

**Пастух И.М.,
Соколова Г.Н.**

Хмельницкий национальный университет,
г. Хмельницкий, Украина
E-mail: pastim@mail.ru

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДУСЛОВИЯ АЗОТИРОВАНИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ С НЕЗАВИСИМЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

УДК 621.78/(66.088+537.52+66.046)

Приведен анализ влияния энергетических факторов на процесс азотирования в тлеющем разряде и как следствие – перспектив применения технологических режимов с независимыми параметрами

Ключевые слова: азотирование, тлеющий разряд, энергетические факторы, независимые параметры.

Вступление

Так традиционно сложилось, что азотирование как процесс модификации поверхности металлов в варианте печного газового проводилось в практически однотипных по составу средах с небольшими вариациями, имеющими целью в основном управление азотным потенциалом. По этой причине иные факторы (за исключением, пожалуй, только температуры) оставались стабильными, прежде всего по той причине, что по существу механизмы влияния на них отсутствовали. С появлением процессов с высокой концентрацией энергии круг возможностей изменения условий протекания модификации существенно расширился. Тот же азотный потенциал как основа всех главных subprocessов (составляющих технологии азотирования на уровне более детальной структуры) может быть изменен как за счет параметров, условно названных режимными (состав газовой среды, ее давление, температура поверхности), так и с использованием факторов, в первую очередь оказывающих влияние на энергетику модификации (энергетические параметры режима): плотность тока, отображающую количественные характеристики падающего потока на объект обработки (ПП), и напряжение на электродах разрядной камеры, оказывающего в первую очередь влияние на энергетические показатели частиц ПП. Следует отметить, что если режимные параметры отмечались и исследовалось их влияние практически во всех вариантах технологий азотирования, то за очень редким исключением энергетические характеристики не фигурируют даже в материалах, касающихся азотирования в тлеющем разряде, где, казалось бы, сама природа процесса требует, по крайней мере, их фиксации. В какой-то мере причина указанного недостатка может скрываться в том, что некоторую сложность представляет даже определение значения средней плотности тока как результата деления общего тока на оплазменную площадь хотя бы потому, что сама оплазменная (охваченная тлеющим разрядом) площадь с учетом сложности конфигурации поверхности деталей и оснастки может быть рассчитана с большой вероятностью ошибок. Кроме того, распределение тока по поверхности крайне неравномерно ввиду наличия так называемых локальных исключений поверхности (пазы, в том числе – клиновидные, отверстия малого диаметра и большой длины, острые кромки и узкие углубления и т. п.), вызывающих значительную концентрацию поля, а, соответственно, неравномерность распределения плотности тока. Однако эти сложности легко обходятся для однотипных или вовсе одинаковых деталей в среднесерийном или массовом производстве. В самом деле, известно, что наиболее точные и экономически выгодные методы расчета деталей машиностроения, базирующиеся на вероятности безотказной работы, разработаны и применяются для устройств массового или, по крайней мере, крупносерийного производства. Только в таких случаях оправдано накопление достаточного статистического материала, на основе которого и разрабатываются соответствующие методики. Аналогично и при азотировании в тлеющем разряде представляется возможным и перспективным как с точки зрения создания банка данных технологических решений, так и для накопления определенного фактологического материала для научных исследований учет указанных выше энергетических параметров модификации. На важность подобной постановки вопроса обращал внимание Б. Н. Арзамасов, установивший эффект минимальной удельной мощности при азотировании в тлеющем разряде однотипных деталей [1, 2]. Суть указанного явления состоит в том, что при азотировании одинаковых деталей наилучшие результаты получаются в том случае, когда удельная мощность (а для одинаковых деталей сопоставимо и общее значение мощности) – минимальна. Учитывая то, что мощность формируется значениями тока и напряжения разряда, вероятно соотношение этих факторов, принципиально по-разному влияющих на энергетику азотирования, в случае оптимума результатов модификации также оптимально. Несомненно, что отправной и основополагающей предпосылкой исследования subprocessов азотирования в тлеющем разряде является анализ энергетических факторов, влияющих на них.

