

Моделирование процесса ионного азотирования.

01, январь 2013

DOI: 10.7463/0113.0501016

Герасимов С. А., Крукович М. Г., Бадерко Е. А., Клочков Н. П.

УДК 669-1

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

Россия, МИИТ

Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова

ya.bormag@yandex.ru

Введение

Из всех видов азотирования ионный процесс доведен до технологического совершенства, отвечает большинству современных требований и оценивается как высокопроизводительный, высокоэффективный, энергосберегающий и экологически чистый.

В то же время существует необходимость математического описания отдельных этапов процесса и разработки общей модели, позволяющей более надежно управлять ходом процесса и проводить предварительные расчеты результатов обработки. Моделирование процесса ионного азотирования, как и любых других процессов химико-термической обработки, привлекает все большее внимание теоретиков и практиков, так как позволяет глубже понять процесс насыщения, найти параметры управления и проводить прогностические расчеты толщины слоя, структуры и свойств упрочненных деталей без дополнительных экспериментов. Степень достоверности получаемых результатов во многом зависит от объективной информации о технологическом процессе, азотном потенциале среды и точности математического описания физических явлений при обработке.

Обычно моделирование развивается по следующим направлениям: аналитическому, численному и эмпирическому. Эти направления применяют на всех стадиях технологического процесса химико-термической обработки: для моделирования взаимодействия элементов системы в насыщающей среде, на обрабатываемой поверхности и в поверхностном слое детали.

В то же время математическое моделирование ионного азотирования, проводимое в течение длительного времени, еще не вышло за пределы решения уравнений диффузии и определения коэффициентов диффузии в фазах на чистом железе. То есть моделирование ионного азотирования ограничивается только процессами в обрабатываемом материале, не затрагивая насыщение легированных сталей и технологические параметры обработки. Применяемые отдельные эмпирические формулы позволяют только рассчитать оптимальные условия в отдельных случаях обработки без связи с выходными параметрами.

Наиболее продуктивным является комбинированный путь моделирования ионного азотирования, так как при полном аналитическом или численном моделировании постоянно возникает необходимость обращаться к экспериментам для уточнения модели и внесения поправок, а также для повышения достоверности математической модели существует необходимость использования характеристик, которые еще не определены.

Целью данной работы является создание алгоритма расчета выходных параметров ионного азотирования на основе анализа его особенностей, найденного связующего коэффициента и объединения отдельных стадий обработки.

Новизна работы заключается в оригинальной трактовке явления в насыщающей среде и обрабатываемом материале при ионном азотировании, а также выявлении способа объединения отдельных стадий процесса в расчетную схему, основанном на принципе подобия и идентификации.

Методика проведения исследований

Процесс ионного азотирования различных конструкционных сталей проводился на лабораторной установке МГТУ им. Н.Э. Баумана, позволяющей в широких пределах изменять параметры технологического процесса. Исследования проводились при 500 – 650 °С в течение 1 – 36 ч. в средах на основе диссоциированного аммиака, смеси азота и водорода, а также смеси азота и аргона. С целью экономии времени и материалов, а также для построения математической модели, применялось математическое планирование экспериментов по методу Бокса-Уилсона. Построенные математические модели проверялись на адекватность.

Для перехода от одних условий ионного азотирования к другим использовались принципы подобия и идентификации математических моделей.

Анализ процессов протекающих при ионном азотировании

Принимая во внимание общность массопереноса в насыщающих средах в большинстве процессов химико-термической обработки путем образования субионов насыщающего элемента [1-3], при ионном азотировании этот процесс также имеет место, но с определенными особенностями. При азотировании в сильных электростатических полях, благодаря использованию тлеющего разряда, увеличивается число быстрых электронов, способных при ударе вызвать ионизацию нейтральной частицы с отрывом электрона. Это обеспечивает получение положительно заряженных ионов NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ , N^+ , N_2^+ , N_3^+ и др.

В ряде работ показана роль водорода при ионном азотировании [4], который не только повышает распыляющую способность, но и снижает энергию, необходимую для диссоциации молекул азота. Таким образом, ионизация молекул газа с образованием положительно заряженных ионов азота в условиях тлеющего разряда в настоящее время не вызывает сомнений.

Следует отметить, что формирование азотированного слоя при ионном азотировании происходит в термодинамически неравновесной среде с нерегулируемым химическим потенциалом. Катодная область и столб тлеющего разряда представляют собой открытую термодинамическую систему, вследствие чего в ней существуют значительные градиенты всех параметров, в том числе и химического состава. Образование ионов и перемещение их к насыщаемой поверхности сосредоточены в крайне узкой области катодного падения потенциала (0,5 – 2,0 мм). Поэтому возникают сложности анализа газовой атмосферы в прикатодной области.

Одной из самых мало исследованных стадий является взаимодействие насыщающей среды с активизированной тлеющим разрядом обрабатываемой поверхностью. Это затрудняет понимание механизма начального формирования диффузионного слоя и управления его качеством. При ионно-плазменной обработке это взаимодействие протекает в неравновесных условиях с нерегулируемым химическим потенциалом и сопровождается следующими явлениями:

- ▶ окислительно-восстановительными процессами на обрабатываемой поверхности, сопровождающимися восстановлением ионов азота;
- ▶ адсорбцией поверхностью атомов и ионов азота с образованием связей N - Fe;
- ▶ диффузией адсорбированных атомов в глубь металла;

Поверхность металла при температурах азотирования представляет собой зону металла с большим количеством свободных связей и обладает повышенной реакционной способностью. Помимо этого при ионном азотировании она является катодом, т.е. имеет отрицательный электрический заряд. Одновременно поверхность подвергается постоянной бомбардировке положительно заряженными ионами газовой среды, при которой наблюдается нагрев поверхности, эмиссия электронов, катодное распыление, сорбционные процессы, имплантация ионов, ионное травление и др.

