

25–26 октября 2011 г.: сб. докл. конф. – Минск: БНТУ, 2011. – С. 109–116.

5. **Таяновский, Г. А.** Перспективы применения и принципы агрегатирования тракторов «Беларус» с торфяными машинами / Г. А. Таяновский // Современные проблемы механики торфа в процессах добычи и переработки: сб. трудов науч.-техн. конф. – Минск: Технопринт, 2002. – С. 131–134.

6. **Унификация** и агрегатирование в проектировании тракторов и технологических комплексов: учеб. пособие / В. П. Бойков [и др.]. – Минск: Адукацыя і выхаванне, 2003. – 400 с.

7. **Tajanowskij, G. A.** Modelling of the Diesel Engine in Researches of Dynamics of Machine Tractor Units / G. A. Tajanowskij, J. E. Atamanov, W. Tanas. // *Jornal of Researche and Applications in Agricultural Engineering*. – 2013. – Vol. 58. – P. 178–184.

8. **Тарасик, В. П.** Теория движения автомобиля: учеб. для вузов / В. П. Тарасик. – М.: Изд-во ВHV, 2006. – 478 с.

9. **Бойков, В. П.** Шины для тракторов и сельскохозяйственных машин / В. П. Бойков, В. Н. Белковский. – М.: Агропромиздат, 1988. – 240 с.

10. **Тракторы.** Проектирование, конструирование и расчет: учеб. для студ. машиностроительных специальностей вузов / И. П. Ксеневиц [и др.]; под общ. ред. И. П. Ксеневица. – М.: Машиностроение, 1991. – 544 с.

## REFERENCES

1. **Gus'kov, V. V.,** Velev, N. N., Atamanov, Iu. E., Bocharov, N. F., Ksenevich, I. P., & Solonskii, A. S. (1988) *Tractors: theory*. Moscow, Mashinostroenie. 376 p. (in Russian).

2. **Tajanowskij, G.,** & Tanas, W. (2007) Distribution of Loading in Transmission Traction Power Means with All Driving Wheels and with System of Pumping of Trunks at Work with Hinged Instruments. *Teka Commission of Motorization and Power Industry in Agriculture. Vol. VII*. Lublin, Polish Academy of Sciences Branch in Lublin, 217–224.

3. **Bogdan, N. V.,** & Tajanowskij, G. A. (1992) *New Means for Operative Activation and Improvement in Indices of*

*Braking Dynamics of Heavy-Duty Tractor Trailers*. Minsk, BelNIINTI. 60 p. (in Russian).

4. **Tayanovsky G. A.,** & Filippova, L. G. (2011) Normal Operational Conditions for Wheel Traction Mode of Semitrailer with Non-Controlled Hydro-Volumetric Drive. *Problemy Proektirovaniia i Razvitiia Traktorov, Mobil'nykh Mashin, Gorodskogo Elektrotransporta. Sovremennye Metody Raschetov i Proektirovaniia Agregatov i Uzlov Avtomobilei. Sbornik Dokladov Mezhdunarodnoi Nauch.-Tekhn. Konf.* [Problems of Designing and Development of Tractors, Mobile Machines, Municipal Electric. Modern Methods of Calculation and Design Units and Units of Vehicles. Proceedings of the International Scientific and Technical Conference]. Minsk: BNTU [Belarusian National Technical University], 109–116 (in Russian).

5. **Tayanovsky, G. A.** (2002) Prospects and Principles of Integrated Application of “Belarus Tractor and Peat Machines. *Sbornik Trudov Nauch.-Tekhnich. Konf. “Sovremennye Problemy Mekhaniki Torfa v Protssakh Dobychi i Pererabotki”* [Collected Papers of Scientific and Technical Conference “Modern Peat Mechanics Problems in Processes of its Extraction And Processing”]. Minsk, Tekhnoprint, 131–134 (in Russian).

6. **Boikov, V. P.,** Sologub, A. M., Zhdanovich, Ch. I., & Zelenyi, P. V. (2003) *Unification and Integrated Application in Designing of Tractors and Technological Complexes*. Minsk, Adukatsia i Vykhanne. 400 p. (in Russian).

7. **Tajanowskij, G. A.,** Atamanov, J. E., & Tanas, W. (2013) Modelling of the Diesel Engine in Researches of Dynamics of Machine Tractor Units. *Jornal of Researche and Applications in Agricultural Engineering*, 58, 178–184.

8. **Tarasik, V. P.** (2006) *Theory of Automobile Movement*. Moscow, BHV Publishing House. 478 p. (in Russian).

9. **Boikov, V. P.,** & Belkovsky, V. N. (1988) *Tires for Tractors and Agricultural Machines*. Moscow, Agropromizdat. 240 p. (in Russian).

10. **Ksenevich, I. P.,** Gus'kov, V. V., Bocharov, N. F., Atamanov, Iu. E., Tarasik, V. P., & Razumovskii, M. A. (1991) *Tractors. Engineering, Designing and Calculation*. Moscow, Mashinostroenie. 544 p. (in Russian).

Поступила 15.12.2014

УДК 621.785

## АЗОТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИ ИОННОМ АЗОТИРОВАНИИ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

КОЗЛОВ А. А.

Министерство промышленности Республики Беларусь

E-mail: alex-ett@tut.by

Рассмотрены вопросы регулирования фазового состава азотированного слоя при газовом и ионном азотировании в тлеющем разряде. Установлено, что имеющиеся модели управления структурой азотированного слоя с помощью индекса азотирования (азотного потенциала) не применимы для ионного азотирования в тлеющем разряде. Принципиальным отличием ионного азотирования от газового является то, что химически активный азот образуется в разрядной зоне (катодном слое) и его массоперенос осуществляется в виде направленного к поверхности металла потока активных частиц – ионов, атомов и молекул.

Получена взаимосвязь химической активности разряда с характеристиками азотируемой стали – растворимостью азота в  $\alpha$ -твердом растворе и коэффициентом диффузии при ионном азотировании в плазме тлеющего разряда. Показано, что регулирование строения азотированного слоя при ионном азотировании достигается изменением плотности потока азота в плазме, поддерживая который на уровне растворимости азота в той или иной фазе ( $\alpha$ ,  $\gamma'$ ) можно получать азотированный слой, состоящий только из  $\alpha$ -твердого раствора, либо слой, состоящий из  $\gamma'$ -нитридного слоя и диффузионного подслоя. При этом для каждой марки стали существует определенный диапазон значений плотности потока азота, в котором обеспечивается предельная концентрация азота в  $\alpha$ -твердом растворе, а на поверхности не образуется  $\gamma'$ -слой, характеризующийся низкой диффузионной подвижностью азота.

**Ключевые слова:** ионно-плазменное азотирование, азотный потенциал.

Ил. 10. Табл. 3. Библиогр.: 24 назв.

