

Азотирование стали 40x13 в индуктивно-связанной плазме: влияние потенциала смещения образца

Д. В. Сиделёв, Е. Д. Воронина, О. И. Кожина, В. А. Грудинин, Г. Н. Столбовская

Рассмотрено влияние амплитуды электрического потенциала смещения на структурные и функциональные свойства стали 40x13 при высокочастотном азотировании в индуктивно-связанной плазме смеси аргона, водорода и азота. В результате азотирования формируется трёхслойная структура в приповерхностном слое, кристаллическая структура которого зависит от прикладываемого к нему потенциала смещения. Толщина азотируемого слоя и шероховатость поверхности нелинейно зависят от амплитуды потенциала вследствие изменения интенсивности распыления поверхности ионами из плазмы. Износостойкость в условиях сухого трения и коррозионная стойкость стали 40x13 в растворе 3,5 масс. % NaCl повышаются по мере увеличения амплитуды потенциала смещения от -20 до -80 В, о чём свидетельствует снижение скорости износа от $5,0 \times 10^{-4}$ до $4,8 \times 10^{-7}$ мм³/(м·Н) и плотности тока коррозии от $1,6 \times 10^{-9}$ до $1,7 \times 10^{-10}$ А/см², соответственно. Полученные результаты могут быть использованы для разработки дуплексной технологии обработки материалов.

Ключевые слова: высокочастотное (ВЧ) ионно-плазменное азотирование, индуктивно-связанная плазма, потенциал смещения, микротвёрдость, сталь 40x13.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-2-16-23

Введение

Необходимость применения различных методов химико-термической обработки поверхности изделий состоит в формировании наружного слоя с улучшенными функцио-

нальными свойствами. Для этой задачи широко востребована технология азотирования, суть которой заключается в насыщении поверхностного слоя изделия азотом для повышения микротвёрдости, износостойкости, усталостной прочности, коррозионной стойкости и др. [1, 2]. Традиционное (газовое) азотирование обычно проводится при температурах 500 °С и выше, что недопустимо для большой номенклатуры материалов ввиду возможных структурно-фазовых превращений при высоких температурах. Ионно-плазменное азотирование может быть реализовано при меньших значениях температуры, при этом достигаются высокие повторяемость и стабильность характеристик азотируемой поверхности. Среди большого числа методов и техник ионно-плазменного азотирования для обработки изделий малых габаритов или мелкосерийной продукции выгодно использовать источники индуктивно-связанной плазмы [3]. Ключевая проблема данного метода азотирования состоит в изменениях морфологии по-

Сиделёв Дмитрий Владимирович¹, доцент, к.т.н.

E-mail: sidelevdv@tpu.ru

Воронина Екатерина Дмитриевна¹, студент.

Кожина Ольга Ивановна², инженер-исследователь специзделий.

Грудинин Владислав Алексеевич¹, аспирант, инженер-исследователь.

Столбовская Галина Николаевна³, вед. инженер.

¹ Томский политехнический университет.

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина».

Россия, 456770, Челябинская обл., г. Снежинск,

ул. Васильева, 13.

³ ООО «Лаборатория 23».

Россия, 634050, г. Томск, ул. Советская, 84.

Статья поступила в редакцию 05 марта 2022 г.

© Сиделёв Д. М., Воронина Е. Д., Кожина О. И., Грудинин В. А., Столбовская Г. Н., 2022

верхности азотируемых изделий, вызванными как структурно-фазовыми превращениями, так и эрозией поверхности в результате воздействия потока ионов и плазмы. При ионно-плазменном азотировании регулировка плотности тока ионов и их энергии происходит путём подачи электрического потенциала смещения на изделие. Проблема изменения морфологии поверхности наиболее существенна при азотировании резьбовых деталей, зубчатых колес, режущего инструмента и других изделий, имеющих острые кромки и выступы. Поэтому необходимо провести исследование влияния потенциала смещения на морфологию поверхности изделий и их свойства. В настоящей работе представлены результаты исследования и анализа роли амплитуды электрического потенциала смещения при ВЧ азотировании на структурные и функциональные свойства модифицируемого материала.