Нагревание обрабатываемого металла при ионном азотировании происходит за счет кинетической энергии ионов среды и превращения части ее в тепловую энергию, которая определяет последующий процесс диффузионного насыщения, поскольку диффузия является термически активируемым процессом. Катодное распыление обеспечивает очистку всей поверхности и приводит к повышенной реакционной способности. При этом вблизи поверхности катода положительные ионы азота, имеющие нормальный вектор скорости по отношению к обрабатываемой поверхности, ускоряются под действием электрического поля разряда. Например, кинетическая энергия иона азота, полученного в плазме тлеющего разряда, почти в 3000 раз превосходит энергию атома азота в диссоциированном аммиаке в условиях обычного азотирования [5].

Энергия удара иона азота зависит от приложенного напряжения, степени свободы движения ионов, т.е. от давления в газовой среде и ее состава, а также от массы и числа зарядов ионов.

Таким образом, учитывая наибольшую подвижность и реакционную способность однозарядных ионов азота, которые играют определяющую роль в массопереносе, и активное состояние обрабатываемой поверхности, следует сделать заключение, что ионы азота восстанавливаются на поверхности до атомарного состояния и адсорбируются ею. Имплантированные в поверхностные слои металла ионы под воздействием электронного потока также переходят в атомарное состояние и участвуют в формировании диффузионного слоя.

С позиции управления процессом важным является определение количественных характеристик массопереноса, однако, в настоящее время это не представляется возможным и требует дальнейших фундаментальных исследований. Параметрами управления процессами, протекающими на поверхности, по-прежнему остаются состав газовой среды, давление и напряжение зажигания тлеющего разряда.

Диффузия является наиболее изученной стадией формирования слоев при химико-термической обработке. Однако при ионном азотировании в результате воздействия тлеющего разряда на поверхностные и подповерхностные слои обрабатываемого металла, а также достижения высоких концентраций азота, имеются существенные отличия.

Процесс ионного азотирования проводят в две стадии:

- проведение очистки поверхности катодным распылением;
- насыщение обрабатываемого металла.

Во время катодного распыления происходит очистка поверхности от продуктов предшествующей обработки и активация поверхности металла. Катодное распыление проводили при напряжении 1000-1400 В и давлении 1,33 – 2,66 Па. Температура поверхности в этот период не превышала 200-250 °С. Процесс катодного распыления продолжается на всем протяжении обработки, но с меньшей скоростью, чем на стадии очистки. Оно позволяет снизить тормозящий эффект, образующихся на поверхности слоев химических соединений, и обеспечить однородность высокой концентрации азота.

Важным фактором, влияющим на скорость роста азотированного слоя и на его структуру, является исключение преобладающей роли граничной диффузии. Плазма, ускоряя направленный массоперенос положительных ионов к поверхности катода, создает условия для равномерной адсорбции атомов азота по всей поверхности металла, а не избирательно по границам зерен, как это наблюдается при обычном азотировании.

Однако, поскольку границы металла по-прежнему остаются в структуре и не отрицается преимущество граничной диффузии, превышающей объемную диффузию на порядок, наблюдаемое явление следует объяснить появлением в объеме зерна особой дефектной субструктуры. При этом образующаяся дефектность должна приближаться к дефектности границ зерен. Возможность формирования такой субструктуры зерен при ионном азотировании обеспечивается:

- катодным распылением атомов металла;
- повышенным энергетическим состоянием поверхности и подповерхностных слоев, подвергаемых на всем протяжении обработки бомбардировке ионами и нейтральными атомами газовой среды;
- встречным потоком атомов металла и легирующих элементов к поверхности раздела металл - насыщающая среда, вследствие их высокого сродства к азоту;
- фазовым наклепом и периодической рекристаллизацией;
- одновременным протеканием диффузии атомов азота и образованием новых дефектов кристаллического строения подложки;
- совпадением направления и скорости диффузионного и теплового потоков, по крайней мере, в начале обработки.

Катодное распыление сопровождается повышением реакционной способности поверхности и при температурах процесса способствует созданию потока атомов металла из глубины его к поверхности.

Повышенное энергетическое состояние связано с бомбардировкой ионами и нейтральными атомами газовой среды, имеющими высокую среднюю энергию, в тысячи раз превышающую термически активизированных атомов азота при обычном процессе [5]. При этом если энергия бомбардирующих ионов превысит энергию межатомных связей в обрабатываемом материале, то происходит процесс дефектообразования. Согласно данным работы [6] при химико-термической обработке в тлеющем разряде энергия ионов достаточна для дефектообразования. Она составляет $\sim 10-10^3$ эВ. Бомбардировка поверхности также придает адсорбированным атомам азота дополнительную энергию, которая в сочетании со сверхвысокой концентрацией азота обеспечивает высокую скорость образования азотированных слоев. При этом диффузионный поток постоянно подпитывается атомами с высокой энергией.

Встречный поток атомов железа из глубины к поверхности имеет место даже при обычном азотировании. Естественно при локальном возбуждении атомов железа и атомов легирующих элементов и их высоким сродством к азоту, а также с наличием свободных мест на поверхности, такой поток будет иметь место и при ионном азотировании.

Дефекты кристаллического строения влияют на диффузионные процессы. Следует заметить, что обоснование замедления диффузионных процессов, приведенное в литературе [7 и др.], основано на материалах предварительно подвергнутых различным видам воздействия, приводящих к образованию вакансий и дислокаций. При повторном нагреве перед азотированием дислокации могут играть роль «ловушек» атомов азота, которые образуют твердые растворы внедрения. Избыточные же вакансии при повторном нагреве «отжигаются» при более низких температурах, чем температуры азотирования.

