

## ВПЛИВ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ БЕЗВОДНЕВОГО АЗОТУВАННЯ У ТЛІЮЧОМУ РОЗРЯДІ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ 40Х

Н. М. СТЕЧИШИНА<sup>1</sup>, М. С. СТЕЧИШИН<sup>1</sup>, В. П. ОЛЕКСАНДРЕНКО<sup>1</sup>,  
О. А. ЛИТВИНЕНКО<sup>2</sup>, А. В. МАРТИНЮК<sup>1</sup>, В. Ю. СУХЕНКО<sup>3</sup>,  
М. І. ЦЕПЕНЮК<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Хмельницький національний університет;

<sup>2</sup> Національний університет харчових технологій, Київ;

<sup>3</sup> Національний університет біоресурсів та природокористування, Київ;

<sup>4</sup> Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя

Досліджено вплив режимних (температура, склад та тиск газової суміші) і енергетичних характеристик (напруга, густина струму, питома потужність розряду) за безводневого азотування в тліючому розряді (БАТР) на структуру, фазовий склад азотованих шарів. Показано, що завдяки комбінації режимних та енергетичних параметрів БАТР можна досягнути фізико-хімічних показників азотованих шарів заданих умовами експлуатації.

**Ключові слова:** безводневе азотування в тліючому розряді, фазовий склад, напруга, густина струму, питома потужність розряду.

The influence of the regime (temperature, composition of a gas mixture and its pressure) and energy characteristics (voltage, current density, specific discharge power) under non-hydrogenated nitriding in a glow discharge (NHGD) on the structure, phase composition of the nitrated layers is investigated. It is shown that because of the combination of regime and energy parameters of the NHGD it is possible to reach the physical and chemical indicators for the nitrated layers assigned by the exploitation conditions.

**Keywords:** non-hydrogenated nitriding in a glow discharge, phase composition, voltage, current density, specific discharge power.

**Вступ.** Одним із сучасних і ефективних методів зміцнення металів є азотування в тліючому розряді (БАТР) в середовищі аміаку або в безводневому середовищі (азот + аргон). БАТР унеможлиблює вибух установки й водневе окрихчування поверхонь внаслідок дифузії водню, який утворюється під час розпаду аміаку в глибині металу. Крім того, БАТР є екологічно чистим. Також на сьогодні більшість досліджень присвячена азотуванню з взаємозалежними параметрами, тобто кожній комбінації режимних параметрів (температура, склад па тиск газової суміші) автоматично відповідає комбінація енергетичних (напруга, густина струму, питома потужність розряду), внаслідок чого останніх не розглядають як керовані чинники процесу [1].

Серед усіх режимних характеристик найважливіша є задана температура поверхні, оскільки для її досягнення й підтримки упродовж усього азотування необхідна конкретна комбінація напруги й густини струму. Забезпечення заданої температури поверхні альтернативними чинниками дає можливість у ширшому діапазоні змінювати енергетичні параметри БАТР. У світовій практиці для цього використовують камери “з гарячими стінками” [2]. Забезпечення заданої температури

поверхні завдяки цьому дає змогу не тільки скоротити тривалість азотування, але й відкриває принципово нові можливості поліпшення керованості БАТР і одержання властивостей поверхонь металевих матеріалів залежно від умов їх експлуатації. Незважаючи на це, БАТР майже не досліджували.

Нижче наведені порівняння фізико-хімічних властивостей азотованих поверхонь на прикладі сталі 40Х, отриманих за азотування з автономними енергетичними й взаємозалежними режимами БАТР.

**Матеріали й методи випробувань.** На прикладі сталі 40Х вивчили вплив енергетичних параметрів БАТР на глибину залягання нітридного й дифузійних шарів, їх фазовий склад і мікротвердість поверхні.