Экспериментальное оборудование и методы

В качестве исходного материала подложки выбрана сталь 40х13 (С – 0,4 %, Сг – 13 %; Fe – 84 %), образцы в виде дисков с

размерами – $\varnothing 25 \times 5$ мм². Пробоподготовка образцов включала механическую шлифовку с помощью SiC бумаги (P600 → P4000), полировку на шерстяной ткани с добавлением алмазной суспензии (3 → 1 мкм) и кипячение в изопропиловом спирте с последующей сушкой в его парах.

Процесс ионно-плазменного азотирования состоит из 5 последовательных этапов: нагрев изделия до температуры 250 °С, изотермическая выдержка в течение 30 мин при 250 °С, нагрев до 470 °С, травление поверхности изделий ионами аргона в течение 1 мин, азотирование (30 мин) и охлаждение в среде азота (10 Па). В качестве источника высокочастотной плазмы использовался радиочастотный плазменный генератор РПГ-128 [4] (ООО «Лаборатория вакуумных технологий плюс», г. Зеленоград, Россия). Азотирование проводилось при стабилизации температуры (470 °С) в течение 30 мин при давлении 0,8 Па. В вакуумную камеру подавалась смесь газов (Ar, N₂ и H₂) с общим потоком, равным 110 см³/мин, в соотношениях 4:2:1, соответственно. В экспериментах изменялся потенциал электрического смещения ($U_{см}$) в диапазоне от -20 до -80 В с шагом 20 В. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

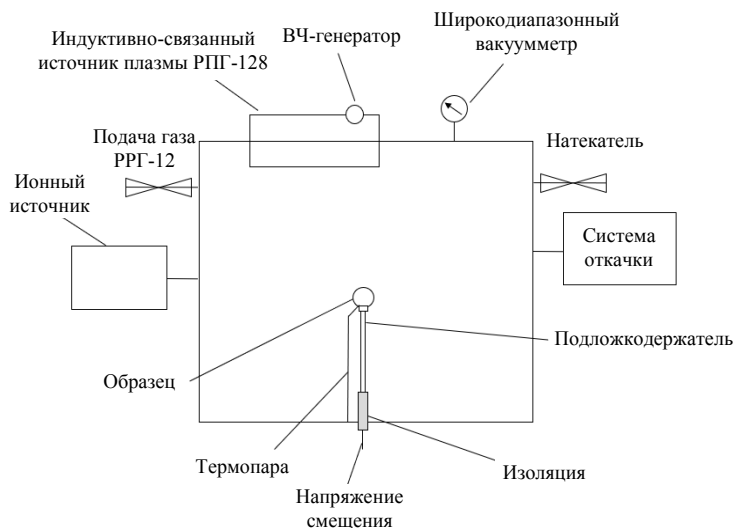


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Исследования шероховатости поверхности образцов до и после азотирования проводили с помощью оптического профилометра Micro Measure 3D Station (STIL, Франция). Микроструктура поперечного сечения образцов после азотирования изучалась методом оптической микроскопии (Axiovert 200MAT,

Zeiss, Чехия). Кристаллическая структура образцов исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000S в геометрии Брэгга-Брентано с CuK α трубкой (ускоряющее напряжение – 40 кВ, ток – 30 мА). Расшифровка дифракционных спектров выполнялась с использованием базы данных ICCD-4+.

