# Аналитические критерии управления азотированием в тлеющем разряде

#### © И.М. Пастух, Г.Н. Соколова

Хмельницкий национальный университет, 28016 Хмельницкий, Украина e-mail: pastim@mail.ru

#### (Поступило в Редакцию 9 февраля 2016 г.)

На основе энергетических представлений о процессе азотирования в тлеющем разряде предложена система аналитических характеристик для оценки результативности технологии. Учтено параллельное протекание основных субпроцессов, формирующих модифицированный поверхностный слой: образование нитридных структур, диффузия азота в глубину металла и распыление поверхности.

#### Введение

04

Управление процессом азотирования в тлеющем разряде в производственных условиях чаще всего основывается на опыте постановочных экспериментов. Ориентируясь на совокупность их результатов, в качестве которых обычно учитывают поверхностную микротвердость, глубину модифицированного слоя, его фазовый состав, распределение азота по глубине и соответственно градиент твердости, назначают априори параметры режима. Очевидно, что накопление подобной информации имеет смысл только в случае обработки серийных объектов. Попытки применения в качестве критериев управления процессом аналитических характеристик диффузии, азотного потенциала в основном касаются исследовательской практики, прежде всего потому, что основываются на обобщенной термодинамической модели. Как известно, подобные подходы позволяют оценивать любой процесс с позиций, не детализирующих роль и влияние отдельных его составляющих — субпроцессов. Этот недостаток существенно сужает возможности формирования реальной модели технологии, а отсюда не позволяет глубоко раскрыть механизм взаимодействия субпроцессов, их влияние на конечный результат обработки и, что не менее существенно, раскрыть новые потенциальные возможности процесса модификации. С этой точки зрения наиболее перспективными представляются энергетические подходы к решению задачи [1]. В этом случае также должны учитываться условия обмена энергией при бомбардировке поверхности частицами падающего потока (ПП), как заряженными, так и нейтральными [2].

# Исходные предпосылки формирования аналитических критериев управления процессом

Ключевое положение энергетической модели азотирования в тлеющем разряде состоит в том, что приоритетными субпроцессами в любой момент становятся те из них, которые энергетически наиболее выгодны [1]. Таким образом, принцип формирования критериев управления состоит в сепарации энергетического спектра ПП (ЭСПП) по уровням энергии, соответствующим оптимальным условиям для протекания определенных субпроцессов. Ранее отмечалось [3], что при азотировании в тлеющем разряде одновременно протекают основные конкурирующие, взаимоотрицающие и взаимодополняющие субпроцессы: образование нитридов, диффузия азота в глубину модифицированного слоя и распыление поверхности. Энергетические условия для протекания главных субпроцессов существенно различаются, причем в некоторых случаях важнейшую роль играют также условия передачи энергии от частиц ПП частицам поверхности.

Концептуальной особенностью предложенной модели формирования ЭСПП является положение об усреднении длины свободного пробега частиц ПП. Подобный подход правомерен, если вспомнить, что собственно образующий фактор всех субпроцессов — сечение также является усредненной вероятностной характеристикой. Очевидно, что в принципиальном плане большего соответствия теоретической модели реальным процессам можно было бы достичь при вероятностных подходах к расчету длины свободного пробега. Однако такая модель несоразмерно усложнила бы дальнейшее теоретическое решение задачи. К тому же доля частиц, путь движения которых в области катодного падения (ОКП) превышает среднюю длину свободного пробега, стремительно убывает с ростом возможных значений энергии, поэтому искажение реальной картины процессов в ОКП при усреднении длины свободного пробега несущественно. Таким образом, модель ЭСПП формируется в первом от катода слое ОКП — слое свободного пробега (ССП), ширина которого равна средней длине свободного пробега частиц ПП

$$\bar{l} = kT/p\sigma_{vc},\tag{1}$$

где *k* — постоянная Больцмана, J/К; *T* — температура по шкале Кельвина, К; *p* — давление в разрядной

камере, Ра;  $\sigma_{vc}$  — приведенное сечение столкновений компонента газовой среды, m<sup>2</sup>.