## NITROGEN POTENTIAL DURING ION NITRIDING PROCESS IN GLOW-DISCHARGE PLASMA

KOZLOV A. A.

*Industry Ministry of Republic of Belarus*

The paper considers problems on regulation of phase composition of a nitrated layer during gas and ion nitriding process in a glow-discharge. It has been established that available models for control of nitrated layer structure with the help of nitriding index (nitrogen potential) can not be applied for nitriding process in the glow-discharge. Principal difference of the ion nitriding from the gas one is in the fact that chemically active nitrogen is formed in the discharge zone (cathode layer) and its mass-transfer is carried out in the form of an active particle flow (ions, atoms, molecules) which directed to the metal surface.

Interrelation of chemical discharge activity with such characteristics of nitriding steel as nitrogen solubility in  $\alpha$ -solid solution and coefficient diffusion during ion nitriding in low-discharge plasma. It has been shown that regulation of the nitride layer structure during ion nitriding is reached due to changes in nitrogen flow density in plasma. While supporting the flow at the level of nitrogen solubility in one phase or another ( $\alpha$ ,  $\gamma'$ ) it is possible to obtain the nitrated layer consisting only of  $\alpha$ -solid solution or  $\gamma'$ -nitride layer and diffusion sub-layer. Moreover a specific range of nitrogen flow density values exists for every steel grade where it is possible to ensure a limiting nitrogen concentration in  $\alpha$ -solid solution and the  $\gamma'$ -layer characterized by low diffusion mobility is not formed on the surface.

**Keywords:** ионно-плазменное азотирование, азотный потенциал.

Fig. 10. Tab. 3. Ref.: 24 titles.

**Введение.** Наиболее эффективная интенсификация процессов насыщения сталей азотом и углеродом достигается при проведении ее в тлеющем разряде путем ионного азотирования, цементации и нитроцементации (азотирование с добавкой углеродсодержащего газа) [1–6]. При этом требуемые характеристики слоев – толщина, твердость, износостойкость – определяются комбинациями параметров технологического процесса, основными из которых являются температура, время, давление и состав насыщающей среды. При ионном азотировании, так же как и при газовом, можно получать азотированные слои заданной структуры и фазового состава, например чисто диффузионные слои, без нитридной зоны либо слои с нитридной зоной.

В зависимости от условий азотирования нитридный слой может быть либо  $\gamma'$ -фазой ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), либо ( $\gamma' + \epsilon$ )-фазой ( $\epsilon$ -фаза –  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ),

причем  $\gamma'$ -нитридный слой является износостойким и относительно пластичным, а  $\epsilon$ -слой – коррозионно-стойким.

Ионное азотирование в тлеющем разряде предоставляет широкие возможности для технологического контроля и управления процессом диффузионного насыщения. Наряду с составом азотсодержащей среды, температурой и продолжительностью насыщения, процесс можно регулировать изменением давления газовой среды и электрических характеристик разряда.

Рабочий диапазон давлений, используемый для ионного азотирования и нитроцементации, – это диапазон устойчивого существования аномального тлеющего разряда. Конкретное значение величины рабочего давления зависит от суммарной обрабатываемой площади деталей, их геометрии, а также от температуры процесса и мощности разряда. При этом следу-

ет иметь в виду, что разряд должен быть аномальным, т. е. вся поверхность обрабатываемых изделий должна быть покрыта плазмой, а плотность разрядного тока – больше нормальной плотности для данного давления с учетом эффекта нагрева газа в катодной области разряда [7].

Принципиальным отличием ионного азотирования от газового является то, что химически активный азот образуется в разрядной зоне (катодном слое) и его массоперенос осуществляется в виде направленного к поверхности металла потока активных частиц – ионов, атомов и молекул. Количество поглощенного сталям азота, тип и концентрация выделившихся нитридов определяют степень повышения твердости стали при азотировании. Перепад твердости между поверхностью и сердцевиной тем резче, чем выше в стали содержание нитридообразующих легирующих элементов (Ti, Al, Cr, V, Mo, Si), причем некоторые элементы (Ti, Cr, W, V, Mo) увеличивают растворимость азота в  $\alpha$ -твердом растворе, а некоторые ( $C_{\alpha-Fe}^{лег}$ , Ni, Si) снижают ее (Al не изменяет растворимость) [8].

Состав азотсодержащей атмосферы оказывает определенное влияние на концентрацию возбужденных и ионизированных атомов азота – основных частиц, воздействующих на процесс ионного азотирования. Для проведения этого процесса могут использоваться различные азотсодержащие газовые смеси:  $Ar + N_2 + H_2$ ;  $Ar + N_2$ ;  $N_2 + H_2$ ;  $Ar + NH_3$  и др.

Цель исследований автора – установление критерия химической активности тлеющего разряда – азотного потенциала – при ионном (ионно-плазменном) азотировании.

**Основная часть.** При газовом азотировании регулирование фазового состава азотированного слоя достигается вариацией так называемого азотного потенциала насыщающей среды, что на практике реализуется путем изменения степени диссоциации аммиака в печи. Степень диссоциации является функцией многих переменных – скорости потока аммиака, температуры азотирования, площади поверхности обрабатываемых деталей, давления и ряда других параметров. При фиксированной загрузке печи, форме деталей и температуре степень диссоциации в основном определяется

скоростью потока аммиака. Чем больше поток аммиака, проходящего через печь, т. е. чем больше его расход, тем ниже диссоциация и, тем самым, выше химическая активность среды в печи.

Для описания метастабильного равновесия между  $NH_3$  и  $H_2$ , находящимися в атмосфере, и азотом, содержащимся в стали, при газовом азотировании могут быть использованы зависимости, справедливые при стабильном равновесии [9]. Поэтому, согласно закону действующих масс при равновесии, константа этой реакции

$$K = p_{NH_3} / (p_{H_2}^{3/2} a_N), \quad (1)$$

где  $a_N$  – активность азота в твердом растворе;  $p_{NH_3}$  и  $p_{H_2}^{3/2}$  – парциальные давления водорода и аммиака в атмосфере.

Значение константы  $K$  определяется только температурой. Считается, что все величины, входящие в уравнение (1), при постоянной температуре могут изменяться, но отношение их  $p_{NH_3} / (p_{H_2}^{3/2} a_N)$  в случае равновесия будет постоянным. Это значит, что между активностью азота в металле и составом газовой атмосферы при данной температуре предполагается определенная зависимость. В связи с этим азотирующая способность газовой атмосферы, образуемой из аммиака, определяется отношением  $p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}$ . Поэтому данное отношение в настоящее время широко используется как характеристика насыщающей способности азотирующей атмосферы и называется азотным потенциалом. В России он обозначается

$$\pi_N = p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}, \quad (2)$$

в Англии –  $r_N$ , в Германии –  $K_N$ .

