

В. М. Надтока, Е. П. Штапенко, В. С. Краєва, М. В. Краєв

## ЗМІЦНЕННЯ СТАЛЕЙ ШЛЯХОМ МОДИФІКАЦІЇ ЇХНЬОЇ ПОВЕРХНІ ІОННО-ПЛАЗМОВИМ АЗОТУВАННЯМ У ЖЕВРІЮЧОМУ РОЗРЯДІ

Розглянуто технологію зміцнення сталей шляхом модифікації їхньої поверхні методом іонно-плазмового азотування у жевріючому розряді. Іонно-плазмове азотування є багатofакторним процесом, що вимагає вивчення впливу умов процесу азотування на структуру модифікованих шарів, яка, у свою чергу, визначає їхні механічні властивості. Об'єктами досліджень були: аустенітна сталь 12X18H10T, вуглецева сталь Ст3 та конструкційна сталь 45. Дослідження проводили для двох умов створення плазми: вільного розміщення зразків на поверхні катода (конфігурація I) та всередині порожнистого катода (конфігурація II). Встановлено оптимальні параметри процесу іонно-плазмового азотування, що забезпечують стабільність процесу та створюють умови для інтенсивної дифузії азоту в поверхню сталі. Для інтенсифікації процесу азотування у газове середовище аргон-азот додавали водень. Робочий тиск у камері підтримували в діапазоні 250–300 Па, тривалість процесу становила 120 хв. Наведено порівняльні характеристики структури та мікротвердості модифікованих поверхонь досліджуваних сталей для двох технологій іонно-плазмового азотування. Металографічне дослідження структури поверхневих модифікованих шарів у поперечному перерізі показало наявність шаруватого азотованого шару, що складається з різних фаз і має різну глибину залежно від матеріалу зразка та режиму оброблення. Азотований шар сталі 12X18H10T складався з чотирьох підшарів: верхнього «білого» нітридного шару, подвійного дифузійного шару та нижнього перехідного шару. Загальна глибина азотованого шару при зазначеному часі оброблення досягла 23 мкм, застосування порожнистого катода збільшило її на 26 % до 29 мкм. Азотовані шари сталі Ст3 і сталі 45 склалися із двох підшарів – товстого «білого» нітридного шару та загального дифузійного за товщиною порядку 18 мкм. Мікротвердість азотованого шару сталі Ст3 становила 480 HV, збільшившись у 2,5 рази, а сталі 45 – 440 HV, збільшившись в 1,7 рази. Застосування порожнистого катода для цих сталей зменшує глибину азотованого шару, але при цьому мікротвердість збільшується за рахунок утворення товстого та щільнішого нітридного шару на поверхні. Результати проведених досліджень можуть бути використані для зміцнення поверхонь сталевих деталей ракетно-космічної техніки, нанесення високоміцних покриттів.

**Ключові слова:** іонне азотування, жевріючий розряд, структура шару в поперечному перерізі, зміцнення, мікротвердість.

*Steel hardening technology is considered, which implies modification of the steel surface with the method of ion-plasma nitriding in glow discharge. Ion-plasma nitriding is a multi-factor process, which requires the study of the influence of nitriding process conditions on the structure of modified layers, which, in its turn, determines their mechanical properties. The subjects of research included: austenitic steel 12X18H10T, carbon steel Cm3 and structural steel 45. There were two conditions of plasma creation during the research: free location of samples on the surface of the cathode (configuration I) and inside the hollow cathode (configuration II). Optimal parameters of the ion-plasma nitriding process have been determined, which provide stability of the process and create conditions for intensive diffusion of nitrogen into the steel surface. Hydrogen was added to the argon-nitrogen gaseous medium to intensify the nitriding process. Working pressure in the chamber was maintained within the range of 250–300 Pa, the duration of the process was 120 minutes. Comparative characteristics of the structure and microhardness of the modified surfaces of the steels under study for two ion-plasma nitriding technologies are presented. Metallographic examination of the structure of the surface modified layers in the cross section showed the presence of the laminated nitrided layer, which consists of different phases and has different depths, depending on the material of the sample and treatment mode. Nitrided layer of 12X18H10T steel consisted of four sublayers: upper «white» nitride layer, double diffuse layer and lower transition layer. The total depth of the nitrided layer after the specified treatment time reached 23  $\mu\text{m}$ , use of hollow cathode increased it by 26 % to 29  $\mu\text{m}$ . The nitrided layers of steel Cm3 and steel 45 consisted of two sublayers – thick «white» nitride layer and general diffuse layer with a thickness of about 18  $\mu\text{m}$ . The microhardness of the nitrided layer of steel Cm3 was 480 HV, increasing by 2,5 times, and for steel 45 was 440 HV, increasing by 1,7 times. The use of hollow cathode for these steels reduces the depth of the nitrided layer, but at the same time the microhardness increases due to the formation of a thicker and denser nitride layer on the surface. The results of the conducted research can be used to strengthen the surfaces of the steel parts in rocket and space technology, applying high-strength coatings.*

**Key words:** ion nitriding, glow discharge, cross-sectional layer structure, hardening, microhardness.

## Вступ

Поверхнєве модифікування металевих виробів у сучасному машинобудуванні дозволяє отримувати унікальні поєднання різних фізичних властивостей, тому є актуальним на цей час.

Азотування є одним з ефективних методів модифікації поверхні металів, що дозволяє змінювати фазовий склад, структуру, а відповідно і фізичні властивості поверхневих шарів, такі як твердість, зносостійкість, корозійна стійкість, жароміцність, градієнт властивостей за товщиною, що має велике значення для підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних елементів. Перевагою азотування є також відсутність проблеми адгезії.

До методів створення поверхневих модифікованих азотом шарів у матеріалі підкладки, які утворюються за рахунок дифузії атомів азоту, належать: газове азотування (ГА) [1–4], іонно-плазмове азотування (ІПА) [5–13] та іонна імплантація (ІІ) [14–17]. Важливими перевагами ІПА перед ГА є вища швидкість насичення, що скорочує час процесу азотування; високий клас чистоти поверхні; можливість азотування матеріалів, що пасивуються; велика економічність процесу за рахунок збільшення коефіцієнта використання електроенергії та скорочення витрати насичувальних газів; екологічність процесу. Процес ІІ, як різновид ІПА, має ряд переваг, але труднощі оброблення складно-профільних деталей, а також висока складність і дороговизна іонних джерел і високовольтного обладнання обмежують сферу поширення цього методу.

На цей час існує велика кількість робіт, присвячених іонно-плазмовому азотуванню різних видів сталей. Роботи в цьому напрямі за способом реалізації процесу можна умовно поділити на ІПА в жевріючому розряді та в дуговому розряді. У свою чергу роботи з ІПА в жевріючому розряді можна поділити на традиційні та з ефектом порожнистого катода (ЕПК) [18]. У жевріючому розряді з порожнистим катодом внаслідок осциляції електронів усередині нього вдається сформувати плазму з підвищеною концентрацією заряджених частинок порівняно із звичайним жевріючим розрядом. Це дозволяє збільшити швидкість дифузійного насичення,

знижити мінімальну напругу горіння розряду та робочий тиск.