В общем случае, как отмечалось выше, частицы ПП разделяются на ионы и быстрые нейтралы. Специфика образования нейтралов в результате резонансной перезарядки состоит в том, что со снижением скорости ионов (соответственно энергии) интенсивность резонансной перезарядки возрастает [2]. Концепция ССП предполагает, что если предыдущее столкновение частицы ПП происходило вне ССП, то достижение ею катода без последующих столкновений невозможно. И наоборот, если последнее столкновение произошло внутри ССП, то частица ПП достигнет катода уже без столкновений. Учитывая, что ион при столкновении в большинстве случаев практически полностью теряет энергию и начинает новый пробег с очень малой скоростью, энергия его в момент достижения катода численно равна падению напряжения на участке между точками последнего столкновения и катодом.

Целесообразно для практики последующего применения ЭСПП формировать его не в абсолютных значениях числа частиц, а в относительных. Тогда он будет отображать отношение количества частиц ПП с определенным уровнем энергии к общему их числу, определяемому через плотность тока

$$j_{\varepsilon\nu} = j_{\varepsilon}/j_+,\tag{2}$$

где  $j_{\varepsilon}$  — значения ЭСПП в абсолютных единицах (номинальный ЭСПП),  $j_+$  — плотность потока ионов, определяемая через плотность тока разряда j (A/m<sup>2</sup>)

$$j_{+} = 0.624 \cdot 10^{19} j_{-}$$

Очевидно, что площадь относительного ЭСПП с повышением точности расчетов всегда будет стремиться к единице. Примерный вид относительных ЭСПП ионов и нейтралов показан на рис. 1 (значение коэффициентов *ab* — см. ниже расшифровку формулы (3).

Алгоритм расчета ЭСПП включает процедуры:

а) ОКП разбивается на определенное число диапазонов (до 4000, реально — не более 200, при этом неточности расчета не превышают 2.6% при существенном уменьшении времени расчета,

б) для ССП, начиная от наиболее отстоящего от катода диапазона энергий, для всех компонентов газовой среды выполняются расчеты вероятности всех реально возможных субпроцессов [3],

 в) вероятности нормируются на единицу, определяется интенсивность стока с конкретного диапазона энергий ионов и нейтралов,

 $\boldsymbol{\Gamma})$ абсолютные значения числа частиц переводятся в относительные,

д) ЭСПП отдельных компонентов газовой среды складываются для получения общего ЭСПП.

Анализ распределений относительных (применительно к полному потоку ионов) потоков ионных составляющих полного ЭСПП указывает на возможность их аналитической интерпретации с применением



**Рис. 1.** Форма изменения относительных энергетических факторов падающего потока: *1* — ионов, *2* — нейтралов (стрелками показано влияние на форму увеличения коэффициентов).

β-распределения, которое в общем виде имеет форму

$$j_{\varepsilon \nu i} = K_{dj} d_{\beta} \left( \frac{iU}{z_{c} \varepsilon_{1}} \right) j_{\nu M}, \qquad (3)$$

где  $j_{\varepsilon v i}$  — относительное распределение частиц (отношение числа частиц, обладающих энергией в диапазоне  $\varepsilon_i - \varepsilon_i + \Delta_{\varepsilon}$ , к общему числу ионов),  $d_{\beta}(iU/z_c\varepsilon_1) - \beta$  распределение от переменной текущего относительного уровня  $\varepsilon_{Vi} = iU/z_c\varepsilon_1 = \varepsilon_i/\varepsilon_1$ ,  $0 < \varepsilon_{Vi} < 1$ ;  $\varepsilon_1$  максимальный энергетический уровень ССП, соответствующий наиболее удаленному от катода слою  $\varepsilon_i = 2Uq_c \left(\frac{I}{\delta} - \frac{(\overline{I})^2}{2\delta^2}\right)$ ,  $\delta$  — ширина ОКП;  $K_{dj}$  — коэффициент, корректирующий величину максимального распределения, так как она несколько изменяется в зависимости от комбинации коэффициентов a, b:

$$d_{\beta}(\varepsilon_{\nu i}) = \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a) + \Gamma(b)} \varepsilon_{Vi}^{(a-1)}(-\varepsilon_{Vi})^{(b-1)}, \qquad (4)$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция,  $j_{\nu M}$  — максимальное значение относительного распределения,  $z_c$  — число энергетических уровней, на которое разбит энергетический спектр.