Однако при ионном азотировании одновременно происходит процесс образования легкоподвижных дефектов кристаллического строения и диффузии азота. Образующиеся дефекты являются облегченными каналами для диффузии азота. При этом имеет место энергетическое возбуждение, как атомов железа, так и атомов азота. Такое состояние, по-видимому, и обеспечивает ускорение диффузионных процессов при ионной обработке. Подобное ускорение диффузионных процессов наблюдается при механо-химико-термической обработке и при термоциклической обработке, в которых диффузия протекает одновременно с процессами образования дефектов кристаллического строения и формирования мелкоблочной сложной дислокационно-дислокационной структуры [8, 9].

Дополнительно следует отметить, что во время формирования азотированного слоя наблюдается фазовый наклеп и периодическая рекристаллизация, которые также ведут к образованию тонкой субструктуры зерен стали [10, 11].

Моделирование процесса ионного азотирования и разработка алгоритма расчета

Процесс ионного азотирования, как и любой другой процесс химико-термической обработки, является многофакторным процессом. Основными факторами управления этого процесса являются: состав газовой среды; давление насыщающего газа; электрические характеристики; межэлектродное расстояние; конфигурация упрочняемой поверхности и ее расположение в устройстве; температура и продолжительность обработки.

Моделирование каждого фактора сводится к определению оптимальных условий обработки, обеспечивающих стабильное существование тлеющего разряда, которое определяет заданную структуру и фазовый состав формирующегося слоя.

Конечным результатом технологического процесса ионного азотирования является получение определенного фазового состава и толщины диффузионного слоя, рост фаз которого подчиняется параболическому закону

$$h = D\sqrt{\tau}, \quad (1)$$

где h – толщина слоя, τ – продолжительность процесса, D – кинетический коэффициент.

В ряде работ кинетический коэффициент называется эффективным коэффициентом диффузии, хотя он включает не столько диффузионные явления, сколько реакцию обрабатываемой поверхности на изменения внешней среды. Реакция поверхности металла на внешние изменения определяет кинетику процесса формирования диффузионного слоя.

Таким образом, кинетический коэффициент является косвенной характеристикой процессов, протекающих в насыщающей среде и в твердом теле (обрабатываемом материале). Он интегрально и самопроизвольно учитывает следующие явления и характеристики:

- коэффициент диффузии и свойства взаимодействующих элементов (атомные радиусы, кристаллические решетки, тип взаимодействия и т.п.);

- состояние металла основы и его фазовый состав при температуре обработки;
- явления, протекающие на поверхности металла в рассматриваемой насыщающей среде и степень их стабильности в условиях проведения процесса;
- изменения реакционной способности обрабатываемой поверхности во время насыщения.

Следовательно, моделирование сводится к нахождению зависимости выходного параметра (толщины слоя и кинетического коэффициента) от многих трудно описываемых внешних параметров процесса обработки.

Насыщающая среда при ионном азотировании представляет собой самоорганизующуюся систему, в которой массоперенос азота обеспечивается диссипативными соединениями. В качестве диссипативных соединений выступают субионы азота (ионы азота низших валентностей).

При ионном азотировании восстановление субионов происходит в присутствии плазмы за счет электронного обмена адсорбированных частиц (адионов) с поверхностью или имплантированных ионов с атомами металла. В первом случае образуются адсорбированные атомы азота (адатомы), во втором – атомы азота, внедренные в кристаллическую решетку обрабатываемого материала, то есть образуется твердый раствор внедрения азота в материале подложки. Этот массоперенос осуществляется в режиме самоорганизации. При этом для конкретных внешних условий существует свой уровень самоорганизации, который может понижать или повышать результаты азотирования. Таким образом, задачей моделирования процесса является определение оптимальных условий самоорганизации, обеспечивающих получение заданного результата.

Анализ влияния избыточного давления в насыщающем пространстве на кинетический коэффициент роста фаз азотированного слоя показал, что имеет место оптимальная величина давления, как для α – твердого раствора, так и для формирования ϵ и γ' фаз.

При этом величина оптимального давления (p_{opt}) по результатам ионного азотирования, обеспечивающего наибольшую активность насыщающей среды, в условиях устойчивого горения тлеющего разряда находится в тесной взаимосвязи с межэлектродным расстоянием (d) [2]:

$$\frac{p_{opt}}{d} = const = K_1. \quad (2)$$

Анализ используемых газовых насыщающих сред при ионном азотировании показал, что этот «постоянный коэффициент» (K_1) имеет некоторые колебания:

- 0,26 – для смеси, содержащей 5 % H_2 и 95 % N_2 ;
- 0,2 – для атмосферы чистого азота (N_2);
- 0,25 – 0,3 – для атмосферы аммиака (HN_3).

Соотношение (2) имеет естественные ограничения, которые возникают при существовании устойчивого аномального тлеющего разряда. То есть режим устойчивой самоорганизации возникает и в условиях, когда не обеспечивается нормальный процесс формирования азотированного слоя. Отклонения возникают при больших давлениях, переводящих тлеющий разряд в дуговой, при больших расстояниях между электродами, нарушающими условия существования лавинных разрядов, а также при минимальном межэлектродном расстоянии, соизмеримом с длиной свободного пробега частиц, при котором тлеющий разряд не получает полного развития. В этом случае расстояние между электродами должно быть не менее 2 мм.

При ионном азотировании деталей и инструментов сложной конфигурации (например, зубчатых колес, винтов, протяжек, фрез и т.п.) наиболее целесообразно создавать более высокое давление рабочего газа, которое обеспечивает получение слоев одинаковой толщины по всей обрабатываемой поверхности. В этом случае рекомендовано использование соотношения [2]

$$p \cdot l = const, \quad (3)$$

где p – величина давления; l – толщина темного катодного пространства.

Соотношения (2, 3) используют для управления процессом ионной обработки деталей простой и сложной формы, соответственно.