Азотували на установці УАТР-1, сконструйованій й виготовленій у Подільському науковому фізико-технологічному центрі (ПНФТЦ) Хмельницького національного університету. Установа є діодного типу на сталому струмі й була додатково укомплектована нагрівальними елементами, розміщеними в газорозрядній камері, що давало можливість довільно змінювати напругу  $U$ , а густину струму  $j$  визначати як відношення сили струму до сумарної площі деталей (зразків) садки й підвіски ( $j = I/S$ , А/м<sup>2</sup>). Конструктивні особливості установки для БАТР за взаємозалежних і автономних режимів азотування показані у праці [3].

**Режими азотування.** Вплив температури, складу та тиску газового середовища й тривалості насичення на структуру, фазовий склад й відповідно на фізико-хімічні властивості поверхневих азотованих шарів всебічно досліджено раніше [1–6]. Тому насичували в суміші 80% N<sub>2</sub> (азоту) і 20% Аг (аргону) за температури  $T = 833$  К упродовж  $\tau = 4$  h. Напругу й силу струму обирали довільно, враховуючи досвід попередніх досліджень. Технологічні режими БАТР наведені в табл. 1.

**Таблиця 1. Характеристика режимів БАТР**

Режими	Порядковий номер експерименту								
	1*/1**	2	3	4*/4**	5	6	7*/7**	8	9
Тиск $p$ , Па	53,2			106,4			159,6		
Напруга $U$ , V	1100/680	820	515	840/610	515	300	700/540	515	300
Густина струму $j$ , А/м <sup>2</sup>	11/15,3	7,2	3,2	13,2/16,4	7,2	2,8	15,8/17,2	12,8	7,2
Питома потужність тліючого розряду $w$ , кВт/м <sup>2</sup>	12,1/10,4	5,9	1,65	11,1/10,0	3,7	0,84	11,1/9,3	6,6	2,2

\* Азотування з взаємозалежними параметрами; \*\* – зі застосуванням підвіски іншої форми і розмірів; 2, 3, 5, 6, 8, 9 – азотування з незалежними енергетичними параметрами.

Питома потужність тліючого розряду визначали за формулою

$$W = UI / S = Uj,$$

де  $S$  – сумарна площа деталей (зразків) і підвіски (площа катода).

Експерименти 1\*, 4\*, 7\* виконували за взаємозалежних режимів азотування (перша серія дослідів), тобто кожному тиску суміші відповідають значення напруги й густини струму. Друга серія дослідів (1\*\*, 4\*\*, 7\*\*) – за тих же режимів, але зі зміненою формою підвіски, а отже, з іншою площею поверхні катода. Експерименти 2, 3, 5, 6, 8 і 9 відповідають автономним режимам БАТР. При цьому режими 3, 5 і 8 при  $U = 515$  V = const, а режими 2, 5 і 9 при  $j = 7,2$  А/м<sup>2</sup> = const.

Металографічні дослідження виконували на мікроскопі МІМ-10 після травлення мікрошліфів 3%-им спиртовим розчином азотної кислоти. Мікротвердість

визначали мікротвердіміром ПМТ-3 за навантаження 0,98 N з фіксацією твердості на поверхні й на відстані від неї 25, 50, 100, 200, 500  $\mu\text{m}$ . Для рентгенофазового аналізу використовували дифрактометр ДРОН-3 у діапазоні кутів  $\theta$  від  $20^\circ$  до  $100^\circ$  з кроком сканування  $0,1^\circ$  й тривалості експозиції 10 s.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Фізико-хімічні характеристики азотованих шарів сталі 40X за взаємозалежних і автономних режимів насичення наведені в табл. 2.

