ОТНОСНО КАРБОНИТРИРАНЕТО НА МАТЕРИАЛИ В НИСКОТЕМПЕРАТУРНА ПЛАЗМА

Илия ЗЮМБИЛЕВ izumbilev@mail.bg

ТУ -София, ИПФ-Сливен, гр. Сливен 8800, бул. "Бургаско шосе" №59

Резюме

Целта на настоящата работа е да се изследва влиянието на карбонитрирането в нискотемпературна плазма в обработваща среда от амоняк и коргон (82 % Ar и 18% CO_2) върху повърхностната твърдост и общата дебелина на карбонитрирания слой на Армко- желязо и на стомана 25ХГСНМА.

Получените резултати показват, че газ коргон със съдържание на 82 % Ar и 18% CO₂ може успешно да се използва като индиректен носител на въглерод при процеса на карбонитриране в ниско температурна плазма.

Ключови думи

Плазма, карбонитриране, Армко-желязо, стомана 25ХГСНМА

Въведение

В промишлеността карбонитрирането често се използва като основен процес за повърхностно уякчаване на детайли и инструменти, при които на повърхността им се формира слой със съдържание на азот и въглерод.

Когато методът се провежда в конвенционални газови пещи или в солни вани не може да се реализира надеждно регулиране на дебелината и състава на получените слоеве. Това е наложило да се варира с потенциалите на азота и въглерода в газовата смес или течната среда. Процентното съдържание на азота и активния въглерод се определя от малък на брой параметри – температура и състав на газовата среда , при което възможностите на техните вариации са ограничени.

При карбонитрирането в плазмата на тлеещ разряд тези трудности не се наблюдават, което е основно предимство на метода. Използването на тлеещ електрически разряд за обработване на детайлите се явява перспективен метод за азотиране и карбонитриране на материали в съвременното машиностроене.

В работи [1,2,3,5] са разгледани основно механизмът на изграждане, структурата и свойствата на азотираните и карбонитрирани слоеве, получени в нискотемпературна плазма, в [3,4,6,8] основни въпроси от карбонитрирането в конвенционални газови пещи, а също така и в тлеещ електрически разряд [7, 10-14]. В разгледаната литература отсъстват данни за карбонитрирането в плазмата на тлеещ разряд в обработваща среда от амоняк и коргон (82 % Ar и 18% CO₂).

При заваряването на металите често се използва като защитен газ коргон, който съдържа аргон и въглероден диоксид в определено съотношение. Една от задачите на настоящата работа е да се изследва възможността, газ коргон да се използва като индиректен носител на въглерод в процеса на едновременно насищане на металната повърхност с азот и въглерод (карбонитриране) при ниски температури.

Целта на настоящата работа е да се изследва влиянието на карбонитрирането в нискотемпературна плазма в обработваща среда от амоняк и коргон (82 % Ar и 18% CO₂) върху повърхностната твърдост и общата дебелина на карбонитрирания слой на Армкожелязо и на стомана 25ХГСНМА.

Методика на изследванията

Материали за изследване и режими на карбонитриране

Химичният състав на изследваните материали е определен с уредба за автоматичен анализ "Спектротест" и е даден в табл. 1.

Материал	Химически елементи, тегловни проценти							
	С	Si	Mn	Cr	Ni	S	Р	Мо
Армко-желязо	0.02	0.01	0.07	0.02	0.03	0.002	0.002	0.02
25ХГСНМА	0.24	1.45	1.28	0.87	1.36	0.002	0.002	012

Таблица 1. Химичен състав на изследваните материали

От изследвания материал са изработени образци с размери 15x15x10 mm с грапавост на повърхнините R_a =0.63µm, които са карбонитрирани в инсталация Йон–20 по режими, посочени табл.2.

Като насищащи газове са използвани амоняк (NH₃) и коргон (82 % Ar и 18% CO_{2}) в различно процентно съотношение. Температурата на йонно карбонитриране постоянна и е 550°С.

Таблица 2. Режими на	карбонитриране
----------------------	----------------

N <u>o</u> Ha		τ	Налягане Р ₁	Налягане Р ₂	Общо налягане	Напрежение	
пежима	Обработване	h	на NH_3	на коргон	Р,	v,	
режима			Pa	Pa	Pa	v	
1	карбонитриране	2	360	40	400	470	
2	карбонитриране	6	360	40	400	470	
3	карбонитриране	6	200	200	400	415	
4	карбонитриране	2	200	200	400	415	
5	карбонитриране	4	280	120	400	435	

Металографски изследвания

За изясняване на морфологичните особености на карбонитрирани слоеве е извършен металографски анализ.

При определяне на структурата и дебелината на получените слоеве са използвани металографски снимки, направени с микроскоп Axioskop.