Для получения связи параметров ионного азотирования (давления газовой среды, межэлектродного расстояния и электрических характеристик) с результатами обработки (толщиной слоя) нами был применен метод математического планирования, который основан на принципе «черного ящика». Факторами варьирования являлись: давление в рабочем пространстве (p , гПа), межэлектродное расстояние (d , мм), удельная мощность разряда ($N_{уд}$, Вт/см²). Параметром оптимизации являлась толщина азотированного слоя. Поиск решения сводится к получению уравнения первого или второго порядка вида:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \dots + b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{nm}x_nx_m. \quad (4)$$

На данном этапе для сокращения числа экспериментов температура и продолжительность обработки оставались на постоянном уровне. Интервалы варьирования анализируемых факторов были выбраны в соответствии с опытом применения ионного азотирования. Составленная матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3 представлена в таблице 1.

Таблица 1 -Условия проведения опытов и матрица планирования экспериментов 2^3 .
(сталь 13X11H2B2MФ, среда: 95 % N₂ и 5 % H₂, при 590 °С в течение 1 ч.)

№ п/п	Факторы	Фиктивная переменная	p , гПа	d , мм	$N_{уд}$, Вт/см ²	y , мкм	
	Код	x_0	x_1	x_2	x_3		
1	Основной уровень, (x_{i0})	-	8	35	3,75		
2	Интервал варьирования, (Δx_i)	-	6	30	0,35		
3	Верхний уровень, (+)	-	14	65	4,1		
4	Нижний уровень, (-)	-	2	5	3,4		
5	Опыты:	1	+	-	-	-	25
6		2	+	+	-	-	35
7		3	+	-	+	-	60
8		4	+	+	+	-	65
9		5	+	-	-	+	80
10		6	+	+	-	+	85
11		7	+	-	+	+	115
12		8	+	+	+	+	125
13	Основной уровень	9	0	0	0	0	75

Для других температурных и временных условий необходимо строить свою матрицу планирования, либо дополнить приведенную матрицу новыми факторами варьирования. При этом возможно построение матрицы, как для полного факторного эксперимента (например, 2^5 с 32 опытами), так и дробного факторного эксперимента (например, 2^{5-2} с 8-ью опытами). В первом случае обеспечивается наибольшая достоверность и адекватность модели, во втором – наибольшая экономия времени и средств.

Проведение экспериментов и обработка полученных результатов позволили получить адекватное уравнение для расчета толщины азотированного слоя в заданном интервале варьирования параметрами условий обработки. Для слоя α - твердого раствора уравнение имеет вид

$$y = 73,5 + 3,75x_1 + 17,5x_2 + 27,5x_3 + 1,25x_2x_3 + 1,25x_1x_2x_3, \quad (5)$$

где y – рассчитываемая толщина слоя α - твердого раствора;

x_1, x_2, x_3 – параметры варьирования: давление газовой среды, межэлектродное расстояние и удельная мощность разряда, соответственно.

Проверка доверительного интервала коэффициентов регрессии при уровне значимости $\alpha = 0,05$ показала, что все коэффициенты следует признать статистически значимыми.

При расчете выходного параметра (толщины азотированного слоя) при некоторых заданных значениях факторов варьирования в уравнение (5) следует подставлять значение X_i в кодированном масштабе, которое рассчитывается для любых условий численного эксперимента по формуле

$$X_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i}. \quad (6)$$

Для практического использования уравнения (5) проведена проверка о его адекватности. Схема расчета дисперсии неадекватности приведена в таблице 2.

Таблица 2- Расчет дисперсии неадекватности

Номер опыта	$y_{\text{эксп}}$	$y_{\text{расч}}$	$\Delta y = y_{\text{расч}} - y_{\text{эксп}} $	Δy^2
1	25	24,75	0,25	0,0625
2	35	34,75	0,25	0,0625
3	60	59,75	0,25	0,0625
4	65	64,75	0,25	0,0625
5	80	79,75	0,25	0,0625
6	85	84,75	0,25	0,0625
7	115	114,75	0,25	0,0625
8	125	124,75	0,25	0,0625
				$\sum y^2 = 0,5$

Дисперсия неадекватности рассчитывалась по формуле

$$S_{неад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{расч} - y_{эксп})^2}{N - k}, \quad (7)$$

где k - число коэффициентов уравнения (5), включая b_0 ;

N - число степеней свободы в матрице планирования (число опытов).

$$\text{Следовательно, } S_{неад}^2 = \frac{0,5}{8 - 6} = 0,25.$$

Расчетное значение критерия Фишера (F - критерия) определяем по формуле

$$F_{f_2; f_1}^{расч} = \frac{S_{неад}^2}{S_y^2} = \frac{0,25}{8,34} = 0,029, \quad (8)$$

где $f_2 = N - k$ - число степеней свободы при определении дисперсии неадекватности; f_1 - число степеней свободы при определении дисперсии опыта S_y^2 : $f_1=2$. При трехкратном повторении опыта 5: $S_y^2 = 8,34$.

При уровне значимости $\alpha = 0,05$ табличное значение F - критерия равно $F_{2;2}^{табл} = 19$. Таким образом, $F_{f_2; f_1}^{расч} \ll F_{2;2}^{табл}$, что свидетельствует об адекватности полученного уравнения, которое с высокой степенью достоверности может быть использовано при определении толщины азотированного слоя в рассматриваемых пределах или при поиске оптимальных условий обработки.

Характерной чертой ионного азотирования в аммиачной среде является экстремальный характер изменения толщины слоя в зависимости от давления в рабочем пространстве и от температуры (Рис. 1). При этом для каждой температуры существует свое максимальное значение давления, обеспечивающее наилучший результат, независимо от вида материала. Такой же характер носит и изменение кинетического коэффициента.

