

## Нейтральные компоненты при азотировании в тлеющем разряде

© И.М. Пастух

Хмельницкий национальный университет,  
29016 Хмельницкий, Украина  
e-mail: pastim@mail.ru

(Поступило в Редакцию 23 октября 2012 г.)

Установлено, что при азотировании в тлеющем разряде в состав потока, бомбардирующего поверхность, входят быстрые нейтральные частицы, которые наряду с заряженными играют существенную роль в реализации процесса

### Введение

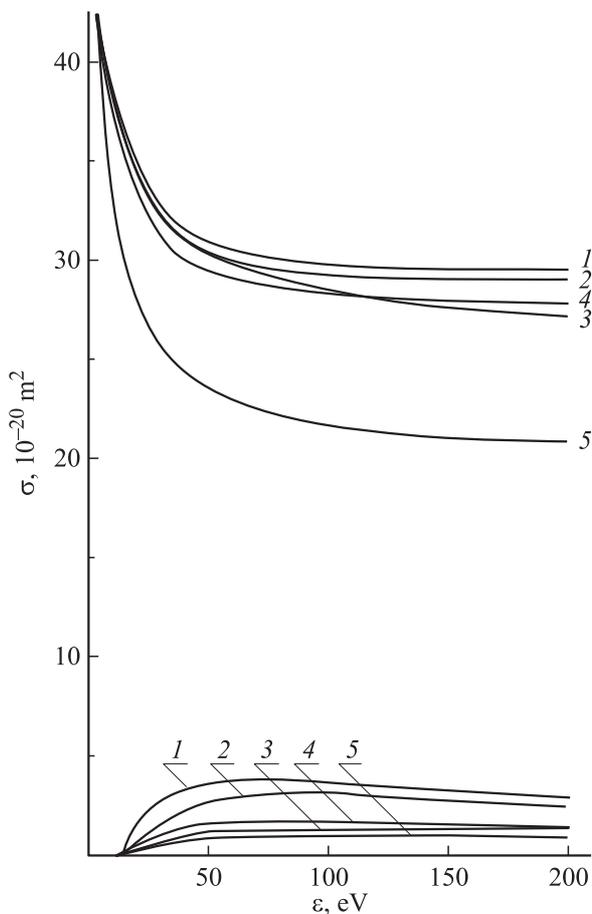
Традиционно в теории процессов азотирования в тлеющем разряде принято считать основными компонентами газовой среды, предопределяющими интенсивность модификации поверхности металлов, заряженные частицы — молекулярные и атомарные ионы. В этой связи первоначально предложенный и по сути верный термин *Glimmnitrierung* — азотирование в тлеющем разряде постепенно трансформировался в „Ion-, Plasmanitriding“, „ионное“, „ионно-плазменное азотирование“ и аналогичные им [1–5]. С другой стороны, если учесть, что азотирование в тлеющем разряде с позиций классификации входит в группу вакуумно-диффузионных газоразрядных технологий модификации металлической поверхности, то использование терминов „ионное“, „плазменное“ неоднозначно квалифицирует процесс в кругу родственных (например, аналогичных, но в дуговом разряде). Кроме того, применение термина „модификация“ в смысле видоизменения предмета или явления с приобретением новых свойств при сохранении его сущности более предпочтительно в сравнении с узкими типа „упрочнение“ и т.п. Следует также напомнить, что плазма представляет собой ионизированное квазинейтральное состояние (примерное равенство концентраций частиц разной полярности). Однако все существенные процессы, связанные с формированием падающего потока частиц, которые бомбардируют поверхность при азотировании в тлеющем разряде, проходят в области катодного падения (ОКП), где квазинейтральность по определению невозможна.

### Основные положения

В принципиальном плане азотирование в тлеющем разряде может проводиться в водородсодержащих и безводородных средах. Безводородное азотирование в тлеющем разряде обладает целым рядом существенных преимуществ и среди них главенствующее — исключение водородного охрупчивания и экологическая чистота процесса [6].

Впервые исследование состава падающего потока и энергии его частиц проведено в МВТУ им. Н.Э. Бау-

мана [7]. Справедливости ради следует отметить, что методика исследований состава падающего потока допускала регистрацию его составляющих после пролета ими отверстия в катод. В этом случае достаточно велика вероятность осаждения на стенках отверстия в катод молекулярных ионов, которые имеют большую массу и соответственно при одинаковой энергии меньшую скорость, большее время пролета через отверстие и, таким способом, большую вероятностью искривления траектории в сторону стенок катода. Кроме того, тяжелые частицы с большей вероятностью входят в поверхность под большими углами к нормали, что объясняется меньшей способностью к искривлению их траектории под действием поля в направлении силовых линий. В какой-то степени это обстоятельство способствовало искажению состава падающего потока в пользу легких ионов, например, атомарных ионов азота. Однако главный недостаток указанной методики состоит в том, что она позволяет регистрировать только заряженные частицы. В то же время, как будет показано ниже, существенную роль играют так называемые быстрые нейтральные частицы — атомы и молекулы (нейтрали), образующиеся в результате резонансной перезарядки. Суть ее состоит в том, что в случае, если ион пролетает, особенно с небольшой скоростью, в непосредственной близости от частицы газа, находящейся в состоянии теплового движения, т.е. в сравнении с ионом практически неподвижной, электрон с частицы газа может перелететь к иону, который превращается в нейтральную частицу, продолжающую двигаться к катоду со скоростью, соответствующей его энергии в момент перезарядки (нейтраль бесстолкновительного движения) или до очередного столкновения (аналогично — столкновительного). Таким образом, ион превращается в быструю нейтральную частицу, а частица газа теплового движения — в ион, который под действием поля начинает разгоняться. Число заряженных частиц при этом не изменяется, но количество частиц, движущихся в сторону катода, существенно увеличивается. Вероятность любого элементарного процесса, проходящего в ОКП, характеризуется параметром, широко применяемым в теории газоразрядных процессов и получившим название сечения.



