

03;05;12

## Азотирование нержавеющей стали в плазме импульсного электронного пучка

© Н.В. Гаврилов<sup>1</sup>, А.С. Мамаев<sup>1</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

E-mail: alexander.sm@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2015 г.

Изучено формирование упроченного слоя при низкотемпературном ( $400^{\circ}\text{C}$ ) азотировании нержавеющей стали 12X18H10T в плазме электронного пучка, генерируемого в непрерывном и импульсном режимах с одинаковым средним током (2.6 А) и энергией электронов (200 eV). Несмотря на интенсивное ионное распыление поверхности в течение импульса, в обоих режимах азотирования получены одинаковые значения толщины и твердости слоя, что указывает на доминирующую роль нейтрального атомарного азота в процессе азотирования.

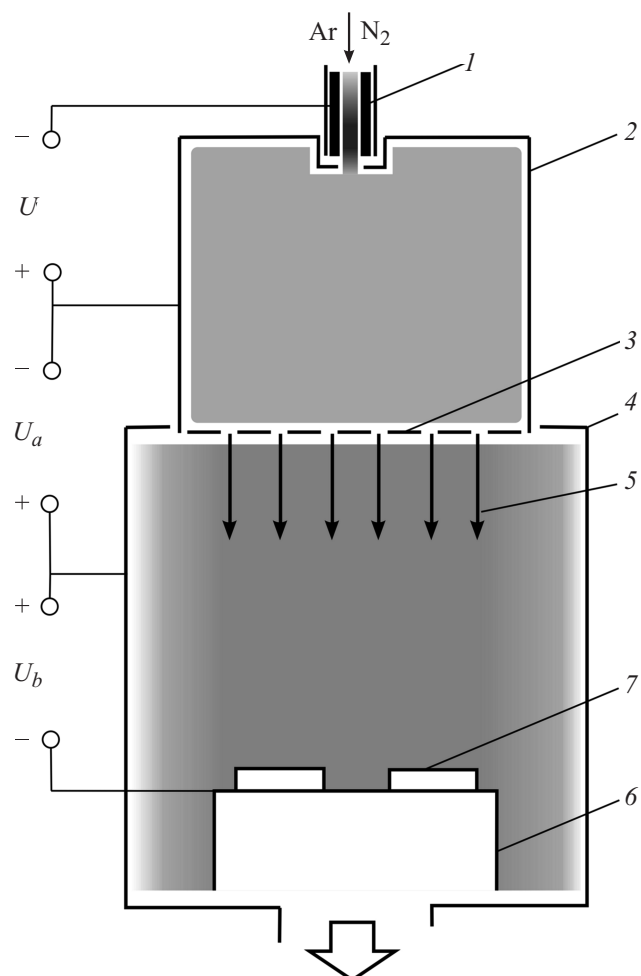
В экспериментах по низкотемпературному ( $400^{\circ}\text{C}$ ) азотированию нержавеющей стали 12X18H10T (НС) в плазме непрерывного электронного пучка (ЭП) в  $\text{N}_2\text{--Ar}$ -смеси было экспериментально подтверждено существование оптимальной плотности ионного тока  $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ , при которой достигается максимальная скорость азотирования стали, определяемая конкуренцией процессов диффузии азота и ионного распыления поверхности, и определено предельное значение  $j = 13 \text{ mA/cm}^2$ , при котором в условиях эксперимента азотирования стали не происходило [1]. Регулируемый нагрев образцов изменением параметров ЭП позволил проводить азотирование в пучковой плазме при невысоком ( $-100 \text{ V}$ ) напряжении смещения на образцах, достаточном для удаления оксидных слоев, формирующихся на поверхности НС при азотировании в безводородной среде [2,3]. Это позволило уменьшить ионное распыление поверхности и увеличить толщину модифицированного слоя.

Интерес к исследованию импульсно-периодического режима (ИПР) азотирования в плазме ЭП обусловлен продемонстрированной в результате моделирования процессов в импульсном разряде в азоте

возможностью достижения высокой концентрации атомарного азота в паузе между импульсами в результате интенсивной диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов  $N_2^+$ , а также результатами измерения методом оптической эмиссионной спектроскопии спектра плазмы импульсного низкочастотного (менее 1 kHz) разряда в азоте, которые показали, что в паузе между импульсами происходит активное взаимодействие молекул азота, находящихся в метастабильном состоянии [4,5]. Поскольку процессы взаимодействия атомарных и молекулярных частиц плазмы в паузах между импульсами для плазмы газового разряда и электронного пучка не имеют принципиальных различий, можно предположить, что применение импульсного электронного пучка также приведет к повышению концентрации в плазме атомарного азота и метастабильных молекул азота, взаимодействие которых может быть дополнительным источником атомарного азота.