Анализ энергетических факторов влияния

Развивая тезис об оптимальном соотношении напряжения и плотности тока, заметим в первую очередь, что плотность тока отражает в общем случае (помимо параметров площади и времени) количество заряженных частиц, движущихся к катоду, что в свою очередь предопределяет, например, сплошность адсорбционного слоя на поверхности обрабатываемых деталей, частоту соударений частиц ПП и поверхности, интенсивность передачи энергии поверхности и т. п. Напряжение же между электродами разрядной камеры при конкретном значении режимных факторов, соответственно – при соответствующей ширине области катодного падения (ОКП), формирует напряженность электрического поля в ОКП, а, значит – энергетические характеристики ПП.

Классическая теория азотирования в тлеющем разряде рассматривает его на уровне макропроцессов как совокупность образования нитридов на поверхности, диффузии свободного атомарного азота в глубину поверхностного слоя и распыления поверхности. Соотношение этих макропроцессов квалифицируется как взаимно конкурирующее, что не совсем адекватно отображает весь процесс азотирования. Очевидно, что, например, бомбардировка поверхности ПП не только стимулирует ударное воздействие на диффузионные процессы, но, вскрывая новые слои поверхности, расширяет возможности для образования нитридов. Подобные аргументы подтверждают взаимно дополняющее начало упомянутых макропроцессов.

Хотя роль каждого макропроцесса может рассматриваться как существенная, однако очевидно, что ведущее значение имеет образование нитридов. В принципиальном плане опубликованы две модели образования нитридов: модель школы Ю. М. Лахтина, солидарной с моделью группы немецких исследователей (прежде всего Й. Кельбеля), и модель школы Б. Н. Арзамасова. Суть первой состоит в том, что в окрестности катода, насыщенном атомарными частицами распыленного железа (в общем случае, так как азотироваться может не только сталь – металла основы), происходит столкновение атомов металла с атомарным азотом и образование нитридов Me-N (здесь Me обозначает атом основы). Постепенно после осаждения молекулы первичного нитрида на поверхность к ней присоединяются новые атомы металла, нитрид преобразуется последовательно в $Me_{2-3}N$, Me_4N , при этом высвобождается азот, который под ударным воздействием ПП и градиента концентрации диффундирует в глубину поверхностного слоя. Схема подобного процесса стала уже классической, однако в 1986 году Б. Н. Арзамасов выступил с ее критикой вплоть до полного отрицания. В его модели существенная роль, и это как будет показано ниже небезосновательно, отводится атомарному азоту, а также адсорбционному слою на поверхности. Основой столь радикального пересмотра послужил тезис о физической невозможности образования в ОКП первичного нитрида Me-N. Для подобного вывода следует, прежде всего, убедиться: имеются ли в ОКП распыленные частицы металла основы. Нами были проведены эксперименты по азотированию титановых образцов, закрепленных на стальном приспособлении [3]. В подобном устройстве распыленное железо осаждается на титане, препятствуя его азотированию, и четко фиксируется. В результате было установлено, что следы железа обнаруживались на значительном расстоянии от стального приспособления, причем величина этого расстояния помимо всего прочего существенно зависела и от состава газовой среды. С увеличением в газовой среде объемной доли аргона возрастала интенсивность распыления, но путь распыленных частиц металла от поверхности укорачивался. Оба эффекта объясняются большей массой аргона, что при столкновениях с частицами поверхности или распыленными частицами стимулирует более интенсивную передачу энергии. Таким образом, в ОКП присутствуют оба компонента для образования первичной молекулы нитрида. Однако это условие обязательное, но недостаточное. Дело в том, что физически образование молекулы первичного нитрида возможно только, если металл будет участвовать в упомянутом процессе в виде кластера. В принципе форма особой роли не играет. Здесь важно выполнение условия, при котором обеспечивается возможность передачи избыточной энергии молекулы после ее образования. В противном случае молекула нитрида буквально при следующем колебании от избытка внутренней энергии может разрушиться. В свою очередь избыток энергетического состояния молекулы нитрида объясняется, прежде всего, тем, что в момент реакции образования молекулы оба ее участника имеют некоторую кинетическую энергию, в сумме, как правило, превышающую необходимую для совершения этой реакции. Однако помимо кластерной формы среды, где проходит реакция образования первичного нитрида, возможны и другие варианты, при которых обеспечивается отдача избыточной энергии. Анализ условий бомбардировки поверхности частицами ПП [3] показывает, что значительная часть их может сталкиваться с поверхностью под большими относительно вектора поля углами (почти параллельно поверхности), при этом они обладают энергией, существенно превышающей энергию сублимации (принята в качестве порога распыления металлической поверхности). Таким образом, налицо все условия не просто для распыления поверхностного слоя, но, что более важно для обсуждаемого вопроса, отрыва от поверхности целых фрагментов. При столкновении атомарных ионов азота с подобными фрагментами не только могут образовываться первичные молекулы нитридов, но и ввиду создавшихся условий для отвода избыточной энергии – стабилизироваться вновь созданные молекулы. Другие варианты образования первичной молекулы нитрида – в результате трехчастичного столкновения, стабилизации молекулы за счет излучения избыточной энергии при условиях, характерных для исследуемого процесса,

