

**Пастух И.М.,  
Соколова Г.Н.,  
Лукьянюк Н.В.**

Хмельницкий национальный университет,  
г. Хмельницкий, Украина  
**E-mail:** [tribosenator@mail.com](mailto:tribosenator@mail.com)

## **АЗОТИРОВАНИЕ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

УДК 621.78/(66.088+537.52+66.046)

Приведен анализ современного состояния, перспектив развития и применения технологий азотирования в тлеющем разряде.

**Ключевые слова:** азотирование, тлеющий разряд, состояние, перспективы.

### **Вступление**

Классические требования к деталям машин, обрабатываемому инструменту, оснастке и другим изделиям машиностроения группируются вокруг двух категорий критериев – экономичность и работоспособность. При этом лучшие результаты, как правило, достигаются только в тех случаях, когда проектные подходы базируются на комплексном, обычно компромиссном, учете по возможности большего числа факторов влияния. Именно этим объясняется то, что несмотря на наличие в арсенале технологических процессов около сотни их разновидностей – ни одна из них не получила доминирующего статуса. Как правило в конкретных условиях не только вида изделий, но даже особенностей определенного предприятия, сложившихся на нем технологических традиций оптимальным могут служить разные технологии или их подвидовые варианты. Каждой из этих технологий практикой применения отведена определенная ниша в производстве. Азотирование вообще как класс технологий модификации поверхности имеет множество разновидностей, однако, особенно с учетом все возрастающего по важности влияния на стоимость обработки энергетического фактора, чрезвычайно перспективным следует признать азотирование в тлеющем разряде.

Суть этого процесса состоит в том, что насыщение поверхности азотом, в результате чего образуются нитриды всех компонентов металлической поверхности, способных их образовывать, а также зона твердого раствора азота, осуществляется при применении в качестве активатора процесса тлеющего разряда. Таким образом, по своей физической сути рассматриваемая технология относится к классу вакуумно-диффузионных газоразрядных процессов. Подобное определение очевидно, если учесть, что технология реализуется в разреженной среде газа, главным процессом, преобразующим поверхность, является диффузия, а энергетика не только этого, но и других сопутствующих субпроцессов обеспечивается, как уже отмечалось выше, тлеющим разрядом.

### **Состояние и перспективы**

Хронология практического применения азотирования в тлеющем разряде включает, не только даты формального закрепления приоритета Б. Бергаузом (Bernhard Bergaus) в 1955 - 56 г.г., но и прежде всего теоретическую разработку технологии азотирования выдающимся российским ученым Чижевским В. П. в его работе «Железо и азот», опубликованной в «Известиях Томского технологического института» еще в 1913 году. Кроме того известны патенты, в определенной мере подготовившие базу для собственно азотирования в тлеющем разряде, начиная с 1909 г. Теоретическая школа означенной технологии берет свое начало из работ группы немецких ученых, прежде всего Й. Кельбеля [1, 2], которые в начале 60-х годов XX столетия выдвинули модель процесса. Суть ее состоит в последовательном присоединении в области катодного падения потенциала тлеющего разряда и непосредственно на самой поверхности к атомам азота распыленных атомов железа и других компонентов поверхности, способных образовывать нитриды. При этом освободившийся азот диффундирует в глубину поверхностного слоя. Следует отметить, что первоначально технология получила название азотирования в тлеющем разряде, однако постепенно этот термин трансформировался в понятия типа «ионное азотирование», «ионно - плазменное азотирование», что в принципиальном плане не совсем корректно, так как ионы являются существенным фактором не только этой технологии, а главные субпроцессы, характерные и определяющие результат обработки проходят в области катодного падения, которая по определению не может быть плазмой, поскольку плазма соответствует квазинейтральному состоянию ионизированной среды. Кроме того, установлено, что существенную роль в модификации металлической поверхности играют не только заряженные частицы, которыми являются ионы, бомбардирующие поверхность, но и быстрые нейтральные частицы, возникающие в газовой среде в результате резонансной перезарядки.

Отечественная школа азотирования в тлеющем разряде сформировалась примерно в то же время, благодаря работам ученых школ Ю. М. Лахтина и Б. Н. Арзамасова. В теоретическом плане Ю. М. Лахтин придерживался изложенной выше модели. Б. Н. Арзамасов, напротив, критиковал ее как нереальную с точки зрения физики процесса. Действительно, для образования устойчивой первичной молекулы нитрида необходимо, чтобы атом железа или другого компонента поверхности, способного образовывать нитрид, находился в кластере, без чего невозможность отдачи избыточной энергии от вновь созданной молекулы нитрида в следующий момент ее разрушит. Арзамасовым Б. Н. была предложена собственная теоретическая модель, в которой существенная роль отводилась адсорбционному слою на поверхности. Справедливости ради следует отметить, что ни одна из рассмотренных моделей не могла пояснить все процессы, характерные для рассматриваемой технологии, например – азотирование при обратной полярности.

