05;10;12

Влияние параметров электронного пучка и ионного потока на скорость плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали

© Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков

Институт электрофизики УрО РАН, 620016 Екатеринбург, Россия e-mail: gavrilov@iep.uran.ru

(Поступило в Редакцию 11 мая 2011 г.)

Метод азотирования металлов в плазме электронного пучка использован для изменения плотности тока и энергии ионов азота при постоянной температуре образца путем изменения параметров электронного пучка (5-20 A, 60-500 eV). Пучок генерировался источником электронов на основе разряда с самонакаливаемым полым катодом. Нержавеющая сталь 12X18H10T насыщалась азотом при 500°C в течение 1 h. Измерением микротвердости на поперечных шлифах образцов получены зависимости толщины азотированного слоя от плотности ионного тока $(1.6-6.2 \text{ mA/cm}^2)$, энергии ионов (100-300 eV), давления азотно-аргоновой смеси (1-10 Pa). Толщина слоя уменьшается на $4-5\mu\text{m}$ с ростом энергии ионов на 100 V и возрастает от 19 до $33\mu\text{m}$ при увеличении плотности ионного тока. Зависимость от давления имеет максимум. Полученные результаты противоречат выводам теории об ограничении толщины слоя ионным распылением, а величина эффективного коэффициента диффузии значительно превышает известные литературные данные.

Введение

В настоящее время интенсивно развиваются методы плазменного азотирования, основанные на использовании автономных источников плазмы [1], которые в отличие от тлеющего разряда обеспечивают более гибкое управление параметрами процесса азотирования и позволяют исключить опасность повреждения поверхности материала в результате возникновения дуг, снизить интенсивность ионного распыления и исключить перегрев острых кромок изделий. Если в тлеющем разряде низкого давления обрабатываемое изделие является катодом и поэтому существует жесткая связь между плотностью тока и энергией ионов, которая задается вольтамперной характеристикой заряда, то при использовании автономных источников плазмы возможно изменение каждого из параметров при условии, что второй будет изменяться обратно пропорциональным образом, чтобы обеспечить поддержание постоянства температуры материала в процессе азотирования. Независимое изменение параметров ионного потока, которое достигается применением источников внешнего нагрева, позволяет исследовать влияние каждого из параметров ионного потока на процессы, протекающие на поверхности и в приповерхностном слое материала, и в конечном итоге определить основные факторы, влияющие на скорость азотирования металлических материалов и, в частности, нержавеющей стали. Актуальность таких исследований обусловлена тем, что величина коэффициента диффузии азота в нержавеющей стали, измеренная разными авторами в различных условиях, может различаться на несколько порядков величины [2], причем основным фактором, приводяющим к столь существенному расхождению результатов, чаще всего является плотность ионного тока. В связи с этим в последнее время значительное развитие получили модели процесса азотирования, основанные на диффузии атомов азота под действием внутренних напряжений, возникающих при внедрении азота в кристаллическую решетку азотируемого материала [3,4].

В исследованиях процесса азотирования сталей широко используют источники ионов, например источник Кауфмана, которые позволяют надежно контролировать параметры ионного потока, а также ВЧ- и ЭЦР-разряды в качестве автономных источников плазмы [5–7]. В последнее время для этих целей используют также и плазму, генерируемую низкоэнергетическим электронным пучком [8–10]. Электронный пучок как генератор плазмы характеризуется меньшим уровнем потерь энергии на нагрев электронов и возбуждение нейтралов по сравнению с газовыми разрядами, а также может одновременно обеспечивать нагрев изделий, что позволяет независимо изменять плотность тока и энергию ионов без использования дополнительных устройств внешнего нагрева.

