АЗОТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Азотирование поверхности деталей машин и инструмента сегодня является одним из эффективных и распространенных методов упрочнения в различных отраслях машиностроения. Технологический процесс сам по себе хорошо известен. Известны его достоинства и недостатки. Самым большим недостатком традиционной технологии является нестабильность свойств деталей после азотирования. Разброс характеристик азотированных деталей можно исключить, если сделать процесс поверхностного насыщения управляемым. В свою очередь, для управления процессом азотирования необходим надежный контроль состояния печной атмосферы.

ТРАДИЦИОННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ

Газовое азотирование применяется для упрочнения поверхности среднеуглеродистых легированных сталей. В качестве насыщающей атмосферы используется аммиак. Процесс азотирования чаще всего проводят в шахтных электропечах при температурах 500-650^{0}С. При этих температурах в результате диссоциации аммиака создается насыщающая атмосфера, состоящая из азота, водорода и, естественно, остатков аммиака. При азотировании в результате перехода азота из газовой фазы в металл происходит процесс поверхностного насыщения стальных изделий азотом. Азот образует с легирующими элементами устойчивые нитриды, которые придают поверхностному азотированному слою очень высокую твердость (до 1300HV). Основными параметрами процесса являются: температура и длительность азотирования, а также степень диссоциации аммиака и степень его разбавления другими газами. Для оценки насыщающей способности печной атмосферы традиционно использовалось отношение парциальных давлений аммиака и водорода и называется эта характеристика – **азотный потенциал**. Необходимую степень диссоциации аммиака при определенной температуре задают по давлению в печи и расходу подаваемого газа. Азотный потенциал в таком определении является параметром, характеризующим лишь процессы диссоциации аммиака. Несмотря на то, что степень диссоциации аммиака является важным параметром, ее величина все же не позволяет однозначно характеризовать поверхностные процессы насыщения азотом на границе газ-металл. Отсюда нестабильность свойств азотированных деталей при традиционной технологии. Фазовые превращения в поверхностном слое зависят и от других факторов, реально протекающих в промышленных печах. Наличие контроля за процессами насыщения, протекающими в поверхностных слоях обрабатываемых деталей, и умение ими управлять позволяют создать высокоэффективную технологию каталитического газового азотирования.

Рис.1. Кремнеземный стекловолокнистый тканый катализатор (КСВК).

АЗОТИРОВАНИЕ С ДИССОЦИАТОРОМ АММИАКА

Принципиальное отличие азотирования с использованием диссоциатора заключается в том, что диссоциация аммиака происходит на катализаторе, установленном в рабочем пространстве печи. Термическая диссоциация аммиака представляет собой ионизационный процесс, сопровождающийся образованием очень активных ионов. Это новая технология низкотемпературной химико-термической обработки деталей машин и инструмента. Она радикально отличается от традиционной технологии, так как в этом случае активными компонентами в газовой среде являются не стабильные, равновесные компоненты печной атмосферы, а промежуточные - ионы и радикалы. Отсюда последовало создание новой технологии, при которой в печном пространстве на аммиачно-воздушной магистрали устанавливается диссоциатор с кремнеземным стекловолокнистым тканым катализатором (КСВК), который обеспечивает высокую активацию печной атмосферы. Активированная атмосфера совершенно изменила характер взаимодействия аммиачно-воздушной среды с металлическими поверхностями. Каталитическая диссоциация аммиака приводит к принципиальным изменениям состава насыщающей атмосферы и характера реакций на границе газ-металл. После каталитической диссоциации аммиака характер и последовательность фазовых превращений совершенно изменяются.