Наиболее существенным преимуществом  $\beta$ -распределения является возможность, применяя только два коэффициента, широко варьировать его форму. Общий вид ЭСПП для многокомпонентной газовой среды показан на рис. 2.

Подбор коэффициентов *a*, *b* и *K*<sub>dj</sub> выполняется автоматически с применением специальных программных продуктов.

Так как форма распределения приведенного ЭСПП нейтральных компонентов (рис. 2) существенно отлича-



**Рис. 2.** Типовая структура ЭСПП при азотировании в тлеющем разряде: *1* — зона основных молекулярных и "тяжелых" атомарных ионов, *2* — зона нейтралов, *3* — зона "легких" молекулярных ионов, *4* — зона основных атомарных ионов, *5* — зона "легких" атомарных ионов.

ется от формы ЭСПП ионных компонентов, распределение ЭСПП нейтралов описывается уравнением

$$j_{\varepsilon\nu ni} = 1 - F^{-1}(\varepsilon_{\nu n}), \tag{5}$$

где  $F^{-1}(\varepsilon_{vn})$  — обратная функция интегрального распределения вероятности  $F(\varepsilon_{vn})$ ,

$$F(\varepsilon_{\nu n}) = q\beta \left(\frac{iU}{z_c \varepsilon_1}\right) j_{\nu nM},\tag{6}$$

 $q\beta(\varepsilon_{vni})$  — интегральное распределение вероятности определенного энергетического уровня нейтралов  $\varepsilon_{vni}$ ,  $\varepsilon_{Vni} = \frac{iU}{z_c \varepsilon_0} = \varepsilon_i / \varepsilon_0, \ 0 < \varepsilon_{Vni} < 1$ ,

$$q\beta(\varepsilon_{\nu i}) = \frac{\Gamma(a+b)}{\Gamma(a) + \Gamma(a)} \int_{0}^{\varepsilon_{\nu n i}} t^{(a-1)} (1-t)^{(b-1)} dt, \quad (7)$$

*ε*<sub>0</sub> — максимальный энергетический уровень первого от катода ССП нейтралов.

Естественно, в зависимости от предназначения того или иного аналитического критерия управления процессом, отображающего состояние определенного субпроцесса, из ЭСПП вычленяются определенные участки распределения частиц ПП по энергиям. Например, для контроля диффузионного или распыляющего воздействия ПП на поверхность учитываются энергетические характеристики всех компонентов газовой среды, для отображения процессов образования нитридов — только те из компонентов, которые реально способствуют указанному субпроцессу.

# Аналитические критерии управления процессом азотирования в тлеющем разряде

Исходя из принятого в элементарной кинетической теории газов представления о молекулах как идеальных абсолютно твердых шарах [4], геометрия столкновения частиц ПП с частицами поверхности характеризуется показателями: r, r<sub>0</sub> — радиусы частиц поверхности и ПП;  $\beta$  — угол между направлением траектории движения частицы ПП и нормалью к поверхности;  $\theta$  угол между направлением траектории движения частицы и общей нормалью к поверхности частиц, принимающих участие в столкновении;  $\rho$  — прицельный параметр; V<sub>β</sub> — скорость движения частицы ПП; V — проекция скорости частицы ПП на направление общей нормали к поверхности частиц, принимающих участие в столкновении; V<sub>n</sub> — нормальная к поверхности составляющая скорости; V<sub>т</sub> — касательная к поверхности составляющая скорости.