**Таблиця 2. Фізико-хімічні характеристики азотованих шарів**

Режими	Порядковий номер експерименту								
	1*/1**	2	3	4*/4**	5	6	7*/7**	8	9
Товщина нітридної зони	7,86/5,26	6,27	0	8,00/2,72	3,20	0	7,13/5,39	5,96	0
Товщина дифузійного шару $h$ , $\mu\text{m}$	200/250	150	50	200/250	10	10	300/300	150	0
Мікротвердість поверхні $HV_0$	1058/1084	1041	282	1019/1067	360	331	1098/1151	641	263

Крім порівняння фізико-хімічних азотованих шарів сталі 40X за БАТР зі взаємозалежними й автономними енергетичними режимами, метою було перевірити вплив питомої потужності тліючого розряду  $w$  (т.зв. густина енергії плазми), коли залежність тиску газової суміші від питомої потужності розряду має екстремальний характер: тобто тиск газової суміші, який відповідає максимуму  $w$  забезпечує одержання азотованого шару найбільшої глибини [6]. Однак дослідження [3] і результати дослідів (рис. 1) не підтверджують таку екстремальну залежність.

Зміна форми підвіски призвела до зміни значень  $w$  (рис. 1), маємо суттєво менші енергетичні витрати на азотування (крива II). Однак не це є основною перевагою, а головно фізико-хімічні властивості зміцнених шарів, які забезпечують задані експлуатаційні показники. Так, висловлюють [7, 8] сумніви в правомірності застосування питомої потужності як єдиного енергетичного критерію через можливість довільного комбінування її значень із різними напругами й густинами струму за сталого тиску газової суміші. Дослідження показали, що доцільнішим є оцінювання змін напруги й густини струму. Питома потужність розряду може служити тільки оцінкою переходу від “темного” до тліючого або електродугового розряду.

Дослідження вольт-амперних характеристик БАТР із взаємозалежними (без попереднього підігріву зразків) параметрами показали істотну їх відмінність за зміни форми й розмірів підвіски (рис. 2). Так, зміна підвіски призвела до зсуву вольт-амперної характеристики процесу вліво: зменшення напруг викликало збільшення густини струму з одночасними зниженням  $w$  (рис. 1). При цьому режимні параметри (тиск, температура, склад суміші й тривалість азотування) незмінні. Збільшення тиску суміші також призводить до зменшення напруги з одночасним зростанням густини струму (рис. 2). Оскільки приріст абсолютного значення струму суттєво менший порівняно з абсолютним значенням напруги (табл. 1), то в результаті одержуємо зниження питомої потужності енергетичного потоку  $w$  (рис. 1).

Згідно з працею [6], за незмінного складу газової суміші в області тисків 100...120 Pa є мінімум активної потужності розряду. У дослідях цю залежність не прослідковуємо (рис. 1). Очевидно, це пов'язано з відсутністю вимірювань активної потужності потоку енергії, яка впливає на поверхню металу й обумовлена

швидкістю електронів [3], але фіксуємо електричну потужність ( $W = Uj$ ), яка може бути меншою від активної на 35...300% [3].

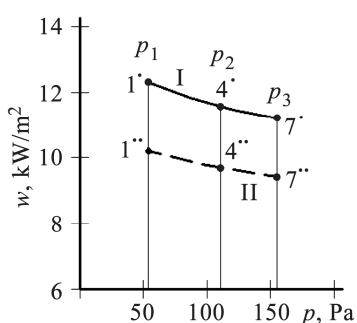


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Залежності питомої потужності розряду  $w$  від тиску газової суміші за взаємозалежних режимів БАТР: I – режими  $1^*$ ,  $4^*$  і  $7^*$ ; II – за зміни форми підвіски (режими  $1^{**}$ ,  $4^{**}$  і  $7^{**}$ ).

Fig. 1. Dependences of specific power of the discharge  $w$  on pressure of gas mixture under interdependent modes of NHGD: I – modes  $1^*$ ,  $4^*$  and  $7^*$ ; II – when changing the suspension geometry (modes  $1^{**}$ ,  $4^{**}$  and  $7^{**}$ ).

