

Е.В. Берлин, Н.Н. Коваль, Л.А. Сейдман

**ПЛАЗМЕННАЯ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ  
ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ  
СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ**



*Утверждено к печати Ученым советом  
Института сильноточной электроники СО РАН*

**УДК 621.78  
ББК 34.65  
Б48**

**Рецензенты:**

**д.ф.-м.н. А.В. Колубаев, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев**

**Б48 Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А.**

**Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей  
М.: Техносфера, 2012. – 464с. ISBN: 978-5-94836-328-8**

Книга представляет собой подробное справочное руководство по основам плазменной химико-термической обработки поверхности стальных деталей. В ней обобщены сведения о современном развитии этих технологических процессов, теоретические основы и методы их проведения. Детально проанализированы виды оборудования и принципы его конструирования для достижения высокой производительности, воспроизводимости и однородности обработки. Описаны варианты плазменной химико-термической обработки, отличающиеся видом элемента, насыщающего приповерхностные слои детали.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся исследованием и разработкой процессов упрочнения стальных деталей, используемых в устройствах различного назначения, совершенствованием технологии их производства и изготовлением специализированного оборудования для химико-термической обработки. Она также будет полезна в качестве учебного пособия студентам старших курсов и аспирантам соответствующих специализаций.

**УДК 621.78  
ББК 34.65**

© 2012, Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А.

© 2012, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

**ISBN: 978-5-94836-328-8**

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1.</b>	
<b>ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ .....</b>	<b>8</b>
1.1. Основные фазы и фазовые превращения в системе железо—азот .....	8
1.2. Основные фазы и фазовые превращения при азотировании .....	9
<b>ГЛАВА 2.</b>	
<b>ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ .....</b>	<b>14</b>
2.1 Влияние состава газовой смеси .....	15
2.1.1 Роль кислорода в реакторе .....	15
2.1.2. Влияние добавки водорода .....	21
2.1.3. Влияние добавки аргона .....	30
2.2. Влияние температуры процесса .....	31
2.3. Влияние длительности процесса .....	49
2.4. Влияние рабочего давления газовой смеси .....	62
2.5. Влияние энергии и плотности тока ионов азота .....	66
<b>ГЛАВА 3.</b>	
<b>ВЛИЯНИЕ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ К ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ .....</b>	<b>81</b>
3.1. Подготовка деталей после их изготовления до загрузки в реактор для последующего азотирования .....	81
3.1.1. Влияние шероховатости .....	82
3.1.2. Обработка деформацией .....	85
3.1.3. Дробеструйная (пескоструйная) обработка .....	94
3.1.4. Предварительная термообработка .....	99
3.2. Очистка поверхности деталей в реакторе непосредственно перед плазменной химико-термической обработкой .....	103
<b>ГЛАВА 4.</b>	
<b>УСТРОЙСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ .....</b>	<b>113</b>
4.1 Способы нагрева деталей для плазменной химико-термической обработки .....	113
4.2. Устройства, создающие плазму в плазменных реакторах для химико-термической обработки .....	118
4.2.1. Ионно-лучевое азотирование .....	119
4.2.2. Реакторы с тлеющим разрядом .....	126
4.2.3 Реакторы, использующие эффект полого катода .....	128
4.2.4. ВЧ-источники плазмы .....	133
4.2.5. СВЧ-источники плазмы .....	134
4.2.6 Реакторы с накаливаемым катодом .....	139
4.2.7. Реакторы на основе вакуумно-дугового разряда с накаливаемым катодом .....	143

4.2.8. Реакторы с разделением объемов возбуждения плазмы и обработки детали.....	150
4.2.9. Реакторы с возбуждением плазмы электронным пучком.....	156
4.2.10. Классификация реакторов по виду подаваемого на детали напряжения смещения .....	166
4.3. Плазменно-иммерсионная ионная имплантация и ее применение в гибридных процессах химико-термической обработки.....	167
4.3.1. Плазменно-иммерсионная ионная имплантация .....	172
4.3.2. Гибридный процесс, состоящий из ПИИИ-процесса и обычного плазменного азотирования .....	183
4.3.3. Плазменно-иммерсионная ионная имплантация и нанесение слоя из ионов.....	186
4.4. Сравнение различных способов азотирования между собой .....	187
4.5. Азотирование при поверхностном нагреве деталей.....	193
4.5.1. Низкотемпературное азотирование с последующим импульсным нагревом ионами аргона .....	193
4.5.2. Применение для азотирования импульсных электронных пучков.....	195
4.6. Некоторые способы повышения производительности процесса обработки.....	197
4.7. Выводы из главы 4.....	201

## **ГЛАВА 5.**

### **СПОСОБЫ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОМЕРНОГО АЗОТИРОВАНИЯ**

<b>ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ.....</b>	<b>202</b>
5.1 Азотирование протяженных деталей.....	202
5.2. Азотирование деталей сложной формы.....	206
5.2.1. Эффект кромки .....	207
5.2.2. Эффект полого катода.....	214
5.3. Достижение равномерности азотирования с помощью активного экрана.....	222
5.3.1. Одинарный активный экран.....	223
5.3.2. Двухслойный активный экран.....	238