При любых значениях угла  $\theta$  составляющая энергии взаимодействия, определяемая касательной составляющей скорости, будет влиять на результат энергетического воздействия в виде распыления поверхности. Составляющая же энергии, определяемая нормальной составляющей скорости, при значениях угла  $-\frac{\pi}{2} \le \theta \le \frac{\pi}{2} - \beta$ будет содействовать диффузионным процессам, а также химическим преобразованиям в приповерхностном слое. Если же  $\frac{\pi}{2} - \beta < \theta \leq \frac{\pi}{2}$ , то влияние составляющей энергии, определяемой нормальной составляющей скорости (а она в этом случае будет направлена от поверхности) приведет к эффекту распыления поверхности. Введем показатели, посредством которых можно было бы оценить оба названных эффекта, учитывая вероятностный характер соотношений геометрических параметров взаимодействия частиц ПП и поверхности.

Коэффициент распыляющего влияния

$$K_{\rm pB} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \cos^3 \theta \sin^2(\theta + \beta) d\theta + \int_{-\frac{\pi}{2}-\beta}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{2} \cos^3 \theta \cos^2(\theta + \beta) d\theta,$$
(8)

аналогично — диффузионного влияния

$$K_{\rm gab} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}-\beta} \frac{1}{2} \cos^3\theta \cos^2(\theta+\beta)d\theta.$$
(9)

Общепринятым положением является то, что при анализе влияния любого фактора целесообразно определять сумму произведений количества объектов, владеющих некоторым значением этого фактора, на значение самого фактора [5, т. 2, с. 91]. В аспекте этого положения применительно к вопросу о влиянии энергетического фактора на все процессы, которые могут иметь место на границе газ-металлическая поверхность, предложено ввести показатели относительных энергетических факторов (ОЭФ) того или иного типа, как суммы по всем энергетическим уровням произведений значений энергетических уровней на значение относительного потока с учетом вероятностных характеристик как самой энергии, так и геометрии взаимодействия частиц ПП и поверхности. Использование термина "относительный" связано прежде всего с тем, что в основе его применяется относительный ЭСПП. Соответственно этому ОЭФ распыляющего или диффузионного воздействия должен отображаться как распределение ОЭФ с учетом коэффициентов распыляющего или диффузионного воздействия. Отсюда ОЭФ распыляющего воздействия потока ионов определяется

$$F_{sp+} = \sum_{i=0}^{z_{C-1}} \int_{0}^{\beta_n(\varepsilon_i)} \frac{j_{\varepsilon\nu}(\varepsilon_i)}{\beta_n(\varepsilon_i)} \varepsilon_i K_{\rm pB}(\beta) d\beta, \qquad (10)$$

где  $\beta_n$  — граничный угол вхождения частицы с энергией  $\varepsilon$  в поверхность,  $\beta_n = \arccos \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1}$ .

ОЭФ распыляющего воздействия нейтралов аналогично

$$F_{spn} = \sum_{i=0}^{z_{c-1}} \int_{0}^{\pi/2} j_{\varepsilon \nu n}(\varepsilon_i) \cos \beta \varepsilon_i K_{pB} d\beta.$$
(11)

Общий ОЭФ распыляющего воздействия

$$F_{sp} = F_{sp+} + F_{spn}. \tag{12}$$

Аналогично диффузионное воздействие потоков ионов и нейтралов определяется

$$F_{sd+} = \sum_{i=0}^{z_{C-1}} \int_{0}^{\beta_n(\varepsilon_i)} \frac{j_{\varepsilon\nu}(\varepsilon_i)}{\beta_n(\varepsilon_i)} \varepsilon_i K_{\text{\tiny IB}}(\beta) d\beta, \qquad (13)$$

$$F_{sdn} = \sum_{i=0}^{z_{C-1}} \int_{0}^{\pi/2} j_{\varepsilon \nu n}(\varepsilon_i) \cos \beta \varepsilon_i K_{\text{IB}}(\beta) d\beta, \qquad (14)$$

$$F_{sd} = F_{sd+} + F_{sdn}. \tag{15}$$

Предусловием реакции образования нитридов будет отбор только той части ПП, которая, во-первых, может быть компонентом нитридов, во-вторых, может передать контрчастице энергию  $\varepsilon_{\Delta}$ , ограниченную величинами: с минимальной стороны значением энергии образования нитрида  $\varepsilon_D$ , с максимальной — значением энергии, при которой контрчастица покидает поверхность (распыляется) — например значением энергии сублимации  $\varepsilon_{sb}$ . Кроме того, если частица ПП — молекула и для образования нитрида она должна предварительно диссоциировать [6], то минимальный энергетический предел должен также учитывать энергию диссоциации  $\varepsilon_d$ . Эти предусловия обязательные, но недостаточные, так как, применяя ОЭФ образования нитридов, можно выполнять только качественный анализ эффективности модификации. Существенна роль вероятностных характеристик образования нитридов. Определенную добавку