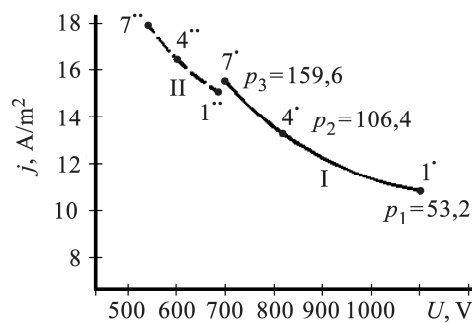


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Вольт-амперні характеристики БАТР за автономних і взаємозалежних режимів насичення (I і II – різні форми підвісок).

Fig. 2. Volt-ampere characteristics of the NHGD process in autonomous and interdependent saturation modes (I and II – different geometry of suspensions).

Згідно з енергетичною теорією, за БАТР відбуваються такі основні субпроцеси: утворення нітридів, розпилення поверхні й дифузія азоту вглиб металу [3]. Енергетичні умови основних субпроцесів суттєво різняться. Так, нітриди утворюються за низьких енергій і, навпаки, розпилення поверхні активізується за високих значень напруги. Що вища густина струму, то інтенсивніша дифузія розпиленого на поверхні азоту вглиб металу з утворенням нітридного й дифузійного шарів [3, 6]. Кожний з вищезазначених процесів насамперед реалізується в тих випадках, які енергетично найвигідніші [3].

Згідно з результатами досліджень, за незмінних тривалості азотування, складу та тиску газової суміші для кожної серії дослідів основними чинниками, які впливають на БАТР, є вольт-амперні характеристики процесу. На рис. 3 проілюстровані залежності глибин дифузійного  $h$  і нітридного шарів  $h_N$  від напруги  $U$  і густини струму  $j$  за взаємозалежних режимів азотування.

Зі збільшенням тиску суміші (точки  $1^*$ ,  $4^*$  і  $7^*$ ) автоматично зменшується напруга  $U$  і глибина дифузійного шару  $h$  (рис. 3a). За зміненої форми підвіски (точки  $1^{**}$ ,  $4^{**}$  і  $7^{**}$ ), навпаки, зі зростанням тиску збільшуються значення  $h$  (рис. 3a, крива II). Однак при цьому за тиску  $p = 106,4$  Pa (точки  $4^{**}$  і  $4^*$ ) є мінімальні глибини дифузійного  $h$  і нітридного  $h_N$  шарів (рис. 3a; крива II і крива I на рис. 3b). Навпаки, зі збільшенням тиску суміші ( $1^*/1^{**}$ ,  $4^*/4^{**}$ ,  $7^*/7^{**}$ ) зростає глибина нітридної зони  $h_N$  і відповідно зменшується напруга (рис. 3b). Різка відмінність кривих I і II, а також наявність мінімумів на кривих I і II в точках  $4^*$  і  $4^{**}$  (рис. 3a, b) свідчать про залежність БАТР від форми підвіски, розміщення на ній деталей, наявності на них гострих країв, виїмок, отворів тощо. Перелік чинників, які впливають на результати БАТР, наведений в праці [7]. Мінімум на кривій I (точка  $4^*$  на рис. 3b), крім перерахованих чинників, можна обґрунтувати також мінімумом активної (споживаної) потужності за тиску  $p = 106,4$  Pa [3, 6].