## **ГЛАВА 6.**

### **ДРУГИЕ ВИДЫ ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ**

### **ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ .....** **243** |

6.1 Карбонизация и карбоазотирование .....	243
6.1.1. Карбонизация .....	243
6.1.2. Карбоазотирование .....	259
6.1.3. Сравнение результатов азотирования, карбонизации и карбоазотирования.....	288
6.1.4. Комбинированные процессы, состоящие из азотирования и карбонизации .....	297
6.2. Оксидирование и оксиазотирование.....	306
6.3. Сульфатирование и сульфоазотирование.....	322
6.4. Кадмирование.....	327

<b>ГЛАВА 7.</b>	
<b>ОСОБЕННОСТИ (ПРИМЕРЫ) ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ</b>	
<b>ОБРАБОТКИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТАЛЕЙ.....</b>	<b>329</b>
7.1. Влияние концентрации легирующих элементов в различных сталях.....	329
7.1.1. Низкоуглеродистые стали.....	329
7.1.2. Углеродистые стали.....	336
7.1.3. Нержавеющие стали.....	340
7.2. Влияние кристаллической структуры различных нержавеющих	
сталей на результаты химико-термической обработки.....	358
7.2.1. Ферритные по структуре стали.....	359
7.2.2. Аустенитные стали.....	360
7.2.3. Мартенситные стали.....	380
7.2.4. Упрочненные преципитацией стали.....	389
<b>ГЛАВА 8.</b>	
<b>ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ</b>	
<b>ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ</b>	
<b>НА СВОЙСТВА НАНОСИМЫХ НА НИХ УПРОЧНЯЮЩИХ ИЛИ</b>	
<b>ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ.....</b>	<b>397</b>
8.1. Однослойные покрытия.....	398
8.2. Многослойные покрытия.....	411
8.3. Многослойные градиентные покрытия.....	431
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....</b>	<b>438</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....</b>	<b>442</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>446</b>

# ГЛАВА I.

## ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ

### I.1. Основные фазы и фазовые превращения в системе железо–азот

Основные фазы и фазовые превращения в системе железо–азот можно описать на основании анализа диаграммы состояния системы железо–азот [65]. На практике наибольшее значение имеет не равновесная, а метастабильная система Fe–N, диаграмма состояний которой приведена на рис. 1.1.

В соответствии с диаграммой состояния, показанной на рис. 1.1, в метастабильной системе Fe–N образуются следующие фазы [65]:

$\alpha$ -фаза – азотистый феррит с ОЦК-решеткой с периодами, зависящими от концентрации азота, 0,286–0,287. Азот занимает поры в решетке  $\alpha$ -Fe. Растворимость азота в  $\alpha$ -фазе при эвтектиoidной температуре не превышает 0,11 %, снижаясь при комнатной температуре до 0,004 масс. %;

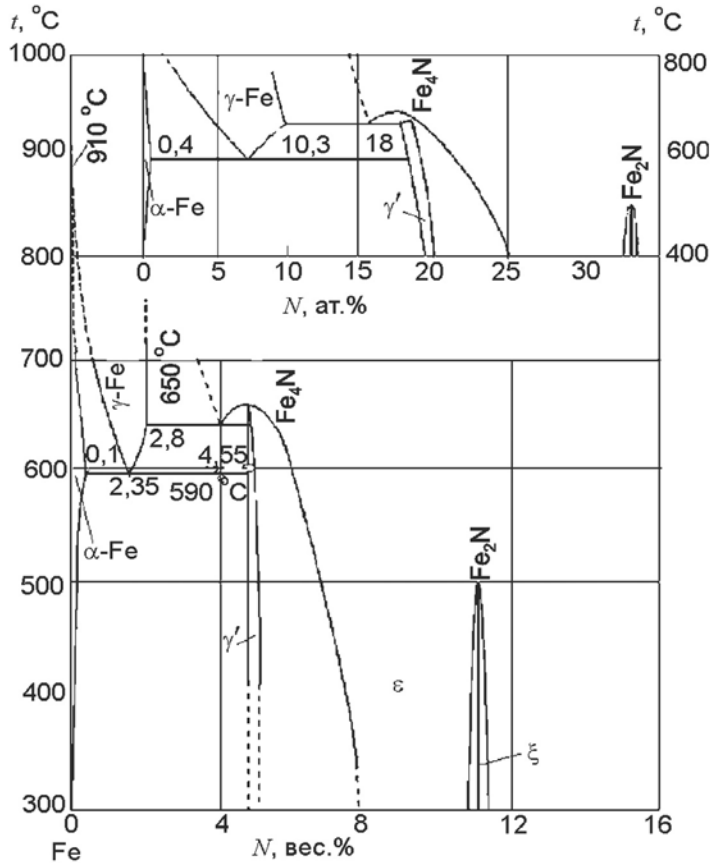


Рис. 1.1. Диаграмма состояния Fe-N [39, 65, 66]

$\gamma$ -фаза – азотистый аустенит с ГЦК-решеткой с неупорядоченным расположением атомов азота в междоузлиях. Периоды решетки зависят от концентрации азота и составляют 0,361–0,366. Максимальная растворимость азота в  $\gamma$ -фазе 2,8 масс. %. При температуре 590 °С  $\gamma$ -фаза распадается на фазы  $\alpha$  и  $\gamma'$ .