Аналіз літературних даних свідчить, що процес ІПА вивчений з технологічної точки зору. У той же час існують розбіжності в описі механізму формування дифузійного шару та керування його структурою та властивостями [15, 19–22]. Процес іонного азотування, як будь-який інший процес хіміко-термічного оброблення, є багатофакторним процесом. Основними чинниками керування цього процесу є склад газового середовища; тиск насичувального газу; електричні характеристики; міжелектродна відстань; конфігурація зміцнюваної поверхні та її розміщення у пристрої; температура та тривалість оброблення. Створення технології ІПА потребує визначення оптимальних параметрів процесу, що забезпечують стабільне існування жевріючого розряду і створюють умови інтенсивної дифузії азоту в поверхневий шар оброблюваної деталі. Фізичні властивості модифікованої поверхні залежать від її структури та фазового складу, які теж визначають параметри процесу.

У цій статті запропоновані дві технології модифікування ІПА, порівняно результати аналізу структури та мікротвердості поверхні зразків.

## Методика проведення досліджень

Азотування сталей проводили в жевріючому розряді на вакуумній установці МІР-2 (принципову схему розміщення елементів камери наведено на рис. 1). Внутрішня поверхня камери, катод та анод виготовлені з нержавіючої сталі. Катод та анод охолоджували проточною водою.

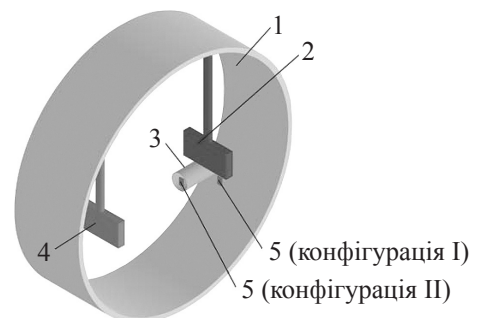


Рис. 1. Принципова схема розміщення елементів камери МІР-2:

1 – внутрішня поверхня камери; 2 – катод; 3 – порожнистий катод; 4 – анод; 5 – зразок

Дослідження проводили для двох умов створення плазми: зразки закріплювали на катоді всередині робочого простору камери (конфігурація I) або розміщували всередині порожнистого катода, виготовленого у вигляді порожнистого циліндра (конфігурація II) діаметром 37 мм і довжиною 120 мм.

Температуру вимірювали термопарою, розміщеною на катоді поблизу зразків. Термопара, як і зразки, була під впливом жевріючого розряду. Камеру обладнано пристроєм, що забезпечує контрольовану подачу до неї суміші газів азоту, водню й аргону.

Дослідження проводили на зразках з легваної аустенітної сталі 12X18H10T, конструкційної сталі 45 і вуглецевої сталі Ст3. Ці марки сталі було обрано у зв'язку з їх широким застосуванням як конструкційних матеріалів, кожен з яких представляє окремий клас за своїм хімічним складом і структурою.

Зразки сталей 12X18H10T і Ст3 вирізали з листових заготовок у вигляді плоских прямокутників розміром  $25 \times 40 \times 2$  мм та з об'ємної заготовки  $22 \times 12 \times 5$  мм для сталі 45. Поверхню зразків перед азотуванням шліфували з використанням абразивного карбідокремнієвого водостійкого паперу PSA-P80 до отримання чистої металевої поверхні, потім знежирювали шляхом протирання бензином «Калоша», промивали у проточній воді та просушували.

Дослідження мікроструктури поверхні та поперечного шліфа зразків проводили на металографічному мікроскопі МИМ-10 зі збільшенням  $\times 500$  з подальшим фотографуванням. Зразки обробляли на шліфувально-полірувальному верстаті POLITOUCH 2H/250 (DEVCO S.r.l, Італія). Травлення конструкційних сталей проводили в 5 %-ному розчині азотної кислоти, травлення аустенітної сталі проводили електrolітичним методом на апараті Electro-P (DEVCO S.r.l, Італія) в 10 %-ному розчині щавлевої кислоти.

Мікротвердість визначали твердоміром ПМТ-3 методом відновленого відбитка після вдавлення чотиригранної алмазної пірамідки з квадратною основою та кутом між протилежними гранями  $136^\circ$ . Дослідження проводили при навантаженні 0,49 Н по поверхні зразка і поторцевому шліфу. Значення мікротвердості визначали як

середнє з безлічі вимірів. Помилка виміру становила 5–10 %.

Для якісного визначення залежності мікротвердості від глибини азотованого шару використовували метод дряпання: алмазну пірамідку переміщали в навантаженому вигляді перпендикулярно поверхні зразка рубом вперед обертанням механізму макроподачі з невеликою швидкістю.

Безпосередньо перед процесом азотування зразків з камери відкачували кисневмісну атмосферу до тиску  $7 \times 10^{-2}$  Па і протягом 10 хв нагрівали зразки в жевріючому розряді інертного газу Ar за тиску 37 Па до температури 450–500 °С. Під час нагрівання відбувається часткове очищення поверхні від продуктів попереднього оброблення й активація поверхні металу. Потім у камеру через механізм напуску вводили газову суміш азоту та водню. Під час азотування в жевріючому розряді склад газового середовища істотно впливає на структуру, властивості та швидкість зростання зміцненого шару. Аргон, що має велику масу, при бомбардуванні поверхні створює численні дефекти, що сприяють прискоренню процесу дифузії азоту в металі; згідно з літературними даними процентний вміст аргону в газовій суміші повинен бути не менше 20 %. Попередні дослідження з азотування сталей показали, що азотування в газовому середовищі азот–аргон не є ефективним. Тому в цьому дослідженні до газового середовища було додано водень. Позитивна дія водню полягає в тому, що він на поверхні зразка хімічно взаємодіє з киснем з утворенням молекул води, що потім десорбуються з поверхні нагрітої деталі. У результаті поверхнева концентрація кисню зменшується через взаємодію його з воднем і збільшується кількість місць адсорбції атомів азоту на поверхні деталі. Діапазон рекомендованого відсоткового вмісту водню в газовому середовищі становить 10–50 % залежно від багатьох технологічних параметрів та очікуваного результату. Таким чином, у цьому дослідженні було обрано такий склад газової суміші:  $20\% \text{Ar} + 30\% \text{N}_2 + 50\% \text{H}_2$ .

Вибір значення необхідного робочого тиску газової суміші залежить від багатьох чинників. З одного боку, значення тиску обмежено знизу, тобто має бути вище граничного, за якого ще можливе збудження плазми.