невероятны. Для подобного вывода, прежде всего, следует обратить внимания на чрезвычайно низкую степень ионизации при азотировании в тлеющем разряде (по порядку величин – 10^{-6}). Далее под ударным воздействием ПП фрагменты поверхности с вновь образованными молекулами нитрида или (если согласно рассматриваемой модели допустить все-таки возможность реакции образования автономной молекулы) сама молекула осаждаются на поверхность, где и происходят дальнейшие ее преобразования с постепенным увеличением числа атомов железа (в общем случае – металла основы). Считается [4], что подобные трансформации происходят за счет того, что одиночные молекулы нитрида того или иного типа (по содержанию металла основы) объединяются, при этом выделяется атомарный азот как первооснова для его диффузии в глубину поверхности. С подобным допущением сложно согласиться, если учесть, что в этом случае необходимо объединение двух молекул нитрида, причем атом железа (металла основы) должен перейти от одной молекулы к другой, высвобождая (генерируя) при этом атом азота, а для этого нужно разорвать химическую связь Me-N, что в свою очередь требует определенной энергии. В то же время известно, что сам процесс преобразования молекул нитрида проходит с высвобождением энергии [5, 6]. Отсюда вполне логический вывод – молекуле нитрида проще присоединить к себе атом решетки (или присоединится к нему), чем разорвать связь в соседней молекуле, хотя в принципе и подобную возможность нельзя полностью отрицать, например как следствие столкновения молекулы нитрида с высокоэнергетическими частицами ПП. Правда подобный вариант требует цепочки последовательных событий: распад молекулы нитрида как следствие удара частицей ПП, причем столкновение и по величине передаваемой энергии, и по характеру столкновения – вдоль или перпендикулярно продольной оси молекулы – должен быть достаточным для распада молекулы; захват освободившегося атома основы соседней молекулой. Очевидно, что вероятность аналогичного совпадения событий практически равна нулю. Как результат вышеизложенного вполне оправдано предположение, что превращение нитридов происходит по схеме последовательного присоединения к ним атомов поверхности. В этом случае высвобождается некоторая энергия, однако она без особых сложностей может быть отведена поверхностью. Иными словами, более вероятна с позиций энергетики процесса реакция преобразования нитридов путем связывания атомами азота атомов основы, чем распад молекул нитрида и высвобождение атомов азота. Очевидно, что этот вариант возможен только на поверхности или, что менее вероятно – на крупных фрагментах распыленной поверхности. Естественно, крупные фрагменты поверхности в основном концентрируются в непосредственной близости от поверхности, поскольку обладая большой (в сравнении с отдельными оторванными от поверхности атомами) массой они не могут удалиться от нее на значительные расстояния. К этому следует добавить, что поверхность в общепринятом представлении существует как математическое понятие. В действительности как часть материального объекта она представляет собой структуру с постепенно увеличивающимся при приближении к поверхности расстоянием между слоями (размерами решетки в направлении перпендикуляра к поверхности). В этом же направлении растет число свободных электронов и атомов, снижается энергия, необходимая для разрыва связей и т. п., причем эти характеристики имеют тенденцию проявляться интенсивнее с увеличением температуры поверхности, что (не в последнюю очередь важно) стимулирует термоэлектронную эмиссию.