Микротвёрдость образцов измерялась по методу Виккерса (микротвердомер Pruftechnik KB10, Германия) в поперечном сечении при нагрузке 0,02 HV. Трибологические испытания осуществляли в геометрии «шар-диск» путём определения величины скорости износа поверхности при нагрузке на индентор 5 Н, испытания проводили при комнатной температуре. Использовался трибометр PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000 (CSEM, Швейцария), материал шара – Al_2O_3 , радиус трека – 2,5 мм, скорость вращения шара – 5 см/с. Коррозионная стойкость образцов исследовалась в растворе 3,5 масс. % NaCl с помощью потенциостат–гальваностата P-45X (Electrochemical Instruments, г. Черноголовка, Россия).

Структурные и функциональные свойства стали 40x13 после азотирования

В результате азотирования стали 40x13 при температуре 470 °С в плазме ВЧ-разряда произошло изменение кристаллической структуры и фазового состава образцов (рис. 2). Обнаружены фазы азотистого феррита (α_N -Fe) и аустенита (γ_N -Fe), а также твёрдых растворов на основе нитридов железа (ϵ - $Fe_{2-3}N$ и γ' - Fe_4N). Также была определена фаза нитрида хрома (CrN) при всех режимах азотирования за исключением образца, полученного при потенциале смещения -20 В.

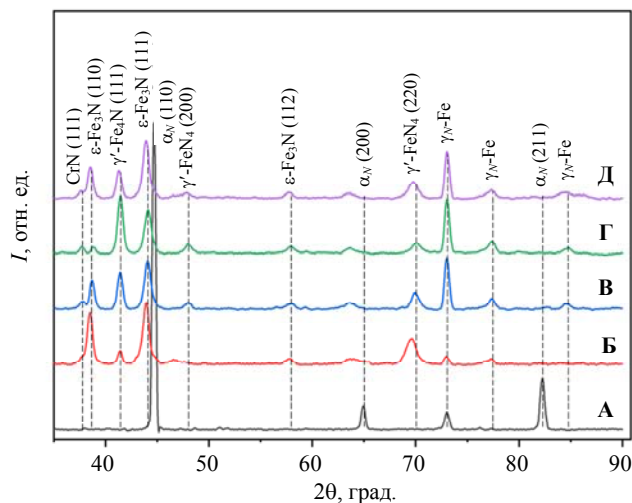


Рис. 2. Диффрактограммы исходного и азотированных образцов при различных величинах потенциала смещения: А – исходный образец; Б – при -20 В; В – при -40 В; Г – при -60 В; Д – при -80 В.

Из данных на рис. 2 получено, что происходит рост интенсивности фазы γ' - Fe_4N в плоскостях (111), (220) и (200) по мере повышения амплитуды потенциала смещения. Интенсивность фазы ϵ - Fe_3N уменьшается в диапазоне потенциала смещения (от -20 до -60 В) и увеличивается при подаче максимального потенциала (-80 В). Интенсивность фазы CrN не зависела от величины $U_{см}$.

Оптическая микроскопия поперечного сечения образцов после азотирования представлена на рис. 3, согласно которой можно выделить три различные области микроструктуры. В области поверхности наблюдается «белый» слой, представляющий собой нитрид железа Fe_3N . На большей глубине расположена диффузионная зона с точечными включениями нитридов Fe_4N [5]. Третий слой – диффузионная зона азота в железе, имеющая однородный цвет на оптических изображениях (γ -фаза). Для образцов после азотирования при -20, -60 и -80 В не наблюдается «белого» слоя ввиду его скалывания при пробоподготовке металлографических шлифов. Из данных микроскопии были определены глубины проникновения азота вглубь образцов. Получено, что глубина азотирования увеличивается с ростом амплитуды потенциала смещения и достигает максимума при потенциале смещения -60 В (от 29 до 52 мкм), далее – наблюдается небольшое уменьшение толщины слоя, насыщенного азотом (до ~ 40 мкм).