Следуя принципу хронологической традиции все начальные процессы азотирования в тлеющем разряде по аналогии с широко до этого распространенным печным азотированием проводились в газовой среде аммиака (азотирование в тлеющем разряде в водородсодержащих средах). Очевидными стали главные преимущества новой технологии – существенное сокращение (на порядок) длительности обработки, минимальная среди всех известных процессов аналогичного класса энергоемкость, отсутствие формоизменения обрабатываемых объектов, повторяемость результатов и другие, что и предопределило быстрое внедрение ее в производство. Разрабатывалась и внедрялась в производство целая гамма оборудования различных конструктивных схем и назначения, проводились обширные научные исследования с практическим применением их результатов. Однако тогда же обнаружились и некоторые недостатки технологии, среди которых не последнюю роль играли водородное охрупчивание, экологическая небезопасность, неравномерность распределения показателей модификации по поверхности, особенно если она имеет локальные концентраторы поля, проблематичность азотирования отверстий с большим отношением длины к диаметру и других аналогичных элементов объектов обработки.

Для устранения условий отмеченных недостатков предложена технология безводородного азотирования, пионером которой является Хмельницкий национальный университет в лице его структурного подразделения – Подольского физико-технологического центра. Многолетние научные разработки центра позволили создать технологические процессы безводородного азотирования в тлеющем разряде, устраняющие отмеченные выше недостатки, в частности – водородное охрупчивание, что делает его незаменимым для обработки режущего инструмента, других объектов, работающих в условиях ударных нагрузок, а также таких, к которым предъявляются требования разгаростойкости, например – литейные формы для пластмасс и легких сплавов. Одновременно удалось решить проблему экологической безопасности, так как применяется газовая среда, состоящая из высокочистых газообразных компонентов – азота и аргона в различных в зависимости от условий применения пропорциях. Отсутствие водорода исключило охрупчивание и открыло путь к использованию технологии для модификации обрабатываемого инструмента. Кроме того, установлено, что модифицированная поверхность обладает лучшими антифрикционными показателями и определенной коррозионной стойкостью. К основным научных достижениям центра следует отнести:

- разработку научных основ безводородного азотирования в тлеющем разряде;
- материаловедческие аспекты внедрения технологии безводородного азотирования в тлеющем разряде;
- теоретические основы проектирования оборудования для реализации процесса;
- разработку конструкторской документации и изготовление серии установок для безводородного азотирования в тлеющем разряде;
- физика процессов, которые имеют место в вакуумно-диффузионных газоразрядных технологиях;
- создание принципиально новой энергетической модели вакуумно-диффузионных газоразрядных процессов модификации поверхности металлов;
- разработку и практическую апробацию аналитической системы проектирования и оптимизации технологических режимов вакуумно-диффузионной газоразрядной модификации металлических поверхностей.

Сохраняя все основные преимущества азотирования в электрическом разряде и водородсодержащих средах, безводородное азотирование повышает пластические свойства поверхности с минимальным разупрочнением основы, дополнительно снижает расход энергии и материалов, улучшает условия труда и является экологически абсолютно чистой. Последнее особенно важно, если учесть, что в ближайшей перспективе аммиак в химико-термической обработке может быть отнесен к отравляющим веществам с неизбежным запретом применения его для указанных целей. Стендовые испытания азотированных в безводородных средах зубчатых колес, коленчатых, шлицевых и распределительных валов, коленчатых валов показали повышение стойкости в 1,6 ... 3 раза, плунжерных насосов и подшипников качения специального назначения - в 1,5 раза по сравнению с серийной технологией. Промышленные испытания азотированных пальцев цепей тяговых транспортеров, деталей технологической оснастки для обработки

алмазов, шнеков термопластавтоматов, направляющих сопел литьевых машин, работающих в абразивных средах, позволили повысить их износостойкость в 1,9 ... 3,5 раза. Испытания азотированных деталей технологических машин для предприятий пищевой промышленности, объектов, работающих в агрессивных средах, подтвердили повышение их износостойкости в 2 ... 5 раз. Апробация в производственных условиях азотированного в безводородных средах металлорежущего инструмента (фрез, сверл, метчиков, плашек, токарных резцов и др.) обеспечила повышение его износостойкости в 1,7 ... 3 раза в зависимости от условий резания. Долговечность азотированного дереворежущего инструмента повышалась в 3 ... 5 раз. Результаты исследований внедрены более чем на 60 предприятиях разных отраслей. Следует отметить, что азотирование может проводиться не только в тлеющем, но и в дуговом разряде, приоритет этой технологии принадлежит ННЦ «Харьковский физико-технический институт».