Изложенный анализ выдвигает на первый план проблему первичности образования нитридов или генерации и накопления достаточной для начала образования нитридов концентрации атомарного азота, столь характерную и, пожалуй, основную для дискуссии между упомянутыми выше научными школами. Расчет и сопоставление скоростей, а на их основе – периодов бомбардировки и занятия места частицами на поверхности свидетельствует о высокой вероятности сплошности адсорбционного монослоя на ней. Для некоторых металлов, например – титана, адсорбционный монослой находится под первым слоем [7], что, вероятно, предопределяет и отрицательную энергию образования нитрида титана, и высокую скорость образования сплошного слоя этого соединения на поверхности. Когда молекула попадает на поверхность, последующая ее судьба может реализовываться по одному из сценариев: она может быть отражена снова в газовую среду; остаться на ней; проникнуть в глубину поверхностного слоя; диссоциировать на атомы; вступить в химическое взаимодействие с атомами металла. Каждый из этих сценариев имеет определенную вероятность в зависимости, прежде всего, от энергии молекулы, химической активности атомов, кристаллической структуры металлической поверхности, ее состава и т. п. Считается, что в случае если энергия молекулы по порядку величин 0,1 эВ, то она останется на поверхности благодаря физической сорбции. Если же энергия молекулы несколько электрон-вольт - частица уже сможет преодолеть потенциальный барьер приповерхностного слоя, проникнуть в глубину его, причем обмен электронами между атомами создаст условия для химической сорбции или химической реакции. При относительно малых кинетических энергиях ионов, которые бомбардируют поверхность (не больше нескольких десятков электрон-вольт, что соответствует реальным процессам), характер их взаимодействия с поверхностью определяется переносом зарядов, которые необходимы для нейтрализации иона. Распыленные частицы имеют относительно небольшую энергию (максимум распределению меньше 10 эВ [7]), однако

и этой энергии во многих случаях достаточно для реакции образования нитридов даже без учета энергии второй частицы - соучастницы столкновения. Сопоставление времен нахождения атома в возбужденном состоянии (10^{-8} с) и периода бомбардировки одного места на поверхности (10^{-12} с) подтверждает временную возможность передачи избыточной энергии третьей частице от вновь образованной молекулы нитрида. Нейтрализация ионов на металле является сугубо поверхностным процессом в отличие от процессов, которые имеют место в глубине металла, при этом низкоэнергетические ионы лучше взаимодействуют с поверхностью в аспекте нейтрализации. Особенно в значительной мере увеличивается вероятность нейтрализации иона, если он находится значительное время на коротком расстоянии от поверхности, например - при многократном рассеивании, что характерно для ионов, которые бомбардируют поверхность под большим относительно вектора поля углом (направление движения почти параллельно поверхности). Приведенный выше анализ в первую очередь приводит к выводу, что процесс взаимодействия падающего потока с поверхностью является сложным и неоднозначным, потому упомянутые выше теоретические модели, вероятно, следует рассматривать как частные случаи более обобщенного процесса. В пользу этого тезиса свидетельствует также то, что ни одна из упомянутых моделей не может в полной мере объяснить некоторые варианты реальных процессов, например – азотирование в тлеющем разряде с обратной полярностью.

