Малахов А.Ю., Александров В.А., Перекрестова В.А.
Комбинирование процессов металлизации и низкотемпературного азотирования

*Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ)
(Россия, Москва)*

doi: 10.18411/lj-01-2019-130

idsp: ljjournal-01-2019-130

Аннотация

В статье описывается предлагаемый метод комбинирования процессов металлизации и низкотемпературного азотирования, что позволяет, во-первых, добиться каталитического ускорения процесса диффузионного насыщения поверхности стали азотом, а, во-вторых, регулировать строение, фазовый состав и кинетику роста азотированного слоя. Цель и задачи предлагаемого метода – научиться регулировать процесс низкотемпературного азотирования, не варьируя температурой и составом насыщающей среды и добиться ускорения самого процесса, значительно сокращая ресурсозатраты. Процесс низкотемпературного азотирования широко применяется в производстве деталей машин для улучшения физико-механических свойств поверхности (износостойкости, усталостной прочности, коррозионной стойкости), в связи с чем проведенные в данной статье исследования имеют достаточную актуальность.

Ключевые слова: низкотемпературное азотирование, металлизация, диффузия, катализатор, многослойное модифицированное покрытие.

Abstract

The article describes a new method of combining the processes of metallization and low-temperature nitriding. This makes it possible to achieve a catalytic acceleration of the diffusion saturation of the steel surface with nitrogen and to regulate the structure, phase composition and growth kinetics of the nitrided layer. The purpose and objectives of the proposed method is to learn how to regulate the process of low – temperature nitriding without varying the temperature and the composition of the saturating medium and to accelerate the process itself, which will significantly reduce the cost of resources. The process of low-temperature nitriding is widely used in the production of machine parts to improve the physical and mechanical properties of the surface (wear resistance, fatigue strength, corrosion resistance). Therefore, the studies conducted in this article are quite relevant.

Keywords: low-temperature nitriding, metallization, diffusion, catalyst, multilayer modified coating.

Введение

Процесс низкотемпературного азотирования в настоящее время широко применяется в производстве деталей машин для улучшения физико-механических свойств поверхности (износостойкости, усталостной прочности, коррозионной стойкости) [1]. Это связано с преимуществом данного процесса по сравнению с другими аналогичными процессами химико-термической обработки поверхности стали (например, такого как цементация). Азотирование – это процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя сталей и сплавов азотом при нагревании в соответствующей среде. Низкотемпературное азотирование проводится при сравнительно низких температурах 500 – 600 оС [2].

При низкотемпературном азотировании поверхность стали не испытывает значительного термического воздействия. При этом твердость поверхностного слоя стали значительно увеличивается из-за образования химических соединений - нитридов. Отсутствие термического воздействия не изменяет геометрию поверхности азотируемых

деталей. Это позволяет применять данный метод обработки для стальных изделий, которые уже прошли закалку с высоким отпуском и отшлифованы до требуемых геометрических параметров. Полученный при азотировании упрочненный слой хорошо шлифуется и полируется.

Именно поэтому данная технология применяется в качестве основного способа повышения физико-механических свойств поверхности стали.

Однако низкотемпературное азотирование имеет свои недостатки. Во-первых, это получение тонких упрочненных слоёв (всего 0,3 – 0,6 мм) [1], что для деталей работающих в условиях значительного износа или сильной коррозионно-агрессивной среды может быть недостаточным. Получение тонких упрочненных слоев связано с низкими температурами самого процесса (низкой диффузией насыщающего элемента). Однако получение глубоких упрочнённых слоёв может привести к их недостаточной адгезии с матрицей самой стали и охрупчиванию слоя. С целью увеличения толщины упрочненных слоев приходится значительно увеличивать продолжительность самого процесса (на некоторых производствах для получения необходимой толщины азотированного слоя азотирование может длиться несколько суток). Во-вторых, это сложность регулирования фазового состава получаемого покрытия. В настоящее время основными параметрами, регулирующими фазовый состав получаемой модифицированной поверхности, являются температура и состав насыщающей среды. Однако, недостатки данного регулирования связаны со сложностью контроля состава и низким диапазоном возможностей влияния на получаемые слои модифицированного покрытия.

Таким образом, актуальной является разработка такого способа низкотемпературного азотирования, который бы смог значительно сократить время процесса, позволил бы в широком диапазоне регулировать фазовый состав получаемого модифицированного покрытия и устранить хрупкость и низкую адгезию достаточно глубоких нитридных слоёв с матрицей стали.