Дебелината на карбонитрирания слой е определена по дълбочината, до която се постига твърдост, равна на сърцевината. Измерването на микротвърдостта е осъществено с микротвърдомер "Shimadzu" с натоварване 0.98 N (100 g) по метода на Викерс.

Експериментални резултати и анализ

Чрез измерената микротвърдост на карбонитрирани образци в дълбочина (фиг.1), е определена максималната повърхностна твърдост – $HV_{0,1}$ и общата дебелина на слоя - $\delta_{o\delta}$, а с помощта на металографски микроскоп е определена дебелината на свързаната зона δ_{c3} . Получените резултати са дадени в табл. 3.

D		SVECTOR					
Режим	25XI CHMA			Армко-желязо			
ОТ		δ οδ	δ c.3		δ _{οб}	δ _{с.3}	U
табл.2	$HV_{0,1}$	μm	μm	$HV_{0,1}$	μm	μm	V
1	940	160	5	430	260	6	470
2	860	290	8	420	340	7	470
3	920	240	8	440	330	7	415
4	890	150	5	370	210	6	415
5	930	210	6	480	280	7	435

Таблица 3. Резултати от йонното карбонитриране на образци от стомана 25ХГСНМА и Армко – желязо

Когато в работната камера освен амоняк се вкара допълнително 10% коргон, който съдържа 82 % Ar и 18% CO₂ (табл.3, режим 1 и 2) се получава карбонитриран слой с определена повърхностна микротвърдост, обща дебелина на слоя и свързана зона. При по-късото време на обработване (табл.3, режим 1) на стомана 25ХГСНМА се формира слой с по-висока микротвърдост 940HV_{0.1}, по-малка обща дебелина $\delta_{00} = 160 \ \mu m$ и дебелина на свързаната зона $\delta_{c.3} = 5 \ \mu m$, отколкото при по-голямата продължителност на процеса на карбонитриране

(табл.3, режим 2). С удължаване времето на обработване на пробните тела от 2 на 6 h се получава слой с по-малка повърхностна микротвърдост $860 HV_{0.1}$ и по-голяма обща дебелина $\delta_{of} = 290$ µm и дебелина на

свързаната зона $\delta_{c.3} = 8 \ \mu m$. Това вероятно се дължи на малкото съдържанието (8.2%) на аргона в газовата среда, който вследствие на поголямата си атомна маса има силно разпрашващо действие.



Фиг.1. Разпределение на микротвърдостта в дълбочина на слоя

При високия коефициент на разпрашване дължината на свободния пробег на разпрашените атоми е по-голяма и възможността за обратна дифузия на въглерода и азотът е помалка. Получава се карбонитриран слой с помалка концентрация на азот и въглерод – фиг.2. По-активното разпрашване не дава възможност на карбонитридната зона да нараства. Това води до образуване на по-бедна на азот и въглерод свързана зона, която е неравномерна по границата с дифузионната зона. Наблюдава се и разлика на карбонитридните отделяне в дифузионната зона, който не са успоредни на бялата зона.



Фиг.2. Профилен анализ чрез оптичен спектрален анализ с тлеещ разряд на азот и въглерод в дълбочина на слой след карбонитриране при : t = 550, P_{1 NH3} = 280Pa, P_{82% Ar +18% CO2} = 120Pa, τ = 4h a) Армко – желязо; б)- стомана 25ХГСНМА,

Те започват от карбонитридната зона и се разпространяват под някакъв ъгъл навътре в дифузионата зона – фиг.3. В свързаната зона се наблюдават пори. След карбонитриране на Армко – желязо по същия режим (режим 1, 2, табл.3) не се установяват подобни закономерности при формирането на слоя, както при стомана 25ХГСНМА.

Полученият карбонитриран слой е с повърхностна микротвърдост (420–430HV_{0.1}), обща дебелина (260-350 µm) и дебелина на свързаната зона (6-7µm). От фиг.3 се вижда, че дебелината на карбонитридната зона е равномерна и с малко количество пори.



 а)
б)
Фиг. З.Микроструктура на материали след карбонитриране при: t = 550°С, Р_{NH3} = 360Ра, Р_{коргон} = 40Ра, τ = 6h
а- стомана 25ХГСНМА, б- Армко-желязо

Причината за порестата структура е формирането на молекулярен азот. По време на плазменото карбонитриране, въглеродни атоми дифузират и заемат междувъзловите кухини в є-хексогоналната решетка, като отблъскват азотния атом от своето место. Този атомарен азот има склонност да се измества към места с по-ниска енергия (като границата на зърната), където има голямо количество вакантни места. След което азотните атоми се натрупват по тези граници и образуват молекулярен азот, който по-късно създава микропори [4,11]. Наличието на пори в свързващата зона води до намаляване пластичността, износоустойчивостта, на границата на умора и корозоустойчивостта на карбонитрирания слой. Големината на порите в карбонитридната зона е по-голяма от тази на нитридната зона. В дифузионна зона на карбонитрирания слой се наблюдава определено количество карбонитридни отделяния, които са предимно в обема на зърната. Отделянията се зараждат по границата на зърната и се разпространяват навътре в неговия обем. Повече отделяния в слоя се наблюдава при по-голямата продължителност (6h) на карбонитриране фиг.4.