нитридообразующих компонентов дает активация адсорбированных поверхностью атомов нитридообразующих элементов за счет передачи им энергии, достаточной для реакции нитридообразования, после бомбардировки их частицами ПП, независимо оттого являются ли они элементами нитридообразования. Каждому энергетическому уровню в пределах ЭСПП соответствует определенное значение относительного ЭСПП  $j_{\varepsilon\nu}$ . Так как поверхность, как правило, состоит из нескольких компонентов, относительный ЭСПП должен разделяться между отдельными компонентами поверхности, соответственно вероятности столкновения частицы ПП с компонентом поверхности k-го сорта  $P_{ck}$  (имеется в виду, что i индекс энергетического уровня частиц ПП при общем их количестве на единицу меньшим числа уровней разбивки спектра  $z_c$ ). В отличие от ОЭФ распыляющего или диффузионного воздействия ОЭФ нитридообразования отображает долю относительного ЭСПП, в пределах которой возможно образование нитридов.

Введем обозначение минимальной для молекулярных ионов азота энергии  $\varepsilon_{\min Mk}$  соответственно — для атомарных —  $\varepsilon_{\min Ak}$  и максимального  $\varepsilon_{\max k}$  из энергетических пределов образования нитридов:  $\varepsilon_{\min Mk} = \varepsilon_d + \varepsilon_{Dk}$ ,  $\varepsilon_{\min Ak} = \varepsilon_{Dk}$ ,  $\varepsilon_{\max k} = \varepsilon_{sbk}$ .

Составляющие относительного ЭСПП распределены с учетом вероятности столкновения  $P_{ck}$  с определенным компонентом поверхности сорта k — для молекулярных ионов  $j_{\varepsilon \nu Mk}(\varepsilon_i) = P_{ck} j_{\varepsilon \nu M}(\varepsilon_i)$ , для атомарных  $j_{\varepsilon \nu Ak}(\varepsilon_i) = P_{ck} j_{\varepsilon \nu A}(\varepsilon_i)$ . Введя обозначение коэффициента энергопередачи *K*<sub>enk</sub>, который определяется в зависимости от характера столкновения частиц ПП с компонентом поверхности сорта k, будем исходить из того, что молекулярные ионы наиболее реально могут вступать в реакцию образования нитридов только по схеме предварительной диссоциативной рекомбинации. Отсюда условие достаточного энергетического обеспечения реакции образования возможности нитридов состоит в том, что энергия, передаваемая при столкновении частиц ПП и поверхности, для молекулярных ионов должна находится в пределах  $2\varepsilon_{Dk} \leq K_{enk}\varepsilon_i \cos^2 \theta - \varepsilon_d \leq \varepsilon_{sbk}$ . Ограничения по значению минимальной энергии  $2\varepsilon_{Dk} \leq K_{enk}\varepsilon_i \cos^2 \theta - \varepsilon_d$ , максимально допустимого угла передачи энергии  $0 \le \theta_{\max Mki} = \arccos\left(\frac{2\varepsilon_{Dk}+\varepsilon_d}{K_{enk}\varepsilon_i}\right)^{0.5} \le \frac{\pi}{2}$ . Ограничения по значению максимальной энергии и соответственно минимально допустимого угла  $K_{enk}\varepsilon_i \cos^2 \theta - \varepsilon_d \leq \varepsilon_{sbk},$   $0 \leq \theta_{\min Mki} = \arccos\left(\frac{\varepsilon_{sbk} + \varepsilon_d}{K_{enk}\varepsilon_i}\right)^{0.5} \leq \theta_{\max Mki}.$  Аналогично для атомарных ионов азота  $\varepsilon_{Dk} \leq K_{enk}\varepsilon_i \cos^2 \theta \leq \varepsilon_{sbk},$   $0 \leq \theta_{\max Aki} = \arccos\left(\frac{\varepsilon_{Dk}}{K_{enk}\varepsilon_i}\right)^{0.5} \leq \frac{\pi}{2}, \quad 0 \leq \theta_{\min Ak} =$  $= \arccos\left(\frac{\varepsilon_{sbk}}{K_{out}\varepsilon_i}\right)^{0.5} \le \theta_{\max Aki}$ . При этом обязательно должно соблюдаться условие: значения косинусов углов должны учитываться только в пределах от нуля до единицы, при расчетных значениях косинуса больше единицы они приравниваются единице. Так как энергетически обеспечивается образование двух нитридов,