Проведенные эксперименты и анализ многочисленных литературных данных [1, 2 и др.] позволил построить зависимость усредненного значения максимального кинетического коэффициента от сочетания давления (y) в рабочем пространстве и температуры (x) (Рис. 2).

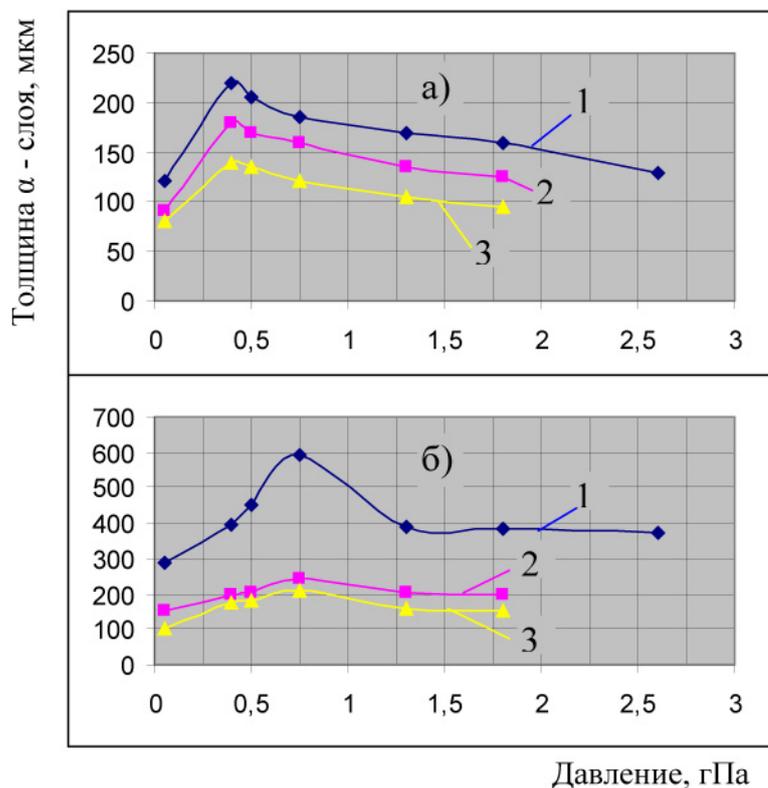


Рис. 1. Характер изменения толщины α - слоя в зависимости от давления при азотировании в течение 1 часа в атмосфере диссоциированного аммиака:
 а) насыщение при 520 °С; б) насыщение при 650°С;
 1 – железо - Армко; 2 – сталь 40Х; 3 – сталь 38Х2МЮА.

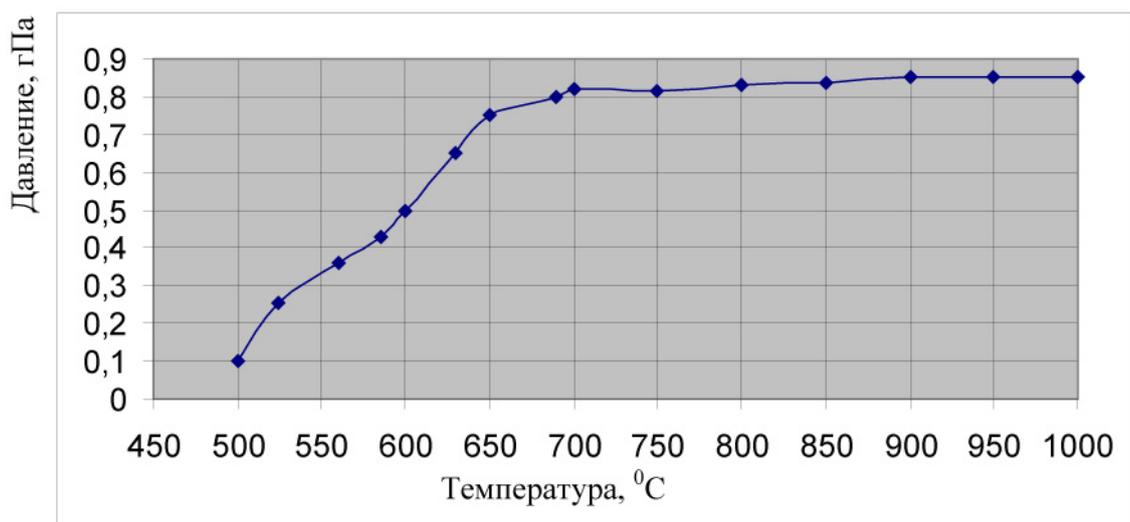


Рис. 2. Зависимость максимального значения кинетического коэффициента роста α -слоя от сочетания температуры и давления при ионном азотировании.

С высокой степенью достоверности ($R^2 = 0,9899$) удалось аппроксимировать эту закономерность полиномом пятой степени

$$y = -4E-13x^5 + 2E-09x^4 - 3E-06x^3 + 0,0018x^2 - 0,6525x + 90,004 . \quad (9)$$

По данным рис. 2 можно ориентировочно определить оптимальное сочетание температуры и давления для получения максимального эффекта при обработке различных материалов.

Кинетические коэффициенты роста азотированных слоев на железе при заданных значениях температуры и продолжительности насыщения в зависимости от вида насыщающей среды и условий азотирования, как показал анализ, имеют качественные соотношения

$$D_{ж} > D_{ион} > D_{тв} > D_{газ} , \quad (10)$$

где $D_{ж}$, $D_{ион}$, $D_{тв}$, $D_{газ}$ - кинетические коэффициенты для жидкостного азотирования из расплавов солей, газового ионного азотирования, насыщения из порошковых и газовых сред, соответственно.