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров потока ионов, поступающих из плазмы, создаваемой электронным пучком, а также давлении газа на скорость азотирования аустенитной нержавеющей стали. Описан плазменный источник широкого пучка электронов с током до 20 А при энергии 0.1-0.5 keV, стабильно работающий при давлении до 10 Pa. Приводятся результаты зондовой диагностики параметров плазмы, а также полученные измерением микротвердости на поперечных шлифах результаты измерений толщины азотированного слоя.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в цилиндрической рабочей камере диаметром 450 и длиной 500 mm, откачиваемой турбомолекулярным насосом ТМН-500 до предельного давления $1 \cdot 10^{-3}$ Ра (рис. 1). Источник электронов с плазменным катодом, установленный на верхнем фланце камеры, генерировал электронный пучкок круглого сечения площадью 100 cm². В источнике электронов использован разряд с самонакаливаемым полым катодом (СНПК) 1 и расширенной анодной частью. Плазменный эмиттер электронов формировался в плоскости сетки 3, установленной на торце полого анода 2. Ускоряющее напряжение прикладывалось между сеткой и заземленным коллектором 4, расположенным на расстоянии 120 mm от сетки. На коллекторе установлен изолированный столик 5 для размещения образцов, к которому прикладывалось отрицательное напряжение смещения. Температура образцов измерялась термопарой. В экспериментах использовалась азотно-аргоновая смесь, причем аргон напускался через полый катод, азот подавался непосредственно в камеру. Соотношение потоков Ar: N2 составляло 1:1. Рабочий диапазон давлений газа в камере составлял 0.1-10 Ра.

Для зажигания СНПК использовался вспомогательный разряд в электродной системе типа обращенный магнетрон, плазма которого обеспечивала зажигание тлеющего разряда с холодным полым катодом между катодом I и полым анодом 2 с током до 2 A, который за время менее 1 min переходил в термоэмиссионный режим. Напряжение горения СНПК U_d составляло 40 V при токе 20 A и потоке газа через полый катод 80 cm³/min. В установившемся режиме электроны из-



Рис. 1. Схема эксперимента.

влекались из плазмы разряда, заполняющей полый анод, и ускорялись в формирующемся вблизи сетки двойном слое пространственного заряда между эмитирующей и пучковой плазмами. Такая система формирования пучка позволяла в широких пределах изменять ток и энергию ускорения электронов. При заданных параметрах пучка и давлении газа подбором размера ячеек сетки ток пучка устанавливался близким к току разряда.

Установленные на столике 5 образцы 6 нагревались электронным пучком и потоком ионов, ускоренных до энергии, соответствующей приложенному напряжению смещения U_s, которое в большинстве экспериментов поддерживалось постоянным и равным 100 V. Как известно, особенностью азотирования нержавеющих сталей в безводородных средах является необходимость ионного распыления поверхности для удаления динамического оксидного слоя [11]. Плотность ионного тока на образцы зависела от давления газа, тока и начальной энергии электронов в пучке. Ток электронного пучка регулировался в пределах 5-20 А, ускоряющее напряжение U_a устанавливалось в пределах 50-500 V. Для исключения дугообразования использовался импульснопериодический режим генерации пучка с частотой повторения импульсов 500 Hz, длительность паузы составляла 50 µs. Продолжительность ионного азотирования составляла 1 h.

Образцы с размерами $15 \times 15 \times 2$ mm вырезались из листовой аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T и подвергались электрополировке для удаления поверхностного напряженного слоя с измененным фазовым составом толщиной до $10 \,\mu$ m. Перед установкой в камеру образцы очищались в ультразвуковой ванне с ацетоном. В камере проводилась завершающая очистка поверхности образцов ионным распылением в создаваемой электронным пучком аргоновой плазме в течение 20 min (Ar⁺, 1 mA/cm², 300 eV).

Профиль микротвердости в азотированном слое нержавеющих сталей близок к прямоугольному [12], а скорость формирования слоя при температуре 500°С в наших экспериментах составляла 20-30 µm/h. Наличие четкой границы слоя и возможность формирования за короткое время слоя с толщиной, на порядок большей размера отпечатка индентора, позволили использовать метод измерения микротвердости в поперечных шлифах для изучения влияния параметров плазмы на скорость азотирования стали. Использование несколько более высоких температур, чем те, при которых в нержавеющих сталях формируется фаза "расширенного" аустенита с высокой концентрацией азота в твердом растворе [13], не меняет характера полученных зависимостей скорости азотирования от параметров ионного потока, но позволяет существенно сократить затраты времени на многофакторный эксперимент. Для дополнительного контроля результатов измерений использовались микрофотографии поперечных шлифов, полученные на растровом электронном микроскопе Jeol JSM 6490 LV, тоновый контраст слоя и основы на которых позволял определять границу слоя без травления шлифов. Профиль микротвердости измерялся прибором ПМТ-3. Глубинные профили распределения азота в поперечных шлифах измерялись с помощью энергодисперсионной приставки к растровому электронному микроскопу.