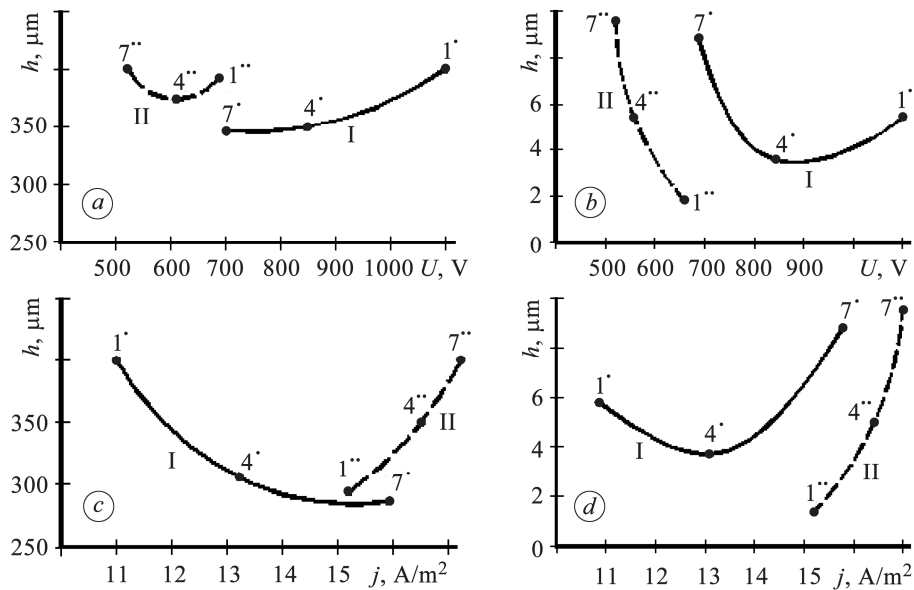


Рис. 3. Залежності глибин дифузійного шару  $h$  (а) і нітридної зони  $h_N$  (б) від напруги  $U$  та густини струму  $j$  (с, d) (I і II – різні форми підвісок) за взаємозалежних характеристик БАТР.

Fig. 3. Dependences of the diffusion layer depths  $h$  (a) and the nitride zone  $h_N$  (b) on the voltage  $U$  and the current density  $j$  (c, d) (I and II – different geometries of suspensions) for interdependent characteristics of NHGD.

Зі збільшенням тиску газової суміші зростає густина струму  $j$  і зменшується  $h$  (рис. 3с, крива I). Одночасно збільшується глибина нітридної зони  $h_N$  (рис. 3d, крива I). Тут також за тиску  $p = 106,4$  Па маємо мінімум (точка 4<sup>\*</sup>).

За зміни форми підвіски з підвищенням тиску зростає  $j$ , а також  $h$  і  $h_N$  (рис. 3с і d, криві II), що вказує на важливість врахування впливу додаткових чинників на результати БАТР, а саме форми й площі поверхні підвіски, характеру розміщення деталей на ній, наявності виїмок, гострих країв на деталях тощо.

За автономних режимів БАТР зі збільшенням тиску при  $U = 515$  V = const (точки 3, 5 і 8 на рис. 4) питома потужність розряду росте, а при  $j = 7,2$  A/m<sup>2</sup> = = const (точки 2, 5 і 9 на рис. 4) зменшується.

Як бачимо (рис. 5), зі збільшенням тиску  $p_1, p_2, p_3$  ростуть значення  $U$  і  $j$ . Зазначені залежності майже прямолінійні. Однак у всіх випадках  $U$  і  $j$  для режимів із взаємозалежними параметрами вищі, ніж для автономних. При цьому з ростом тиску знижується напруга, однак, для забезпечення тліючого розряду в камері автоматично підвищується питома густина струму  $j$  (точки 1<sup>\*</sup>, 4<sup>\*</sup> і 7<sup>\*</sup> на рис. 5).

Результати рентгеноструктурного аналізу і вимірювання мікротвердості за товщиною азотованого шару також свідчать про те, що структура і фазовий склад сталі 40X залежать від енергетичних характеристик розряду. Енергетичні умови основних субпроцесів (утворення нітридів, розпилення поверхні і дифузія азоту) суттєво відрізняються. Співвідношення інтенсивності основних субпроцесів визначає структуру і фазовий склад азотованих шарів. Залежно від поточної комбінації енергетичних параметрів азотований шар може формуватися за різними напрямками. Інтенсивність утворення тієї чи іншої фази може бути різною не лише за значенням, але і за знаком, оскільки попередньо утворена фаза може зникнути. Так, нітридна фаза  $h_N$  внаслідок подальшої дифузії азоту вглиб металу зникає і утворюється зона внутрішнього азотування – азотистий  $\alpha$ -твердий роз-

чин Me[N] (див. табл. 1, режим 9), або нітридний шар з невеликою кількістю  $\gamma$ -фази (Fe<sub>4</sub>N) (режим 3).

