

Плазменное азотирование нержавеющей стали

Студенты группы 10401121 Эмесибе Ф.Ч., Пермяков Д.А.

Научный руководитель – Корнеева Е.К.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Нержавеющие стали широко используются в химической, нефтехимической и пищевой промышленности благодаря их благоприятным коррозионным свойствам. Индустриальный мир не существовал бы без этого класса материалов. Однако они, как правило, обладают плохими трибологическими свойствами, что ограничивает их применение в трибокоррозионных средах.

Обработка поверхности, такая как азотирование, может повысить поверхностную твердость этих сталей, что повышает износостойкость. Азотирование газа аммиаком приводит к образованию поверхностного слоя, состоящего из смеси нитридов Fe_4N и $Fe_{2-3}N$, которые обусловлены изменчивостью диссоциации аммиака (потенциала азотирования) по мере формирования слоя. При обычном газовом азотировании образующийся (элементарный) азот получают путем введения аммиака (NH_3) на нагретую ($>480\text{ }^\circ C$) рабочую поверхность.

Потенциал азотирования, который определяет скорость поступления азота на поверхность определяется концентрацией NH_3 на рабочей поверхности и скоростью его диссоциации. Потенциал азотирования может значительно варьироваться в обычном газовом процессе и отвечает за ограниченный контроль микроструктуры в азотированном слое. Дифракция рентгеновских лучей показала, что от внешней поверхности до начала диффузионного слоя доминирующая фаза меняется с $Fe_{2-3}N$ на Fe_4N . Однако обе фазы присутствуют по всему диффузионному слою, и поэтому его называют «двухфазным слоем». Нитридные слои называются «белым слоем», потому что они не травятся металлографическими реагентами.

Двухфазный слой обладает двумя характеристиками, которые делают его восприимчивым к разрушению. Первая заключается в том, что различные кристаллические структуры проявляют слабую связь на границе раздела фаз, а вторая – в различных коэффициентах теплового расширения двух фаз. Слои, которые являются особенно толстыми или которые подвергаются колебаниям температуры, особенно подвержены сбоям. Другим механическим недостатком слоя, азотированного газом, является пористость во внешней области слоя. По мере увеличения толщины слоя диссоциация аммиака замедляется из-за снижения каталитического действия поверхности стали и в слое начинают образовываться пузырьки газа.

Плазменное азотирование – это метод поверхностного упрочнения с использованием технологии тлеющего разряда для введения образующегося (элементарного) азота на поверхность металлической детали для последующей диффузии в материал. В вакууме электрическая энергия высокого напряжения используется для формирования плазмы, в которой ионы азота ускоряются, чтобы попасть на заготовку. Эта ионная бомбардировка нагревает заготовку и очищает поверхность, выделяя активный азот. Ключевое различие между газовым и ионным азотированием заключается в механизме, используемом для образования азота на поверхности изделия.

В процессе плазменного азотирования вместо аммиака можно использовать газообразный азот (N_2), так как газ диссоциирует с образованием элементарного азота под действием тлеющего разряда. Следовательно, потенциал азотирования можно точно контролировать, регулируя содержание N_2 в технологическом газе. Этот контроль позволяет точно определить состав всей азотированной поверхности, выбрать монофазный слой $Fe_{2-3}N$ или Fe_4N или полностью предотвратить образование белого слоя.

Преимущества

Плазменное азотирование имеет большое преимущество по сравнению с обычным газовым процессом азотирования нержавеющей стали. Пассивный слой оксида хрома на поверхности этих материалов представляет собой барьер для азотирования и должен быть удален перед азотированием. При традиционном газовом азотировании для удаления оксида было разработано несколько процессов очистки – мокрая струйная обработка, травление и химическое восстановление. Однако при ионном азотировании этот пассивный слой можно удалить путем распыления водорода в самой емкости непосредственно перед подачей технологического газа.

Плазменное азотирование обладает рядом следующих дополнительных преимуществ:

- Металлургический контроль процесса намного проще, чем при обычных газовых процессах. Образование слоя может быть однофазным, двухфазным или только диффузионным;
- Улучшен контроль толщины слоя;
- Процесс ведется при более низкой температуре за счет плазменной активации;
- Плазменное азотирование обычно дает меньшие искажения;
- Сокращено время обработки плазменным азотированием. Опасности для окружающей среды нет, так как не используется аммиак.

Термохимическая плазменная обработка является вполне адекватным способом улучшения качества нержавеющей стали. Плазменное азотирование можно проводить при температуре 350–500°C. Давая значительное улучшение износостойкости, более высокие температуры обработки, как правило, отрицательно влияют на коррозионные характеристики нержавеющей стали из-за образования CrN. То же самое происходит при газовом азотировании, которое требует более высоких температур обработки.