Диагностика плазмы, создаваемой электронным пучком, проводилась с помощью подвижного собирающего ленгмюровского зонда, экранированного от быстрых электронов пучка.

Результаты эксперимента

Плазма в пространстве между сеткой и коллектором является анизотропной, причем степень ее анизотропии в направлении распространения пучка возрастает с увеличением давления газа. На рис. 2 показаны распределения плотности тока насыщения ионов из плазмы на экранированный ленгмюровский зонд, перемещавшийся вдоль оси пучка. С увеличением расстояния на сетке плотность ионного тока вначале повышается, а затем снижается. Такой характер зависимостей является следствием изменения отношения средней длины ионизационного пробега электрона к расстоянию до зонда, а также рассеяния пучка в результате кулоновских взаимодействий. Электронная температура азотной плазмы, оцененная по углу наклона линейного участка полулогарифмической зондовой характеристики, в диапазоне давлений 0.5-3 Ра составляла 1-2 eV, снижаясь с ростом давления.

Метод генерации плазмы электронным пучком позволяет независимо варьировать плотность тока и энергию ионов, поступающих на образец, при сохранении его



Рис. 2. Распределения плотности ионного тока вдоль оси распространения пучка. Давление газовой смеси в камере: I - 0.5, 2 - 1, 3 - 3 Ра. $I_{eb} = 10$ А, $U_a = 100$ V.



Рис. 3. Зависимости ускоряющего напряжения и тока электронного пучка от плотности ионного тока. $U_s = 100$ V, $T = 500^{\circ}$ C, P = 3 Pa.

температуры постоянной. Взаимосвязь тока электронного пучка I_{eb} и величины ускоряющего напряжения, обеспечивающая регулировку плотности ионного тока, иллюстрируется рис. 3. При заданном напряжении смещения ($U_s = -100 \,\mathrm{V}$) максимальная плотность ионного тока достигается в условиях полной отсечки электронов $(U_a = 80 \text{ V})$ и определяется температурой процесса азотирования. При уменьшении плотности ионного тока необходимо увеличивать энергию электронов и уменьшать ток пучка таким образом, чтобы компенсировать снижение плотности мощности ионного потока на поверхности образца за счет дополнительного поступления электронов, преодолевающих потенциальный барьер. На рис. 4 показаны зависимости средних значений толщины слоя от напряжения смещения при постоянной плотности ионного тока. Увеличение напряжения смещения на 100 V приводит к сокращению толщины слоя в среднем на 5-6µm. Зависимость средних значений толщины азотированного слоя от плотности ионного тока, полученная при постоянном напряжении смещения 100 V, показана на рис. 5. Уменьшение напряжения ниже 100 V приводит к снижению микротвердости слоя. Для полученной зависимости микротвердость азотированного слоя, измеренная в поперечном шлифе, составляла 13-15 GPa, вне слоя эта величина составляла 2-2.5 GPa.

Толщина азотированного слоя от давления газовой смеси меняется немонотонно, максимум толщины достигается вблизи p = 7 Ра (рис. 6). В экспериментах давление газа регулировалось изменением скорости откачки при постоянном потоке напускаемого газа. При этом с ростом давления газа парциальное давление кислорода возрастает, что может привести к возникновению оксида на поверхности образца, тормозящего диффузию азота. Кривая 2 на рис. 6 получена в азотно-аргоновой смеси



Рис. 4. Зависимости толщины азотированного слоя от ускоряющего напряжения. Плотность ионного тока на образцы: 1 - 2.4, $2 - 3.1 \text{ mA/cm}^2$. P = 3 Pa.