З другого боку, чим більші робочий тиск газової суміші та потужність розряду, тим щільніша плазма утворюється навколо деталі і тим більші концентрація атомарного азоту та щільність іонного струму на її поверхню. Завдяки цьому швидше наростає кількість атомів реактивного газу, що увійшли в деталь, і коротша тривалість оброблення. Тиск, що відповідає максимальній насичувальній здатності робочого середовища, у свою чергу залежить від відстані між катодом і анодом і має бути тим вищим,

чим більша міжелектродна відстань. Чим менший тиск, тим менше зіткнень у плазмі й активні частинки азоту досягають деталі з більшою енергією. Як правило, експериментатори вибирають значення робочого тиску, близьке до граничного, для пристрою, який використовують. В умовах цього дослідження робочий тиск у камері підтримували в діапазоні 100–300 Па. Тривалість процесу дифузного насичення азотом становила 120 хв. Параметри процесів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри процесу іонно-плазмового азотування

Умова створення плазми	Нагрівання й активація				Азотування			
	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Па	$T$ , °С	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Па	$T$ , °С
I	1000	0,22	37	450–500	750	0,16	100–300	550–600
II (ЕПК)	800	1,1	37	450–500	600	0,35	100–300	600–700

### Результати досліджень і їх обговорення

З метою дослідження структури та механічних властивостей сталей, отриманих у запропонованій технології ШПА в жевріючому розряді, були проаналізовані результати металографічних досліджень структури поперечного перерізу азотованих шарів та їхня мікротвердість по поверхні та в поперечному перерізі.

Металографічне дослідження структури азотованих зразків у поперечному перерізі показало наявність шаруватого азотованого шару, що складається з різних фаз і має різну глибину в залежності від матеріалу зразка та режиму оброблення.

Відповідно до [23–25] модифіковані азотом поверхневі шари в сталях мають характерну структуру, яка, як правило, складається з поверхневої зони нітридів  $\zeta$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ),  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ),  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) та дифузійного підшару (твердого розчину азоту на базі  $\alpha$ - або  $\gamma$ -заліза) – зони внутрішнього азотування. Зона внутрішнього азотування  $\alpha$ -фази являє собою азотистий ферит з ОЦК гратами, причому азот займає пори в решітці  $\alpha$ -Fe. Азотистий аустеніт –  $\gamma$ -фаза має ГЦК грати при невпорядкованому розташуванні атомів азоту в октаедричних порах. Азот у  $\alpha$ - та  $\gamma$ -фазах

розташовується також у вакансіях, на дислокаціях та інших недосконалоостях ґрат. Розчинність азоту в  $\alpha$ - і  $\gamma$ -фазах не перевищує відповідно 0,11 % і 2,8 % за масою. Твердий розчин на базі нітриду  $\text{Fe}_4\text{N}$ , відповідний  $\gamma'$ -фазі, кристалізується в ГЦК ґратці з атомів заліза з упорядкованим розташуванням атомів азоту в центрах елементарних кубів з розчинністю азоту в межах 5,30–5,75 % за масою. Ця фаза стійка лише до  $T = 670$  °С, за більш високих температур вона перетворюється на  $\varepsilon$ -фазу. Основою кристалічної будови  $\varepsilon$ -фази є щільна гексагональна упаковка атомів заліза, атоми азоту розміщуються в порах, що утворюють ґрати типу графіту. За температури вище 650 °С ця фаза стійка і має широкий інтервал розчинення азоту в ній ~4,5–11,0 %. При високому вмісті азоту (10–11 % за масою) в  $\varepsilon$ -фазі виникає крихка  $\zeta$ -фаза, що утворюється при охолодженні і має ромбічну решітку з упорядкованими розподіленими атомами азоту. Її кристалічну структуру можна розглядати як спотворену модифікацію  $\varepsilon$ -фази (псевдогексагональна). Вміст азоту в  $\zeta$ -фазі перебуває у вузькому діапазоні 11,07–11,32 % за масою, упаковка атомів азоту найбільш щільна, у зв'язку з чим велика кількість атомів азоту викликає зсув атомів заліза. Цей вищий нітрид заліза

має низьку пластичність, що супроводжується крихкою поверхнею і появою пор, найменш стійкий і розпадається за температури вище 450 °С навіть за невеликого вмісту водню. З насиченням низьковуглецевої нелегованої сталі азотом за температури нижче 590 °С спочатку утворюється  $\alpha$ -твердий розчин впровадження азоту в залізо, потім після досягнення межі розчинності азоту в  $\alpha$ -фазі відбувається виділення  $\gamma'$ -фаз, і завершується процес азотування утворенням на поверхні шару  $\varepsilon$ -фазу в широкому інтервалі концентрацій азоту.

При азотуванні спеціально легованих сталей, у яких легуючий елемент має більшу спорідненість з азотом, ніж залізо, змінюються склад фаз і температурні межі їх утворення. Більшість легуючих елементів (Ni, Cr, Mo, V і т. д.), за винятком Al, Si, Ti, розчиняючись в  $\varepsilon$ -фазі  $(Fe, M)_{2,3}(N, C)$ , зменшують у ній вміст азоту та її товщину. Алюміній, кремній і титан сприяють виникненню  $\gamma'$ -фазу з утворенням  $(Fe, M)_4N$  у вигляді суцільного шару або голок (пластин), розміщених по площинах ковзання та меж зерен

на значну глибину. Встановлено, що при азотуванні зміцнення  $\alpha$ -фази в легованих сталях відбувається за механізмом старіння пересичених твердих розчинів. Виділення дисперсних нітридів супроводжується збіднінням твердого розчину як азоту, так і нітридоутворювального елемента. Таким чином, зона внутрішнього азотування являє собою багатофазну область, що складається з твердого азотистого розчину основного металу, його ітридів і нітридів легуючих елементів. Глибина азотованого шару підлягає параболічній залежності від часу, однак через низькі температури процесу (500–600 °С) і у зв'язку з тим, що формування дифузійного шару підлягає загальній для всіх перехідних металів закономірності, зумовленій максимальною дифузійною рухливістю азоту в твердому розчині і уповільненням у нітридних фазах, нарощування шару відбувається повільно.

На рис. 2 наведено фотографії поперечних шліфів аустенітної сталі 12X18H10T азотованої в області катода з конфігурацією I після різних ступенів травлення.