Сущность предлагаемой технологии и методика исследований

Ускорение процесса низкотемпературного азотирования возможно с помощью применения специальных веществ – катализаторов. Катализатор — химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не расходующееся в процессе реакции [3]. Известно множество катализаторов, которые могут быть использованы для этих целей – Cu, Cr, Ni, Pd, Rh. В нашем случае в качестве катализатора была выбрана Cu, в связи с простотой её нанесения на поверхность стали и достаточно низкой стоимостью по сравнению с остальными перечисленными металлами-катализаторами.

Предлагаемая технология состоит из следующих этапов:

1. Металлизация - этап нанесения на поверхность стали металла-катализатора (меди). На данном этапе основным условием является обеспечение хороших адгезионных связей между медью и стальной поверхностью, на которую она осаждается. В случае плохой адгезии медь просто отделится от поверхности стали в процессе азотирования и никак не повлияет на протекание самого процесса. Важно отметить, что основным критерием на данном этапе является параметр толщины осажденного медного слоя. Именно толщина осажденного медного слоя будет являться фактором, регулирующим кинетику роста азотированного слоя и его фазовый состав.

Можно выделить следующие основные способы металлизации поверхности стали:

а). Гальванический – химический (электрохимический) метод нанесения металлической пленки на стальную поверхность при её помещении в емкость с раствором электролита.

б). Осаждение катализатора из паров (газовой среды) летучих химических соединений, имеющих катализатор в своём составе.

в). Вакуумное напыление.

В нашем случае в связи с тем, что вакуумное напыление достаточно сложный процесс, исследования проводились с гальваническим осаждением и осаждением катализатора из паров (газовой среды) летучих химических соединений. В качестве гальванического электролита применялся водный раствор медного купороса. В качестве газовой среды осаждения применялся водный раствор хлорида меди (CuCl_2), который помещался в специальную емкость перед печью. Хлорным раствором свойственна сильная испаряемость, в связи с чем газовая среда выделяется из раствора хлорида меди, даже без нагревания. Далее через данную емкость подавался воздух, который с парами хлорида меди поступал в печь, осаждая медь на поверхности образца. При этом здесь фактором толщины осажденной меди является время продувки емкости с раствором хлорида меди. Осаждение катализатора из паров (газовой среды) летучих химических соединений сложнее обычного гальванического осаждения, однако имеет значительное преимущество – возможность осаждения на поверхность сталей с большим электрохимическим потенциалом (например, коррозионностойкие стали типа 20Х13).

2. Окисление медной пленки. Осаждаясь на поверхности стали медь, образует непроницаемый сплошной слой. Через такой слой атомы азота неспособны проникнуть к поверхности стали. Необходимо достичь наличия проницаемой пористой пленки меди на поверхности стали. С этой целью предлагается окислять медную пленку. Окисление слоя чистой меди, предварительно нанесённой на поверхность стального образца (независимо от способа) происходит путём продувки печи воздухом при температурах последующего азотирования ($585 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 1 ... 3 минут.

3. Процесс низкотемпературного азотирования в среде аммиака при температурах $585 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Расход аммиака подбирался равным 2,5 объёмов муфеля печи в час.

4. Охлаждение образцов стали вместе с печью в атмосфере аммиака.

Исследования проводились на стали марки 08Ю в связи с простотой гальванического осаждения на данной стали меди и возможности более качественного анализа влияния меди на процессы низкотемпературного азотирования (низкое содержание углерода в данной стали позволяет получать более глубокие нитридные слои по сравнению с средне и высокоуглеродистыми сталями). Осаждения меди из паров газовой среды водного раствора хлорида меди и дальнейшее азотирование проводилось на стали 20Х13.

Принципиальная схема установки, на которой производился процесс низкотемпературного азотирования, показана на рисунке 1. Основными элементами установки являются печь (СШОЛ-1.1.6 12-МЗ-У4.2) для азотирования, устройство подачи насыщающей среды и воздуха с возможностью переключения, емкость с водным раствором CuCl_2 с возможностью её продувки воздухом, термopара и её регулятор для контроля температуры процесса.

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки, на которой производился предлагаемый процесс: 1 – емкость с водным раствором CuCl_2 , 2 – образец, 3 – термопара, 4 – регулятор термопары, 5 – печь.

Исследование микроструктуры образцов в данной работе проводилось с помощью инвертированного металлографического микроскопа AXIOVERT 25CA, производство «Zeiss», Германия.

Определение элементного химического состава поверхностного слоя и фазовый анализ выполняли на сканирующем электронном микроскопе (РЭМ) «JEOL JSM-6480LV», производство «Япония» с разрешением до 3 нанометров.