величина соответствующего ОЭФ при определенной энергии молекулярного иона умножается на два. Тогда составляющие ОЭФ образования нитридов с компонентом поверхности k-го сорта, соответствующие определенному энергетическому уровню

$$F_{Nik} = 2j_{\varepsilon \nu Mk}(\varepsilon_i) \int_{\theta_{\min Mki}}^{\theta_{\max ki}} \cos \theta d\theta + j_{\varepsilon \nu Ak}(\varepsilon_i) \int_{\theta_{\min Aki}}^{\theta_{\max ki}} \cos \theta d\theta,$$
(16)

где  $j_{\varepsilon v M k}(\varepsilon_i)$ ,  $j_{\varepsilon v A k}(\varepsilon_i)$  — относительные ЭСПП молекулярных и атомарных ионов.

Общий ОЭФ образования нитридов

$$F_N = \sum_{i=0}^{z_{C-1}} \sum_{1}^{k} F_{Nik}.$$
 (17)

#### Апробация аналитических критериев управлением азотированием в тлеющем разряде

Теоретические положения энергетической модели процессов модификации поверхности металла азотированием в тлеющем разряде предусматривают использование системы показателей (факторов), с помощью которых прогнозируется оценка влияния, как материала обрабатываемой поверхности, так и параметров технологического режима на конечные результаты АТР. Эти характеристики разделяются на две группы: показатели воздействия падающего потока на поверхность — факторы образования нитридов в приповерхностном слое и показатели, которые определяются параметрами газовой среды. Факторы первой группы, кроме параметров технологического режима (состав газовой среды, напряжение между электродами U, плотность тока j, температура поверхности T, давление в разрядной камере p), зависят также от материала, из которого изготовлены объекты обработки, прежде всего — от его химического состава. Таким образом, к первой группе факторов относятся и рассчитаны с применением специально разработанного программного обеспечения: *F*<sub>N</sub> — общий ОЭФ образования нитридов, *F<sub>NA</sub>* и *F<sub>NM</sub>* — атомарная и молекулярная составляющие общего ОЭФ. Вторая группа включает: *F<sub>s pu</sub>* — ОЭФ распыляющего воздействия потока ионов в полном спектре возможных углов бомбардировки поверхности; *F*<sub>sdu</sub> — то же, диффузионного воздействия; S<sub>jeu</sub> — сумма произведений энергетических уровней на относительное распределение частиц для ионов; S<sub>ju</sub> сумма относительных энергетических уровней ионов;  $F_{spn}$  — ОЭФ распыляющего воздействия потока нейтралов в полном спектре возможных углов бомбардировки поверхности; *F*<sub>sdn</sub> — то же, диффузионного воздействия; S<sub>ien</sub> — сумма произведений энергетических уровней на относительное распределение частиц для нейтралов; S<sub>in</sub> — сумма относительных энергетических уровней нейтралов; F<sub>bpu</sub> — ОЭФ распыляющего воздействия потока ионов, рассчитанный по условию зависимости угла входа в поверхность от энергии; F<sub>bdu</sub> — то же, диффузионного воздействия; F<sub>sp</sub> — суммарный ОЭФ распыляющего воздействия падающего потока в полном спектре возможных углов бомбардировки поверхности; *F*<sub>sd</sub> — то же, диффузионного воздействия; *F*<sub>bp</sub> — суммарный ОЭФ распыляющего воздействия падающего потока, рассчитан при условии зависимости угла входа в поверхность от энергии; *F*<sub>bd</sub> — то же, диффузионного воздействия. Для суммарных показателей, рассчитанных по условию зависимости угла входа в поверхность от энергии, в качестве составляющей использовано ОЭФ распыляющего, или соответственно диффузионного воздействия нейтралов в полном спектре возможных углов бомбардировки поверхности, поскольку поле не может отклонять от определенного направления движения электрически нейтральные частицы.