Диссоциативную рекомбинацию молекулярных ионов азота следует считать одним из ключевых моментов генерации атомарного азота и дальше образования нитридов или диффузии атомов азота в глубину поверхности. Молекулярный ион при столкновении с частицей матрицы захватывает электрон или из среды свободных электронов, или от частицы поверхности и нейтрализуется. Причиной диссоциативной рекомбинации является то, что молекулярный ион после захвата электрона превращается в неустойчивую молекулу. В свою очередь относительно высокий энергетический уровень молекулярного иона азота (приблизительно 24 эВ при энергии диссоциации 8,73 эВ) составляет причину неустойчивого состояния рекомбинированной молекулы азота. После рекомбинации молекулярного иона в результате ударного столкновения с электроном энергия нейтральной молекулы более чем в два раза превышает сумму энергетических состояний двух атомов азота, потому рекомбинация молекулярного иона азота всегда проходит по диссоциативной схеме. Еще одна из ситуаций, при которой создаются условия для диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов, заключается в возможности ионизации атома металла в результате столкновения с молекулярным ионом азота. Она весьма вероятна, если учесть относительно небольшие потенциалы ионизации наиболее распространенных компонентов сплавов (Fe - 7,89 эВ; C - 11,26 эВ; Cr - 6,77 эВ; Ni - 7,64 эВ; Mo - 7,1 эВ, что существенно меньше, чем для азота - 14,53 эВ или аргона 15,76 эВ [5]). Стоит также заметить, что энергия диссоциации молекул практически всех нитридов значительно меньше энергии диссоциации молекулярного азота. Общий вывод из приведенного анализа состоит в том, что процесс образования нитридов в принципе возможен по вариантам обеих моделей, однако реально он по многим критериям более вероятен или в непосредственной близости от поверхности, или в приповерхностных слоях (в последнем случае следует иметь в виду, как уже отмечалось выше, что поверхность имеет место прежде всего как математическое понятие в форме некоторой условной геометрической системы. В действительности слой металла, примыкающий непосредственно к газу, представляет собой морфологическую систему с сильно измененными свойствами в сравнении с внутренними слоями (в основном в направлении перпендикуляра к поверхности), над которой наблюдаются флуктуации атомов металла, электронов и т. п.). Именно здесь созданы лучшие условия для столкновения контрагентов, результатом которого и будет образование нитридов.

Очевидно, что приведенная выше аргументация в любом случае предусматривает в качестве определяющего фактора для всех субпроцессов энергию частиц, бомбардирующих поверхность, а она в свою очередь, прежде всего, зависит от параметров технологического режима, квалифицированных выше как энергетические. Основная сложность управления технологией азотирования в тлеющем разряде по традиционной схеме состоит в том, что и практически все режимные, и энергетические параметры взаимосвязаны. Прежде всего, это касается важнейшего режимного параметра – температуры поверхности, для стабильного поддержания которой в конкретных условиях, преопределенных остальными режимными факторами, требуется определенная мощность разряда. Она в свою очередь формируется как напряжением между электродами разрядной камеры, так и током разряда. Именно поэтому чисто экспериментально было проявлена роль оптимального соотношения между этими характеристиками разряда, что и предопределило эффект минимума удельной мощности при получении наилучших результатов модификации, о чем отмечалось выше. Объяснение этого эффекта можно сформулировать только с позиций комплексного воздействия ПП на поверхность. Действительно при значениях мощности как следствия