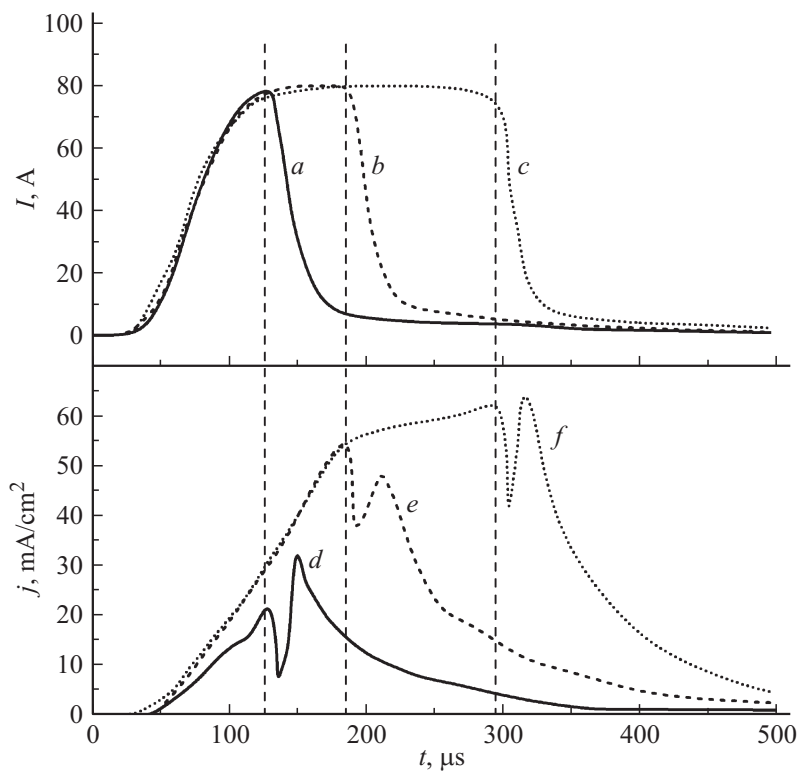
В данной работе проводится сравнительный анализ результатов азотирования НС в плазме непрерывного ЭП и в плазме, генерируемой в сильноточном ИПР ЭП. Целью экспериментов являлись изучение влияния параметров ИПР генерации плазмы на скорость азотирования НС и оценка относительного влияния процессов в активной фазе разряда и в паузах между импульсами на процесс диффузионного насыщения стали азотом.

Азотирование НС марки 12Х18Н10Т проводилось с использованием плазменного источника электронов (рис. 1) на основе разряда с самонакаливаемым полым катодом [6]. Разряд между катодом 1 и полым анодом 2 формировал в плоскости сетки 3 с размером ячейки  $0.6 \times 0.6$  mm плазменный эмиттер электронов круглого сечения площадью  $8000$  mm<sup>2</sup>. Ускоряющее напряжение  $U_a = 200$  V прикладывалось между сеткой и заземленными стенками рабочей камеры 4. ЭП 5 формировался в двойном слое пространственного заряда, образуемом вблизи сетки. Держатель образцов 6, к которому прикладывалось отрицательное напряжение смещения  $U_b$ , был установлен на расстоянии 250 mm от сетки. Температура образцов 7 измерялась термопарой. Камера откачивалась турбомолекулярным насосом до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa. Затем через катодную полость источника ЭП в камеру напускалась смесь аргона и азота. При азотировании соотношение парциальных давлений  $Ar/N_2$  составляло 0.8 при полном давлении газовой смеси 3 Pa.



**Рис. 1.** Схема разрядной системы экспериментальной установки для азотирования в плазме электронного пучка.

Образцы размером  $20 \times 10 \times 2$  mm вырезались из листовой стали и подвергались механической шлифовке, полировке и химической очистке в ультразвуковой ванне в ацетоне. После установки в камеру образцы



**Рис. 2.** Осциллограммы импульсов тока пучка  $I$  ( $a, b, c$ ) и плотности ионного тока  $j$  ( $d, e, f$ ), поступающего на образцы, приведенные для длительности импульса тока ЭП 100 ( $a, d$ ), 160 ( $b, e$ ) и  $300 \mu\text{s}$  ( $c, f$ ).