$\gamma'$ -фаза соответствует твердому раствору на базе нитрида  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Зона гомогенности лежит в пределах 5,3–5,75 масс. % азота. Кристаллическая  $\gamma'$ -фаза имеет ГЦК-решетку из атомов железа с упорядоченным расположением атомов азота в центрах элементарных кубов. Эта фаза устойчива только до 670 °С, при более высокой температуре она превращается в  $\varepsilon$ -фазу.

$\varepsilon$ -фаза соответствует твердому раствору на базе нитрида  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ . Зона гомогенности этой фазы лежит в широких пределах 4,55–11,0 масс. % азота. Основой ее кристаллического строения является плотная гексагональная упаковка атомов железа. Атомы азота располагаются в междоузлиях, образующих подрешетку типа графита. При температуре 650 °С  $\varepsilon$ -фаза распадается на  $\gamma$  и  $\gamma'$ -фазы. Содержание азота в эвтектоиде – 4,5 масс. %.  $\varepsilon$ -фаза является ферромагнитной.

$\alpha$ -,  $\gamma'$ - и  $\varepsilon$ -фазы и продукты их распада обладают невысокой твердостью (100–300 НВ).  $\varepsilon$ -фаза имеет повышенную сопротивляемость износу и высокую стойкость против коррозии в атмосфере и пресной воде.

Перечисленные выше фазы образуются при азотировании деталей из железа с низкой концентрацией нитридообразующих легирующих элементов, например из  $\alpha$ -железа или ферритных сталей.

Концентрация азота в железе может выражаться по-разному: в массовых процентах, в атомных процентах или в объемной концентрации атомов азота в матрице сплава железа. Возможен пересчет одного выражения в другое. Действительно, так как молекулярная масса железа равна 55,85, то масса одного киломоля железа  $M_{\text{Fe}} = 55,85$  кг/кмоль. Плотность железа  $d_{\text{Fe}} = 7,874 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, поэтому объем, занимаемый одним киломолем железа, равен  $M_{\text{Fe}}/d_{\text{Fe}}$  [м<sup>3</sup>/кмоль]. В нем содержится атомов железа  $N_a = 6,02 \cdot 10^{26}$  кмоль<sup>-1</sup> (число Авогадро), тогда в единице объема содержится

$$N_a \cdot \frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \text{ атомов железа, то есть } 8,487 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Если концентрацию азота в железе в атомных процентах обозначим  $a$ , то их количество в единице объема железа будет  $C_N = \frac{a}{100} \cdot N_a \cdot \frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$ . Тогда масса атомов азота (с атомной массой  $M_N=14$ ) в таком объеме будет  $\frac{1}{100} \cdot [a \cdot M_N + (1-a) \cdot M_{\text{Fe}}] \cdot N_a \cdot \frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$ , а концентрация азота в массовых процентах  $P$  будет  $P = \frac{a \cdot M_N}{a \cdot M_N + (1-a) \cdot M_{\text{Fe}}}$ . Графики для

пересчета концентраций азота по полученным формулам представлены на рис. 1.2.

Вышеперечисленные данные о фазах позволяют пересчитать границы области гомогенности фаз из массовых процентов в атомные или объемные концентрации атомов азота в матрице сплава железа. В соответствии с этим расчетом границы областей гомогенности представлены в таблице 1.1.

Таким способом можно сопоставлять результаты различных исследований, авторы которых используют различные единицы концентрации.

## 1.2. Основные фазы и фазовые превращения при азотировании

Плазменное азотирование – плазменная химико-термическая обработка – технология насыщения поверхностных слоев стальных изделий в плазме, содержащей азот

при пониженном давлении, которая возбуждена электрическим разрядом. Модификация поверхности детали происходит за счет поступления на нее атомарного азота и бомбардировки ионами азота из плазмы газового разряда, имплантации его атомов через эту поверхность и дальнейшей диффузии вглубь детали.

Внедрившиеся в поверхностный слой стали атомы азота диффундируют по объему стали. В зависимости от продолжительности обработки возникает соответствующий концентрационный профиль, характеризующий распределение азота по глубине. Если на поверхности концентрация азота достигает величины, необходимой для образования  $\gamma'$ - и  $\varepsilon$ -нитрида, то отмечается образование именно этих нитридов. Они растут из отдельных зародышей и быстро образуют сплошной слой, называемый нитридным, или «слоем соединений». Толщина слоя, независимо от содержания азота в обычно применяемых средах, увеличивается в результате дальнейшего поглощения азота в соответствии с первым законом диффузии Фика, то есть приблизительно пропорционально корню квадратному из продолжительности обработки. Одновременно продолжается диффузия атомов азота через слой соединений вглубь металла. При этом скорость их диффузии через  $\gamma'$ -фазу примерно в 25 раз, а через  $\varepsilon$ -нитрид даже в 60 раз меньше, чем через феррит.

В результате обработки в приповерхностных слоях стальной детали могут образоваться слои с различным содержанием азота. Наивысшей концентрацией азота обладает внешний слой  $\varepsilon$ -фазы ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). За ним глубже лежит слой с меньшей концентрацией азота  $\gamma'$ -фаза ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ). Еще глубже находится слой  $\gamma$ -фазы (диффузионная зона). Далее находится уже исходный материал, например  $\alpha$ -фаза железа (у малоуглеродистых сталей). При недостаточной степени обработки верхние слои могут отсутствовать. Слой соединений и диффузионная зона вместе образуют азотированный слой.