По экспериментальным данным [10, 11] получена зависимость потенциала от содержания азота  $C_N^i$  в  $\alpha$ -фазе при газовом азотировании в диссоциированном аммиаке

$$\pi_N^a = 5,17 \cdot 10^{-5} \exp \frac{8933}{T} C_N^a. \quad (3)$$

В связи с этим при газовом азотировании контроль процесса насыщения деталей азотом проводят по степени диссоциации аммиака.

Необходимую степень его диссоциации устанавливают в зависимости от температуры, регулируя расход и давление атмосферы в печи. Таким образом, при газовом азотировании в аммиаке азотный потенциал определяется по рассчитанным парциальным давлениям

$$\pi_N = \frac{\lambda_{NH_3} (1 - \alpha) (1 + \alpha \lambda_{NH_3})^{\frac{1}{2}}}{(\lambda_{H_2} + 1,5 \lambda_{NH_3} \alpha)^{\frac{3}{2}}} p^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где  $\lambda_{NH_3}$ ,  $\lambda_{H_2}$  – содержание  $NH_3$  и  $H_2$  в газовой смеси соответственно;  $\alpha$  – степень диссоциации  $NH_3$ ;  $p$  – общее давление смеси.

При условии, что  $p = 1$ , формула (4) принимает вид [12]

$$\pi_N = \frac{(1 - \alpha)(1 + \alpha)^{\frac{1}{2}}}{1,5 \alpha^{\frac{3}{2}}} p^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Чем выше степень диссоциации  $NH_3$  в печи, тем ниже  $\pi_N$ . При 520 °C и  $\alpha = 25\%$   $\pi_N \geq 1,5$ , а при  $\alpha = 60-80\%$   $\pi_N \leq 0,3$  [13].

Зависимость от длительности выдержки ( $\sqrt{\tau}$ ) глубины нитридного слоя, который образуется на стали 42CrMo4V (отечественный аналог – 38ХМ) при газовом азотировании при температуре 570 °C при различном азотном потенциале  $K_N$  [14], показана на рис. 1.



Рис. 1. Глубина нитридного слоя в зависимости от длительности выдержки при 570 °C и различном азотном потенциале

Влияние азотного потенциала на глубину диффузионного слоя для этой же стали [14] иллюстрирует рис. 2.

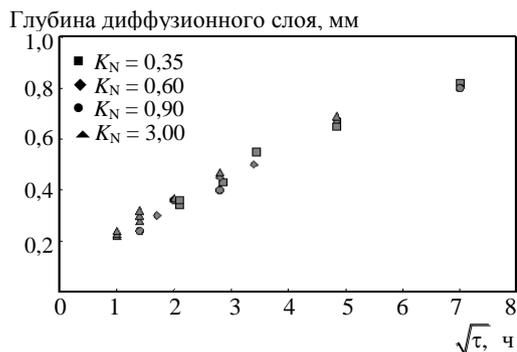


Рис. 2. Глубина диффузионного слоя в зависимости от длительности выдержки при 570 °C и различном азотном потенциале

Таким образом, использование в практике газового азотирования понятия азотного потенциала позволяет прогнозировать результат азотирования: глубину нитридной зоны и диффузионного слоя. Однако (рис. 1) даже при относительно небольшом азотном потенциале на поверхности возможно формирование слоя нитридов железа (белого слоя). Более наглядно это представлено на рис. 3 [15, 16], где показано влияние длительности выдержки и процентного содержания аммиака в смеси с водородом на формирование азотированного слоя – чисто диффузионного либо с нитридным белым слоем.

Модели управления структурой азотированного слоя с помощью индекса азотирования (азотного потенциала), которые имеются для азотирования в газе, для ионного азотирования в разряде не подходят.

При ионном азотировании молекулярный азот (или аммиак) превращается в катодной области тлеющего разряда непосредственно в «реактивный азот», а изменение расхода газа при постоянном давлении приводит к изменению времени пребывания его в рабочей камере и практически не сказывается на химической активности разряда. Это упрощает понимание того, как можно влиять на активность азота в плазме. Она регулируется составом газовой фазы (соотношение азота с другими компонентами газовой смеси) и электрическими параметрами разряда, прежде всего плотностью тока. Высокие парциальные давления азота в смеси сравнимы с действием высокого показателя азотирования при азотировании в газе. При проведении азотирования без образования нитридного слоя процесс должен проводиться с явным

недостатком азота. Параметром, характеризующим интенсивность процесса ионного азотирования, может быть плотность потока азота, которая способна изменяться в ходе процесса по любому алгоритму. Плотность потока активного азота на поверхность обрабатываемых деталей зависит от давления, состава газовой среды и электрических параметров разряда – плотности тока, которые, в свою очередь, зависят от давления газа, его состава и температуры процесса.

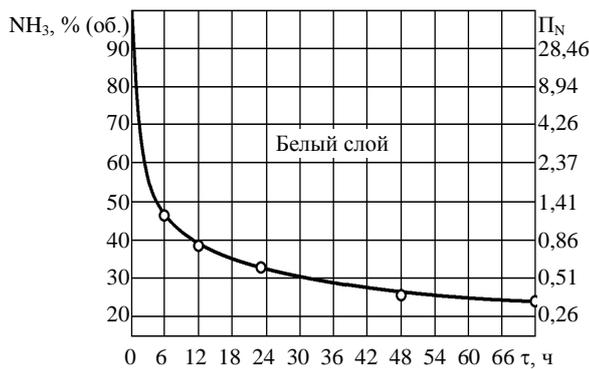


Рис. 3. Кривая азотного потенциала для газового азотирования стали Eп19 в NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> при 515 °С

Это наглядно иллюстрируют приведенные на рис. 4 зависимости глубины нитридного слоя на стали 42CrMo4 (отечественный аналог – 38ХМ) от длительности выдержки при температуре 570 °С при разных азотирующих атмосферах – смеси азота и водорода [5].



Рис. 4. Влияние насыщающей способности среды на образование слоя соединений на стали 42CrMo4 (отечественный аналог – 38ХМ)

Как известно, процентное содержание азота в газовой смеси с водородом существенно влияет как на глубину слоя, так и на образова-

ние на поверхности нитридного белого слоя. При ионном азотировании, как и при газовом, существует взаимосвязь между содержанием азота в смеси и временем образования нитридного слоя. Доказательством этому служат приведенные на рис. 5 кривые азотного потенциала при азотировании сталей D-2 (отечественный аналог – X12M) и H-13 [17] (отечественный аналог – 4X5MФ1С).