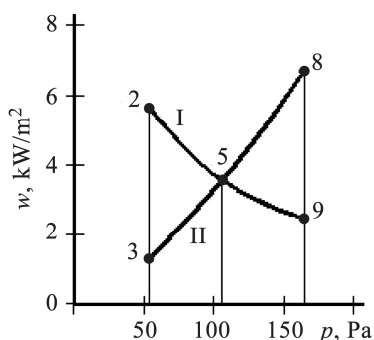


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Залежність питомої потужності  $w$  від тиску газової суміші  $p$  при БАТР з автономним режимом насичення (крива I – азотування при  $U = 515 \text{ V} = \text{const}$ , II – при  $j = 7,2 \text{ A/m}^2 = \text{const}$ ).

Fig. 4. Dependence of the specific power  $w$  on the pressure of the gas mixture  $p$  under NHGD with autonomous saturation mode (curve I – nitriding at  $U = 515 \text{ V} = \text{const}$ , II – at  $j = 7.2 \text{ A/m}^2 = \text{const}$ ).

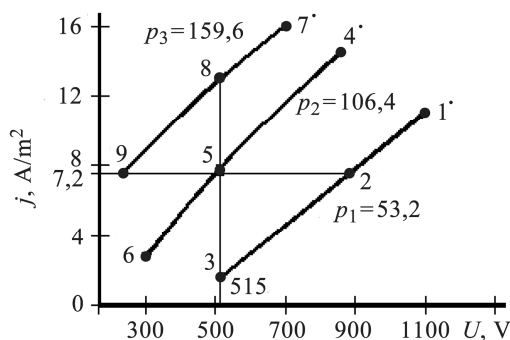


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Залежність вольт-амперних характеристик БАТР від тиску газової суміші.

Fig. 5. Dependence of the volt-ampere characteristics of NHGD on the pressure of the gas mixture.

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, за максимальних значень енергетичних параметрів (усі режими зі взаємозалежними параметрами 1\*/1\*\*, 4\*/4\*\*, 7\*/7\*\*, режим 8 і частково 5 з автономними параметрами насичення) формується азотований шар, який складається з  $\epsilon$ (Fe<sub>2</sub>N),  $\gamma$ (Fe<sub>4</sub>N) і  $\alpha$ (Me[N])-фаз. Зниження напруги й густини струму призводить до збільшення частки  $\gamma$ -фази у нітридній зоні азотованого шару й відповідно до зменшення  $\epsilon$ -фази (режими 7, 8). За мінімальних значень енергетичних характеристик нітридний шар на поверхні не утворюється й він складається тільки з  $\alpha$ -фази (табл. 1, режим 9). Відповідно змінюються корозійні [8], втомні характеристики [9], міцності й пластичності [10], залишкові напруження стиску [11] азотованих шарів.

### ВИСНОВКИ

Традиційно фіксовані режимні параметри (температура, газова суміш, тиск і тривалість насичення) без врахування енергетичних характеристик (напруга, густина струму й питома потужність розряду) суттєво зменшують технологічні можливості БАТР. За контрольованого регулювання енергетичних характеристик БАТР досягають значного зниження енергоємності азотування. Енергетичні рівні основних субпроцесів суттєво різняться: нітриди утворюються за низьких енергій, розпилення поверхні реалізується за високих значень напруги, а дифузія азоту відбувається за підвищених густин струму. Коли енергія потоку недостатня, тліючий розряд може не виникнути, або за недостатньої напруги шар нітридів на поверхні не розпилиться і він виступить в ролі бар'єра, який перешкодить дифузії у внутрішні шари металу, що призведе до низьких фізико-хімічних показників азотованих шарів. Формування тієї або іншої фази ( $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ), кількісного співвідношення між ними й необхідними експлуатаційними властивостями металу відповідно, можна досягти тільки внаслідок незалежного комбінування енергетичними і режимними характеристиками БАТР.