Оборудование для реализации процесса безводородного азотирования имеет ряд принципиальных конструктивных отличий в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами, состоящими, прежде всего в наличии системы подготовки безводородной газовой среды, позволяющей дозировать и подготавливать многокомпонентные насыщающие газовые смеси, в том числе и в ходе процесса. В принципиальном плане такая система существенно проще по конструкции и надежнее, безопаснее в эксплуатации аналогичных устройств для азотирования в водородсодержащих газовых средах. Возможное наличие замкнутой системы циркуляции рабочих газов обеспечивает еще большую экономичность и экологическую чистоту работы установок. Контролер процесса, предназначенный для автоматического выхода на заданный режим и поддержания его с высокой точностью и надежностью, гарантирует отсечку перехода тлеющего разряда в дуговой. Выбор конструктивной схемы установки, в том числе и по количеству разрядных камер, их конструктивной схеме зависит от конкретных условий производства.

Как отмечалось выше, разработанная энергетическая модель безводородного азотирования в тлеющем разряде [3] позволяет не только качественно прогнозировать результаты модификации, а, соответственно, проектировать и оптимизировать технологические режимы, но и совершенствовать процесс. По своей физической сущности он представляет совокупность нескольких конкурирующих субпроцессов: образование нитридов, диффузия азота в глубину поверхности и ее распыление. В зависимости от соотношения интенсивности каждого из них в той или иной мере изменяются реальные результаты модификации. Именно регулируя соотношение условий для главных субпроцессов на поверхности металла, можно получить модифицированный поверхностный слой с различными свойствами: более твердый, обладающий большими пластичными свойствами, с необходимой глубиной преобразования поверхности, а также с требуемыми антифрикционными параметрами, коррозионной стойкостью и т. п. Подобное регулирование достигается не только выбором фиксированных параметров технологического режима, но и применением процессов различного типа.

По характеру взаимосвязи параметров технологического режима азотирования процессы разделяются, прежде всего, на технологии с взаимосвязанными и независимыми параметрами. Параметры технологического режима разделяются на энергетические (напряжение, плотность тока, иногда удельная мощность) и режимные (температура, давление и состав газовой среды). В случае, когда параметры режима взаимосвязаны, который является преимущественно применяемым, энергетические характеристики не могут в определенной мере выбираться произвольно, так как для обеспечения, например, требуемой температуры для каждой конкретной садки устанавливаются некоторые комбинации энергетических показателей разряда. В свою очередь подобное условие не позволяет регулировать соотношение между интенсивностью основных перечисленных выше субпроцессов так, как этого требовали бы необходимые по условиям эксплуатации результаты обработки. Обычно выход из подобной ситуации состоит в применении дополнительных, независимых от разряда, источников нагрева обрабатываемых деталей.

По типу изменения параметров технологического режима процессы разделяются на постоянные (точнее с учетом особенностей формирования напряжения на электродах разрядной камеры с помощью тиристорных приборов – условно постоянные), когда заданная комбинация характеристик технологии остается неизменной на протяжении всего цикла обработки, и нестационарные, в которых подобная стабильность не соблюдается. Последний вариант включает в принципе бесконечное множество подвариантов. К преимуществу первой группы процессов относится простота управления технологией и, соответственно, систем управления, меньшая стоимость оборудования и другие отсюда вытекающие последствия.

Более сложные, но и открывающие гораздо большие возможности в смысле вариативности результатов обработки, нестационарные процессы. Их в свою очередь можно разделить на макрофазовые и мультифазовые. Макрофазовые технологии азотирования в тлеющем разряде состоят из нескольких отдельных периодов, продолжительность которых – одного порядка (сопоставима) с общей продолжительностью обработки. В мультифазовых режимах предусматривается изменение энергетических характеристик, причем период отдельных циклов сопоставим со временем перехода тлеющего разряда в дуговой и продолжительностью гашения разряда. Уже это условие предусматривает целый ряд преимуществ чисто технологического свойства: упрощается система управления, так как практически можно допустить отсутствие контроллеров управления процессом с устройствами предотвращения перехода тлеющего раз-

ряда в дуговой. В свою очередь это существенно упрощает требования к подготовке садки и, прежде всего, не требует особой тщательности установки и фиксации обрабатываемых деталей без наличия щелей (при постоянном питании в подобных местах обязательно возникает локальный дуговой разряд, приводящий к повреждению поверхности и к невозможности протекания процесса). Еще одним очень важным следствием применения мультифазных режимов является эффект накачки ионов в закрытые полости, что предопределяет возможность азотирования отверстий с большой относительной длиной, узких пазов и других аналогичных исключений поверхности. Подобный эффект возникает из-за того, что в момент отключения напряжения или падения его до уровня ниже значения горения разряда ионы продолжают по инерции двигаться теперь уже в условиях отсутствия поля и входят в ту область, где после возобновления питания и разряда напряженность поля как движущий фактор практически отсутствует.