Увеличение толщины диффузионной зоны связано с изменением энергии и количества ионов, бомбардирующих поверхность образца, что, в свою очередь, приводит к формированию дефектов в приповерхностном слое при её бомбардировке ускоренными ионами. В большом числе работ уже установлено [6], что формирование дефектов поверхности по типу вакансий приводит к увеличению скорости азотирования. С другой стороны, усиленная ионная бомбардировка вызывает эмиссию (распыление) атомов поверхности изделия и, как следствие, приводит к уменьшению толщины диффузионной зоны. Ввиду этого следует ожидать нелинейную зависимость толщины азотированного слоя от амплитуды потенциала электрического смещения. Подобный результат наглядно представлен на рис. 3.

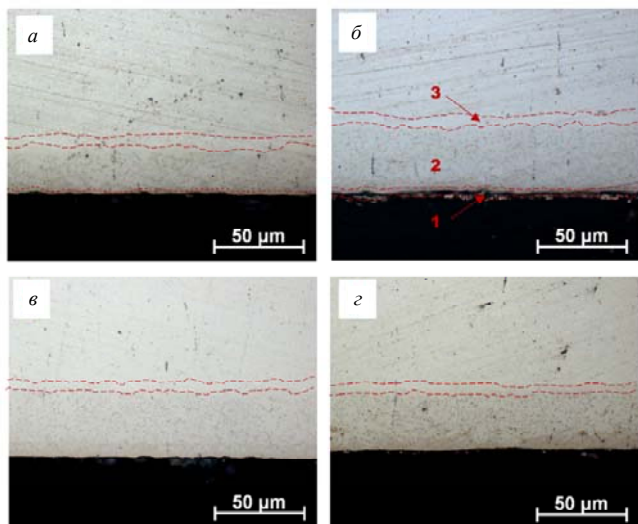


Рис. 3. Изображения поперечного сечения образцов после азотирования при различных потенциалах электрического смещения: 1 – «белый» слой; 2 – диффузионная зона с нитридами; 3 – диффузионная зона

Один из ключевых факторов выбора технологии и режима азотирования состоит в изменении морфологии поверхности изделий. На рис. 4 представлены данные о средней шероховатости поверхности (R_a) до и после азотирования. Параметр R_a для исходных образцов был в диапазоне 0,01–0,02 мкм, после азотирования наблюдалось изменение морфологии поверхности образцов. Зависимость R_a от амплитуды электрического потенциала смещения ($U_{см}$) имеет нелинейный вид, при потенциале смещения -20 В шероховатость поверхности увеличивается примерно на порядок (до 0,26 мкм). Далее, при повышении $U_{см}$ до -40 и -60 В наблюдается снижение величины R_a до 0,16–0,18 мкм. При наибольшем потенциале смещения (-80 В) происходит увеличение средней шероховатости поверхности. Подобная зависимость получена и для параметра R_z (высота неровностей в десяти точках).