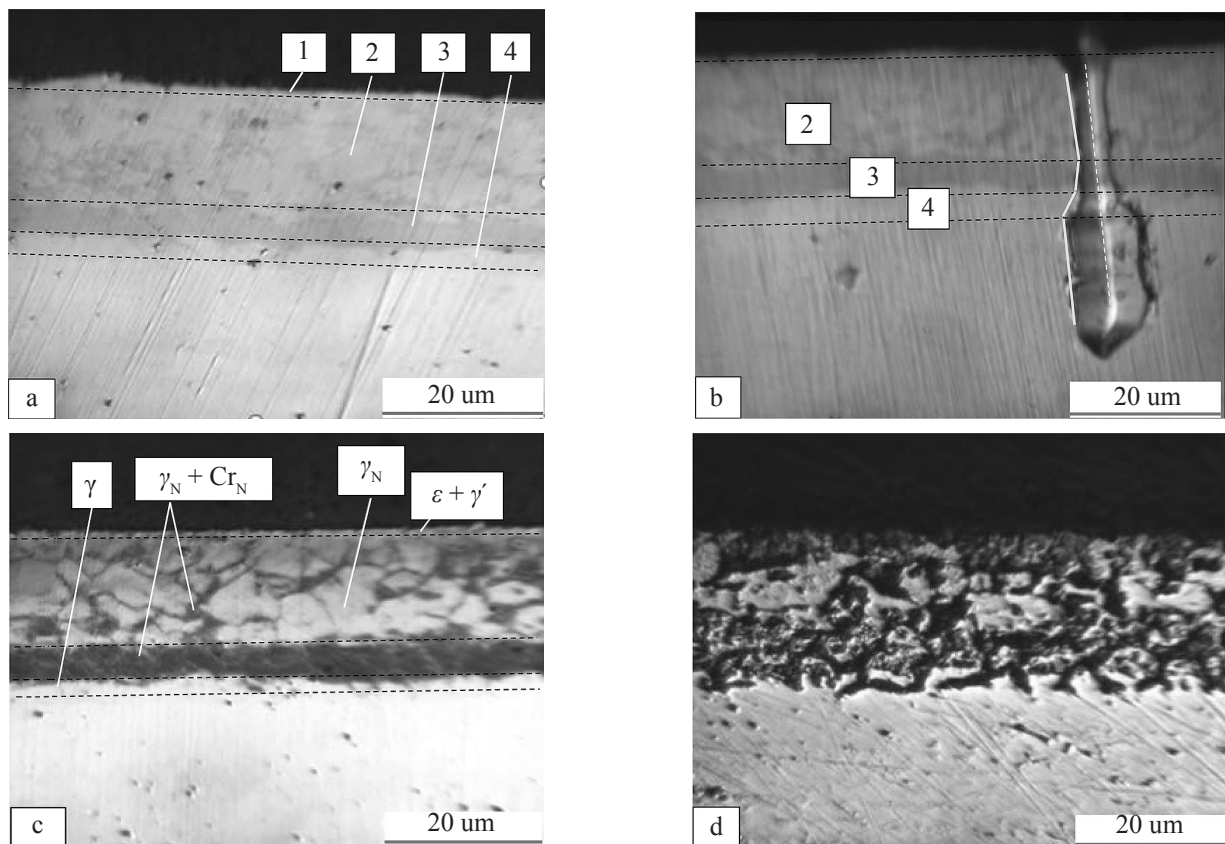


Рис. 2. Поперечні шліфи аустенітної сталі 12X18H10T азотованої в області катода з конфігурацією I при різних тривалості електролітичного травлення:  
а, б – 2 хв; с – 4 хв; д – 6 хв

Після електролітичного травлення тривалістю 2 хв у поперечному перерізі (рис. 2, а) можна виділити чотири структурні шари: 1 – нітридний шар (його прийнято називати «білим» шаром за його характерним кольором); 2 і 3 – дифузійні шари і нижній – 4-й шар, який за зовнішніми ознаками схожий на нітридний. На рис. 2, а 4-й шар недостатньо виражений, але доказом його існування може бути подряпина, зроблена алмазною пірамідкою перпендикулярно поверхні зразка вздовж азотованого шару, фото якої подано на рис. 2, б. Профіль подряпини різко змінюється на межі цього шару, що свідчить про різкий градієнт мікротвердості, а відповідно, і структурну зміну. Як відомо [12, 16], «білі шари» є нітридами заліза:  $\epsilon$ -фаза ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) і  $\gamma'$ -фаза ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ).

Аналіз літературних даних свідчить про те, що під час азотування аустенітних високолегованих сталей азотований дифузійний шар, як правило, являє собою  $\gamma_{\text{N}}$ -фазу

з домішками різних нітридів. Аустеніт  $\gamma_{\text{N}}$  є перенасиченим розчином азоту в залізі грацецентрированої тетрагональної структури (розтягнутий аустеніт).

На рис. 2, с подано фото поперечного шліфа після електролітичного травлення тривалістю 4 хв. Верхній нітридний шар  $\epsilon + \gamma'$  має пухку голчасту структуру, досить тонкий (порядку декількох мкм). Дифузійний шар можна умовно поділити на два підшари. 2-й шар має товщину 12–13 мкм і складається з великих зерен  $\gamma_{\text{N}}$ -фази, по границях якої ймовірно знаходиться продифундувальний зсередини матеріалу нітрид хрому. 3-й шар (товщиною 5 мкм) – темніший, що може свідчити про більший вміст у ньому нітриду хрому. На рис. 2, d (результат більш тривалого електролітичного травлення) чітко видно наявність нітриду хрому всередині зерен  $\gamma_{\text{N}}$ -фази в 3-му шарі. Загальна товщина азотованого шару становила 21–23 мкм.