Многочисленные исследования влияния продолжительности азотирования на кинетику роста α -слоя показывают, что параболический закон роста в большинстве случаев не выполняется. Дополнительная обработка результатов экспериментов позволила определить снижение величины кинетического коэффициента во времени. При этом в зависимости от продолжительности насыщения кинетический коэффициент для α -фазы снижается тем в большей степени, чем выше его начальное значение. В большей степени снижение наблюдается для процессов из расплавленных солей и в меньшей степени для газовых процессов.

Причиной снижения, по всей видимости, является меньшая чувствительность границы раздела металл основы – диффузионный слой при увеличении толщины слоя к изменениям на границе раздела обрабатываемая поверхность – насыщающая среда.

Изменение обобщенного кинетического коэффициента (D_{α}^r) роста α -слоя при ионном азотировании от продолжительности процесса (x) при температурах $<590^{\circ}\text{C}$ определяется по формуле (11), полученной в результате аппроксимации зависимостей (достоверность $R^2 = 0,995$), представленных на рис. 3:

$$D_{\alpha}^r = -0,0476x^3 + 0,8352x^2 - 5,5378x + 104,43. \quad (11)$$

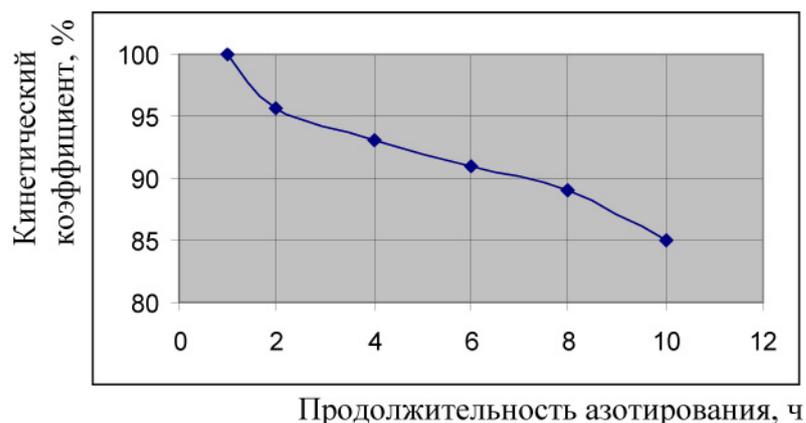


Рис. 3. Степень снижения кинетического коэффициента роста α - слоя от продолжительности ионного азотирования Армко – железа.

Принятие тезиса о пропорциональности изменения величины кинетического коэффициента для различных сталей в зависимости от внешних факторов (принцип подобия) позволяет рассчитывать толщину α -слоя на любом материале по результатам обработки технического железа и/или по результатам решения уравнений диффузии. При этом необходимо вводить поправки в случае расчета толщины слоя в измененных условиях азотирования.

На последующих этапах моделирования путем решения уравнений диффузии и экспериментально были установлены кинетические коэффициенты роста фаз азотированного слоя при ионном процессе в среде диссоциированного аммиака при температуре 500°C и продолжительности 4 ч, которые для железа и низкоуглеродистых сталей составили: $D_{\alpha}^{500} = 275$; $D_{\gamma'+\epsilon}^{500} = 7$.

Температурная зависимость кинетического коэффициента роста фаз азотированного слоя (α , γ' и ϵ), исходя из общих закономерностей формирования диффузионных слоев, подчиняется экспоненциальному закону. Кинетические коэффициенты при изменении температуры (x) в интервале $500 - 590^{\circ}\text{C}$ предлагается рассчитывать по формулам

$$D_{\alpha}^T = K_{\alpha} \cdot D_{\alpha}^{500}, \quad (12)$$

где $K_{\alpha} = 0,2281e^{0,0029x}$;

$$D_{\gamma'+\epsilon}^T = K_{\gamma'+\epsilon} \cdot D_{\gamma'+\epsilon}^{500}, \quad (13)$$

где $K_{\gamma'+\epsilon} = 0,0059e^{0,0102x}$.

Формулы для расчета степени увеличения кинетического коэффициента от температуры получены путем аппроксимации зависимостей с достоверностью $R^2 = 0,9934$. Для слоя нитридов расчет ведется без разделения γ' и ϵ . При их разделении следует учитывать тормозящий эффект на рост γ' , появляющейся позднее на поверхности ϵ - фазы.

В случае использования смеси аммиака и аргона отмечается своеобразный характер изменения толщины фаз азотированного слоя. Так, например, толщина нитридных фаз быстро снижается с повышением содержания аргона в насыщающем пространстве, а толщина α - слоя увеличивается вплоть до 90 % Ar. Такой характер роста α - слоя обусловлен, во-первых, снижением тормозящего эффекта нитридов при уменьшении их толщины, во-вторых, более эффективным катодным распылением со всеми сопутствующими явлениями.

Расчетное уравнение, полученное в результате идентификации экспериментальных зависимостей, имеет вид:

- на восходящем участке кривой (до 90% Ar) с достоверностью $R^2 = 0,9901$

$$D_{восх} = -3E-05x^3 + 0,0149x^2 - 0,4626x + 43,926, \quad (14)$$

где x – содержание аргона, %;

- на нисходящем участке кривой с достоверностью $R^2 = 0,9893$

$$D_{нисх} = -10,836x + 1077,9. \quad (15)$$

Азотные и аргон-азотные насыщающие среды при ионном процессе чаще используют для обработки титановых, танталовых и других трудноазотируемых металлов и сплавов при повышенных температурах. Во всех случаях отмечается экстремальный характер роста слоев в зависимости от давления в газоразрядной камере, что хорошо согласуется с результатами работы [2]. Это давление составляет 0,8 гПа. Полученные результаты находятся в полном соответствии с закономерностью, приведенной на рис. 2. Оптимальное сочетание давления и температуры обеспечивает максимальное значение кинетического коэффициента.