Новое понятие азотного потенциала должно реально отражать внешнее сопротивление массопереносу (на границе раздела: газ-металл) и внутреннее сопротивление диффузии уже непосредственно в металле. Такой интегральной характеристикой является концентрация азота в тонком поверхностном слое металла при достижении равновесия с газовой фазой. Это прямой (периодический) метод определения **азотного потенциала**. Прямой метод должен сочетаться с косвенным, непрерывно контролирующим ход процессов: насыщения-обеднения, окисления-восстановления на границе раздела газ-металл. Парадоксально, но не концентрация основных компонентов (аммиак и водород), а контроль за кислородом, содержание которого незначительно, позволяет управлять процессом насыщения. Эффективность использования парциального давления кислорода для управления процессом азотирования объясняется тем, что в этом случае учитывается интегральное действие всех реакций, происходящих в поверхностном слое. Азотный потенциал печной атмосферы определяется с помощью кислородных датчиков погружного типа. Чувствительный элемент кислородного датчика и термопара для измерения температуры помещаются непосредственно в рабочее пространство печи. Азотный потенциал печной атмосферы непрерывно вычисляется по этим двум параметрам. Его значение можно корректировать, периодически измеряя концентрацию азота в образце из тонкой фольги, если образец при азотировании находился в равновесии с газовой фазой.

Газовое азотирование с диссоциацией аммиака на КСВК катализаторе, сокращает длительность процесса в 2-4 раза. Срок службы азотированных деталей, при этом, повышается в 1,5-3 раза по сравнению с традиционным газовым азотированием.

ПЕЧНАЯ АТМОСФЕРА

Процесс азотирования позволяет значительно улучшить прочностные характеристики деталей. Для его проведения необходимы специальные электропечи, позволяющие выполнить требуемую химико-термическую обработку. Такие электропечи выпускает ООО «Уралэлектропечь» (г. Екатеринбург). Они комплектуются термоконтроллерами для ведения нагрева, оборудованием для создания и перемешивания печной атмосферы, а также приборами контроля состояния газовой среды. Оснащение электропечей таким оборудованием позволяет сде-

лать процесс азотирования управляемым и дает возможность получать требуемые физико-механические свойства азотированного слоя.

Для приготовления активированной атмосферы используется специальный диссоциатор, снаряженный КСВК катализатором, который устанавливается в печном пространстве на магистрали ввода технологических газов. Диссоциатор выполнен в виде трубы, в которую помещен катализатор, представляющий собой кремнеземистую стекловолокнистую аморфную матрицу, имплантированную различными металлами (Pt, Pd, Cr и др.)

Катализатор разработан Институтом проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), изготавливается и поставляется ООО «Химфист» (г. Черноголовка).

Электропечи для азотирования комплектуются именно таким катализатором. В работе он достаточно надежен, имеет стабильные характеристики, выпускается в достаточном количестве, замена его не представляет никаких сложностей.

Катализатор обеспечивает приготовление активированной атмосферы заданного состава. Получение печной атмосферы, обеспечивающей проведение процесса азотирования, создает все условия для получения требуемых прочностных характеристик поверхности деталей. Стабильная по составу насыщающая атмосфера, полученная после каталитической диссоциации аммиака, должна давать такие же стабильные результаты азотирования. Однако подаваемый в печь аммиак может содержать (в зависимости от очистки) разное количество кислорода. Через уплотнение крышки с муфелем может происходить подсос воздуха. Воздух попадает в рабочее пространство также вместе с деталями. В итоге содержание кислорода в насыщающей атмосфере может значительно изменяться, что оказывает существенное влияние на процесс азотирования.

АЗОТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

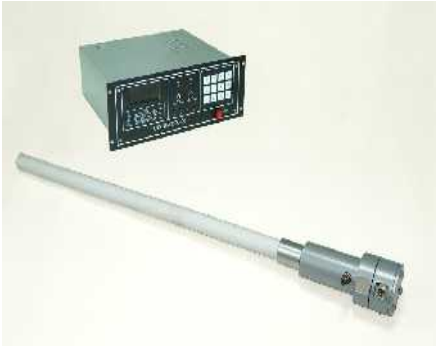

Рис. 2. Индикатор «Оксимесс»