В диффузионной зоне азот образует твердый раствор в железе, в котором предел растворимости азота в железе не превышен. Его одиночные атомы являются атомами внедрения. Когда концентрация азота растет по направлению к поверхности и предел растворимости в железе будет превышен, формируются очень мелкие преципитаты нитридов [58]. Еще ближе к поверхности концентрация азота настолько высока, что образуются нитридные слои, состоящие из фаз  $\text{Fe}_4\text{N}$  и  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ .

В диффузионной зоне твердость слабо меняется и мало отличается от твердости исходного материала. Но когда появляются преципитаты нитридов элементов, образующих твердые нитриды, твердость увеличивается. А в зоне нитридов  $\text{Fe}_4\text{N}$  и  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , называемой белым слоем из-за его цвета после полировки и травления поверхности, достигается наивысшая твердость (рис. 1.3) [58].

При низких температурах модифицированный поверхностный слой в стали главным образом состоит из метастабильной фазы, известной как перенасыщенный аустенит, обладающей высокой твердостью и очень хорошей коррозионной стойкостью. Эта фаза обозначается в разных работах как  $\gamma_{\text{N}}$ -, S-фаза или m-фаза. Эти обозначения равнозначны, и далее будут использоваться такие, какие использовали авторы рассматриваемой конкретной работы. Когда в этой фазе появляются преципитаты нитридов элементов, образующих нитриды, твердость увеличивается. А в зоне нитридов  $\text{Fe}_4\text{N}$  и  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , называемой белым слоем из-за его цвета после полировки и травления поверхности, достигается наивысшая твердость [58].

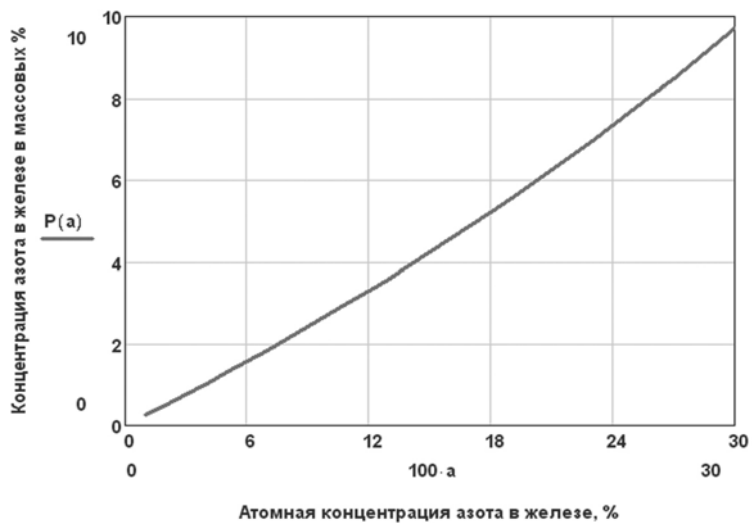
Таким образом, при азотировании железа последовательно образуются в виде слоев фазы  $\alpha \rightarrow \gamma' \rightarrow \varepsilon$ , что соответствует последовательности их расположения вдоль изотермы, соответствующей температуре насыщения на диаграмме состояния Fe-N (рис. 1.1). Двухфазные зоны могут появиться лишь при достаточно медленном охлаждении в виде избыточных выделений второй фазы в матрице основной фазы [64].



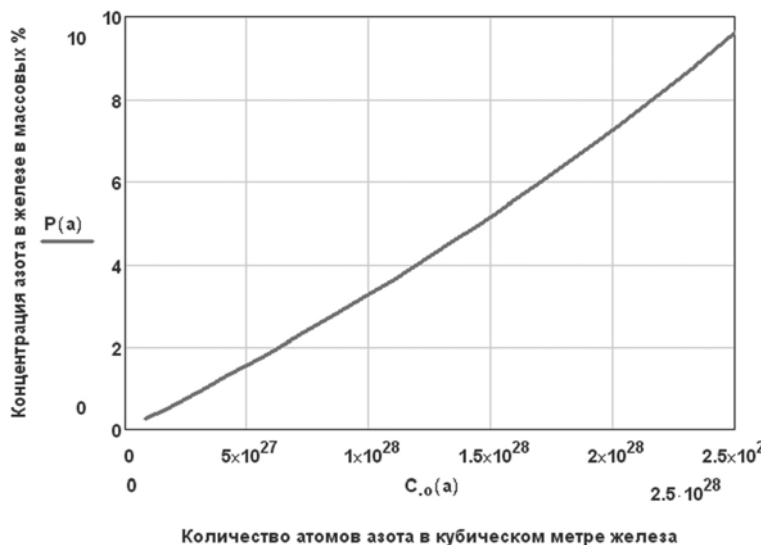


Таблица 1.1. Границы областей гомогенности различных фаз

Фаза	Области гомогенности		
	Атомные %	Массовые %	Концентрация, м <sup>-3</sup>
$\alpha$	$<1,6 \cdot 10^{-4}$	$<0,004$	$<1,35 \cdot 10^{25}$
$\gamma$	$<10,3$	$<2,8$	$<8,75 \cdot 10^{27}$
$\gamma'$	18,3–19,6	5,3–5,75	$1,55 \cdot 10^{28}$ – $1,66 \cdot 10^{28}$
$\varepsilon$	16–33	4,55–11,0	$1,36 \cdot 10^{28}$ – $2,8 \cdot 10^{28}$