**Рис. 1.** Сечения резонансной перезарядки (верхние кривые) и ионизации (нижние кривые) в зависимости от энергии частиц: 1 — атомарный аргон, 2 — молекулярный азот, 3 — молекулярный водород, 4 — атомарный азот, 5 — атомарный водород.

Из рис. 1 следует, что практически для всех возможных компонентов газовой среды, применяемой при азотировании в тлеющем разряде, сечение  $\sigma$  для резонансной перезарядки примерно на порядок больше сечения ионизации. Особенно это различие характерно для диапазона малых энергий. Действительно, при малой энергии (соответственно — скорости) ион имеет существенно больше времени для вступления во взаимодействие с частицей теплового движения, что и способствует резонансной перезарядке. В некоторых условиях резонансная перезарядка вообще может стать преобладающим процессом, а вполне вероятной моделью взаимодействия элементарных subprocesses, имеющих место в ионизированной газовой среде при параметрах, характерных для исследуемой технологии, может быть непрерывная передача заряда от иона нейтральной частице как следствие резонансной перезарядки. О весомости резонансной перезарядки свидетельствует сопоставление расчетных данных плотности потоков нейтралей и ионов, при этом их соотношение может изменяться в зависимости от состава среды, ее

температуры и давления от 0.285 для среды N75Ar25 (соотношение содержания азота и аргона по объему 75–25% соответственно) при температуре 400°C и давлении 50 Па до 2.29 для среды N10Ar90 (соотношение содержания азота и аргона по объему 10–90% соответственно) при температуре 600°C и давлении 150 Па. Из приведенных данных следует, что в газовых средах с преобладанием аргона соотношение плотности потоков больше в сравнении со средами, в которых больше азота, что поясняется более высоким значением сечения резонансной перезарядки для аргона. Наличие водорода еще в большей мере снижает указанное соотношение (для водородсодержащей среды N90H10 при температуре 400° и давлении 50 Па соотношение равно 0.272). Существенным является также то, что нейтралы занимают область малых энергий энергетического спектра падающего потока, а это обстоятельство существенно для скорости образования нитридов.

## Экспериментальные исследования

Экспериментальная проверка изложенных выше теоретических положений проводилась на установке азотирования в тлеющем разряде ИПА1711 с камерой диаметром 700 мм и высотой 1100 мм. Управление установкой осуществлялось от контроллера процесса азотирования, обеспечивающего отсечку перехода тлеющего разряда в дуговой, автоматический выход на рабочую температуру, стабилизацию параметров режима в фазе собственно азотирования. Мощность источника питания разряда составляет 40 kVA. Исследования проводились на эталонной детали, состоящей из средней цилиндрической части и двух торцевых эллиптической формы. Таким образом, деталь не имела концентраторов поля, которые могли бы вызвать неравномерное распределение температуры по поверхности. Общая площадь детали с подвеской составляла 0.5244 м<sup>2</sup>, что также способствовало стабильности результатов экспериментов. В сериях опытов поддерживались неизменность напряжения (стабилизировалась энергия частиц падающего потока), ток и давление (количественная стабильность потока заряженных частиц). При таких условиях изменение соотношения объемного содержания компонентов — азота и аргона в принципе может влиять на характер энергообмена с частицами поверхности только при первом столкновении, так как изменяется отношение масс частиц падающего потока и поверхности. Однако вся энергия, которую частицы газа получают от электрического поля, в конечном итоге должна быть передана поверхности, за исключением той ее части, которая непосредственно расходуется на нагрев газа в ходе столкновений его частиц. Основные процессы формирования энергетического спектра падающего потока проходят в первом от поверхности слое свободного пробега (ССП), ширина которого в направлении нормали к поверхности равна средней длине свободного пробега для частиц опреде-

Температура поверхности при азотировании в различных газовых средах °С

Серия опытов	Газовая среда	Напряжение, V	Ток, А	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Давление в камере, 10 <sup>2</sup> Pa	Температура поверхности °С
1	N75Ar25	580	6.4	12.2	1.5	520
2	N10Ar90	580	6.4	12.2	1.5	533
3	N75Ar25	610	4.7	8.96	1.37	477
4	N10Ar90	610	4.7	8.96	1.37	497

ленного сорта. Таким образом, особенно если учесть это обстоятельство, энергетика падающего на поверхность потока при прочих стабильных параметрах технологического режима практически не должна зависеть от состава газовой среды. Исходя из этого тезиса было бы логичным предполагать, что температура поверхности не будет зависеть от состава газовой среды. Однако данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что температура поверхности при обработке ее в газовой среде, в которой превалирует аргон, стабильно существенно превышает температуру для тех случаев, когда в среде больше азота (обозначение состава газовой среды — см. выше). Объяснение этому факту может быть одно — газовые среды с большим содержанием аргона при прочих одинаковых условиях для тлеющего разряда генерируют большее количество быстрых нейтральных частиц, чья энергия и обеспечивает большую температуру поверхности.