Рис. 5. Зависимость толщины упрочненного слоя от плотности ионного тока. $U_s = 100$ V, P = 3 Pa, N₂ : Ar = 1 : 1.

с добавкой ацетилена (C_2H_2) в количестве 10 at.%, что должно привести к дезактивации остаточного кислорода и затруднить формирование оксида на поверхности стали [14]. Изменение состава смеси привело к некоторому увеличению толщины слоя, однако характер зависимости при этом не изменился.

На рис. 7, *а* показан результат измерения с помощью метода сканирующей электронной спектроскопии концентрации азота в поперечном шлифе для образца, азотированного при плотности тока 3 mA/cm² и напряжении смещения 100 V. Ширина профиля соответствует толщине слоя с повышенной микротвердостью, измеренная концентрация азота составляет 15-18 at.%. На рис. 7, *b* показана микрофотография, сделанная на растровом электронном микроскопе, на которой четко



Рис. 6. Зависимость толщины азотированного слоя от давления в камере. 1 — газовая смесь $Ar + N_2$, 2 — газовая смесь $Ar + N_2 + C_2H_2$. $U_s = 100$ V.



Рис. 7. Профиль распределения азота у поверхности образца (a) и микрофотография поперечного шлифа азотированного образца (b).

видна граница между азотированным слоем и материалом основы. Результаты рентгенофазового анализа поверхности образцов азотированной стали приведены в [15]. При температуре 400°С основной фазой является фаза расширенного аустенита (γ_N -фаза), дополнительной является *є*-фаза (Fe₂₋₃N). При увеличении температуры до 450°C основной фазой по-прежнему является улфаза, но дополнительно к є-фазе появляются фазы CrN и Fe₄N. После азотирования при 500°C дифрактограмма была сформирована только двумя мелкодисперсными нитридными фазами CrN и Fe₄N со средним размером области когерентного рассеяния 8-11 nm. Таким образом, формирование слоя с повышенной микротвердостью при 500°C обусловлено диффузией азота на всю глубину слоя и формированием мелкодисперсных нитридных включений.

Обсуждение результатов

Диапазон параметров ионного потока, который использовался в эксперименте, со стороны малых значений плотности тока j и энергии ионов eU_s был ограничен из-за резкого уменьшения толщины и микротвердости азотированного слоя предположительно в результате формирования динамического оксидного слоя [11]. Сочетание максимальных значений j_i и U_s определялось мощностью излучения при заданной рабочей температуре образца. Как следствие, диапазон изменения плотности тока при энергии 100 eV составил 1.6–6.2 mA/cm², с увеличением напряжения смещения максимальная плотность ионного тока снижалась.

Как следует из [12], толщина азотированного слоя h прямо пропорциональна коэффициенту диффузии азота D в твердом теле и обратно пропорциональна скорости ионного распыления v_s :

$$h = 2D/v_s. \tag{1}$$

Скорость ионного распыления прямо пропорциональна плотности ионного тока j_i и величине коэффициента ионного распыления *Y* [16]. Согласно теории Зигмунда [17], коэффициент распыления поликристаллических материалов ионами с энергией до 1 keV определяется следующим выражением:

$$Y = \frac{3}{\pi^2} \alpha \, \frac{M_i M_a}{(M_i + M_a)^2} \, \frac{E_i}{2E_s},$$
 (2)

где M_i и M_a — атомные массы ионов и атомов мишени, g/mol; E_i — энергия падающих ионов, eV; E_s — энергия сублимации атомов мишени, eV; α — безразмерный параметр, зависящий от M_i/M_a .

Поскольку величина Y линейно возрастает с энергией ионов, снижение толщины слоя с ростом напряжения смещения (рис. 3) соответствует соотношению (1). Изменение скорости распыления, соответствующее разнице в толщине слоев $5-6\,\mu$ m/h при изменении энергии

ионов на 100 eV, составляет в среднем ~ $1.5 \cdot 10^{-7}$ cm/s. Коэффициент распыления можно оценить из соотношения $Y = ev_s N_0/j_i$, где N_0 — атомная плотность нержавеющей стали (~ $8 \cdot 10^{22}$ at/cm³), e — заряд электрона. Значение Y, полученное при плотности тока ионов $j_i = 3$ mA/cm², составило 0.64, что в несколько раз превышает величину, рассчитанную по компьютерной программе TRIM [18]. Можно предположить, что энергия ионов влияет не только на скорость распыления стали, но и на другие процессы на поверхности, например, на скорость диссоциативной хемосорбции молекулярного азота.