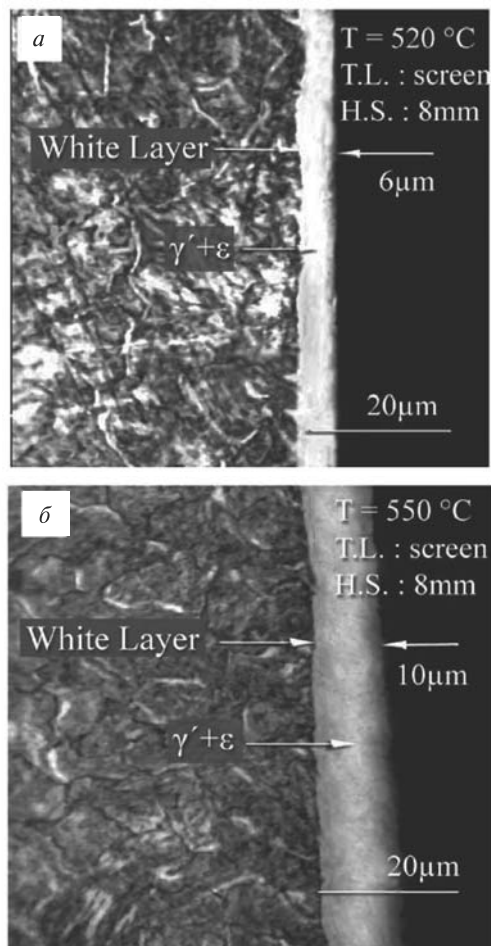


а



б

Рис.1.2. Графики для пересчета концентраций азота в железе



**Рис. 1.3.** Оптические фотографии поперечного шлифа образца из стали 30CrNiMo8 после азотирования в течение 5 часов в смеси 75 %  $N_2$ +25 %  $H_2$  при 550 °C (а) и 520 °C (б) с использованием активного экрана [58]

При этом с помощью плазменного азотирования возможно получение:

- диффузионной зоны с развитым нитридным слоем, обеспечивающим высокую сопротивляемость коррозии и прирабатываемость трущихся поверхностей – для деталей, работающих на износ,
- диффузионной зоны без нитридного слоя – для режущего, штампового инструмента или деталей, работающих при высоких давлениях со знакопеременными нагрузками.

Плазменным азотированием можно улучшить следующие характеристики изделий:

- твердость;
- износостойкость;
- усталостную выносливость;
- трибологические свойства;
- теплостойкость;
- коррозионную стойкость.

Основным достоинством метода является стабильное качество обработки с минимальным разбросом свойств от детали к детали, от загрузки к загрузке.

Одно из главных преимуществ современной плазменной обработки – экологическая безопасность. Обработка осуществляется в маловодородной или безводородной газовой среде, поэтому полностью отсутствует угроза пожара и взрыва. Кроме того, процесс проводят в вакуумной камере, что не требует принятия специальных мер против загрязнений окружающей среды. Поэтому плазменная химико-термическая обработка – это экологически чистый, ресурсо- и энергосберегающий, то есть экономически выгодный процесс [64].

## ГЛАВА 2.

### ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ

Плазменная химико-термическая обработка включает в себя несколько основных взаимосвязанных процессов, которые можно представить в виде отдельных стадий [64]:

- 1) получение активных частиц, то есть диссоциация и ионизация насыщающего элемента в результате превращений в газовой фазе;
- 2) доставка активизированных частиц к поверхности обрабатываемого металла (внешний массоперенос);
- 3) скопление атомов и ионов насыщающего элемента на поверхности металла (адсорбция), электронное взаимодействие этих ионов с металлом (хемосорбция) и внедрение их в металл (абсорбция), то есть массоперенос на границе металл – газовая среда;
- 4) перемещение внедренных атомов и ионов от поверхности вглубь металла (диффузия), то есть внутренний массоперенос, который возможен только при условии растворимости диффундирующего элемента в металле.

Процессы, протекающие на перечисленных стадиях, взаимосвязаны и комплексно влияют на эффективность химико-термической обработки. Самые сложные из них, трудно поддающиеся исследованию, протекают на поверхности металла при его взаимодействии с диссоциированной и ионизированной газовой фазой. Однако именно они определяют формирование высокого градиента концентраций насыщающего элемента, что обеспечивает высокую интенсивность обработки. Скорость и механизм адсорбции и других видов сорбции определяются свойствами газовой плазмы, в составе которой находятся рабочие частицы. Поэтому процесс диффузионного насыщения находится в зависимости от свойств газовой плазмы, ее атомного и ионного состава и массопереноса активных частиц к обрабатываемой детали [64].

В процессе химико-термической обработки для управления структурой и механическими свойствами получаемого поверхностного слоя обрабатываемых деталей поддерживаются и контролируются следующие основные параметры процесса обработки:

- 1) состав газовой среды, то есть концентрация в ней газов, содержащих насыщающие элементы (азот, углерод и т. п.), а также водород и, возможно, другие газы;
- 2) температура обработки;
- 3) длительность процесса обработки;
- 4) рабочее давление газов в реакторе;
- 5) основные параметры разряда, создающего плазму;
- 6) степень диссоциации и ионизации рабочих газов;
- 7) энергия ионов и плотность ионного тока на поверхности детали.

