный В 30%), h = 80;

3 – паста (аморфный В 6 + меламин 15), h = 80;

4 – паста (аморфный В 15 + меламин 6), h = 90;

5 – паста (аморфный В 15 + меламин 15), h = 90

Из анализа диаграмм (рис. 2) следует вывод о возможности ионного азотирования с активными пастами без подачи газообразного азота. Азотирование в смеси 25N₂+75Ar (вариант 8, рис. 1) и в 100%Ar (вариант 5, рис. 2) обеспечивает одинаковую микротвердость на незащищенных участках (H = 11,4 ГПа). Некоторое повышение микротвердости при обработке без пасты (вариант 1, рис. 2) можно объяснить упрочняющим эффектом бомбардировки ионами аргона [16].

Эффективность активных и экранирующих паст проверена при ионном азотировании стали 40X. На рис. 3 приведена зависимость микротвердости от состава паст. Для обработки стали 40X использовали газовую смесь 25N₂+75Ar.

Выводы

Выбором оптимального состава паст и соотношения их компонентов реализуются экранирующая и активирующая функции. Экранирующая эффективность пасты определяется различием

Микротвердость Н, ГПа

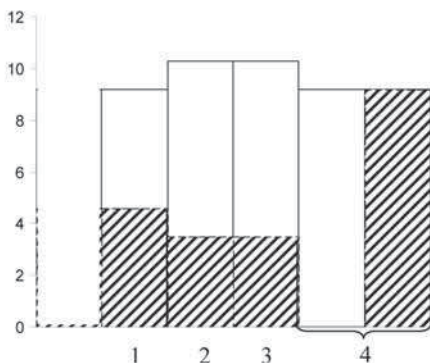


Рис. 3. Зависимость микротвердости от состава паст.

□ на незащищенном участке
 ▨ под экраном.

Сталь 40X, температура азотирования 560°C, выдержка 4 часа, газовая смесь 25N₂+75Ar, давление 200 Па, h — глубина слоя мкм.

- 1 — паста (аморфный В 10 + бура 20), h = 180;
- 2 — паста (аморфный В 15 + меламин 15), h = 240;
- 3 — паста (аморфный В 15 + меламин 6), h = 240;
- 4 — паста (меламин 30), h = 220

микротвердостей экранированных и открытых участков, а также неизменной микротвердостью экранированных участков в сравнении с исходной микротвердостью. Активирующая эффективность пасты определяется приростом микротвердости на незащищенном участке в сравнении с азотированием без паст. При оптимальном составе пасты прирост микротвердости превышает 30%. Показана возможность ионного азотирования с помощью паст без подачи газообразного азота. Операция сушки паст и ионного азотирования поверхности дискретной структуры проходит в одной загрузке оборудования и одной технологической операции простой сменой режимов обработки.

Интенсификация химико-термической обработки сокращает длительность, чем обеспечивает энергосбережение. Возможность обработки без применения сжатого газа (азота) позволяет отнести это технологическое решение к категории ресурсосберегающих технологий.

Литература

1. Ляшенко Б.А., Мовшович А.Я., Долматов А.И. Упрочняющие покрытия дискретной структуры // Технологические системы, 2001. — № 4 (10). — С. 17–25.
2. Матвеев Н.В. Топография вакуумных несплошных износостойких покрытий // Авиакосм. техн. и технол., 2004. — № 4. — С. 23–27.
3. Pat. PCT/UA02/00018, C23C. Wear-resistant discrete composite covering, method and device for its application onto working surface of electrically

conductive Detail. — Оpubл. 19.12.2002 — WO 02/101111.

4. Дигам М.С., Лопатин И.П., Мокеев Ю.Г. Упрочняющая мозаика на рельсах — Киев, 2005. — 192 с.

5. Б.А. Ляшенко, А.В. Рутковский, Е.Б. Сорока. О снижении остаточных напряжений в вакуумплазменных покрытиях // Проблемы прочности, 2001. — № 4. — С. 62–68.

6. Б.А. Ляшенко, Е.Б. Сорока, А.В. Рутковский. Определение параметров дискретной структуры покрытий с учетом остаточных напряжений // Проблемы прочности, 2002. — № 4. — С. 119–125.

7. Б.А. Ляшенко, В.С. Антонюк, Е.Б. Сорока. Расчет параметров дискретной структуры покрытий на режущем инструменте и деталях машин // Вестник Полоцкого гос. Университета, серия В. — 2005. — С. 44–46.

8. Калиніченко В.І. Напружено-деформований стан та міцність зносостійких дискретних покриттів // Автореф. дис. ... канд. техн. наук, ПМіс ім. Г.С. Писаренка НАНУ — Київ, 2006. — 21 с.

9. Антонюк В.С. Основи підвищення працездатності різального інструменту шляхом формування зносостійких покриттів дискретного типу // Автореф. дис. ... докт. техн. наук, НТУУ КПІ — Київ, 2006. — 35 с.

10. Соловьев Е.К., Ляшенко Б.А., Рутковский А.В. и др. Технологическое обеспечение вакуумплазменных покрытий дискретной структуры // Технологические системы, 2007. — № 2 (38). — С. 22–27.

11. Vanakh O., Heulin T., Schmid P.E. et al. Influence of process parameters on the properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering // J. Vac. Sci. and Technol. A. — 2006 — 24, № 2. — С. 328–333.

12. Белашова И.С. Газотермоциклический метод регулируемых процессов азотирования // Технол. машиностроения, 2004. — № 5. — С. 11–14.

13. Авт. свид. 1506932 А1 (СССР) С23С 14/32. Способ нанесения износостойких покрытий в вакууме / Цыгулев О.В., Каплун В.Г., Ляшенко Б.А. и др. Оpubл. 1989, Бюл. № 33.

14. Авт. свид. 1687645 А1 (СССР) С23С 8/12. Способ азотирования стальных изделий / Каплун В.Г., Каратеев А.М., Пастух И.М. и др. Оpubл. 30.10.91, Бюл. № 40.

15. Ляшенко Б.А., Розенберг О.А., Ермолаев В.В., Мирненко В.И. Восстановление деталей машин дифференциальными покрытиями дискретной структуры // Тяжелое машиностроение, 2001. — № 2. — С. 21–23.

16. Герцикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах — НАН Украины, ин-т металлофизики им. Г.В. Курдюмова — Киев, 2006. — 280 с.