С повишаване на налягането на коргона (Р $_{82\% Ar +18\% CO2} = 200$ Ра, табл.3, режим 3 и 4) в газова среда, при стомана 25ХГСНМА се формират карбонитрирании слоеве с по-малка микротвърдост (890-920HV_{0.1}), обща дебелина (150-240 µm) и дебелина на свързаната зона (5-8 µm), отколкото разгледаните преди това режими на обработка.



Фиг.4. Микроструктура на стомана 25ХГСНМА (а) и Армко – желязо (б, в) след карбонитриране при: $t = 550^{\circ}$ С, Р_{NH3} = 360Ра , Р_{82% Ar +18% CO2} = 40Ра ; а, в - $\tau = 6h$, б - $\tau = 2h$

Това се дължи на повишената активност на процеса разпрашване, тъй като количеството на аргона в газовата среда е по-голямо - 41%. Повисоката степен на разпрашване води до намаляване на вероятността за сблъскване между атомите и йоните, следствие на което на повърхността се доставя по-малко количество азот И въглерод. При проведения микроструктурен анализ на слоя не ce

установява забележими разлика в количеството отделяния в дифузионната зона – фиг.5 а,б.

Карбонитрирането на Армко –желязо при същите условия (Р $_{82\% Ar + 18\% CO2} = 200$ Ра, табл.3, режим 3 и 4), довежда до получаване на слой с микротвърдост 440 HV_{0.1}. От фиг.5 в се вижда, че в получения карбонитриран слой са се отделили карбонитридни отделяния, които са с по-малки размери, но в по-голямо количество от

отделянията в слоя, получен след обработка с по-голямо количество амоняк (90% NH_3 + 8.2% Ar + 1.8% CO₂). След карбонитриране на стомана 25ХГСНМА по режим 5 от табл. 3 в газова среда от 70% NH_3 + 24.6% Ar + 5.4% CO₂ при налягане 400Pa се получава слой с дебелина 210 µm с максимална микротвърдост 930HV_{0.1} и дебелина на свързана зона 6µm.

При карбонитрирането на Армко - желязо по същия режим (режим 5, табл.3) се формира слой с най-висока повърхностна микротвърдост 480HV_{0.1} от досега разгледаните режими на

обработване.

В дифузионната зона на формирания карбонитриран слой се наблюдават отделяния (фиг.5г), които са с размери по-малки и в поголямо количество от тези които са получени при 90% NH₃ и 10% коргон (табл.3, режим 1 и 2, фиг.4) и по-големи, но в по-малко количество при карбонитриране с 50% NH₃ и 50% коргон (табл.3, режим3 и 4, фиг.5 в). Това вероятно се дължи на дифузията на въглерод и в дифузионната зона на карбонитрирания слой [15].



Фиг.5. Микроструктура на стомана 25ХГСНМА (а, б) и Армко –желязо (в, г) след карбонитриране при: t = 550°C, P_{NH3} = 200Pa , P_{82% Ar +18% CO2} = 200Pa , a , в - τ = 2h , б - τ = 6h г-при: t = 550°C, P_{NH3} = 280Pa , P_{82% Ar +18% CO2} = 120Pa , τ = 4h

След провеждане на процеса йонно карбонитриране с коргон (82 % Ar + 18 % CO₂) и амоняк на изследваните материали се получават предимно слоеве с малка дебелина на свързаната зона. За Армко - желязото, тя е в границите от 5 до 7 μ m. Увеличаването на продължителността на процеса и понижаването налягането на коргона, води до нарастване на дебелината на свързаната зона. При карбонитрирането на стомана 25ХГСНМА тази зависимост се запазва, дебелина на свързаната зона е в границата 4-8 μ m.

При един и същи режим на обработка, стомана 25ХГСНМА притежава по-висока микротвърдост и по-малка обща дебелина на карбонитрирания слой, отколкото Армкожелязото. Това се дължи на съдържанието на легиращите елементи (хром, манган, молибден) в стомана 25ХГСНМА, които образуват карбонитриди и затормозяват дифузията на въглерода и азота в основния материал.