Характер изменения толщины слоя на титановом сплаве BT1-0 при азотировании при температуре 900 °С в течение 3 часов совпадает с характером насыщения сталей в аргоно-аммиачной среде с увеличением содержания аргона в смеси (формулы (14), (15)). При этом более заметно тормозящее влияние слоя нитридов. Линейная аппроксимация экспериментальных зависимостей (рис. 4) проведена на восходящей и нисходящей частях кривой, так как резкое изменение кинетического коэффициента не позволяет описать закономерность с высокой степенью достоверности. Получены следующие расчетные формулы:

$$\text{для восходящей ветви (до 95\% Ar) - } D_{восх} = 0,7115x + 33,535 \quad (16)$$

при достоверности $R^2 = 0,9946$;

$$\text{- для нисходящей ветви - } D_{нисх} = -41,05x + 4000,1 \quad (17)$$

при достоверности $R^2 = 0,9998$.

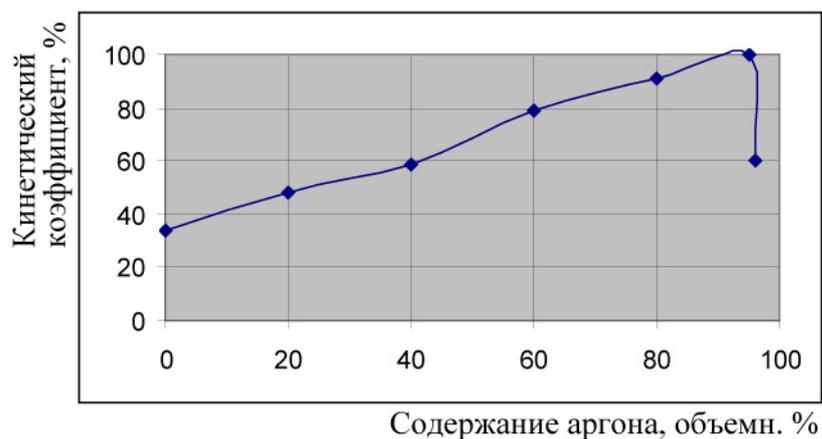


Рис. 4. Влияние содержания аргона в аргон-азотной смеси при ионном азотировании титанового сплава BT1-0 (900 °С, 3 ч, межэлектродное расстояние $d = 4$ мм)

В общую расчетную модель формулы вводятся последовательно.

Таким образом, моделирование процесса ионного азотирования сводилось к обработке отдельных стадий при заданных условиях. В то же время все факторы управления взаимосвязаны и находятся между собой в сложной и пока недостаточно изученной зависимости. Объединяющим фактором в данном случае является кинетический коэффициент роста фаз азотированного слоя.

Принимая во внимание все вышесказанное, наиболее рациональным путем в настоящее время является использование при оптимизации технологических процессов сочетания математического и предметного моделирования. В соответствии с этим общий алгоритм расчета результатов обработки при ионном азотировании с учетом существующих рекомендаций [3] представляется следующим образом (рис. 5).

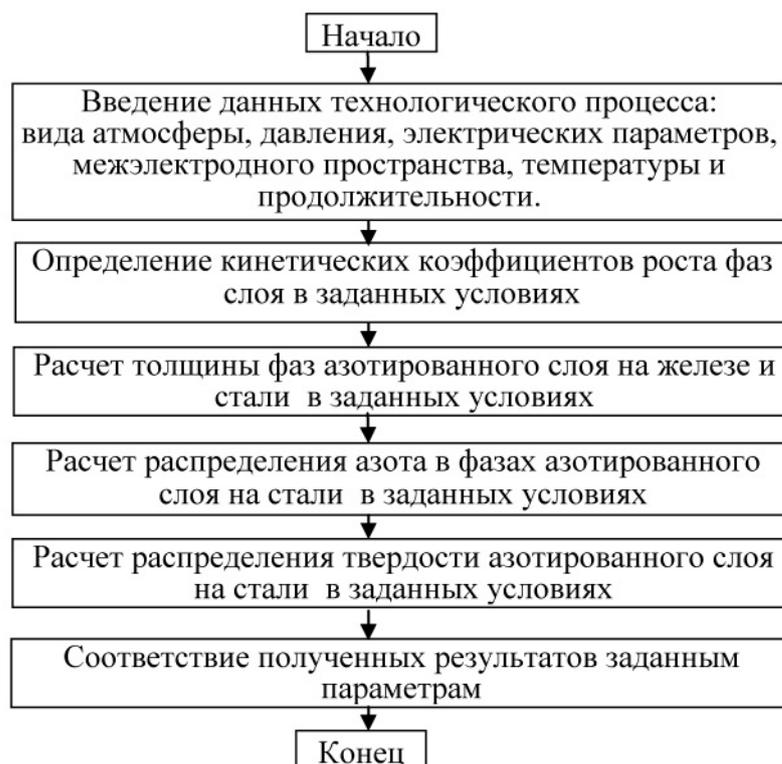


Рис. 5. Общий алгоритм расчета технологического процесса и результатов обработки

Заключение

Анализ процессов, протекающих при ионном азотировании, позволил дать объяснение ускорения формирования фаз азотированного слоя. Основными причинами такого роста являются энергетическое состояние обрабатываемой поверхности и формирование сложной дислокационно-дисклинационной субструктуры слоев металла, прилегающих к поверхности.

Представленные результаты показывают возможность объединения технологических параметров процесса ионного азотирования и выходных данных процесса (толщина фаз слоя на легированных сталях, распределение азота и твердости по толщине слоя) на основе сочетания математического и предметного моделирования.

Список литературы

1. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
2. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
3. Kroukovitch M.G. Modeling of nitriding process. Nitriding technology, Theory & practice // Proceedings of the 9th International Seminar. Warsaw: IMP, 2003. P. 139-148.