Влияние перечисленных параметров на свойства упрочняющих слоев довольно ожидаемо. Состав упрочняющих слоев определяется составом материала исходной детали и составом газовой смеси. Температура обработки влияет на глубину и скорость диффузии атомов реактивного газа в деталь и на толщины слоя химического соединения с реактивным газом и диффузионной зоны при заданной длительности обработки, и этим определяет производительность процесса [4].

Большинство из перечисленных выше факторов взаимосвязаны. Так, состав газовой смеси влияет на напряжение зажигания разряда и, соответственно, энергию ионов, а изменение напряжения и плотности тока ограничивается допустимой темпера-

турой процесса обработки и давлением газовой среды. Технологические факторы находятся между собой в сложной и не всегда достаточно изученной зависимости. Поэтому применяемые в настоящее время технологические процессы химико-термической обработки основаны на эмпирических данных и экспериментальном подборе оптимальных режимов диффузионного насыщения. В тоже время накопленный многолетний опыт дает возможность сформулировать общие принципы управления диффузионным насыщением в плазме разряда.

## 2.1. Влияние состава газовой смеси

Состав газовой смеси существенно влияет на свойства плазмы газового разряда. Этому сложному вопросу посвящено много оригинальных статей. Здесь они не будут подробно рассматриваться, так как в основном делается обзор работ, в которых исследована технология химико-термической обработки. В этом разделе рассматривается влияние состава газовой смеси на структуру и свойства образующихся поверхностных слоев в азотированных стальных деталях [6, 9, 26, 31, 32, 40, 51, 68, 91, 110, 132–135, 186, 193, 195, 198, 202, 210, 228, 257]. Далее рассмотрим наиболее важные из этих работ [6, 9, 26, 32, 40, 51, 110, 186, 193, 210, 228].

При плазменном азотировании деталь взаимодействует с плазмой разряда, основным и неизменным компонентом которой, естественно, является азот. Азот может находиться там в чистом виде [10, 24, 29, 30, 33, 45, 51, 56, 57, 84, 88, 92, 93, 94, 95, 101, 105, 106, 124, 125, 139, 154, 173, 195, 206, 230, 249, 260, 261]. Однако плазма чистого азота используется далеко не всегда, к нему добавляют обычно водород. Это необходимо в силу нескольких причин, описанных ниже. Поэтому в подавляющем большинстве работ используют смесь азота и водорода.

Иногда вместо смеси азота и водорода используют аммиак [49, 52, 69, 120, 121, 128], молекулы которого разлагаются (диссоциируют) в плазме на атомы азота и водорода. Использование аммиака несколько упрощает управление процессом, однако создает экологические проблемы [64].

В отдельных случаях используют смесь азота с аргоном, когда аргон увеличивает устойчивость разряда. Такую смесь применяют в источнике плазмы, генерируемой электронным пучком [132–135, 202], редко в тлеющем разряде [265, 273, 293] и в ионном источнике [70]. Кроме того, аргон добавляют в газовую смесь для того, чтобы уменьшить в ней активность азота. В присутствии аргона толщина внешнего слоя (например нитридного) заметно уменьшается, и тем самым снижается барьерный эффект, что способствует ускорению диффузионного процесса в детали. Это дает возможность получать в поверхностном слое стальной детали диффузионную зону без нитридного слоя с целью повышения пластичности и вязкости азотированного слоя [64] (еще см. ниже). Значительно реже применяют смесь азота с гелием.

### 2.1.1 Роль кислорода в реакторе

Целая серия работ группы Carlos A. Figueroa с сотрудниками [6, 26, 40, 186, 193, 210, 228] посвящена влиянию кислорода и водорода в реакторе на ход процесса азотирования и его результаты. Исследования проводили на образцах из нержавеющей стали AISI-316. Стальные образцы в работах [6, 26, 40, 186, 193, 210, 228] зеркально полировали. Азотирование проводили пучком ионов азота, созданного ионным источником Кауфмана с энергией 50 эВ. В разряд добавляли водород. Пучок был перпендикулярен поверхности образца. Остаточный вакуум в реакторе был менее  $10^{-4}$  Па. Температура образца поддерживалась 380 °С во время имплантации, а длительность обработки

была 60 и 30 мин. Парциальное давление кислорода в реакторе варьировалось в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  Па, при общем давлении в процессе 1, 2 Па.

В частности, целью работы [193] стало исследование влияния парциального давления кислорода на имплантацию азота в сталь AISI-316. Как и ожидалось, толщина полученных азотированных слоев уменьшалась с ростом парциального давления кислорода.