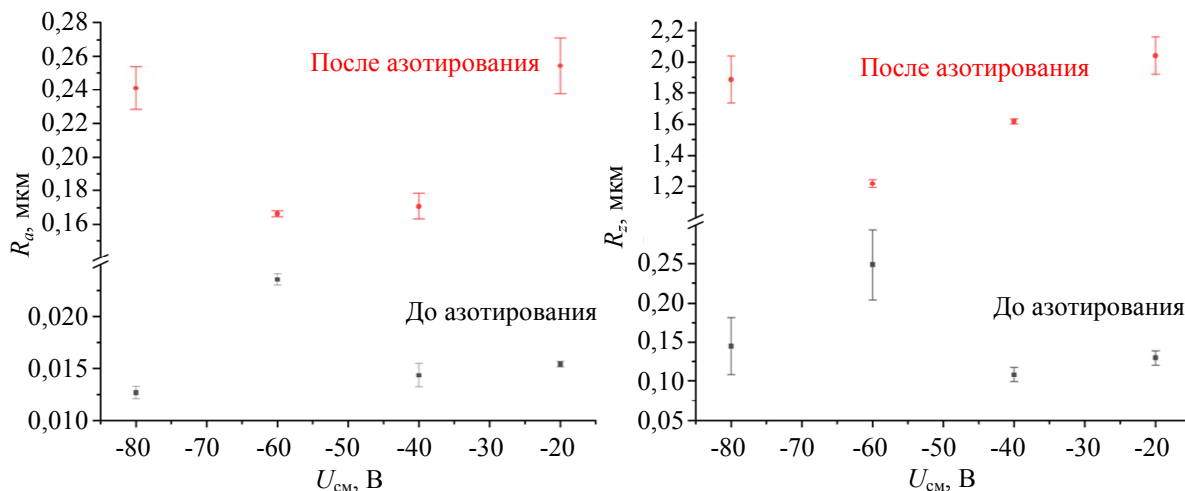


Рис. 4. Зависимость параметров (а) R_a и (б) R_z до и после азотирования от величины потенциала электрического смещения

Изменение морфологии поверхности образцов может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, ввиду изменения кристаллической структуры и фазового состава приповерхностной области материала при его азотировании; во-вторых, как следствие эрозии поверхности материала при ионной бомбардировке.

Измерение микротвёрдости (H) по глубине было выполнено по профилю поперечного сечения, используя метод Виккерса. Данные о микротвёрдости образцов в зависимости

от условий азотирования представлены на рис. 5. Из полученных данных следует, что микротвёрдость азотированных образцов (1200–1450 HV) почти в 7 раз выше, чем у исходного образца (200–220 HV). Глубина твёрдого слоя соответствует толщине азотированного слоя для каждого значения потенциала смещения. Повышение микротвёрдости поверхностного слоя образцов обусловлено формированием твёрдых растворов α_N -Fe и γ_N -Fe, а также нитридов легирующих примесей [7, 8].

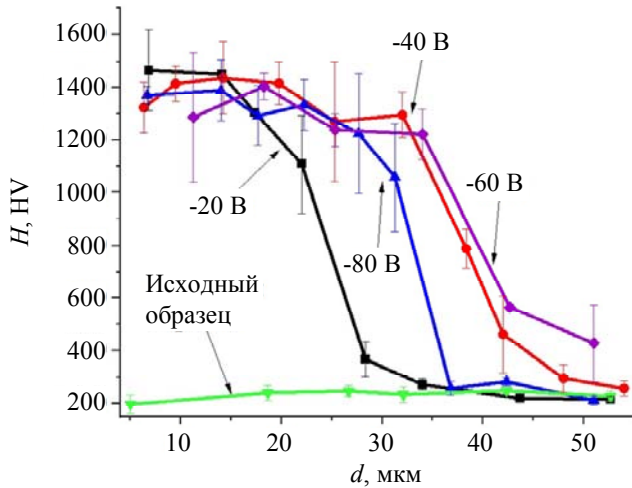


Рис. 5. Зависимость микротвёрдости образцов по глубине в исходном состоянии и после азотирования при -20, -40, -60 и -80 В

Положительные результаты были получены при испытаниях стойкости образцов к износу. Гистограмма скорости износа поверхности образцов (W) при различных величинах потенциала смещения в сравнении с исходным образцом представлена на рис. 6.

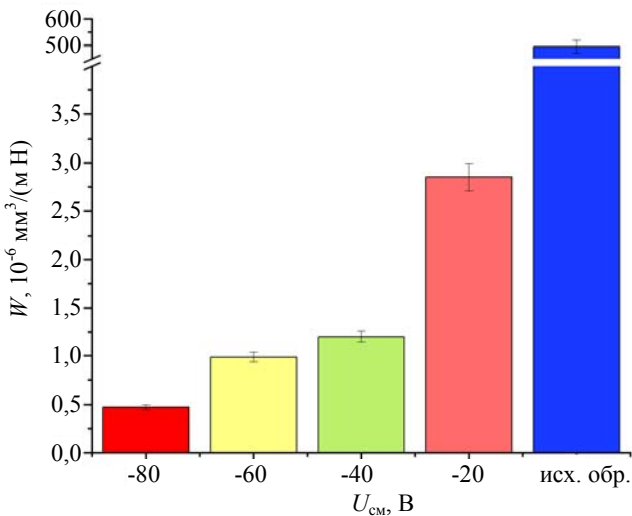


Рис. 6. Зависимость скорости износа поверхности образцов в исходном состоянии и после азотирования при -20, -40, -60 и -80 В