Измерение парциального давления кислорода в печной атмосфере при азотировании очень важно для контроля и управления насыщающей способности атмосферы. Применение твердоэлектролитной ячейки из диоксида циркония для таких измерений известно давно. Именно на таком принципе работал единственный отечественный прибор косвенного контроля азотного потенциала – «Оксимесс». Однако он имел много недостатков, которые усложняли его применение. Твердоэлектролитный зонд имел недостаточную герметичность, его порошковый газовый электрод быстро старился, что очень сильно влияло на показания прибора. Зонд имел низкую механическую прочность, что приводило к банальным поломкам. Несмотря на это «Оксимесс» оставался единственным помощником технолога при азотировании деталей. После прекращения производства индикаторов «Оксимесс», производители электропечей для азотирования оказались в сложном положении. Начались лихорадочные поиски других доступных способов, обеспечивающих контроль за печной атмосферой. Обычный газоанализатор кислорода для таких целей не годился. Газоанализатор может обеспечить измерение, в лучшем случае, начиная с 0,1% содержания кислорода. В процессе азотирования содержание кислорода находится на уровне 10^{-12} –10^{-16} ppm. При таких очень малых концентрациях уместно говорить не о количестве кислорода в печной атмосфере, а о кислородной активности. Единственный способ надежно контролировать такую концентрацию – производить замеры парциального давления кислорода в печной атмосфере.

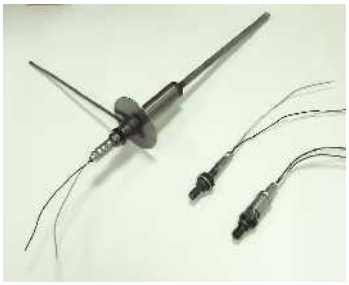

Рис.3. Импортные датчики для измерения содержания кислорода в выхлопных газах.

Первое, что попробовали - применить датчики, используемые для измерения содержания кислорода в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания (лучше импортного производства). Выпускаются серийно, стоят не дорого, приобрести можно практически в любом автомагазине. Очень привлекательное по своей простоте решение оказалось на поверку совсем не таким надежным вариантом. Такой датчик нельзя поместить непосредственно в рабочее пространство печи – слишком мала длина чувствительного элемента. Но это еще пол беды. Газ можно отбирать из печи и транспортировать по импульсной трубке в отдельно стоящую камеру с этим датчиком. Все бы хорошо, но только газ после такой транспортировки остывает, его температура значительно отличается от температуры газа в печи. Это существенно влияет на показания индикатора, так как азотный потенциал - это функция двух параметров: парциального давления кислорода и температуры газа в печи. Газ можно подогреть до такой же температуры, как в печи, если оснастить специальным следящим регулятором. Транспортировка газа по импульсной трубке и его подогрев приводят к тому, что процесс измерения значительно запаздывает. Импульсная трубка и камера нагрева могут давать дополнительный подсос воздуха по соединениям, что может вносить дополнительную погрешность в измерение парциального давления кислорода. Одна проблема тянет за собой другую. Можно и дальше «успешно» решать их, только путь этот оказался тупиковым из-за многих сопутствующих факторов, существенно влияющих на результаты измерений.

После экспериментов с импортными датчиками снова вернулись к твердоэлетролитной ячейке. Все-таки лучше измерять парциальное давление кислорода непосредственно в рабочем пространстве печи. Так точнее и надежнее. Ученые из Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) разработали технологию нанесения серебряных электродов на диоксид циркония. Такие электроды не оказывают каталитического влияния на атмосферу печи в зоне контакта. Электроды оказались достаточно пористыми, чтобы не препятствовать кислородоанионной проводимости диоксида циркония, в то же время имели хорошую электрическую проводимость, обеспечивающую надежное измерение потенциала твердоэлектролитной ячейки. Датчик поместили в металлический чехол, обеспечивающий требуемую механическую прочность. Разработка вторичного прибора цифрового индикатора парциального давления кислорода и, соответственно, азотного потенциала особых трудностей не представила. Вторичный прибор изготовлен одним блоком, имеет размеры 92x92x100 мм и весит всего 300 граммов.

Рис.4 Индикатор азотного потенциала АЗП-10 и датчик измерения парциального давления кислорода с твердо-электролитной ячейкой.

Весь комплект: датчик и вторичный цифровой прибор назван АЗП-10. Он позволяет измерять парциальное давление кислорода в печной атмосфере и вычислять значение азотного потенциала. С конца 2006 года АЗП-10 выпускается серийно и устанавливается на печах азотирования производства ООО «Уралэлектропечь» (г.Екатеринбург).

Вынужденная ситуация, связанная с экстремальным поиском устройств контроля азотного потенциала, ускорила создание нового прибора на самой современной электронной базе и позволила одновременно отказаться от ненадежно устаревшего прибора, которому много лет не было замены.