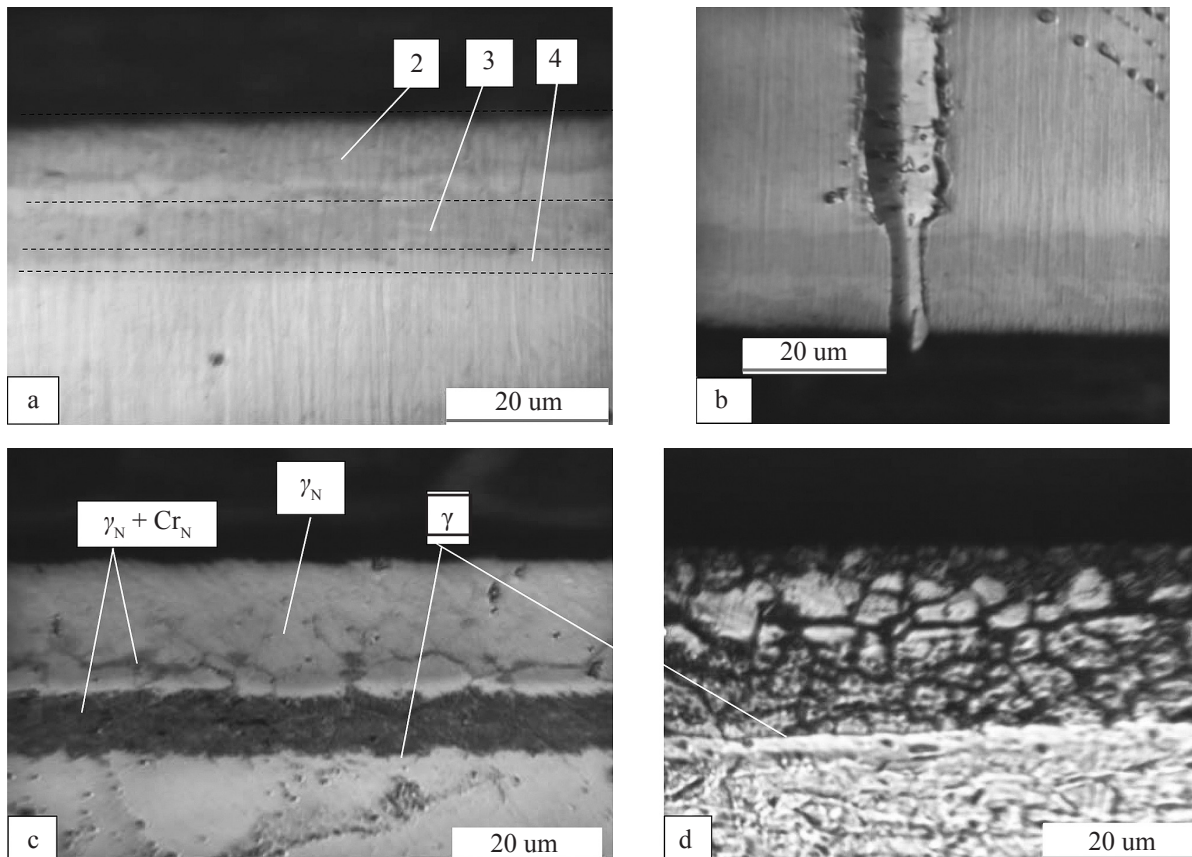


Рис. 3. Поперечні шліфи аустенітної сталі 12X18H10T азотованої в області порожнистого катода з конфігурацією П за різних тривалостей електролітичного травлення:

а, б – 2 хв; с – 4 хв; d – 6 хв

На рис. 3 наведено фотографії поперечних шліфів аустенітної сталі 12X18H10T, азотованої усередині порожнистого катода з конфігурацією II. Застосування порожнистого катода призвело до збільшення сумарної товщини азотованого шару на 27 %, він становив 27–29 мкм.

Як видно із рис. 3, а, за цього режиму азотування поверхневий білий шар практично відсутній. Це можна пояснити тим, що в порожнистому катоді щільність та енергія іонного пучка більша, ніж для катода з конфігурацією I, внаслідок чого інтенсифікується

проникнення азоту з поверхні всередину зразка. Ефект порожнистого катода призводить до збільшення товщини дифузійного шару 3, причому видно (рис. 3, d), що концентрація преципітатів нітридів хрому в цьому шарі збільшилася. Це можна пов'язати з підвищенням температурного режиму цього режиму оброблення.

На рис. 4 наведено фотографії поперечних шліфів сталі Ст3, азотованих в області катода з конфігурацією I (рис. 4, a) і всередині порожнистого катода з конфігурацією II (рис. 4, b)

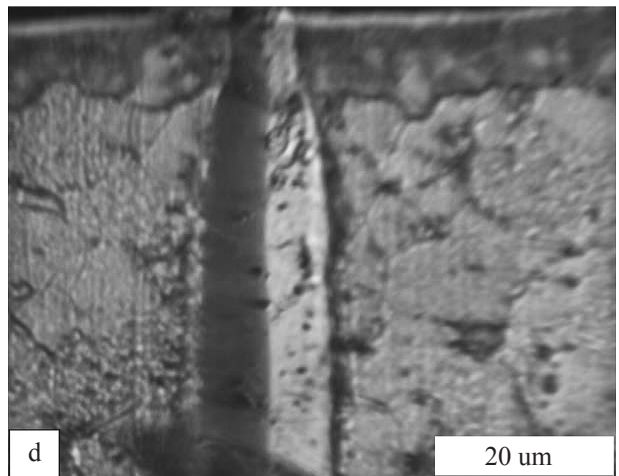
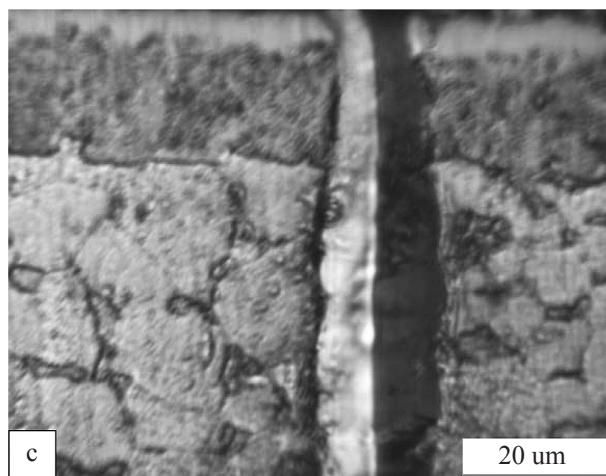
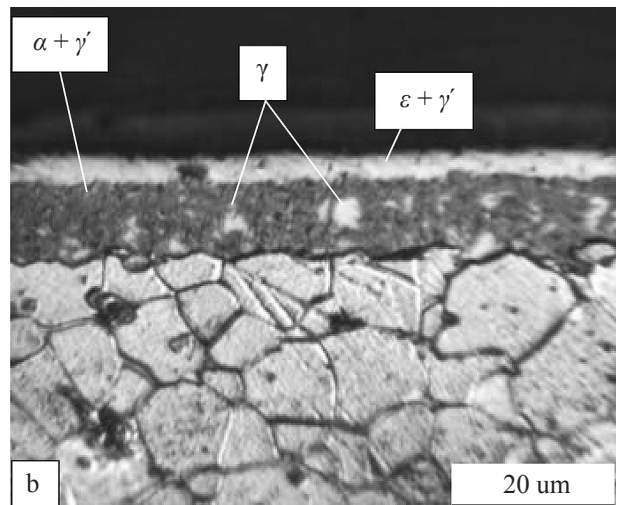
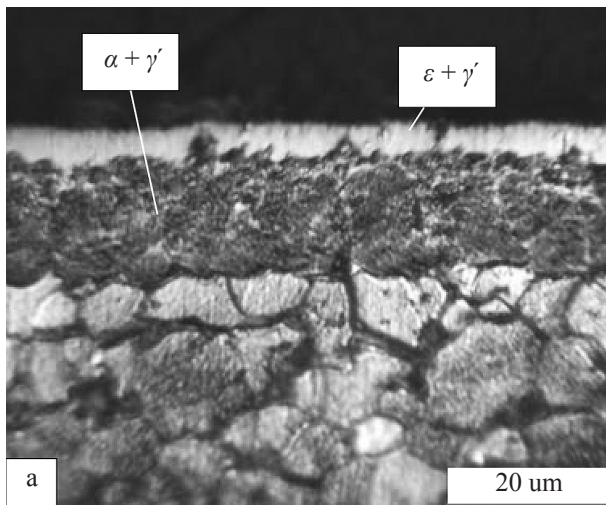


Рис. 4. Поперечні шліфи сталі Ст3, азотованої в області: катода з конфігурацією I (a, c) та порожнистого катода з конфігурацією II (b, d)

Азотований шар сталі Ст3 для обох конфігурацій катодів складається з двох структурних шарів: досить білого товстого шару (4–5 мкм) і дифузійного шару. Аналіз поперечних шліфів (рис. 4) показує, що товщина азотованого шару, отриманого в області катода з конфігурацією I, становить близько

18 мкм, а всередині порожнистого катода з конфігурацією II – 12 мкм, тобто ефект порожнистого катода знижує глибину проникнення азоту на 30 %.