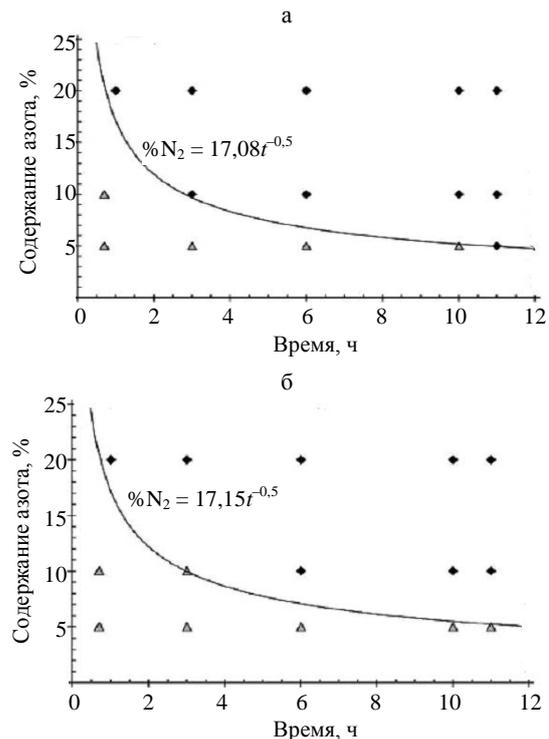


Рис. 5. Кривые азотного потенциала для сталей D-2 (а) и H-13 (б) при ионном азотировании в смеси N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> при 520 °С: ромбы – с образованием белого слоя; треугольники – без белого слоя

Основным отличием ионного азотирования от классического газового является то, что помимо потока нейтральных частиц в разряде (атомов, молекул) на поверхность металла катода воздействует поток положительных ионов, плотность и энергия которого зависят от параметров разряда – плотности тока и величины катодного падения потенциала. Как показал анализ режимов азотирования садов на промышленном оборудовании, диапазон изменения параметра  $j/p^2$  (A/(м·Па<sup>2</sup>)) достаточно узок, и величина катодного падения потенциала на 5–10 % превышает значение для нормальной плотности тока для азота [18]. Следовательно, определяющую роль в формировании химиче-

ской активности разряда, наряду с содержанием азота в смеси с другими газами, должна играть плотность тока разряда. Это убедительно доказывают данные, приведенные в табл. 1, 2 (температура выдержки составляет 560 °С; длительность выдержки – 5 ч; доля азота в смеси с водородом – 5 % (табл. 1) и 25 % (табл. 2)) [19]. Следует отметить, что управление плотностью тока при неизменной температуре садки возможно лишь в установках с горячими стенками, когда, задавая значение температуры стенки экрана, мы тем самым задаем определенную мощность тепловых потерь садки, в то время как в установках с холодными стенками мощность тепловых потерь зависит от температуры садки, числа теплозащитных экранов и степени их черноты [7].

Таблица 1

**Влияние плотности тока разряда на поверхностную твердость (HV1) различных марок сталей после ионного азотирования**

Марка стали	Поверхностная твердость (HV1) при плотности тока, А/м <sup>2</sup>		
	4,8	9,2	11,3
16MnCr5 (18XГ)	498	551	686
42CrMo4 (38XM)	426	432	507
X40CrMoV51 (4X5MФ1С)	958	1003	1051

Таблица 2

**Влияние плотности тока разряда на глубину нитридного слоя для разных марок сталей**

Марка стали	Глубина слоя, мкм, при плотности тока, А/м <sup>2</sup>		
	4,8	9,0	11,8
16MnCr5 (18XГ)	3,0	3,5	5,5
42CrMo4 (38XM)	3,5	4,5	7,0
X40CrMoV51 (4X5MФ1С)	0,5	2,5	7,5

Похожие результаты влияния плотности тока разряда на глубину диффузионного и нитридного слоев для сталей 40X и 38X2MЮА при неизменной температуре садки и заданном процентном содержании азота в смеси с водородом приведены в [20], что также указывает на взаимосвязь мощности, вкладываемой в разряд, и его химической активности (так называемым потенциалом азотирования). Согласно современным представлениям о процессе ионного азотирования, определяющую роль в формировании азотированного слоя играют атомы

азота [1, 2]. Их образование в разряде происходит по двум причинам:

- вследствие диссоциации молекул азота в зоне катодного свечения и диффузии к катоду;
- в результате диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов на поверхности катода.

Таким образом, падающий на катод (обрабатываемые детали) поток частиц состоит из двух потоков – ионов и нейтральных частиц. Плотность потока ионов на поверхность катода-садки  $j_+$  можно определить через плотность тока разряда  $j_i$  следующим образом:

$$j_+ (\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}) = j_i / q_e = j_i / 1; \quad 6022 \cdot 10^{-19} = 0,624 \cdot 10^{19} j_i (\text{А/м}^2), \quad (6)$$

где  $q_e$  – заряд электрона.

Скорость образования атомов в катодном свечении можно представить в виде

$$R = k_{\text{дис}} N_e N_2 (\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}), \quad (7)$$

где  $k_{\text{дис}}$  – коэффициент диссоциации азота, зависящий от параметра  $E/N$ ,  $N_e$  – концентрация электронов в катодном свечении;  $N_2$  – то же молекул азота в разряде;  $E$  – напряженность электрического поля в катодном слое.

Поток атомов азота, образующихся в катодном слое, можно оценить из выражения

$$\Pi_N (\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}) = \frac{1}{4} n v, \quad (8)$$

где  $n$  – концентрация атомов;  $v$  – скорость атомов, определяемая температурой газа в катодном слое.

Согласно [21], выражение для концентрации атомов азота в разряде имеет следующий вид:

$$N_a = \frac{2r_d N_e}{\frac{1}{\tau} + r_d N_e} N_m, \quad (9)$$

где  $r_d$  – коэффициент диссоциации молекул азота;  $\tau$  – время пребывания молекул азота в зоне разряда.

Как видно из приведенных выше выражений, для определения плотности потока молекулярных ионов азота необходимо знать плотность тока разряда и процентное содержание азота в рабочей смеси. Более сложную задачу представляет определение потока атомов

азота – здесь нужны данные о концентрации электронов  $N_e$  и молекул  $N_2$ , коэффициенте диссоциации молекул  $N_2$ .

При столкновении с частицей матрицы молекулярный ион  $N_2^+$  захватывает электрон из среды свободных электронов разряда, образующихся вследствие ион-электронной эмиссии, или от частицы поверхности, и нейтрализуется. После захвата электрона образуется неустойчивая молекула, которая впоследствии диссоциирует с образованием двух атомов азота (процесс диссоциативной рекомбинации). Образовавшиеся атомы азота диффундируют в глубь поверхности, либо участвуют в образовании нитридов легирующих элементов или железа, или же на поверхности рекомбинируют в молекулу.