1. *Каплун В. Г., Каплун П. В.* Ионное азотирование в безводородных средах. – Хмельницкий: ХНУ, 2015. – 318 с.
2. *Steel Heat Treatment. Metallurgy and Technologies / Ed. by G. E. Totten.* – Portland, Oregon: Taylor & Francis Group, 2006. – 700 p.
3. *Пастух И. М.* Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. – 361 с.
4. *Influence of the ionic nitriding of steels in glow discharge on the structure and properties of the coatings / M. S. Stechyshyn, A. V. Martynyuk, Y. M. Bilyk V. P. Oleksandrenko, and N. M. Stechyshyna // Materials Science.* – 2017. – **53**, № 3. – P. 343–349.  
(*Вплив іонного азотування сталей в тліючому розряді на структуру і властивості покриттів / М. С. Стечишин, А. В. Мартинюк, Ю. М. Білик, В. П. Олександренко, Н. М. Стечишина // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2017. – **53**, № 3. – С. 49–55.)
5. *Pohrelyuk I. M., Kindrachuk M. V., and Lavryś S. M.* Wear resistance of VT22 titanium alloy after nitriding combined with heat treatment // *Materials Science.* – 2016. – **52**, № 1. – P. 56–61.  
(*Погрелюк І. М., Кіндрачук М. В., Лавриś С. М.* Зносотривкість титанового сплаву VT22 після азотування, суміщеного з термічною обробкою // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2016. – **52**, № 1. – С. 56–60.)
6. *Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б. Н. Арзамасов, А. Г. Братухин, Ю. С. Елисеев, Т. А. Панайоти.* – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1999. – 400 с.
7. *Pye D.* Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing. – Ohio: ASM International, 2003. – 256 p.
8. *Stechyshyn M. S., Stechyshyna N. M., and Kurskoi V. S.* Corrosion and electrochemical characteristics of the metal surfaces (nitrided in glow discharge) in model acid media // *Materials Science.* – 2018. – **53**, № 5. – P. 724–731.  
(*Стечишин М. С., Стечишина Н. М., Курської В. С.* Корозійні та електрохімічні характеристики у кислих модельних середовищах поверхонь металів, азотованих у тліючому розряді // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2017. – **53**, № 5. – С. 129–135.)
9. *Fatigue strength of nitrided steels in corrosion-active media of the food enterprises / M. S. Stechyshyn, M. E. Skyba, Yu. G. Sukhenko, and M. I. Tsepenyuk // Materials Science.* – 2019. – **55**, № 1. – P. 136–141.  
(*Втомна міцність азотованих сталей у корозивно-активних середовищах харчових виробництв / М. С. Стечишин, М. Є. Скиба, Ю. Г. Сухенко, М. І. Цепенюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2019. – **55**, № 1. – С. 125–129.)
10. *Strength and plasticity of the surface layers of metals nitrided in glow discharge / M. S. Stechyshyn, N. M. Stechyshyna, A. V. Martynyuk, and M. M. Luk'yanyuk // Materials Science.* – 2018. – **54**, № 1. – P. 55–60. DOI: 10.1007/s11003-018-0156-5.  
(*Міцність і пластичність азотованих у тліючому розряді поверхневих шарів металів / М. С. Стечишин, Н. М. Стечишина, А. В. Мартинюк, М. М. Лук'янюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 1. – С. 59–63.)
11. *Residual stresses in layers of structural steels nitrided in glow discharge / M. S. Stechyshyn, M. E. Skyba, M. M. Student, V. P. Oleksandrenko, and M. V. Luk'yanyuk // Materials Science.* – 2018. – **54**, № 3. – P. 395–399. Author ID: 57204929241.  
(*Залишкові напруження в азотованих у тліючому розряді шарах конструкційних сталей / М. С. Стечишин, М. Є. Скиба, М. М. Студент, В. П. Олександренко, М. В. Лук'янюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 3. – С. 96–100.)

Одержано 14.04.2021