Структуру азотованого шару в нелегованих сталях можна характеризувати діаграмою стану Fe-N. Якщо процес азотування

ведуть нижче евтектоїдної температури (до 591 °С), азот спочатку дифундує в  $\alpha$ -фазу (азотистий ферит), а після досягнення межі розчинності утворюються нітриди  $\gamma'$ -фази ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). При досягненні граничного насичення азотом утворюється друга нітридна фаза ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ); потім насичення збільшує концентрацію азоту в  $\varepsilon$ -фазі. Таким чином, азотування нижче евтектоїдної температури призводить до пошарової будови азотованого шару, що складається з  $\varepsilon$ - $\gamma'$ - $\alpha$ -фаз (від поверхні вглиб).

При температурах вище евтектоїдного перетворення на початку утворюється азотистий ферит ( $\alpha$ -фаза) з наступним насиченням, подальше підвищення вмісту азоту у поверхневому шарі викликає утворення азотистого аустеніту ( $\gamma$ -фаза) і після його насичення утворюється  $\gamma'$ -нітрид, а потім  $\varepsilon$ -нітрид. Таким чином, азотовані

шари розміщуються у такому порядку:  $\varepsilon$ - $\gamma'$ - $\gamma$ - $\alpha$ .

Зважаючи на вищесказане, можна припустити, що дифузійний шар, отриманий в області катода з конфігурацією I (рис. 4, а), являє собою азотистий ферит ( $\alpha$ -фазу), з тонкими включеннями  $\gamma'$ -нітриду, оскільки температура азотування в цих умовах була меншою за евтектоїдну. Дифузійний шар, отриманий в області порожнистого катода з конфігурацією II (рис. 4, б), складається з евтектоїду  $\alpha + \gamma'$  і областей аустенітної  $\gamma$ -фази, що не розпалася, вона утворилася за температури вище евтектоїдної, оскільки процес азотування в порожнистому катоді проходив за підвищеної температури. На рис. 4, с і d наведено фото подряпин, зроблених перпендикулярно поверхні зразка в приповерхневому шарі, градієнт ширини яких свідчить про багатофазний модифікований шар.

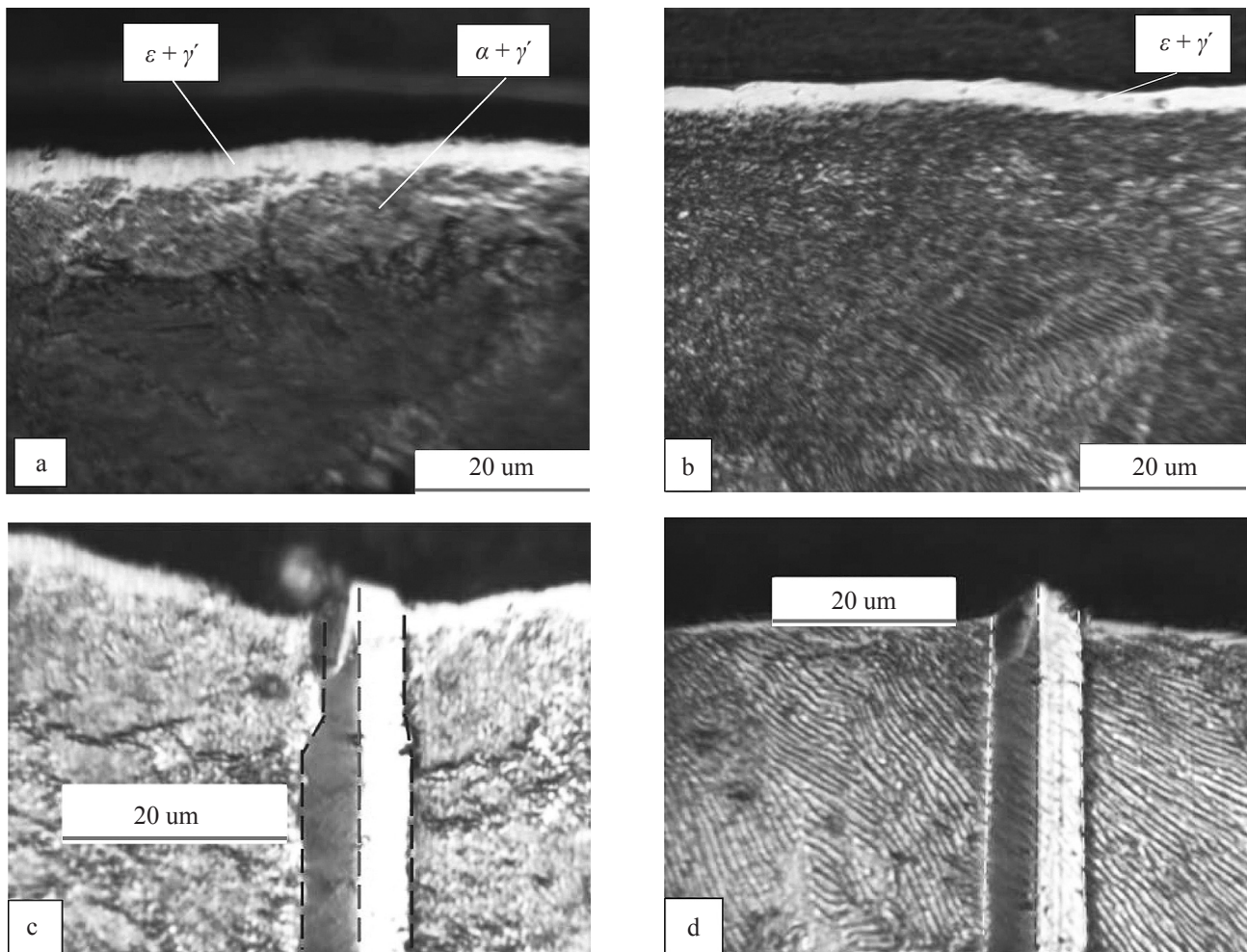


Рис. 5. Поперечні шліфи сталі 45, азотованої в області: катода з конфігурацією I (а, с) та порожнистого катода з конфігурацією II (б, d)



Зменшення товщини шару дифузійної зони можна пояснити тим, що в умовах азотування в порожнистому катоді збільшена концентрація іонів металу в плазмі призводить до швидкого утворення щільного нітридного товстого шару, який в подальшому є бар'єром для безпосереднього проникнення атомів азоту з плазми всередину матеріалу, а кількість азоту, яку можна взяти з нітридного шару, досить мала, оскільки у нелегованих сталей немає активних атомів, які б взаємодіяли з атомами азоту. У легованих сталях атоми азоту більшою мірою надходять як безпосередньо з плазми (оскільки білий шар тонкий і пористий), так і в результаті «підтягування» їх з нітридної зони активними атомами легованих домішок.