Зависимости толщины слоя h от плотности ионного тока (рис. 4) являются растущими, тогда как, согласно (1), при постоянной величине D толщина слоя должна меняться обратно пропорционально плотности ионного тока. В отличие от энергии ионов, которая определяет скорость ионного распыления, плотность ионного тока задает также флюенс ионного облучения $F = j_i t/e$, где t — продолжительность азотирования, е — заряд электрона. Ионный флюенс, обеспечивающий формирование азотированного слоя толщиной 32 µm при плотности тока 4 mA/cm² и энергии ионов 100 eV, составляет $9 \cdot 10^{19}$ ion \cdot cm⁻². Содержание атомов азота в слое толщиной h на площади $1 \, {\rm cm}^2$ определяется соотношением $N_N = h N_0 n_N$. Слой толщиной 32 µm при объемной концентрации атомов азота $n_N = 18 \text{ at.}\%$ и атомной плотности нержавеющей стали $N_0 \sim 8 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$ содержит $4.6 \cdot 10^{19} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$. Таким образом, высокая плотность ионного тока является необходимым условием достижения высокой скорости формирования азотированного слоя, чему способствует и уменьшение энергии ионов. Оценка эффективного коэффициента диффузии из соотношения Вагнера для скорости роста слоя $h = (2Dt)^{1/2}$ [19] дает значение в диапазоне $(5-15) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, что значительно превышает известные литературные данные. В частности, величина коэффициента D, полученная в работе [12], при азотировании нержавеющей стали AISI316 в пучке ионов с плотностью тока 1 mA/cm² и энергией ионов 1.2 keV при температуре 400° C составила $1.95 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Пересчет коэффициента D на температуру 500°C с учетом экспоненциальной зависимости величины D от температуры дает значение $6.15 \cdot 10^{-11} \, \text{cm}^2/\text{s}$.

Поскольку диффузионное насыщение стали обеспечивается атомарным азотом [20], для достижения высокой скорости азотирования необходимо повышенное содержание ионов атомарного азота в пучке. Другими путями являются увеличение плотности потока нейтральных атомов азота на поверхность, а также создание условий для эффективной диссоциативной хемосорбции молекулярного азота на поверхности стали [21]. Из полученных зависимостей плотности ионного тока насыщения на подвижный зонд (рис. 2) следует, что с ростом давления газа средняя длина пути электронов пучка, на которой происходит их энергетическая релаксация, становится меньше расстояния от сетки до коллектора. В результате не только возникает значительный градиент концентрации плазмы, но также создаются условия, при которых вблизи сетки плазменного катода доминируют процессы взаимодействия электронного пучка с газом, а в области у коллектора преимущественно идут процессы перезарядки ионов аргона на молекулах азота и диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов азота с участием низкоэнергетических плазменных электронов, которые могут приводить к увеличению концентрации атомарного азота в области размещения образцов [22]. Этим можно объяснить увеличение скорости роста азотированного слоя при повышении давления до 7 Ра (рис. 5), несмотря на значительное снижение плотности ионного тока на образец. Для объяснения существования максимума зависимости h(p) необходимы измерения состава плазмы, в частности, методами оптической эмиссионной спектрометрии, что является целью наших дальнейших исследований.

Заключение

Регулировкой параметров электронного пучка в экспериментах были созданы условия для независимого изменения в широких пределах плотности ионного тока и энергии ионов, поступающих из генерируемой электронным пучком плазмы на образец, при сохранении постоянной температуры образца. Это позволило исследовать влияние каждого из этих параметров на скорость диффузионного насыщения азотом нержавеющей стали в азотно-аргоновой плазме.