Естественно, далеко не все из перечисленных критериев применяются на практике: большинство из второй группы в основном задействовано для решения исследовательских задач. Учитывая, что суть технологии составляют перечисленные выше три главных субпроцесса, в первую очередь апробируем три относительных энергетических фактора: образования нитридов, диффузия азота и распыление поверхности.

На промышленно-лабораторной установке выполнена серия экспериментов азотирования в тлеющем разряде образцов, изготовленных из различных сталей, в дальнейшем используемых для металлографических и трибологических исследований. Для каждой комбинации параметров технологических режимов с применением специального программного обеспечения определены аналитические критерии главных субпроцессов. Прежде всего оказалось, что практически все точки, соответствующие определенным комбинациям параметров, расположены на поверхности, вид которой показан на рис. 3. Этой поверхности (в нашей серии экспериментов второго порядка) присвоен термин автономного базиса, что, прежде всего, подразумевает возможность выбора комбинации параметров режима только из определенного базиса, характерного для определенной группы процессов. Таким образом, базис — это модель процесса, в которой опосредовано отображена вся номенклатура параметров реального эксперимента. Другими словами, базис формируется с применением показателей, комплексно отображающих условия протекания технологического процесса. Принцип автономности состоит в том, что любая комбинация параметров, соответствующая определенной точке автономного базиса, может быть реализована в полном комплексе. Это позволяет избежать ситуаций, когда окажется, что произвольно назначенное сочетание, например, напряжения разряда и плотности тока не обеспечивает возможность нагрева детали, или, наоборот, при определенном давлении газовой среды те же электрические характеристики процесса превышают допустимые. Из рис. 3 следует, что номенклатура технологических режимов охватывает широкое поле автоном-

N⁰	Давление,	Напряжение,	Плотность	Твердость поверхности, <i>HV</i> 100 для сталей		
режима	Torr	V	тока, A/m <sup>2</sup>	40	40X	38Х2МЮА
1	0.4	110	11	563	796	1041
2	0.4	820	7.2	509	676	1015
3	0.4	515	3.2	269	412	282
4	0.8	840	13.2	523	647	1019
5	0.8	700	10.72	470	581	700
6	0.8	515	7.2	442	444	420
7	0.8	300	2.8	3.83	230	331
8	1.2	700	15.8	594	842	1098
9	1.2	515	12.8	563	625	641
10	1.2	300	7.2	239	238	263

Технологические режимы азотирования



**Рис. 3.** Пример автономного базиса (точки отображают технологические режимы азотирования, номера режимов соответствуют таблице).

ного базиса, что повышает достоверность последующих выводов. Параметры технологических режимов и некоторые результаты обработки приведены в таблице.

Прежде всего следует обратить внимание на то, что все режимы соответствуют одному автономному базису, чем и объясняется возможность их реализации. Подбор параметров технологического режима существенно влияет на конечные результаты азотирования (максимальные значения превышают минимальные, которые практически равны исходной твердости, в 3–4 раза).

Для всех режимов с применением специально разработанных программ выполнены расчеты ОЭФ трех типов. Сопоставление их указывает на наличие связи между отдельными видами ОЭФ. ОЭФ диффузионного воздействия с высоким значением коэффициента корреляции (0.992) связан с ОЭФ распыляющего воздействия линейной зависимостью

$$F_{sp} = 0.34F_{sd}.\tag{18}$$

Между ОЭФ образования нитридов и ОЭФ диффузионного воздействия также существует взаимосвязь вида

$$F_N = 55F_{sd}^{-2}.$$
 (19)

Эти зависимости могут быть применены для упрощения преобразований при совместном анализе всех факторов.