Наименьшей износостойкостью обладает сталь в исходном состоянии, после азотирования величина удельного износа поверхности образцов снижается минимум на 2 порядка. Кроме этого, из рис. 6 следует, что повышение

амплитуды $U_{см}$ приводит к уменьшению скорости износа поверхности образцов от $3,1$ до $0,5 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{м} \cdot \text{Н})$. Учитывая практически идентичную микротвёрдость поверхности образцов после азотирования, основная причина повышения износостойкости состоит в изменении фазового состава поверхности. По мере повышения амплитуды $U_{см}$ наблюдается увеличение интенсивности рефлексов γ - и ϵ -фаз, которые имеют высокую стойкость к износу [9].

Влияние амплитуды потенциала смещения было обнаружено при коррозионных испытаниях. На рис. 7 показаны поляризационные кривые в 3,5 масс. % водном растворе NaCl для образцов из стали 40x13 в исходном состоянии и после азотирования.

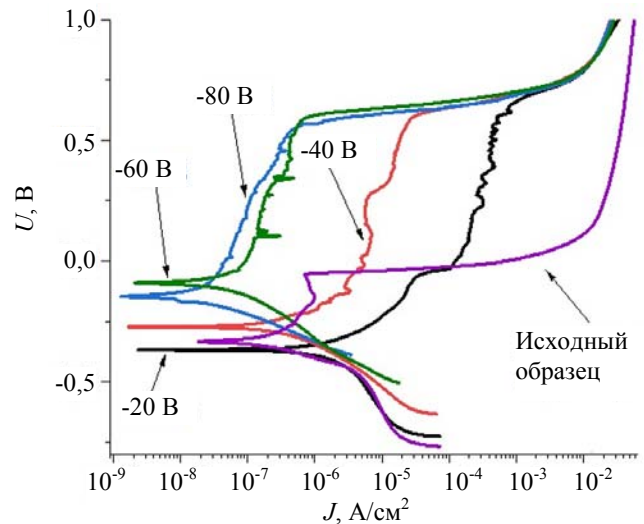


Рис. 7. Поляризационные кривые стали 40x13 в исходном состоянии и после азотирования

Быстрое увеличение плотности тока во время коррозионных испытаний для исходной стали и стали, азотированной при потенциале смещения -20 В происходит при одном значении потенциала свободной коррозии, что вызвано разрушением тонкой окисной пленки на поверхности образца. Потенциал свободной коррозии значительно выше для образцов при больших значениях потенциала смещения, относительно исходной стали, что связано с образованием твёрдых растворов в приповерхностном слое изделия. В таблице приведены значения плотности тока коррозии.

Таблица

Плотность тока коррозии в растворе 3,5 масс. % NaCl

	Исходный образец	После азотирования			
		-20 В	-40 В	-60 В	-80 В
Плотность тока коррозии, $\times 10^{-10} \text{ А/см}^2$	15,9	89,4	12,2	4,4	1,7

Из экспериментальных данных следует, что плотность тока коррозии постепенно снижается при увеличении амплитуды потенциала смещения от -20 до -80 В, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости. Ключевым фактором в изменении стойкости образцов к коррозии является формирование коррозионностойкой ϵ -фазы Fe_3N , представленной на рентгенограмме образцов (рис. 2).