Тепловой эквивалент энергии разряда, согласно уравнению теплового баланса, расходуется на нагрев обрабатываемых деталей (примерно 80% от общей энергии разряда), терморadiационное излучение, нагрев за счет

конвекции, нагрев газа в результате взаимных столкновений его частиц. Теплота, расходуемая для терморadiационного и конвекционного нагревов, относится к потерям и в сумме включает теплоту для нагрева газовой среды в камере, корпуса установки, теплоотдачу во внешнюю среду и теплоту, отводимую системой охлаждения. Параметры технологического режима стабилизируются, когда установка войдет в состояние равновесия энергообмена.

Очевидно, что, поскольку при обработке в газовых средах, где преобладает аргон, заметно возрастает роль потока нейтралей, стабилизация параметров должна наступить быстрее. На рис. 2 показано, как изменяется отношение текущей эффективной мощности разряда к начальному ее значению во времени. В случае, когда используется газовая смесь с преобладающим содержанием аргона, как следует из таблицы, существенно вырастает дополнительное энергетическое воздействие падающего потока на поверхность именно за счет энергии потока быстрых нейтральных частиц. Поэтому процесс вывода установки на номинальный режим проходит соответственно интенсивнее, а сама стабилизация наступает значительно раньше, чем для случая, когда применяются среды с преобладанием азота.

Приведенная аргументация подтверждает наличие и энергетическую роль потока быстрых нейтральных компонентов дополнительно к потоку заряженных частиц — ионов.

## Заключение

1. В составе потока частиц, которые бомбардируют поверхность металла при азотировании в тлеющем разряде, присутствуют как результат резонансной перезарядки быстрые нейтральные частицы, возникающие в области катодного падения.

2. Учитывая, что вероятность резонансной перезарядки, характеризующаяся сечением, примерно на порядок больше аналогичного показателя для процесса ионизации, плотность потока быстрых нейтральных частиц сопоставима, а в некоторых случаях превышает плотность ионного потока.

3. Быстрые нейтральные частицы обладают низкой энергией, поэтому они могут влиять как на тепловой баланс процесса, так и на результаты собственно азотирования, в первую очередь на субпроцесс образования нитридов.

4. С учетом изложенного ионы являются существенным компонентом процесса азотирования, но не единственным, что позволяет считать термин „азотирование в тлеющем разряде“ теоретически наиболее верным с точки зрения квалификации технологии.

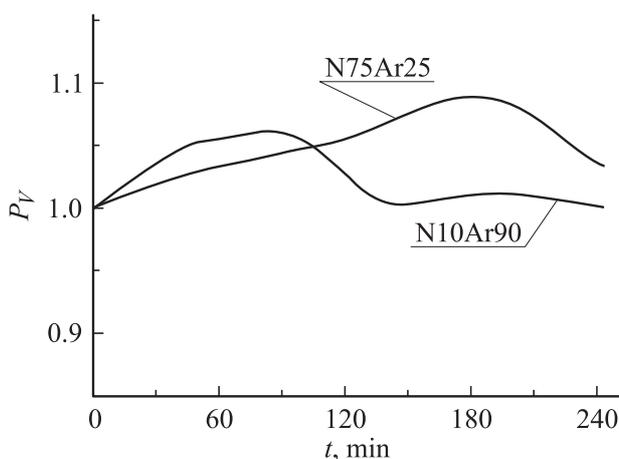


Рис. 2. Изменение отношения  $P_V$  текущей эффективной мощности разряда к начальной во времени  $t$  для газовых сред различного состава.

## Список литературы

- [1] *Kolbel J.* Die Nitridschichtbildung beider Glimmnitrierung. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. 1965. N 1555. P. 1–19.
- [2] *Keller K.* // Harterei-Technische Mitteilungen. 1971. Vol. 26. N 2. P. 120–128.
- [3] *Keller K.* // Technische Rundschau. 1971. Vol. 63. N 37. P. 33–39.
- [4] *Keller K.* // Plastverarbeiter. 1971. N 6. P. 3–11.
- [5] *Edenhofer B.* // Harterei-Technische Mitteilungen. 1974. Vol. 29. N 2. P. 105–112.
- [6] *Пастух И.М.* Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. Харьков: Национальный научный центр Харьковский ФТИ, 2006. 364 с.
- [7] Ионная химико-термическая обработка сплавов / Под ред. Б.Н. Арзамасова, А.Г. Братухина, Ю.С. Елисева, Т.А. Панайоти. М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.