Аналіз поперечних шліфів азотованого шару сталі 45 показав, що для обох режимів спостерігається наявність досить товстого нітридного білого шару, але у зразку, модифікованому в умовах катода з конфігурацією I (рис. 5, а), він має пористу структуру (товщиною 4–5 мкм), а області порожнистого катода з конфігурацією II (рис. 5, б) – щільну (3–4 мкм). Дифузійний шар проглядається тільки на рис. 5, а і, ймовірно, являє собою азотистий ферит ( $\alpha$ -фазу), товщина якого коливалася в інтервалі 10–12 мкм. На рис. 5, б дифузійний шар на фотографії не видно, але аналіз профілю подряпини (рис. 5, д) говорить про те, що невелика область під білим шаром все ж таки за механічними властивостями відрізняється від основного металу (ширина подряпини плавно зменшується в цілому на 10%), що може свідчити про наявність азоту в цій області.

Аналіз результатів дослідження механічних властивостей азотованих шарів показав, що процес ПА веде до значного збільшення мікротвердості поверхневого шару та до її плавної зміни від поверхні вглиб зразка, що є однією з вимог до азотованого шару.

Вимір мікротвердості азотованих шарів проводили при навантаженні на пірамідку 0,49 Н, що дозволяло отримувати відбитки, діаметр яких не перевищував товщину азотованого шару. Вимірювання проводили як по поверхні азотованого шару, так і по поперечному шліфу, починаючи з глибини матеріалу (подалі від азотованого шару) в бік поверхні зразка. У табл. 2 наведено усереднені значення мікротвердості за Вікерсом в одиницях HV (за навантаження 0,49 Н, час навантаження 10 с).

Азотування сталі 12X18H10T із конфігурацією катода I збільшило мікротвердість її поверхневого шару приблизно в три рази. Додатковий ефект порожнистого катода дозволив збільшити значення мікротвердості на 17%. На рис. 6 наведено графік залежності мікротвердості азотованого шару сталі 12X18H10T від його товщини для двох конфігурацій катода.

Максимальна мікротвердість спостерігається біля поверхні азотованого шару і близька за значеннями до вимірної по поверхні зразка, у подальшому неістотно змінюється до глибини 15 мкм і до глибини 25–30 мкм спадає до значення, що відповідає основному матеріалу. Набутий характер зміни мікротвердості з глибиною азотованого шару корелює з розподілом за глибиною структурних шарів із різними фазовими складовими.

Таблиця 2

Мікротвердість азотованих сталей

Марка сталі	Спосіб створення плазми	Основний матеріал, HV	Азотований шар у поперечному перерізі, HV	Азотований шар по поверхні, HV
Сталь 12X18H10T	I	230 ± 7	720 ± 60	730 ± 60
	II		770 ± 65	855 ± 75
Сталь Ст3	I	170 ± 8	320 ± 18	430 ± 20
	II		270 ± 13	480 ± 24
Сталь 45	I	240 ± 10	340 ± 15	430 ± 18
	II		250 ± 12	440 ± 21

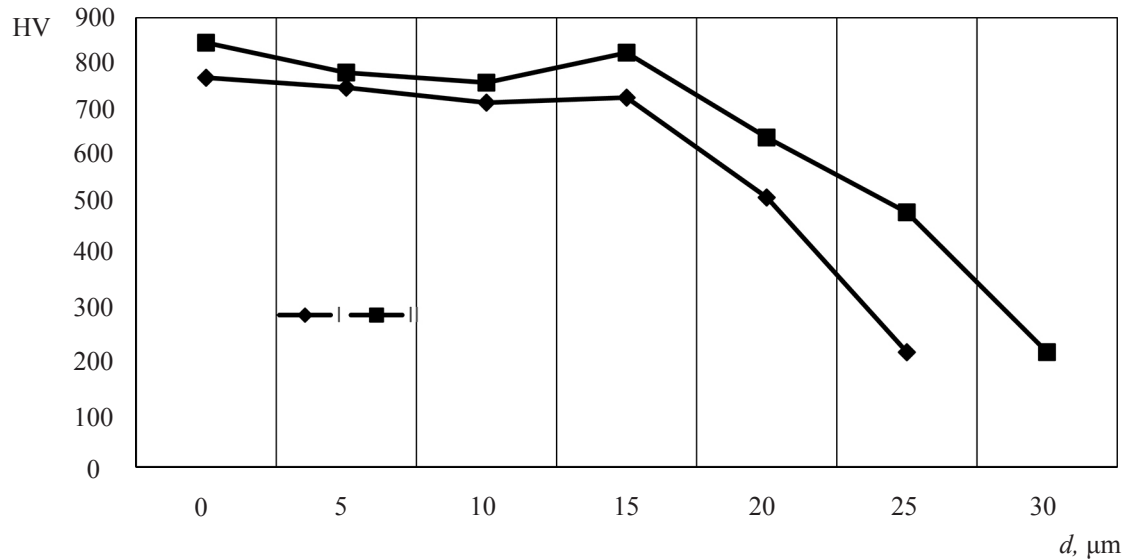


Рис. 6. Зміна мікротвердості сталі 12X18H10T за глибиною азотованого шару

Азотування нелегованих сталей Ст3 і сталі 45 збільшило їхню мікротвердість по поверхні відповідно в 2,5 і 1,7 раза, ефект порожнього катода збільшив мікротвердість неістотно (відповідно на 10 і 2 %). Найменший ступінь зміцнення цих сталей можна пояснити структурними відмінностями азотованого шару. Для легованих сталей азотований шар містить  $\gamma$ -фазу, яка більш міцна, ніж  $\alpha$ -фаза, а також азотовані шари легованих сталей крім нітридів заліза містять міцні включення нітридів легувальних елементів, зокрема нітрид хрому.

## Висновки

Аналізуючи отримані в роботі результати, можна зробити висновки:

- застосування запропонованого трикомпонентного газового середовища з процентним співвідношенням  $20\%Ar+30\%N_2+50\%H_2$  дозволяє дезактивувати залишковий кисень та ефективно проводити процес дифузійного насичення азоту;

- встановлено, що використання порожнього катода сприяє інтенсифікації дифузійного процесу азотування аустенітної сталі 12X18H10T;

- азотовані шари досліджуваних сталей мають характерну шарувату структуру, яка складається з «білої» нітридної зони, дифузійної та перехідної зони;

- азотований шар сталі 12X18H10T, отриманий ПА в області катода з

конфігурацією I, складається з тонкого поверхневого «білого» шару завтовшки до 3 мкм, дифузійного шару аустенітної  $\gamma_N$ -фази з домішками нітридів легувальних елементів завтовшки до 18 мкм і перехідного шару завтовшки порядку 5 мкм; застосування порожнистого катода збільшує загальну товщину азотованого шару на 27 %, не змінюючи характер структури;

- азотовані шари сталей Ст3 і сталі 45, отримані ПА в області катода з конфігурацією I, складаються з більш товстих поверхневих «білих» шарів завтовшки до 5 мкм і  $\alpha$ -фази з домішками нітридів заліза на межах зерен, загальна товщина шару значно менша, ніж для легованої сталі; застосування порожнистого катода призводить до ущільнення «білого» шару та зменшення товщини дифузійного шару;

- для всіх досліджених марок сталей ПА призводить до значного зміцнення поверхневого шару: мікротвердість азотованого шару сталі 12X18H10T зросла в три рази порівняно з мікротвердістю основного матеріалу і досягла значення 855 HV: відповідно для сталі Ст3 в 2,5 раза до значення 480 HV і сталі 45 в 1,7 раза до значення 440 HV;

- мікротвердість отриманих азотованих шарів, виміряна в поперечному перерізі, має плавний градієнт значень від поверхневих шарів у глибину шару, що є однією з вимог до зміцнювального покриття.