Разновидностями мультифазовых процессов являются циклически коммутируемый и аналоговый. В случае циклически коммутируемого разряда микрофазы наличия питания на электродах разрядной камеры чередуются с микрофазами его отсутствия. Эффективность и результативность процесса, а также упомянутые выше технологические следствия применения циклически коммутируемого разряда могут регулироваться частотой и скважностью сигнала на входе системы управления питанием. В отличие от циклически коммутируемого разряда аналоговый предусматривает периодическое изменение напряжения по определенной зависимости в диапазоне, когда энергия ионов может быть как в зоне, способствующей образованию нитридов, так и при значениях, предопределяющих распыление поверхностного слоя. Соотношение и интенсивность отдельных микрофаз регулируется формой управляющего сигнала, а также его амплитудой. Принципиальная разница между аналоговым режимом и упомянутым выше макрофазовым заключается в том, что, несмотря на якобы родство влияния на последствия обработки, результативность процессов существенно разная. Этот тезис объясняется следующим. Как уже отмечалось выше, модификация поверхности с использованием в качестве активатора тлеющего разряда является, в сущности, совокупностью нескольких конкурирующих субпроцессов. Стимулирование любого из них или, напротив, угнетение другого путем изменения параметров технологического режима в области, которые наиболее эффективны для того или другого субпроцесса, коренным путем влияет на формирование поверхностного модифицированного слоя. Однако реакция на подобную смену энергетики модификации разная для макрофазового и аналогового вариантов. Дело в том, что если, например, в течение длительного времени сначала формируется слой нитридов (макрофазовый процесс), а затем стимулируется бомбардировка этой же поверхности более высокоэнергетическим потоком, то в значительной мере следствием подобного чередования фаз режима будет кроме распыления поверхностного монослоя еще и разрушение более глубоко расположенных слоев с соответствующим стимулированием диффузии азота в глубину поверхности. В случае аналогового мультифазового процесса эффект диффузии может быть менее заметным, поскольку незначительный слой нитридов, образованный в предыдущей фазе энергетического содействия соответствующей реакции, в основном при повышении энергии падающего потока будет распыляться. Результирующий эффект естественно может быть существенно разным: формирование только зоны нитридов при практически отсутствии зоны внутреннего азотирования или незначительный слой нитридов или даже его отсутствие при мощной зоне твердого раствора азота в приповерхностном слое. Соответственно кардинально будут отличаться эксплуатационные свойства модифицированной поверхности.

## Выводы

В настоящее время технически возможно азотирование в тлеющем разряде практически всех сталей, чугунов, титановых и легких сплавов, твердого сплава. С позиций приоритетности исследовательских задач наиболее перспективными очевидно должны быть та часть научного направления, которая касается технологий с нестационарным питанием, а также режимов с автономными (взаимно независимыми) параметрами.

## Литература

1. Keller K. Hochfeste Maschinenteile durch Ionitrieren von Martensitgehärtetem Stahl // Fachberichte für Oberflächentechnik, 1971. – №3. – S. 92-94.
2. Edenhofer B. The ion nitriding process thermo chemical treatment of steel and cast iron materials // Metal and material technological. – 1976. – V. 8. – N 8. – P. 421-426.
3. Пастух И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков: Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт». – 2006. – 364 с.

Поступила в редакцию 29.05.2013

Pastukh I.M., Sokolova G.N., Luk'januk N.V. **Nitriding with glow discharge: state and prospects.**

The analysis of the modern state is resulted, prospects of development and application of technologies nitration with glow discharge.

**Key words:** nitration, glow discharge, state, prospects.

### References

1. Keller K. Hochfeste Maschinenteile durch Ionitrieren von Martensitgehärtetem Stahl. Fachberichte für Oberflächentechnik, 1971. №3. S. 92-94.
2. Edenhofer B. The ion nitriding process thermo chemical treatment of steel and cast iron materials. Metal and material technological. 1976. V. 8. N 8. P. 421-426.
3. Pastukh I. M. Theorija i praktyka bezvodorodnogo azotirovania v tleushchem razrjade. Kharkov, National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology". 2006. 364 p.