подвергались ионному распылению в течение  $10^3 \text{ s}$  в азотно-аргоновой плазме потоком ионов с плотностью тока  $j = 1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и энергией  $300 \text{ eV}$ . В режиме азотирования образцы нагревались до температуры азотирования под действием ЭП и ионов, ускоренных до энергии  $eU_b \sim 100 \text{ eV}$ .

Азотирование в непрерывном режиме генерации ЭП проводилось при сочетании тока пучка ( $2.6 \text{ A}$ ), ускоряющего напряжения ( $200 \text{ V}$ ) и напряжения смещения ( $-100 \text{ V}$ ), обеспечивающем нагрев образцов до

Режимы обработки образцов при 400°С

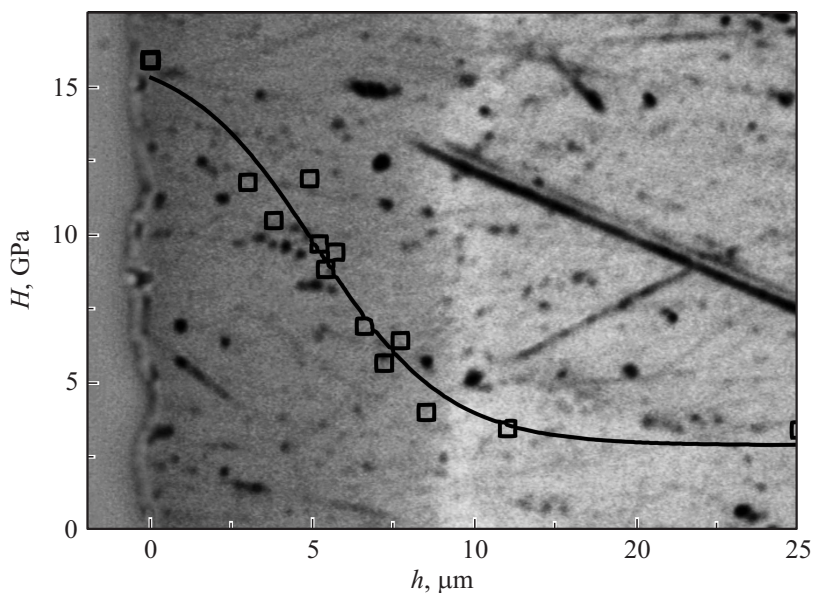
Режим №	$I$ , А	$f$ , Hz	$t$ , $\mu$ s	$j$ , mA/cm <sup>2</sup>	$j_a$ , mA/cm <sup>2</sup>	$h$ , $\mu$ m
1	2.6	—	—	3.2	3.2	8 ± 1
2	80	100	300	71	2.4	7 ± 1
3	80	250	160	62	2.4	7 ± 1
4	80	500	100	35	2.0	6 ± 1

$I$  — амплитуда тока пучка,  $f$  — частота следования импульсов тока пучка,  $t$  — длительность импульсов тока пучка,  $j$  — амплитуда плотности ионного тока,  $j_a$  — среднее значение плотности ионного тока,  $h$  — толщина азотированного слоя.

температуры 400°С, поддержание ее постоянства в процессе азотирования ( $1.44 \cdot 10^4$  s) и минимальное влияние ионного распыления. Азотирование в ИПР проводилось при постоянных значениях амплитуды тока пучка (80 А), ускоряющего напряжения (200 В) и напряжения смещения (–100 В). Сочетание значений частоты следования ( $f = 100–500$  Hz) и длительности импульсов ( $t = 100–300$   $\mu$ s) обеспечивало поддержание температуры образцов, равной 400°С. Средний ток пучка при этом сохранялся практически постоянным ( $2.6 \pm 0.2$  А). ИПР разряда с самонакаливаемым полым катодом обеспечивался приложением импульсов напряжения к разрядному промежутку с предварительно разогретым катодом, что обеспечивало быстрый рост тока в течение  $\sim 100$   $\mu$ s (рис. 2). Поскольку напряжение смещения образцов (–100 В) недостаточно для отсечки быстрых электронов пучка (200 eV), плотность ионного тока  $j$  измерялась с помощью плоского зонда с охранным кольцом, на который подавалось напряжение  $U_p = -U_a = -200$  В. Величина  $j$  изменялась пропорционально току ЭП.

Толщина азотированного слоя измерялась на поперечных шлифах образцов с помощью оптического микроскопа. Тоновый контраст азотированного слоя и основы обеспечивал точность измерения  $\pm 1$   $\mu$ m. Микротвердость измерялась с помощью ультрамикротвердомера Shimadzu DUN-211S при нагрузке на индентор 5 mN. Фазовый состав и основные структурные характеристики поверхности образцов НС определялись на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором на вторичном пучке.