Изводи

1.Доказано е, че от изследваните материали стомана 25ХГСНМА след йонно карбонитриране при: t = 550°С; P_{NH3} = 360 Pa, P ^{82%} Ar +18% CO2 = 40Pa, $P_{oбш}$ =400Pa, τ =2h притежава най-висока микротвърдост 940HV_{0.1}.

2.Установено е, че с повишаване на налягането на коргона (Р $_{82\% Ar + 18\%}$ CO₂ = 200Ра) в насищащата среда, формираните карбонитридни отделяния в слоя са с по-малки размери, но в по-голямо количество от отделянията, получени след обработка с по-голямо количество амоняк (90% NH₃ + 8.2% Ar +1.8% CO₂).

3.Доказано е, че при всички избрани режими на йонно карбонитриране се повишава микротвърдостта на повърхностния слой: за стомана 25XГСНМА достига 940 $HV_{0.1}$, а за Армко - желязо до 480 $HV_{0.1}$.

4. Установено е, че газ коргон със съдържание на 82 % Аг и 18% СО₂ може успешно да се използва като индиректен

носител на въглерод при процеса на карбонитриране в ниско температурна плазма.

Благодарности

Научните изследвания, резултатите, от които са представени в настоящата публикация, са финансирани по договор № 112пд007-16 от Вътрешния конкурс на ТУ-София 2011 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тошков В., Теоретични и практически аспекти на азотирането на желязо и желязо - въглеродни сплави в нискотемпературна плазма, Дисертация, София, 1997.

2. Тошков В., Азотиране в нискотемпературна плазма, Кинг, 2004.

3.Русев Р., Теоретично-експериментален анализ на системата Fe-N-C и приложението му в карбонитриращите технологии, Дисертация, Варна, 1998.

4.Русев Р., Особености, механизъм на образуване и морфология на карбонитрирани слоеве, получени в среда от амоняк и въглероден оксид, Дисертация, Варна, 1979.

5.Върхошков Е., Карбонитриране на стомани в тлеещ разряд, Дисертация, София, 1985.

б.Лахтин Ю., Диффузионные основы процесы азотирования, МиТОМ, № 7, 1995, с.14-17.

7.Зюмбилев А., К. Николов, Азотиране и карбонитриране на стомани 20 и 25ХГСНМА,

АМТЕХ'05, 9-11 Ноември, 2005, Русе.

8.Петров П., Р. Русев, Д. Цанева, М. Илиева, М. Йорданов, Нови възможности за повишаване на корозионната устойчивост на желязото след газово карбонитриране в среда от амоняк и въглероден двуокис по метода CARBONIT. – Известия на СУБ – Варна, т.2'2003 -1'2004, с. 11-19.

9.Fisher-Chatterjee P.,W.Eysell,u.a., Nitrieren und Nitrocarburieren, Sindeifingen, Expert Verbag, 1994.

10.Hocman R.F., Effects of Nitrogen in Metal Surfaces, Proceeding of an Internacional Conference on Ion Nitriding, Clevland, Ohio, USA 15-17, September 1989, pp 23-30.

11.Huchel U., J. Crummenauer, S. Stramke, Nitrocarburieren und Oxidieren im Plasma, ELTRO GmbH, Baesweiler, 2003.

12.Nitriding and Nitrocarburising, Contract Heat Treatment Association, Aston University, Birmingham, 1996.

13. Gontiyo L., R.Machado, L. Casteletti and P. Nascente, Evaluation of the Effect of Cooling Speed fn the Layer Formation fn Stainless Steel by Plasma Carbonitriding, Acta Microscopica, Volume 12, $N_{\rm P}$ 1, December, 2003.

14.Lampe Thomas, Plasmawärmebehandlung von Eisenwerkstoffen in stickstoff-und kohlenstoffhaltigen Gasgemischen, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1985

15.Zumbilev A., I.Zumbilev, Roentgenographic Determination of Residual Stresses in Carbonitrided Layers, Journal "METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A", Vol, 42, Number 1, 2011, pp 76-80.

ABOUT CARBONITRIDING OF MATERIALS IN LOW TEMPERATURE PLASMA

Iliya ZUMBILEV

Technical University – Sofia, Faculty of Engineering and Pedagogy of Sliven, 59 "Burgasko shosse" blvd., 8800 Sliven, Bulgaria

Abstract

The purpose of this work is to investigate the influence of carbonitriding in low temperature plasma in the treating medium of ammonia and corgon (82% Ar and 18%CO₂) gases on the surface hardness and total thickness of the carbonitrided layer of Armco-iron and 25CrMnSWiNiMo steel.

The obtained results indicate that corgon gas, containing 82 % Ar $u = 18\% CO_2$, can be successfully used as an indirect carbon carrier in the process of carbonitriding in low temperature plasma.

Key words: Plasma, carbonitriding, Armco-iron, 25CrMnSWiNiMo steel.