Характер взаимосвязи ОЭФ с результатами азотирования, например — с твердостью поверхности после обработки, показан на рис. 4. Вполне очевидный вывод из рис. 4 состоит прежде всего в том, что ни один из ОЭФ по отдельности не связан адекватно с результатами азотирования, в данном случае — твердостью поверхности, которая сама по себе существенно зависит от параметров технологического режима. Твердость тем меньше, чем больше ОЭФ нитридообразования и чем меньше ОЭФ диффузионного и распыляющего воздействия (между последними, как отмечалось выше, существует линейная связь). Отсюда, казалось бы, следует



**Рис. 4.** Сравнение результатов азотирования и ОЭФ различных субпроцессов (1 — сталь 45, 2 — сталь 40Х, 3 — сталь 38Х2МЮА).

вывод о том, что характер изменения твердости или противоположен характеру изменения ОЭФ нитридообразования, или не совсем адекватен характеру изменения других ОЭФ. Вывод, очевидно, может показаться парадоксальным, если не учитывать главное условие протекания процесса азотирования: все три субпроцесса проходят хотя и с различной степенью интенсивности, но одновременно. По этой причине ОЭФ всех трех субпроцессов также должны учитываться комплексно.

Краткий комментарий к рис. 4 сводится к тому, что наилучшие показатели, в данном случае — твердости поверхности, получаются тогда, когда технологический режим обеспечивает минимальное умеренное нитридообразование при интенсивных субпроцессах диффузии и распыления (последний играет второстепенную роль, учитывая долю распыляющего эффекта в общем объеме всех субпроцессов). Процесс азотирования в аспекте одновременного воздействия на поверхность всех субпроцессов детально проанализирован в [1]. На примерах азотирования различных сталей и других металлов показано, что при наличии условий для интенсивного образования нитридов они создают на поверхности монослой, практически исключающий возможность протекания других субпроцессов. И только при оптимальном сочетании ОЭФ всех субпроцессов возможно получение модифицированных поверхностных слоев с наиболее высокими или близкими к оптимальным показателями.

Таким образом, для каждого показателя качества модификации: твердость, глубина модифицированного слоя, градиент распределения твердости, фазовый состав и другие необходимо ввести комплексный показатель, который условно назовем интегральным фактором. Тогда любой из перечисленных выше показателей качества модификации поверхности в общем виде может быть определен

$$P(F_N, F_{sd}, F_{sp}) = K(F_N, F_{sd}, F_{sp})F_{sd}F_N^{-n}, \qquad (20)$$

где  $K(F_N, F_{sd}, F_{sp})$  — коэффициент пропорциональности, n — показатель степени.

Формула (20) в случае ее конкретизации для определенных условий применения позволяет получить закономерности для любых условий АТР, что может позволить применить ее с целью оптимизации выбора параметров технологического процесса модификации.

## Заключение

Предложенные аналитические критерии управления азотированием в тлеющем разряде адекватно отображают закономерности протекания основных субпроцессов.

Учитывая совместное протекание всех основных субпроцессов, окончательно процесс азотирования может быть представлен посредством введения интегрального фактора, который учитывает влияние на конечный результат каждого из субпроцессов. Для количественной оценки в каждом конкретном комплексе условий необходимы уточняющие исследования взаимосвязи относительных энергетических факторов с показателями модификации поверхности.

## Список литературы

- [1] Пастух И.М. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 1. С. 78-85.
- [2] Пастух И.М. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 8. С. 144–147.
- [3] Пастух И.М. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 9. С. 60-65.
- [4] Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. / Под ред. В.И. Рахновского. М.: Мир, 1989. 564 с.
- [5] Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1970. Т. 1. 592 с. Т. 2. 623 с.
- [6] Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1980. 416 с.