В таблице представлены сводные данные по режимам обработки образцов и результатам измерений. При одинаковой средней мощно-



**Рис. 3.** Фотография поперечного шлифа азотированного образца ( $400^\circ\text{C}$ ,  $1.44 \cdot 10^4$  s) и зависимость микротвердости  $H$  от глубины упрочненного слоя  $h$ .

сти ЭП ( $\sim 500$  W) разница в толщине слоев, полученных в различных режимах азотирования, близка к погрешности измерений. Фотография поперечного шлифа образцов, иллюстрирующая метод измерения толщины азотированного слоя, показана на рис. 3. На этом же рисунке приведены результаты измерения микротвердости  $H$  на поперечных шлифах.

Данные РФА свидетельствуют о формировании фазы твердого раствора азота в аустените и отсутствии нитридных фаз легирующих примесей, что характерно для низкотемпературного азотирования аустенитной НС [7,8]. Дифрактограммы образцов, полученных в различных режимах азотирования, практически неразличимы. Основной фазой в слое является расширенный аустенит ( $S$ -фаза). Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы находятся в диапазоне от 8 до 12 nm. Дифрактограммы содержат рефлексы  $\epsilon$ -фазы ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  с гексагональной решеткой) и рефлексы неискаженной фазы  $\gamma$ -Fe от подложки.

Размеры ОКР  $\epsilon$ -фазы составляют от 10 до 12 nm. Таким образом, результаты азотирования НС в непрерывном и импульсно-периодическом режимах генерации ЭП оказались практически одинаковы.

Поскольку импульсная плотность ионного тока в экспериментах в несколько раз превышает критическое значение плотности ионного тока  $13 \text{ mA/cm}^2$ , при котором вследствие интенсивного ионного распыления поверхности образцов азотирования НС не происходит [1], можно сделать вывод, что поступление азота из газовой среды в объем металла происходит только в паузах между импульсами. Так как скважность импульсов высока (10–30) и длительность пауз значительно превышает время распада плазмы, то насыщение стали азотом можно объяснить наличием нейтрального атомарного азота в объеме или протеканием процессов, способствующих его генерации после прекращения активной фазы разряда.

Известно, что степень диссоциации азота линейно возрастает с током ЭП [9] и может достигать 16% [10]. Более высокая концентрация атомарного азота, создаваемая в импульсном разряде, которая снижается с относительно большой постоянной времени в результате ухода частиц на стенки и вследствие откачки газа из объема, может обеспечить поддержание процесса азотирования в паузах между импульсами газового разряда. Если линейный рост концентрации атомарного азота с током разряда, подтвержденный в [9], аппроксимировать в область больших токов, то при одинаковом среднем токе ЭП флюенс атомов азота на поверхности образцов будет одним и тем же для непрерывного и импульсного режима генерации плазмы, что, в первом приближении, объясняет полученные результаты.

Таким образом, практически полное совпадение результатов азотирования аустенитной нержавеющей стали в плазме ЭП в непрерывном и импульсно-периодическом режимах генерации позволяет заключить, что насыщение стали азотом в плазме ЭП обусловлено не ионной бомбардировкой, а достаточно высокой концентрацией атомарного азота в газовом объеме. Диагностика плазмы ЭП в ИПР является следующим этапом запланированных исследований.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0006 и частично поддержана грантом РФФИ № 14-08-00249-а и Программой фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-17-2-28).

**Список литературы**

- [1] *Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И.* // ФХОМ. 2012. № 5. С. 31.
- [2] *Гаврилов Н.В., Мамаев А.С.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 15. С. 57.
- [3] *Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 3. С. 88.
- [4] *Thorsteinsson E.G., Gudmundsson J.T.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. P. 045002.
- [5] *Henrion G., Fabry M., Hugon R., Bougdira J.* // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 117.
- [6] *Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И.* // ПТЭ. 2011. № 5. С. 140.
- [7] *Fossati A., Borgioli F., Galvanetto E., Bacci T.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 3511.
- [8] *Lepienski C.M. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 489. P. 201.
- [9] *Tada S., Takashima S., Ito M., Hori M., Goto T., Sakamoto Y.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 4. P. 1756.
- [10] *Taniguchi K., Sugimoto M., Masuko S., Kobayashi T., Hamagaki M., Abraha P., Hara T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. N 10A. P. L999.