4. Bingzhong X., Yingzhi Z. Collision dissociation model in ion nitriding // Surface Engineering. 1987. Vol.3, no. 3. P. 226-232.
5. Арзамасов Б.Н., Михайлов И.А. Исследование некоторых процессов ионного азотирования // Передовой научно-технический и производственный опыт. М.: ГОСИНТИ, 1967. № 18-67-1319/113. С.1-16.
6. Кузнецов Г.Д. Влияние ионной бомбардировки на структурные и фазовые превращения при химико-термической обработке в тлеющем разряде // МиТОМ. 1981. № 11. С. 21-27.
7. Матосян М.А., Борисов В.Т., Голиков В.М. Влияние микродефектов на диффузию атомов внедрения // Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 29, вып. 4. С. 824-828.
8. Белоцкий А.В., Юркова А.И. Фрикционное азотирование сплавов железа // МиТОМ. 1991. № 1. С. 10-12.
9. Забелин С.Ф. Основы технологии и кинетической теории процессов диффузионного насыщения сталей в условиях термоциклического воздействия на материал : автореф. дис докт. техн. наук. СПб.: СПбГПУ, 2004. 41 с.
10. Коновальцев В.И., Гуляев А.П., Никитин В.В. Исследование азотирования непосредственно в процессе насыщения // МиТОМ. 1982. № 4. С. 28-33.
11. Гуляев А.П., Коновальцев В.И., Никитин В.В. Особенности формирования свойств диффузионного слоя в процессе азотирования // МиТОМ. 1983. № 10. С. 27-30.

Simulation of ion nitriding

01, January 2013

DOI: 10.7463/0113.0501016

Gerasimov S.A., Krukovich M.G., Baderko E.A., Klochkov N.P.

Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russian Federation
Russia, Moscow State University of Railway Engineering (MIIT)
Russia, Lomonosov Moscow State University
ya.bormag@yandex.ru

The authors analyzed processes occurring in the saturating medium and work material; the analysis allowed to account for reasons of high rate of phase growth during ion nitriding. It was shown that the kinetic coefficient is a link between technological parameters and process output results. An algorithm for calculating process output characteristics is proposed.

Publications with keywords: [mathematical and empirical modeling](#), [ionic nitriding](#), [kinetic factor](#), [mathematical planning of experiments](#), [algorithm of calculation](#)
Publications with words: [mathematical and empirical modeling](#), [ionic nitriding](#), [kinetic factor](#), [mathematical planning of experiments](#), [algorithm of calculation](#)

References

1. Lakhtin Iu.M., Arzamasov B.N. *Khimiko-termicheskaia obrabotka metallov* [Chemical-thermal treatment of metals]. Moscow, Metallurgiya, 1985. 256 p.
2. Arzamasov B.N., Bratukhin A.G., Eliseev Iu.S., Panaioti T.A. *Ionnaia khimiko-termicheskaia obrabotka splavov* [Ion chemical-heat treatment of alloys]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1999. 400 p.
3. Kroukovitch M.G. Modeling of nitriding process. Nitriding technology, Theory & practice. *Proceedings of the 9th International Seminar*. Warsaw, IMP, 2003, pp. 139-148.
4. Bingzhong X., Yingzhi Z. Collision dissociation model in ion nitriding. *Surface Engineering*, 1987, vol.3, no. 3, pp. 226-232.
5. Arzamasov B.N., Mikhailov I.A. Issledovanie nekotorykh protsessov ionnogo azotirovaniia [Investigation of some processes of ion nitriding]. *Peredovoi nauchno-tekhnicheskii i proizvodstvennyi opyt* [Advanced scientific and technical and production experience]. Moscow, GOSINTI Publ., 1967, no. 18-67-1319/113, pp. 1-16.
6. Kuznetsov G.D. Vliianie ionnoi bombardirovki na strukturnye i fazovye prevrashcheniia pri khimiko-termicheskoi obrabotke v tleiushchem razriade [The influence of

ion bombardment on structural and phase transition at chemical-thermal treatment in a glow discharge]. *MiTOM* [Metal Science and Heat Treatment], 1981. № 11. S. 21-27.

7. Matosian M.A., Borisov V.T., Golikov V.M. Vliianie mikrodefektov na diffuziiu atomov vnedreniia [Effect of microdefects on the diffusion of atoms penetration]. *Fizika metallov i metallovedenie* [Physics of metals and metal science], 1970, vol. 29, no. 4, pp. 824-828.

8. Belotskii A.V., Iurkova A.I. Friksionnoe azotirovanie splavov zheleza [Friction nitriding of iron alloys]. *MiTOM* [Metal Science and Heat Treatment], 1991, no. 1, pp. 10-12.

9. Zabelin S.F. *Osnovy tekhnologii i kineticheskoi teorii protsessov diffuzionnogo nasyshcheniia stalei v usloviakh termotsiklicheskogo vozdeistviia na material Avtoreferat dokt. diss.* [Bases of technology and kinetic theory of processes of diffusion saturation of steels under conditions of thermal cycling impact on material. Abstract of dr. diss]. St.Petersburg, SPbSPU, 2004. 41 p.

10. Konoval'tsev V.I., Guliaev A.P., Nikitin V.V. Issledovanie azotirovaniia neposredstvenno v protsesse nasyshcheniia [Investigation of nitriding directly in the process of saturation]. *MiTOM* [Metal Science and Heat Treatment], 1982, no. 4, pp. 28-33.

11. Guliaev A.P., Konoval'tsev V.I., Nikitin V.V. Osobennosti formirovaniia svoistv diffuzionnogo sloia v protsesse azotirovaniia [Peculiarities of formation of properties of the diffusion layer in the process of nitriding]. *MiTOM* [Metal Science and Heat Treatment], 1983, no. 10, pp. 27-30.