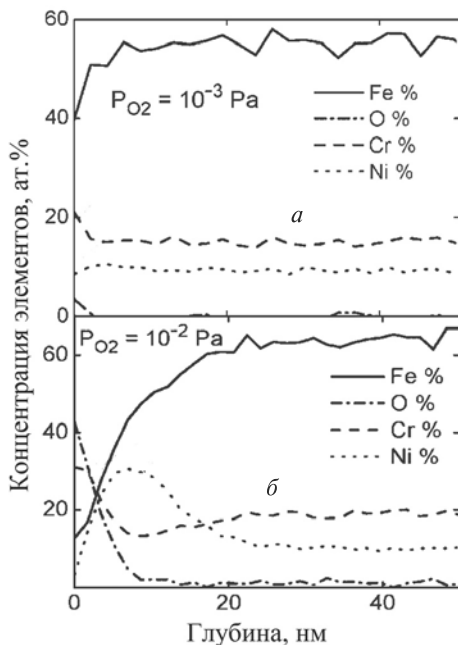


Рис.2.1. Изменение концентрации Fe, Cr, Ni и O у поверхности образца из стали AISI-316 до глубины 50 нм при а) низком –  $1 \cdot 10^{-3}$  Па, и б) высоким –  $1 \cdot 10^{-2}$  Па, парциальном давлении кислорода [193]

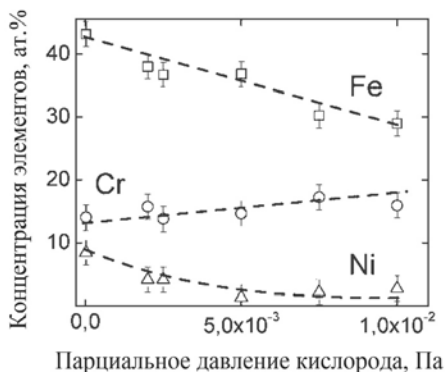


Рис. 2.2. Концентрация металлических элементов у поверхности до глубины 5 нм в зависимости от парциального давления кислорода в реакторе [193]

Кроме этого, наблюдали и изменение концентрации металлических элементов в поверхностных слоях после азотирования (рис. 2.1).

На рис. 2.1 показаны распределения концентрации основных элементов по глубине образца при относительно низком и высоком парциальных давлениях кислорода. При относительно низком парциальном давлении кислорода в реакторе концентрации железа, хрома и никеля такие же, как и в исходном образце. Однако относительно высокое парциальное давление кислорода стимулирует обеднение железом слоя у поверхности и образование у самой поверхности окисной пленки, в которой

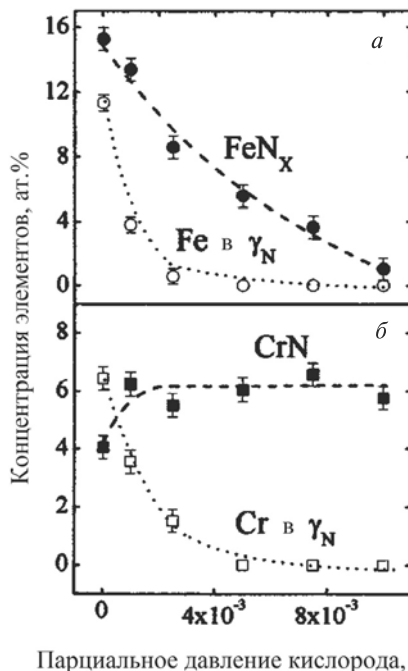


Рис. 2.3. Изменения химического состава нитридов металлов и фазы  $\gamma_N$  в зависимости от парциального давления кислорода: а) Fe в  $\gamma_N$  и  $FeN_x$ , б) Cr в  $\gamma_N$  и CrN [210]

превалирует  $\text{CrO}_x$ . За ней появляется слой, обогащенный никелем, толщиной приблизительно 9–10 нм. Объясняется это авторами тем, что энергия образования  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в пять раз выше энергии образования  $\text{NiO}$ . Поэтому увеличение концентрации кислорода при азотировании вызывает миграцию атомов хрома из объема детали к поверхности, формирование  $\text{CrO}_x$  и вытеснение оттуда остальных элементов.

Это поведение подтверждено результатами рентгеновских исследований, в которых концентрация элементов была определена в слое до глубины 5 нм (рис. 2.2). Из-за высокой стабильности металлических окислов адсорбция кислорода слабо зависела от температуры процесса. Разложение молекул  $\text{NO}_x$  на поверхности усиливается при более высоких температурах, освобождая атомы азота и этим стимулируя его диффузию в объем [193].

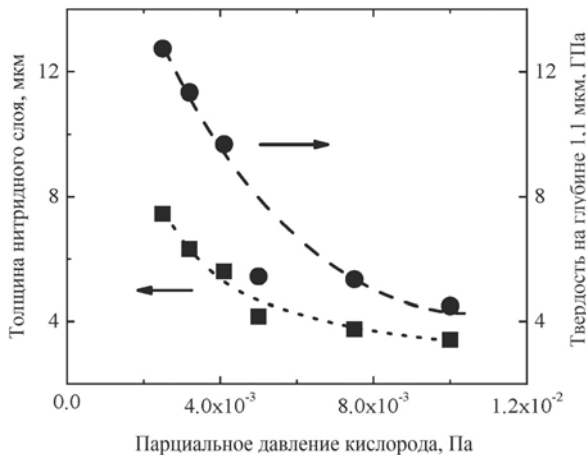
Наличие кислорода в реакторе во время азотирования существенно влияет на химический состав и структуру образующихся приповерхностных слоев (рис. 2.3) [210].