Если принять, что основным источником атомарного («реактивного») азота является процесс диссоциативной рекомбинации молекулярного иона  $N_2^+$  на поверхности [2], то количественно плотность потока азота на поверхность можно представить в следующем виде:

$$P_{N_2} (\text{л}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)) = 0,897j (\text{А}/\text{м}^2) \cdot (\%N_2), \quad (10)$$

где 0,897 – коэффициент пропорциональности между расходом азота, л/ч, при нормальных условиях (давление – 0,1 МПа и температура  $T = 293 \text{ К}$ ) и количеством частиц (в секунду);  $j$  – плотность тока разряда;  $\%N_2$  – доля азота в газовой смеси.

Для типичных параметров процесса ионного азотирования на промышленном оборудовании величина плотности тока составляет обычно  $j = 2,5\text{--}12,0 \text{ А}/\text{м}^2$ , доля азота в смеси – на уровне 25–75 %. Следовательно, плотность потока азота при данных величинах соответственно от 0,54 до 7,78 л/(ч·м<sup>2</sup>). Произведение плотности потока азота на время выдержки дает величину дозы азота (л/м<sup>2</sup>), которая теоретически могла быть поглощена поверхностью садки за время обработки.

Для определения величины растворенного в азотированном слое азота необходимо знать его распределение по глубине слоя. Типичный профиль распределения азота по глубине слоя для стали 38Х2МЮА после газового азотирования в течение 24 ч при температуре 520 °С [8] приведен на рис. 6.

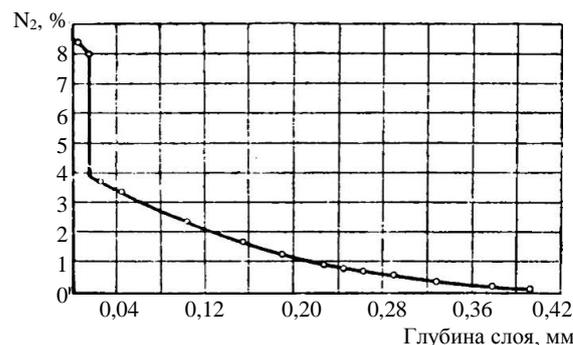


Рис. 6. Распределение азота по глубине азотированного слоя

Концентрация азота в интервале от 4,0 до 8,5 % соответствует нитриднему слою, состоящему из  $(\gamma' + \epsilon)$ -фазы. Расчет концентрации азота методом графического интегрирования с использованием соответствующих формул из [1] показывает, что общее содержание азота в слое (доза поглощенного азота) составляет 47,6 г/м<sup>2</sup> азотированной площади, или соответственно 40,8 л азота/м<sup>2</sup>. Следовательно, среднее удельное поглощение азота должно быть не менее 1,7 л/(ч·м<sup>2</sup>).

Анализ результатов обработки конкретных садок на промышленных установках показал корреляцию между дозой азота и результатами обработки. Так, при азотировании изделий из стали 20Х при температуре 550 °С при дозе азота 52–65 л/м<sup>2</sup> глубина слоя составляет 0,62–0,70 мм при поверхностной твердости 614–635 HV, в то время как азотирование при дозе 21 л/м<sup>2</sup> в течение такого же времени выдержки позволило получить глубину лишь 0,32 мм при твердости 537 HV.

При ионном азотировании в первый период насыщения идет активное поглощение азота поверхностью садки, и газовая среда при относительно малом значении  $P_{N_2}$  может не успевать восполнять количество активных атомов азота, диффундирующих в глубь металла. Затем, по мере замедления диффузии атомов в глубь металла вследствие снижения градиента концентрации, концентрация активного азота в газовой фазе возрастает. Это особенно наглядно видно при обработке садок с большой азотируемой площадью. Изменение частоты вращения насоса ДВН-50 при ионном азотировании садки деталей из стали 40Х с активной (поглощающей азот) площадью 24 м<sup>2</sup> представ-

лено на рис. 7. Поскольку по условиям процесса давление в рабочей камере должно быть неизменным для поддержания постоянства вольт-амперных характеристик разряда, для его обеспечения изменяется скорость откачки системы путем изменения частоты вращения упомянутого насоса. Если в первоначальный момент имеет место большое поглощение азота, то это приведет к снижению давления в камере и соответственно к изменению вольт-амперной характеристики разряда – увеличению напряжения разряда и уменьшению тока, что крайне нежелательно, так как будет снижаться химическая активность разряда. Для предотвращения этого автоматически снижается частота вращения ротора двухроторного насоса, что эквивалентно уменьшению скорости откачки, и, тем самым, давление в камере сохраняется неизменным. Затем, по мере насыщения садки азотом, его концентрация в камере возрастает, и для обеспечения постоянства давления в рабочей камере частота вращения плавно увеличивается. Диапазон изменения частоты достаточно велик – от 3,7 до 18,0 Гц, что соответствует увеличению эффективной скорости откачки вакуумной системы от 5,8 до 13,0 л/с.

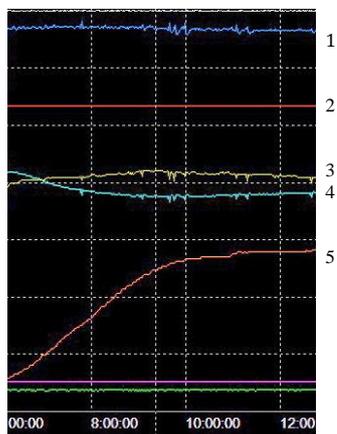


Рис. 7. Графический протокол процесса ионного азотирования садки общей площадью 24 м<sup>2</sup>:

- 1 – давление в рабочей камере; 2 – температура садки;
- 3 – ток разряда; 4 – напряжение разряда;
- 5 – частота вращения ротора насоса

Как видно из представленных данных, активная фаза поглощения азота продолжается более 4 ч с момента начала процесса выдержки. Обработка результатов по изменению частоты вращения насоса в течение процесса насыще-

ния позволила установить, что в первые моменты насыщения суммарное поглощение азота составляет около 50 л/ч, а удельное соответственно – 2,0–2,5 л/ч (рис. 8). Рассчитанное значение плотности потока азота для данного режима составило 2,62 л/(ч·м<sup>2</sup>) (плотность тока – 3,61 А/м<sup>2</sup>, доля азота – 0,81). Таким образом, в первые часы выдержки поглощение составляет почти 95 % рассчитанной плотности потока азота

$$Q = p(S + f), \quad (11)$$

где  $p$  – рабочее давление, Па;  $S$  – эффективная скорость откачки, л/с;  $f$  – скорость поглощения азота садкой, л/с.