Качественный и количественный фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 - многоцелевой рентгеновский дифрактометр с системой управления и регистрации на базе IBM PC.

ДюрOMETрический анализ распределения микротвердости по толщине азотированного слоя проводился на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой 0,02 Н (20г) и 0,05 Н (50г).

Обсуждение результатов исследования

Многочисленные эксперименты с толщиной, гальванически осаждаемой на поверхность стали 08Ю медной пленки и её окисление воздухом, выявили её влияние на процесс формирования и состав самого формирующегося азотированного слоя в поверхности стали.

На рисунке 2 показана структура сформированного многослойного азотированного покрытия, полученного в результате азотирования стали 08Ю после осаждения на её поверхности меди толщиной 6,5 мкм (и её окисления воздухом).

Рисунок 2 – Микроструктура сформированного в результате азотирования через осажденную пленку окисленной меди толщиной 6,5 мкм многослойного покрытия на стали 08Ю, x 500, x 1000 (AXIOVERT 25CA):

1 – нитридная зона (ϵ – фаза); 2 – нитридная зона ($\epsilon + \gamma'$) фаза;
3 – зона внутреннего азотирования (твёрдый раствор азота в $Fe\alpha + \gamma'$).

При помощи сканирующего электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6480LV и рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 установлен фазовый состав полученного многослойного азотированного покрытия. На поверхности стали 08Ю формируется плотный слой нитридных фаз Fe_3N (ϵ – фаза) и Fe_4N (γ' – фаза), а под ними зона внутреннего азотирования твёрдого раствора $Fe\alpha$. При этом необходимо отметить, что помимо азота в модифицированный слой также диффундирует и медь на глубину до 100 мкм.

ДюрOMETрический анализ распределения микротвердости от поверхности образца с полученным модифицированным многослойным покрытием вглубь его матрицы показал интегрально плавное уменьшение микротвердости (рисунок 3). Можно заключить, что это обеспечит очень хорошую адгезию между верхними нитридными слоями модифицированного слоя и матрицей стали.

Рисунок 3. Распределение микротвердости (отпечатков индентора микротвердомера ПМТ-3) от поверхности к матрице образца 08Ю азотированного с нанесенной окисленной пленкой меди, x500 (ФОМ-1-16 ПМТ-3).

С исследуемыми образцами, на которые осаждалась медь, при тех же условиях, азотировался также и образец стали 08Ю без нанесения катализатора. Сравнение полученного на данном образце азотированного покрытия с образцом показанном на рисунке 2, позволило выявить каталитический эффект применения перед азотированием окисленной медной плёнки. На образце без нанесения медной пленки формируются практически те же фазы, что и на образце с нанесенной окисленной медной пленкой 6,5 мкм, однако толщина слоёв намного больше.

Образец 1. Без применения пленки меди. **Образец 2. С применением плёнки меди толщиной – 6,5 мкм.**

Рисунок 3 – Сравнение микроструктур образцов стали 08Ю после азотирования с применением каталитической пленки окисленной меди толщиной 6,5 мкм (образец 2) и без неё (образец 1).

Нитридный слой образца, с нанесенной перед азотированием окисленной пленки меди толщиной 6,5 мкм, по сравнению с образцом без её нанесения более чем в 7 раз больше. Общий диффузионный слой образца 2 более чем в 2 раза больше общего азотированного слоя образца 1.

Данный каталитический эффект окисленной пленки меди на процесс азотирования объясняется, тем, что работа выхода электронов из окисла меди намного меньше работы выхода электронов из чистой поверхности стали. Это означает, что из окисла меди количество вылетевших свободных электронов будет намного больше чем из поверхности стали. А именно эти вылетевшие свободные электроны способствуют диссоциации аммиака с выделением атомов азота, которые в дальнейшем и насыщают поверхность стали, формируя различные упрочненные слои. Чем больше электронов вылетело, тем более активно пойдет реакция диссоциации аммиака, значит тем больше образующихся атом азота, абсорбируется, а затем и диффузионно проникнет в сталь.

Эксперименты с варьированием толщины предварительно перед процессом азотирования наносимой окисленной пленки меди показали, что кинетика роста азотированного слоя (его строение и фазовый состав) напрямую зависят от толщины пленки. Графически данная зависимость показана на рисунке 4.

Рисунок 4 - Зависимость толщины нитридного слоя в стали 08Ю после азотирования от толщины предварительно наносимой медной плёнки.