В образцах при потенциале -20 и -40 В отмечено наличие широкой зоны, в которой происходит снижение скорости роста плотности тока. На рентгенограмме образца при -60 В видно, что интенсивность фазы γ' - Fe_4N выше, чем ϵ -фазы, что обуславливает небольшое падение коррозионной стойкости образца. Менее подверженным коррозии оказался образец, азотированный при потенциале смещения -80 В, вследствие преобладающей ϵ -фазы в составе приповерхностного слоя данного образца.

Анализ и обсуждение результатов

Подача электрического потенциала смещения на изделие в процессе азотирования в плазме ВЧ разряда приводит к тому, что ионы газового разряда ускоряются под действием электрического поля в направлении изделия (т. е. повышается их кинетическая энергия). В результате такой ионной бомбардировки может происходить как увеличение скорости азотирования (при $U_{\text{см}}$ до -60 В как на рис. 3) ввиду формирования дефектов поверхности по типу вакансий, так и уменьшение толщины азотируемого слоя, как следствие эрозии (распыления) поверхности изделия при высоких значениях $U_{\text{см}}$. С одной стороны, выбор амплитуды электрического потенциала смещения должен обеспечить формирование азотируемого слоя с необходимым фазовым составом, приводящим к повышению микротвёрдости, стойкости к истиранию и коррозионной стойкости. С другой стороны, приложение более высокого по амплитуде потенциала смещения может вызвать существенное изменение морфологии поверхности (рис. 4), обусловленное интенсивным распылением.

Представленные в работе результаты показывают, что при подаче потенциала смещения, равного -60 В, создаются наиболее опти-

мальные условия для азотирования стали 40x13 в плазме ВЧ-разряда при 470 °С в течение 30 мин. В этом случае достигается существенное повышение функциональных параметров поверхности изделия при минимальном изменении морфологии (R_z от 0,4 до 1,2 мкм).

Результаты настоящей работы могут быть интересны для разработки дуплексной технологии обработки изделий, включающей в себя комбинацию процессов азотирования в плазме ВЧ-разряда с нанесением покрытий в едином технологическом цикле.

Заключение

Настоящая работа посвящена изучению роли амплитуды электрического потенциала смещения на структурные и функциональные свойства стали 40x13 при азотировании в плазме ВЧ-разряда. Получены следующие результаты.

1. При ВЧ азотировании стали 40x13 формируется трёхслойная структура в приповерхностном слое, кристаллическая структура которой зависит от амплитуды электрического потенциала смещения. Обнаружены фазы азотистого аустенита и феррита, твёрдых растворов нитрида железа ϵ - Fe_{2-3}N и γ' - Fe_4N , фаза CrN.

2. Толщина азотированного слоя нелинейно зависит от потенциала смещения. В диапазоне от -20 до -60 В наблюдается повышение его толщины ввиду увеличения скорости азотирования из-за большего числа дефектов поверхности, формирующихся в результате ионной бомбардировки. При потенциале -80 В происходит снижение толщины азотируемого слоя ввиду преобладания скорости распыления поверхности ионами из ВЧ-плазмы над увеличением скорости азотирования.

3. При ВЧ азотировании повышается шероховатость поверхности стали 40x13 как минимум на один порядок. Изменяя амплитуду потенциала смещения можно регулировать параметры морфологии поверхности образцов.

4. Существует зависимость функциональных свойств стали 40x13 от величины потенциала смещения при ВЧ азотировании. Более высокие значения параметров стойкости к истиранию и коррозионной стойкости были получены для образца, азотирование которого проводилось при потенциале -80 В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин Е. В., Коваль Н. Н., Сейдман Л. А. Плазменная химико-термическая обработка поверхностей стальных деталей. – М.: Техносфера, 2012.
2. Rao K. R. M., Trinadh K., Nouvea C. // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 46. P. 4431.
3. Meshcheryakova E. A., Kaziev A. V., Zibrov M. S., Stepanova T. V., Berdnikova M. M., Kharkov M. M.,

Pisarev A. A. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2016. Vol. 80. № 2. P. 175.