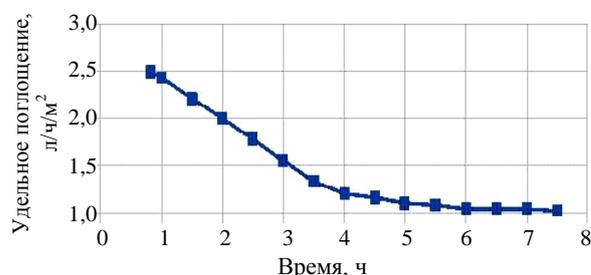


Рис. 8. Удельное поглощения азота в процессе азотирования (расход азота  $Q$  (л/ч) при атмосферном давлении необходимо задавать, учитывая, что в процессе обработки происходит непрерывная откачка камеры)

При разработке технологического режима азотирования следует иметь в виду, что количество азота  $M_N$ , удаленное диффузией в глубь металла за время  $\tau$ , определяется выражением [22]

$$M_N = 2(C_N^{\text{пов}} - C_N^{\text{сердц}}) \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}, \quad (12)$$

где  $C_N^{\text{пов}}$  и  $C_N^{\text{сердц}}$  – соответственно концентрация азота на поверхности и в сердцевине;  $D$  – коэффициент диффузии.

Из этого выражения следует, что, управляя потоком активного азота на поверхность, особенно в первые моменты насыщения, можно создавать высокую концентрацию азота на поверхности и соответственно в глубине металла вследствие большого градиента концентрации. Эти факторы обеспечивают необходимую глубину азотирования и распределение твердости азотированного слоя по глубине за относительно непродолжительное время насыщения, су-

ществено меньшее, чем при газовом азотировании. Распределение твердости по глубине азотированного слоя, полученное за 10,5 ч выдержки при среднем значении параметра  $P_{N_2}$ , равном 2,45–2,50, и температуре выдержки 535 °С на сталях 40Х и 25 ХГТ, представлено на рис. 9.

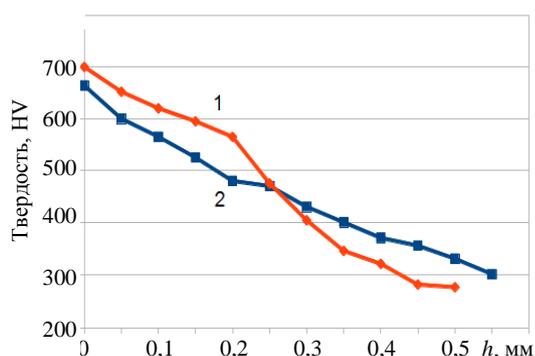


Рис. 9. Распределение твердости по глубине азотированного слоя для сталей 25ХГТ (1) и 40Х (2)

При уменьшении плотности потока азота, что может быть обусловлено увеличением загрузки камеры, приводящей к снижению плотности тока, процентное содержание азота в смеси необходимо увеличить. Однако это не всегда приводит к положительному результату. Профили азотированного слоя стали 25ХГТ, полученные в штатном режиме обработки (плотность потока азота – 2,45–2,50 л/(ч·м<sup>2</sup>)) и в режиме с плотностью потока азота 2,1 л/(ч·м<sup>2</sup>) (плотность тока – 2,5 А/м<sup>2</sup>; доля азота – 0,95), представлены на рис. 10. Как видно из приведенных данных, несмотря на почти одинаковую поверхностную твердость и глубину слоя, распределение твердости по глубине слоя в случае меньшей плотности потока азота оказалось более резким. Имеющиеся данные [3, 4, 23] показывают, что при прочих равных технологических факторах для каждой конкретной установки существует определенное давление рабочего газа (так называемое давление максимального насыщения), обеспечивающее наибольшую глубину диффузионной зоны, а зависимость глубины диффузионной зоны от давления азотсодержащей среды имеет ярко выраженный экстремум. Однако здесь нужно четко разграничивать, каким образом осуществляется повышение давления – путем увеличения сум-

марного расхода газа (либо газовой смеси) либо путем снижения эффективной скорости откачки системы. Если повышение давления азотсодержащей среды происходит путем увеличения расхода газа, то это приводит также и к росту плотности тока. Эти факторы и обеспечивают рост активности разряда. Однако при обработке садок с большой азотируемой поверхностью рост давления свыше некоторого критического значения может привести к переходу разряда из аномального в нормальный на верхней части садки. Это приведет к тому, что разряд не будет «гореть» на части изделий, и следовательно, эти площади не будут азотированы.

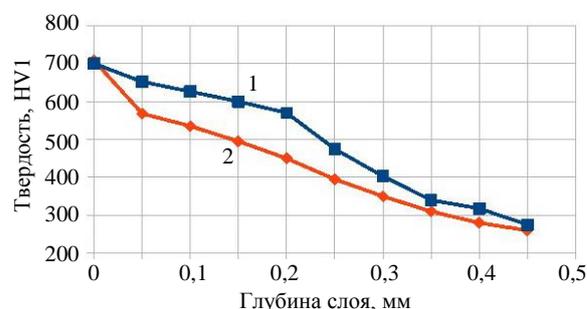


Рис. 10. Распределение твердости по глубине азотированного слоя для стали 25ХГТ: 1 – штатный режим; 2 – режим с меньшей плотностью потока азота

При проведении процессов обработки садок большой площади на промышленном оборудовании рабочее давление должно находиться в обратной зависимости от площади садки – по мере ее увеличения оно должно снижаться для обеспечения аномальности разряда. Поэтому для сохранения высокой химической активности разряда доля азота в составе газовой смеси должна увеличиваться, чтобы сохранить постоянной плотность потока азота. При повышении температуры выдержки при неизменной доле азота в смеси возрастает и плотность потока азота на поверхность (табл. 3).

Поток активного азота зависит от температуры садки, которая определяется значением мощности теплообмена между содержимым садки и стенками камеры на стадии выдержки (табл. 3). Значение мощности во многом обусловлено габаритными размерами камеры [7]. По мере повышения температуры садки вследствие роста плотности тока активность

разряда возрастает, хотя доля азота в рабочей смеси (аргон + азот) в эксперименте остается неизменной – 62,5 %.

Таблица 3

Химическая активность разряда при различных температурах садки

$T_{\text{садки}},$ °C	$U, \text{ В}$	$j, \text{ А/м}^2$	$p_{\text{ср}}, \text{ кВт}$	Доля азота в смеси, %	$\Pi_{\text{N}_2},$ л/(ч·м <sup>2</sup> )
480	394	3,51	10,7	83,0	1,90
515	411	3,86	12,3	76,0	2,10
530	420	3,97	13,0	73,0	2,14
550	423	4,32	14,2	67,5	2,33
570	431	4,67	15,7	62,5	2,52

Таким образом, если строить зависимость, например, глубины азотированного слоя от температуры, то нужно иметь в виду, что в данном случае изменяются два параметра – температура процесса и плотность потока азота на поверхность. Пятый столбец табл. 3 показывает, что для обеспечения постоянства удельного потока азота на поверхность (равного 2,52 л/(ч·м<sup>2</sup>)) при низких температурах доля азота в смеси должна быть больше, чем при более высоких температурах.