Как показало исследование увеличение толщины окисленной медной пленки до некоторого критического значения h_{Cu}^{crit} приводит к увеличению, как нитридной зоны, так и зоны внутреннего азотирования стали (зоны твёрдого раствора азота в $Fe\alpha + \gamma'$ (Fe_4N)). Свойства окисленной пленки на процесс азотирования носят здесь каталитический характер. При увеличении толщины медной пленки более h_{Cu}^{crit} происходит затухание каталитического эффекта окисленной пленки на рост нитридной зоны и свойства пленки носят уже барьерный характер (препятствуют диффузии атомов азота в сталь). При достижении толщины пленки до значения h_{Cu}^0 рост нитридной зоны в стали полностью подавляется, однако зона внутреннего азотирования остается достаточно протяженной. Дальнейшее увеличение толщины окисленной медной пленки приводит к полному подавлению диффузии атомов азота в сталь. Свойства окисленной пленки при этих значениях толщины носит ингибиторный (защитный) характер. Такие различия в характере влияния на азотирование окисленной пленки в зависимости от её толщины объясняется степенью окисленности пленки. Для того, чтобы пленка могла пропускать через себя атомы азота она должна быть проницаемой (пористой). Такое строение пленки обеспечивает её окисление. Чем больше толщина медной пленки, предварительно осажденной на поверхности стали, тем сложнее достичь её полного окисления. При большой толщине пленки её нижний слой остается недоокисленным, что и препятствует диффузии азота через неё к поверхности стали.

Исследование с осаждением меди из газовой среды водного раствора хлорида меди ($CuCl_2$) на коррозионностойкую сталь 20Х13 также выявили каталитический эффект осажденной меди на процесс азотирования (рисунок 5).

Рисунок 5 – Сравнение микроструктур образцов стали 20Х13 после азотирования с применением каталитической пленки окисленной меди, осажденной из газовой среды водного раствора хлорида меди (образец 1) и без неё (образец 2).

Слой меди здесь контролировался временем продувки воздухом водного раствора (CuCl_2), пары которого далее поступают в печь азотирования и осаждают медь на поверхности образца стали 20Х13. Как видно на рисунке 5 полученный в процессе азотирования упрочненный слой на образце стали 20Х13, с предварительным осаждением меди из водного раствора хлорида меди, более чем в два больше, чем слой, полученный после азотирования образца без её осаждения. Можно предположить, что толщина осаждаемой медной пленки на данной стали также будет менять свои свойства (каталитические, барьерные, ингибиторные (защитные)) в зависимости от толщины.

Выводы

1. Предложен новый способ азотирования, заключающийся в комбинировании процесса металлизации (осаждения меди на поверхности стали гальванически из водного раствора медного купороса или из газовой среды водного раствора хлорида меди) и последующего процесса низкотемпературного азотирования.

2. Показан каталитический эффект применения предложенного способа. Нитридный слой образца стали 08Ю с нанесенной перед азотированием окисленной пленки меди толщиной 6,5 мкм по сравнению с образцом без её нанесения более чем в 7 раз больше, а общий диффузионный слой более чем в 2 раза. Азотированный слой на образце стали 20Х13, с предварительным осаждением меди из водного раствора хлорида меди, более чем в два раза больше, чем слой, полученный после азотирования образца без её осаждения. При этом установлено плавное уменьшение микротвердости по поверхности упрочненного слоя до матрицы стали, что обеспечивает отличную адгезию слоя с матрицей.

3. Варьирование толщиной окисленной пленки меди на поверхности стали влияет на процесс формирования и состав самого формирующегося азотированного слоя в поверхности стали. Так, влияние пленки на процесс азотирования, в зависимости от толщины, может быть каталитическим, барьерным, ингибиторным (защитным).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00992.

1. Met-all.org - Всё об обработке металла! Азотирование стали: назначение, технология и разновидности процесса [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://met-all.org/obrabotka/himicheskaya/azotirovanie-stali-metalla-ionnoe.html>.
 2. Лахтин, Ю.М. Теория и технология азотирования / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шпис, З. Бёмер. - М.: Металлургия, 1991. – 320с.
 3. Зефилов, Н.С. Химическая энциклопедия / Н.С. Зефилов, И.Л. Кнунянц, Н.Н. Кулов. - М.: Советская энциклопедия, 1990. - т. 2. - 337с.
 4. Идатен.ру Статьи обо всем. От экономики до медицины. Каталитическая химия. Курс лекций МГУ. Носители гетерогенных катализаторов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://idaten.ru/chemistry/nositeli-geterogennih-katalizatorov>.
-