4. Berlin E. V., Grigoryev V. J. Plasma generator. US Patent 9,704,691 (2017).

5. Nakasa K., Gao S., Yamamoto A., Sumomogi T. // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 358. P. 891.

6. Бокштейн С. З. Диффузия и структура металлов. – М.: Металлургия, 1973.

7. Wang L., Ji S., Sun J. // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 200. № 16–17. P. 5067.

8. Alsarani A., Karakan M., Çelik A. // Materials Characterization. 2002. Vol. 48. № 4. P. 323.

9. Lepiński C. M., Nascimento F. C., Foerste C. E., Da Silva S. L. R., Siqueira C. D. M., Alves Jr C. // Materials Science and Engineering: A. 2008. Vol. 489. № 1–2. P. 201.

PACS: 81.20.-n

Nitriding of 40h13 steel in inductively coupled plasma: role of a bias potential

*D. V. Sidelev¹, E. D. Voronina¹, O. I. Kozhina², V. A. Grudin¹,
and G. N. Stolbovskaya³*

¹ Tomsk Polytechnic University
30 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia
E-mail: sidelev@tpu.ru

² FSUE «Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All-Russia Research Institute
of technical Physics»
13 Vasilieva st., Snezhinsk, Chelyabinsk region, 456770, Russia

³ JSC Laboratory 23
84 Sovetskaya st., Tomsk, 634050, Russia

Received March 05, 2022

This article describes the influence of a bias potential on structural and functional properties of austenitic steel 40h13 after radio-frequency nitriding using an inductively coupled plasma of a mixture of argon, hydrogen and nitrogen. The three-layer structure is formed in a surface layer of the steel, its crystal structure depends on the bias potential. The thickness of the nitrided layer and surface roughness non-linearly depend on the bias potential due to changing an intensity of surface sputtering by plasma ions. Wear resistance and corrosion resistance of 40h13 steel in 3.5 wt. % NaCl solution are increased from 5.0×10^{-4} to 4.8×10^{-7} mm²/(m N) and from 1.6×10^{-9} to 1.7×10^{-10} A/cm² as the bias potential changes up to -80 V, respectively. The obtained results can be used to modify a duplex technology for material processing.

Keywords: radio-frequency (RF) ion-plasma nitriding, inductively coupled plasma, bias potential, microhardness, steel 40h13.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-2-16-23

REFERENCES

1. E. V. Berlin, N. N. Koval, and L. A. Seidman, *Plasmennaya himiko-termicheskaya obrabotka poverhnostei stalnix detalei* (Tehnosfera, Moscow, 2012) [in Russian].
2. K. R. M. Rao, K. Trinadh, and C. Nouvea, *Materials Today: Proceedings* **46**, 4431 (2021).
3. E. A. Meshcheryakova, A. V. Kaziev, M. S. Zibrov, T. V. Stepanova, M. M. Berdnikova, M. M. Kharkov, and A. A. Pisarev, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **80** (2), 175 (2016).
4. E. V. Berlin and V. J. Grigoryev, *Plasma generator*, US Patent 9,704,691 (2017).
5. K. Nakasa, S. Gao, A. Yamamoto, and T. Sumomogi, *Surface and Coatings Technology* **358**, 891 (2019).
6. S. Z. Bokshtein, *Diffusia i stryktura metallov* (Metallurgia, Moscow, 1973) [in Russian].
7. L. Wang, S. Ji, and J. Sun, *Surface and Coatings Technology* **200** (16–17), 5067 (2006).
8. A. Alsarani, M. Karakan, and A. Çelik, *Materials Characterization* **48** (4), 323 (2002).
9. C. M. Lepienski, F. C. Nascimento, C. E. Foerste, S. L. R. Da Silva, C. D. M. Siqueira, and Jr. C. Alves, *Materials Science and Engineering: A* **489** (1–2), 201 (2008).