Важным параметром, характеризующим интенсивность процесса ионного азотирования, является плотность потока диффундирующего в сталь азота – функции параметров разряда (плотности тока и напряжения) – и заданного расхода, которая может изменяться в ходе процесса по произвольному алгоритму. В то же время плотность потока азота  $\Pi_{\text{N}_2}$ , л/(ч·м<sup>2</sup>), должна выбираться в зависимости от величины растворимости азота и коэффициента диффузии в  $\alpha$ -твердом растворе для конкретной марки стали [15]

$$\Pi_{\text{N}_2} (\text{л}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)) = 0,89 C_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}} \sqrt{D_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}}} / \sqrt{\tau}, \quad (13)$$

где  $D_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}}$  – коэффициент диффузии азота в  $\alpha$ -твердом растворе легированной стали;  $\tau$  – время, в течение которого при потоке азота  $\Pi_{\text{N}_2}$  концентрация его в поверхностном слое достигает значения, равного величине растворимости  $C_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}}$ , после чего может начаться образование белого слоя ( $\gamma' + \epsilon$ ), существенно замедляющего диффузию азота в металл.

Каждой марке стали в зависимости от температуры процесса, загрузки камеры и заданной плотности потока азота соответствует определенное время  $\tau$ , в течение которого азот будет эффективно поглощаться поверхностью деталей без образования белого слоя.

Выражения (10) и (13) в совокупности показывают взаимосвязь химической активности разряда с характеристиками азотируемой стали – растворимостью азота в  $\alpha$ -твердом растворе и коэффициентом диффузии:

$$0,897 j (\text{А/м}^2) \cdot (\% \text{N}_2) = 0,89 C_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}} \sqrt{D_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}}} / \sqrt{\tau}, \quad (14)$$

а после преобразований – выражение, связывающее искомую долю азота в смеси активных газов как функцию плотности тока разряда, времени азотирования и характеристик азотируемой стали:

$$(\% \text{N}_2) = C_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}} \sqrt{D_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}}} / j \sqrt{\tau}. \quad (15)$$

Выражение (15) и есть азотный потенциал тлеющего азотсодержащего разряда при ионном азотировании. В (15) для определения величины  $C_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}}$  (в размерности литр азота в метре кубическом) можно воспользоваться следующей зависимостью:

$$C_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{лег}} = 9,47 \cdot 10^7 \cdot \% \text{N} / (14 + 41,85 \cdot \% \text{N}), \quad (16)$$

где  $\% \text{N}$  – растворимость азота (в массовых процентах) в  $\alpha$ -твердом растворе стали [24].

Это выражение получено из формул, приведенных в [1].

### ВЫВОД

Регулирование строения азотированного слоя при ионном азотировании достигается изменением плотности потока азота в плазме, поддерживая который на уровне растворимости азота в той или иной фазе ( $\alpha$ ,  $\gamma'$ ) можно получать азотированный слой, состоящий только из  $\alpha$ -твердого раствора либо из  $\gamma'$ -нитридного слоя и диффузионного подслоя. Для каждой марки стали существует определенный диапазон значений плотности потока азота, обеспечивающий предельную концентрацию азота в  $\alpha$ -твердом растворе. При этом на поверхности не

образуется  $\gamma'$ -слой, характеризующийся низкой диффузионной подвижностью азота.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Берлин, Е. В. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей / Е. В. Берлин, Н. Н., Коваль, Л. А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2012. – 464 с.

2. Пастух, И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / И. М. Пастух. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.

3. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б. Н. Арзамасов [и др.]. – М.: Изд-во МГТУ имени Баумана, 1999. – 400 с.

4. Лахтин, Ю. М. Теория и технология азотирования / Ю. М. Лахтин. – М.: Metallurgia, 1991. – 320 с.

5. Чаттерджи-Фишер, Р. Азотирование и карбонитрование / Р. Чаттерджи-Фишер, Ф. Эйзелл. – М.: Metallurgia, 1990. – 280 с.

6. Pye, D. Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing / D. Pye. – Ohio: ASM International Park, 2003.

7. Босьяков, М. Н. Энергетические параметры процессов ионного азотирования на промышленном оборудовании / М. Н. Босьяков, А. А. Козлов // Доклады БГУИР. – 2013. – Т. 73, № 3. – С. 76–82.

8. Минкевич, А. Н. Химико-термическая обработка стали / А. Н. Минкевич. – М.: ГНТИМЛ, 1950. – 434 с.

9. Азотный потенциал: современное состояние проблемы и концепция развития / В. М. Зинченко [и др.]. – М.: ФГУП Изд-во «Машиностроение», 2003. – 90 с.

10. Лахтин, Ю. М. Химико-термическая обработка металлов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. – М.: Metallurgia, 1985. – 256 с.

11. Лахтин, Ю. М. Физические основы процесса азотирования / Ю. М. Лахтин. – М.: Машгиз, 1948. – 141 с.

12. Mittemeijer, E. J. Thermodynamics, Kinetics and Process Control of Nitriding / E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers // Surface Engineering. – 1997. – Vol. 13, No 6. – P. 483–497.

13. Лахтин, Ю. М. Регулирование фазового состава и содержание азота в нитридном слое при азотировании стали 38Х2МЮА / Ю. М. Лахтин // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 1996. – № 1. – С. 6–11.

14. Spies, H.-J. Controlled Nitriding / H.-J. Spies, H. Le Thien, H. Biermann // Nitriding Technology. Theory and Praxis: Proceedings of the 9<sup>th</sup> Int. Seminar / edited by A. Nakonieczny. – Warsaw, Poland: Inst. of Precision Mechanics, 2003. – P. 119–127.

15. Sun, Y. Computer Prediction of Threshold Nitriding Potential Curves / Y. Sun, T. Bell // Heat Treatment of Metals. – 1997. – No 24 (2). – P. 43–49.

16. Franco, A. R. Jr. Analise Numerica e Experimental da Cinetica de Nitretacao a Plasma de Acos-Ferramenta / Franco A. R. Jr., C. M. G. Ospina, A. P. Tschiptschin // Tecnologia em Metalurgia e Materiais. – 2004. – Vol. 1. – P. 6–11.

17. Режим доступа: [www.abcm.org.br/.../cobem/2005](http://www.abcm.org.br/.../cobem/2005)

18. Энгель, А. Физика и техника электрического разряда в газах. В 2 т. / А. Энгель, М. Штенбек. – М.: ОНТИ-НКТП, 1935. – Т. 2. – 384 с.

19. Edenhofer, V. Fortschritte in der Prozessregelung Beim Plasmaaufkohlen und Plasmanitrieren / V. Edenhofer // HTM. – 1989. – No 44. – P. 339–346.