Установлено, что рост энергии ионов приводит к уменьшению толщины слоя, причем более быстрому, чем это следует из оценки интенсивности ионного распыления, а рост плотности ионного тока, напротив, увеличивает скорость формирования азотированного слоя, максимальное значение которой $(33 \,\mu$ m/h при температуре 500°C) получено при сочетании высокой плотности ионного тока (6.2 mA/cm²) и низкой энергии ионов (100 eV).

Показано, что повышение давления азотно-аргоновой газовой смеси (до 7 Ра) увеличивает скорость роста азотированного слоя, что объясняется анизотропией плазмы в направлении распространения электронного пучка, рост которой с давлением приводит к тому, что область ионизации газа электронным пучком локализуется у источника электрона, а вблизи азотируемых образцов доминируют процессы перезарядки и диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов, что способствует повышению концентрации атомарного азота.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-08-00085-а) и программы фундаментальных исследований президиума РАН (проект № 09-П-2-1011).

Журнал технической физики, 2012, том 82, вып. 3

Список литературы

- Czerwiec T., Huan He, Marcos G., Thiriet T., Weber S., Michel H. // Plasma Proc. and Polymers. 2009. Vol. 6. P. 401– 409.
- [2] Tsubouchi N., Mokuno Y., Chayahara A., Horino Y. // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 196. P. 271–274.
- [3] Christiansen T.L., Somers M.A.J. // Met. Mat. Trans. A. 2009.
 Vol. 40. P. 1791–1798.
- [4] Galdikas A., Moskalioviene T. // Comp. Mat. Sci. 2010. Vol. 50. P. 796–799.
- [5] Figueroa C.A., Wisnivesky D., Hammer P., Lacerda R.G., Droppa R.Jr., Merques F.C., Alvarez F. // Surf. Coatings Technology. 2001. Vol. 146–147. P. 405–409.
- [6] Lei M.K., Zhub X.M. // Surf. Coatings Technology. 2005. Vol. 193. P. 22–28.
- [7] Manova D., Gerlach J.W., Scholze F., Mändl S., Neumann H. // Surf. and Coatings Technology. 2010. Vol. 204. P. 2919–2922.
- [8] Muratore C., Leonhardt D., Walton S.G., Blackwell D.D., Fernsler R.F., Meger R.A. // Surf. Coatings Technolgy. 2005. Vol. 191. P. 255–262.
- [9] Abraha P., Yoshikawa Y., Katayama Y. // Vacuum. 2009.
 Vol. 83. P. 497–500.
- [10] Гаврилов Н.В., Мамаев А.С. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 15. С. 57–65.
- [11] Parascandola S., Kruse O., Moller W. // Appl. Lett. 1999.
 Vol. 75. N 13. P. 1851–1853.
- [12] Moller W., Parascandola S., Telbizova T., Gunzel R., Richter E. // Surf. and Coatings Technology. 2001. Vol. 136. P. 73–79.
- [13] Sun Y., Li X.Y., Bell T. // J. Mat. Sci. 1999. Vol. 34. P. 4793– 4802.
- [14] Будилов В.В., Рамазанов К.Н. // Вестн. УГАТУ. 2008. Т. 10. № 1 (26). С. 82–86.
- [15] Гаврилов Н.В., Мамаев А.С., Медведев А.И. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 11/2. С. 166–171.
- [16] Sputtering by particle bombardment I / Ed. by R. Behrish Berlin–Heidelberg–NY–Tokio: Springer–Verlag. 1983. 336 p.
- [17] Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. Vol. 184. N 2. P. 383-416.
- [18] Ziegler J.F., Biersak J.P., Littmark U. The Stopping and range of ions in solids. NY: Pergamon, 1996. 192 p.
- [19] Kofstad P. High-Temperature Oxidation of Metals. NY: Wiley, 1996. 392 p.
- [20] Tibbetts G.G. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. N 11. P. 5072– 5073.
- [21] Rettner C.T., Stein H. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 59. N 25.
 P. 2768–2771.
- [22] *Tatarova E., Guerra V., Henriques J., Ferreira C.M.* // J. Phys. Conf. Ser. 71. 2007. 012 010. 11 p.