незначительной величины тока или напряжения разряда преобразования поверхности не обеспечиваются или необходимым количеством частиц ПП, или их энергией. При большой мощности число частиц возможно и достаточно, но их энергия существенно превышает необходимую для реакции образования нитридов, зато стимулирует распыление поверхности. И только при минимуме энергии как результата оптимального соотношения числа активных частиц и их энергетического уровня обеспечиваются наилучшие условия для необходимого сочетания всех перечисленных выше макропроцессов. Естественно, при необходимости тесной взаимосвязи между режимными и энергетическими параметрами технологии возможностей для управляемого воздействия на модификацию немного. Это связано, прежде всего, с тем, что в первую очередь нужно обеспечить требуемую температуру поверхности, что при определенных конкретных размерно-массовых характеристиках садки (с учетом также ее геометрии и локальных особенностей формы) требует определенного сочетания энергетических показателей разряда. Очевидно, что указанное условие существенно снижает управляемость процессом модификации. И только при азотировании с автономными (независимыми друг от друга) параметрами режима достигается ситуация, способствующая моделированию превращения поверхности в первую очередь соответственно требованиям предстоящей эксплуатации

Выводы

Энергетический анализ факторов влияния на основные субпроцессы азотирования в тлеющем разряде указывает на возможность реального и оперативного управления модификацией с применением исследуемой технологии путем автономного (независимого) комбинирования параметрами режима. В этом случае представляется возможным в первую очередь управлять энергетикой практически всех элементарных составляющих технологии, которая предопределяет как протекание самого процесса, так и его результаты. Еще одним важным для практики применения технологии аспектом является возможность проектирования или оптимизации параметров режима в зависимости от необходимых согласно требованиям эксплуатации характеристик модифицированной металлической поверхности.

Литература

1. 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.
2. Арзамасов Б. Н., Панайоти Т. А. Роль удельной мощности разряда при ионной химико-термической обработке сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2000. – № 6. – С. 31-34.
3. Пастух И. М. / И. М. Пастух Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде. – Харьков, Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 2006. – 364 с.
4. Keller K. Hochfeste Maschinenteile durch Ionitrieren von Martensitaushartendem Stahl // *Fachberichte für Oberflächentechnik*, 1971.- №3.- S. 92-94.
5. Справочник химика. – 2-е издание. – Л. – М.: Госхимиздат, 1962. – Т. 1. – 1071 с.
6. Свойства неорганических соединений/ Справочник. – Л.: Химия, 1983. – 390 с.
7. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности: пер. с англ.; под ред. В. И. Рахновского / Д. Вудраф, Т. Дельчар. – М.: Мир, 1989. – 564 с.

Поступила в редакцию 6.11.2013

Pastukh I. M., Sokolova G. N. **Energetic preconditions of nitriding in a glowing discharge with independent parameters.**

An analysis is conducted on the energetic effects from the process of nitriding in a glowing discharge with a follow up of perspectives on the applications of related technological modes with independent parameters.

Key words: nitriding, glow discharge, independent parameters.

References

1. Ionnaja himiko-termicheskaia obrabotka splavov. B. N. Arzamasov I dr. M.: Iz-stvo MGTU im. N. E. Baumana, 1999. 400 s.
2. Arzamasov B. N., Panajoti T. A. Rol udelnoi moshchnosti pri ionnoj himiko-termicheskaioi obrabotke splavov. Metallovedenie I termicheskaia obrabotka metallov. 2000. №6. S. 31-34.
3. Pastukh I. M. Theorija i praktyka bezvodorodnogo azotirovania v tleushchem razrjade. Kharkov, National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology". 2006. 364 p.
4. Keller K. Hochfeste Maschinenteile durch Ionnitrieren von Miartensitaushartendem Stshl. Fachberichte fur Oberflachtentechnik, 1971. №3. S. 92-94.
5. Spravochnik himika. 2-e izdanie. L. M.: Goshimizdat, 1962. T. 1. 1071 s.
6. Svoistva neorganicheskikh soedinenij. Spravochnik. L.: Himija, 1983. 390 s.
7. Wudraf D., Delchar T. Covremennye metody issledovanija poverchnosti: per. s angl. M.: Mir, 1989. 564 s.