20. Установки ионного азотирования / В. Блинов [и др.] // Поверхности термични технологии: матер. докладов первой науч.-техн. конф., Варна, Болгария, 4–6 окт. 1989 г. – Варна, 1989. – С. 53.

21. Моделирование процессов образования атомарного азота в плазме тлеющего разряда в смеси азот – аргон / В. А. Хомич [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2010. – Т. 36, вып. 10. – С. 918–922.

22. Термическая обработка в машиностроении: справ. / под ред. Ю. М. Лахтина, А. Г. Рахштадта. – М.: Машиностроение, 1980. – 783 с.

23. Панайоти, Т. А. Создание максимальной насыщающей способности газовой среды при ионном азотировании сплавов / Т. А. Панайоти // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – No 4. – С. 70–78.

24. Лахтин, Ю. М. Расчет влияния легирующих элементов на растворимость и диффузию азота в стали при азотировании в  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -фазах / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, А. А. Булгач. – Труды МАДИ. Азотирование в машиностроении. – 1974. – Вып. 174. – С. 42–59.

## R E F E R E N C E S

1. Berlin, E. V., Koval, N. N., & Seidman, L. A. (2012) *Plasma Chemical and Thermal Treatment of Steel Parts*. Moscow, Tekhnosfera. 464 p. (in Russian).

2. Pastukh, I. M. (2006) *Theory and Practice of Hydrogen-Free Nitriding in Glow-Discharge*. Kharkov, National Science Center Kharkov Physical-Technical Institute. 364 p. (in Russian).

3. Arzamasov, B. N., Bratukhin, A. E., Eliseev, Iu. S., & Panaioti, T. R. (1999) *Ion Chemical and Thermal Treatment of Alloys*. Moscow, Bauman Moscow State Technical University Publishing House. 400 p. (in Russian).

4. Lakhtin, Yu. M. (1991) *Theory and Technology of Nitriding*. Moscow, Metallurgia. 320 p. (in Russian).

5. Chatterjee-Fischer, R., & Eysell, F. (1990) *Nitriding and Carbonitriding*. Moscow, Metallurgia. 280 p. (in Russian).

6. Pye, D. (2003). *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*. Ohio, ASM International Park. 251 p.

7. Bosiakov, M. N., & Kozlov, A. A. (2013) Energetic Parameters of Ion Nitriding Processes in Industrial Equipment. *Doklady BGUIR* [Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics], 73 (3), 76–82 (in Russian).

8. Minkevich, A. N. (1950) *Chemical and Thermal Treatment of Steel*. Moscow, GNTIML Publishing House. 434 p. (in Russian).

9. Zinchenko, V. M., Syropiatov, V. Ia., Prusakov, B. A., & Perekatov, Iu. A. (2003) *Nitrogen Potential: Status Update on the Problem and Development Concept*. Moscow, Mashinostroenie. 90 p. (in Russian).

10. **Lakhtin, Yu. M.**, & Arzamasov, B. N. (1985) *Chemical and Thermal Treatment of Metals*. Moscow, Metallurgia. 256 p. (in Russian).
11. **Lakhtin, Yu. M.** (1948) *Physical Principles of Nitriding Process*. Moscow, Mashgiz. 141 p. (in Russian).
12. **Mittemeijer, E. J.**, & Somers, M. A. J. (1997) Thermodynamics, Kinetics and Process Control of Nitriding. *Surface Engineering*, 13 (6), 483–497.
13. **Lakhtin, Yu. M.** (1996) Regulation of Phase Composition and Nitrogen Content in Nitriding Layer While Nitriding 38X2MЮA Steel. *Metallovedenie i Termicheskaia Obrabotka Metallov* [Metallurgy and Heat Treatment of Metals], 1, 6–11 (in Russian).
14. **Spies, H.-J.**, Thien, H. Le, & Biermann, H. (2003) Controlled Nitriding. *Nitriding Technology. Theory and Praxis: Proceedings of the 9<sup>th</sup> Int. Seminar*. Warsaw, Poland, Inst. of Precision Mechanics, 119–127.
15. **Sun, Y.**, & Bell, T. (1997) Computer Prediction of Threshold Nitriding Potential Curves. *Heat Treatment of Metals*, 24 (2), 43–49.
16. **Franco Jr., A. R.**, Ospina, C. M. G., & Tschiptschin, A. P. (2004) Analise Numerica e Experimenttal da Cinetica de Nitretacao a Plasma de Acos-Ferramenta. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, 1, 6–11 (Portuguese).
17. **ABCM. Associacao Brasileira de Engenharia e Ciencias Mecanicas**. Available at: <http://www.abcm.org.br/.../cobem/2005> (Accessed 25 January 2014).
18. **Engel, A.**, & Shtenbeck, M. (1935) *Physics and Mechanism of Electrical Discharge in Gas. Vol. 2*. Moscow, ONTI-NKTP. 384 p.
19. **Edenhofer, B.** (1989) Fortschritte in der Prozessregelung Beim Plasmaaufkohlen und Plasmanitrieren. *HTM – Haerterei-Technische Mitteilungen*, 44, 339–346 (German).
20. **Blinov, V.** (1989) Ion Nitriding Units. *Poverkhnostni Termichni Tekhnologii: Mater. Doklady Pervoi Nauch.-Tekhn. Konf.* [Surface Thermal Technologies: Proceedings of the 1<sup>st</sup> Scientific & Technical Conference]. Varna, 53 (in Russian).
21. **Khomich, V. A.**, Ryabtsev, A. V., Didyk, E. G., Zhovtyansky, V. A., & Nazarenko, V. G. (2010) Numerical Simulation of Atomic Nitrogen Formation in Plasma of Glow Discharge in Nitrogen-Argon Mixture. *Letters to Technical Physics Journal*, 36 (10), 918–922. Doi: 10.1134/S1063785010100135.
22. **Lakhtin, Yu. M.**, & Rakhshadt, A. G. (1980). *Thermal Treatment in Mechanical Engineering*. Moscow, Mashinostroenie. 783 p. (in Russian).
23. **Panaioti, T. A.** (2003) Creation of Maximum Saturating Capacity of Gas Medium During Ion Nitriding of Alloys. *Fizika i Khimiia Obrabotki Materialov* [Physics & Chemistry of Material Treatment], 4, 70–78 (in Russian).
24. **Lakhtin, Yu. M.**, Kogan, Ya. D., & Bulgach, A. A. (1974) Calculation of Influence of Alloying Elements on Nitrogen Solubility and Diffusion in Steel During Nitriding Process in  $\alpha$ - and  $\epsilon$ -Phases. *Trudy MADI. Azotirovanie v Mashinostroenii* [Proceedings of the Moscow Automobile and Road Institute “Nitriding in Mechanical Engineering”], 174, 42–59 (in Russian).

Поступила 21.11.2014