Плазменное азотирование обычно приводит к образованию слоя аустенита, пересыщенного азотом, который называется «расширенный аустенит» или «S-фаза». S-фаза может проявлять твердость, в четыре раза превышающую твердость подложки, что повышает износостойкость без ущерба для улучшенной коррозионной стойкости [2].

Недавно в промышленность был внедрен новый метод азотирования нержавеющей стали, при котором активизируется газовая среда. Благодаря этому получают полностью стабильные результаты и на 20 % сокращается продолжительность процесса. При этом методе в муфель печи вводят хлористый аммоний (20–40 г на муфель емкостью 0,2 м) в смеси с кварцевым песком. При разложении хлористого аммония образуется хлористый водород который реагирует с оксидной пленкой и очищает поверхность стали. Однако при азотации таким способом сталь нельзя подвергать гальваническому лужению, вместо него следует применять гальваническое никелирование (слой толщиной 30 мкм) [1].

Поскольку азотирование углеродистых сталей не обеспечивает достаточной твердости поверхности, этому процессу подвергают легированные стали, содержащие 0,3–0,4% С 1,35–1,65% Cr 0,2–0,3% Mo 0,7–1,2% Al и образующие устойчивые нитриды (например, нержавеющие и жаропрочные стали, инструментальные и штамповые стали, низко- и высоколегированные конструкционные стали) [1].

Сопротивление газовой коррозии некоторых марок хромистой нержавеющей и аустенитной сталей снижается в результате азотирования из-за связывания хрома в нитриды и объединения им твердого раствора. Износостойкость металлических деталей после азотирования повышается в 1,5–4,0 раза по сравнению со стойкостью цементованных или цианированных деталей. Достаточно высокая износостойкость азотированных слоев стали некоторых марок сохраняется при нагреве до 400–600° С. Коэффициент трения скольжения этих же марок стали с повышением температуры до 600° С снижается с 0,65–0,90 до 0,1–0,2.

Технология азотирования нержавеющей стали.

Азотирование является окончательной операцией технологического цикла, после которой следует лишь окончательная тонкая шлифовка, доводка и притирка деталей. Перед азотированием поверхность очищают от масла и эмульсии электролитическим обезжириванием или промывкой в бензине, а также притупляют острые кромки деталей. Подготовка поверхности

оказывает особенно большое влияние на результаты азотирования аустенитных и нержавеющей сталей. Поверхность этих сталей покрыта тонкой оксидной пленкой, которая препятствует равномерному азотированию поэтому после обезжиривания их подвергают пескоструйной обработке или травят, обычно в концентрированной соляной кислоте при 50–90 °С (5 мин).

Как правило, азот вводится в сталь в виде азотированных ферросплавов: феррохрома и ферромарганца (металлического марганца). Стали с азотом выплавляют на свежей шихте или методом переплава отходов хромистых, хромоникелевых или хромомарганцевых сталей.

Хорошие результаты дает азотирование нержавеющей и жароупорной стали. Азотированная поверхность обнаруживает отличные антифрикционные свойства графитизированной стали, т. е. стали, имеющей в структуре графит. Она отличается высокой износостойкостью и твердостью, вместе с тем графит удерживает смазку и понижает коэффициент трения, что очень важно для гильз цилиндров, втулок и подшипников.

Исследования показывают, что разбавление кислорода воздухом уменьшает скорости окисления и азот также взаимодействует с железом, нержавеющей стали и жаропрочными сплавами при высоких температурах и тем больше, чем выше температура. Однако скорость взаимодействия азота в атмосфере воздуха значительно меньше, чем кислорода. Сплавы, содержащие хром, алюминий, титан, бериллий, при высоких температурах способны образовывать нитриды при 500 °С и выше, что, как известно, широко используется при азотировании изделий.

Нарушения температурного режима при азотировании также могут привести к возникновению ряда дефектов на насыщенной поверхности изделия. Так, слишком низкая температура процесса дает крайне малую толщину насыщения, причем такой дефект не выявить обычными методами контроля (проверкой твердости азотированного слоя), однако он крайне негативно отражается на эксплуатационных свойствах изделия. Подобный дефект может быть устранен повторным азотированием при правильной температуре процесса. Завышенные температуры азотирования применимы только для быстрорежущих и нержавеющей сталей, в других случаях они приводят к снижению твердости поверхности, которая уже не может быть восстановлена повторным азотированием [1].

Нержавеющие стали подтверждают азотированию после термической обработки (закалки и отпуска). Таким образом поверхность изделий после азотирования обладает высокой твердостью и не ржавеет в обычной атмосфере, воде или перегретом паре.

Список использованных источников

1. Industrial heating [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.industrialheating.com>. – Date of access: 14.11.2022.
2. Технология металлов и сварка / П. И. Полухин [и др.]. – М.: Высшая школа, 1977. – 464 с.
3. Энциклопедия по машиностроению [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mash-xxl.info>. – Дата доступа: 18.11.2022.