## Список використаної літератури

1. Лоскутова Т. В., Погребова І. С., Котляр С. М., Бобіна М. М., Каплій Д. А., Харченко Н. А., Говорун Т. П. Фізичні та технологічні параметри азотування сталі Х28 в середовищі аміаку. Журнал наноелектронної фізики. 2023. № 1 (15). С. 1–4.
2. Al-Rekaby D. W., Kostyk V., Glotka A., Chechel M. The choice of the optimal temperature and time parameters of gas nitriding of steel. Eastern-European journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 3/5 (81). P. 44–49.
3. Юнусов А. И., Есипов Р. С. Влияние состава газовой среды на процесс ионного азотирования мартенситной стали 15X16K5HP2MBФAB-III. Вестник науки. 2023. № 5 (62). С. 854–863.
4. Закалов О. В. Основы тертя і зношування у машинах: навч. посібник. Вид-тво ТНТУ ім. І. Пулюя, Тернопіль. 2011. 332 с.
5. Кіндрачук М. В., Загребельний В. В., Хижняк В. Г., Харченко Н. А. Технологічні аспекти забезпечення працездатності інструменту з швидкорізальних сталей. Проблеми тертя та зношування. 2016. №1 (70). С. 67–78.
6. Скиба М. Є., Стечишина Н. М., Медвечку Н. К., Стечишин М. С., Люховець В. В. Безводневе азотування у тліючому розряді, як метод підвищення зносостійкості конструкційних сталей. Вісн. Хмельницького національного університету. 2019. № 5. С. 7–12.
7. Аксенов И. И. Вакуумно-дуговые покрытия. Технология, материалы, структура и свойства. Харьков, 2015. 379 с.
8. Пастух И. М., Соколова Г. Н., Лукьянюк Н. В. Азотирование в тлеющем разряде: состояние и перспективы. Проблеми трибології. 2013. № 3. С. 18–22.
9. Пастух И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде: изд-во ННЦ ХФТИ. Харьков, 2006. 364 с.
10. Сагалович О. В., Попов В. В., Сагалович В. В. Плазмове прецезійне азотування AVINIT N деталей із сталей і сплавів. Технологические системы. 2019. № 4. С. 50–56.
11. Kozlov A. A. Nitrogen potential during ion nitriding process in glow-discharge plasma. Science and Technique. 2015. Vol. 1. P. 79–90.
12. Nadtoka V., Kraiev M., Borisenko A., Kraieva V. Multi-component nitrated ion-plasma Ni-Cr coating. Journal of Physics and Electronics. 2021. №29(1). P. 61–64. DOI 10.15421/332108.
13. Nadtoka V., Kraiev M., Borisenko A., Bondar D., Gusarova I. Heat-resistant MoSi<sub>2</sub>-NbSi<sub>2</sub> and Cr-Ni coatings for rocket engine combustion chambers and respective vacuum-arc deposition technology/ 74th International Astronautical Congress (IAC-23-C2.4.2), Baku, Azerbaijan, 2–6 October 2023.
14. Костик К. О., Костик В. О. Порівняльний аналіз впливу газового та іонно-плазмового азотування на зміну структури і властивостей легованої сталі 30X3BA. Вісн. НТУ «ХПІ». 2014. № 48 (1090). С. 21–41.
15. Аксенов И. И., Аксенов Д. С., Андреев А. А., Белоус В. А., Соболев О. В. Вакуумно-дуговые покрытия: технологии, материалы, структура, свойства: ВАНТ ННЦ ХФТИ, Харьков. 2015. 380 с.
16. Підкова В. Я. Модифікування поверхні сталі 12X18H10T іонною імплантацією азотом. Technology audit and production reserves. 2012. Vol. 3/2 (5). P. 51–52.
17. Косарчук В. В., Кульбовський І. І., Агарков О. В. Сучасні методи зміцнення і підвищення зносостійкості пар тертя. Ч. 2. Вісн. Національного транспортного університету. 2016. Вип. 1 (34). С. 202–210.
18. Будилов В. В., Агзамов Р. Д., Рамазанов К. Н. Исследование и разработка методов химико-термической обработки на основе структурно-фазового модифицирования поверхности деталей сильноточными разрядами в вакууме. Вестн. УГАТУ. Машиностроение. 2007. Т. 9, № 1 (19). С. 140–149.
19. Abrorov A., Kuvoncheva M., Mukhammadov M. Ion-plasma nitriding of disc saws of the fiber-extracting machine. Modern Innovation, Systems and Technologies. 2021. Vol. 1 (3). P. 30–35.
20. Смолякова М. Ю., Вершинин Д. С., Трегубов И. М. Исследования влияния низкотемпературного азотирования на структурно-фазовый состав и свойства аустенитной стали. Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 9-й Междунар. конф. (Минск, 20–22 сентября 2011 г.). Минск, 2011. С. 80–82.
21. Adhajani H., Behrangi S. Plasma Nitriding of Steel: Topics in Mining, Metallurgy and Material Engineering by series editor Bergmann C.P. 2017. 186 p.

22. Fernandes B.B. Mechanical properties of nitrogen-rich surface layers on SS304 treated by plasma immersion ion implantation. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 310. P. 278–283.

23. Хусаинов Ю. Г., Рамазанов К. Н., Есипов Р. С., Исяндавлетова Г. Б. Влияние водорода на процесс ионного азотирования аустенитной стали 12X18H10T. *Вестник УГАТУ*. 2017. № 2 (76). С. 24–29.

24. Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., Князев С. А., Бармин А. Е., Кривобок Н. А. Исследование влияния режимов ионного азотирования на структуру и твердость стали. *Восточно-Европейский жур-*

*нал передовых технологий*. 2015. № 2 (80). С. 63–68.

25. Каплун В. Г. Особенности формирования диффузионного слоя при ионном азотировании в безводородных средах. *ФИП*. 2003. Т1, № 2. С. 145.

Цю роботу виконано у рамках науково-технічної роботи за державним замовленням на науково-технічні (експериментальні) розробки та науково-технічну продукцію за темою «Розроблення плазмових технологій зміцнення покриттів, які експлуатуються в екстремальних умовах» № ДЗ/155-2023 від 03.11.2023.

Стаття надійшла 08.02.2024