Результаты по азотированию образцов из стали AISI-316 в зависимости от парциального давления кислорода приведены на рис. 2.4, где показаны изменения толщины азотированного слоя и его твердости на глубине 1,1 мкм. На рисунке 2 хорошо видно, что чем больше парциальное давление кислорода в реакторе, тем меньше толщина азотированного слоя и, соответственно, твердость образцов, измеренная на одинаковой глубине. Объясняется это тем, что кислород образует потенциальный барьер для диффузии азота. Этот барьер сформирован окислами металлов и деградацией нитридов железа (рис. 2.3,а).

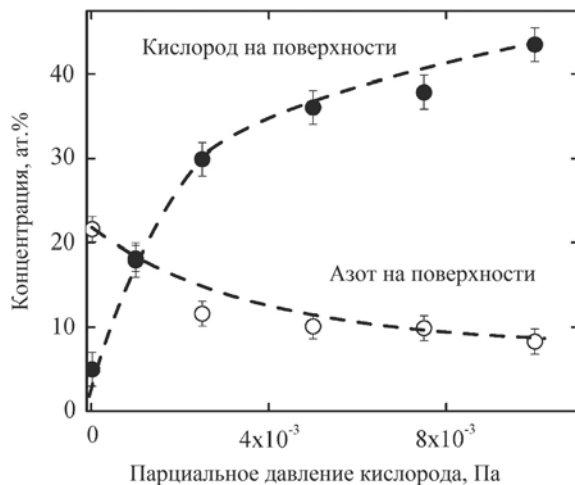
Связано это тем, что кислород уменьшает количество мест адсорбции атомов азота на поверхности детали (рис. 2.5). В результате снижается концентрация азота в объеме детали [6, 26, 40, 186, 193, 210, 228].

Роль остаточной атмосферы в реакторе и выделяющихся при азотировании примесей, в частности окисляющих, рассмотрена в работе [275]. В ней авторы исследовали азотирование в ВЧ (13,56 МГц) плазме низкого давления в трех различных промышленных реакторах. Их сравнение провели на примере процесса азотирования аустенитной нержавеющей стали AISI-316 при температуре 400 °С.

Образцы из нержавеющей стали AISI-316 при температуре 400 °С и полировали в несколько стадий, на конечной стадии использовали алмазные пасты с зерном 0,5 мкм. Поверх-



**Рис. 2.4.** Изменения толщины азотированного слоя и твердости на глубине 1,1 мкм в зависимости от парциального давления кислорода. Азотирование проводили из пучка ионов чистого азота [40]



**Рис. 2.5.** Изменение содержания кислорода и азота на поверхности образца в зависимости от парциального давления кислорода [40]

ностная микрошероховатость, как правило, была меньше 3 нм. Затем их отмывали с помощью ультразвука в этиловом спирте. Уже в реакторах образцы нагревали до 400 °С в смеси Ar и N<sub>2</sub> при давлении 0,4 Па. Температуру обрабатываемой детали контролировали термодарами. Затем образцы очищали в плазме разряда в водородно-аргонной смеси 50:50, с напряжением отрицательного смещения -250 В. Эта процедура привела к повышенной воспроизводимости наблюдений, по-видимому, из-за снижения толщины оксидного слоя на поверхности образцов. Далее их азотировали в плазме N<sub>2</sub> при давлении 0,4 Па в течение 3 часов при 400 °С. Охладились образцы в откачанном реакторе.

Первоначальные эксперименты по азотированию при низком давлении в ВЧ-плазме были выполнены в установке Mark 1 P1<sup>3</sup>, разработанной Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO). Плазма низкого давления генерировалась ВЧ мощностью 300 Вт, которая подводилась к ВЧ-антенне, расположенной в верхнем крае реактора длиной 950 мм и диаметром 750 мм. В нижней половине реактора были установлены обрабатываемые образцы на электрически изолированном держателе, на который могло быть подано отрицательное электрическое смещение. Нагревательный элемент был установлен ниже держателя так, чтобы температурой обрабатываемой детали можно было управлять независимо от режима ионной бомбардировки.

Для обработки объемных деталей неправильной формы авторы разработали специальную установку с реактором с нагреваемыми стенками (рис. 2.6). Благодаря тепловому излучению от горячих стенок реактора однородная температура устанавливается в объеме реактора диаметром 400 мм и длиной 450 мм. Ряд экранов ограничивает тепловые потери на краях рабочего пространства. ВЧ антенна располагается наверху камеры, как показано на рис. 2.6, и обрабатываемые детали размещены на электрически изолированном держателе внизу горячей зоны. На держатель могло быть подано смещение до -50 кВ, хотя эксперименты были выполнены с отрицательными смещениями не больше нескольких сотен вольт.

Один из барьеров для широкой коммерческой эксплуатации плазменного азотирования при низком давлении — это необходимость высокого вакуума. Чтобы исследовать роль примесей, выделяющихся при обезгаживании, авторы построили высоковакуумный ВЧ-реактор для плазменного азотирования, обозначенный далее UNV. Плазма генерируется ВЧ-мощностью той же самой частоты в откачиваемом реакторе



цилиндрической формы высотой 300 мм и диаметром 400 мм. Нагреваемый держатель подложек электрически изолирован и на него может быть независимо подано электрическое смещение. Чтобы предотвратить загрязнение реактора примесями, образцы вводятся в реактор через вакуумный шлюз, который откачивается до предельного давления  $\sim 10^{-4}$  Па прежде, чем откроется запорный клапан в реактор.

В таблице 2.1 проведено сравнение предельного давления, скорости откачки и уровни загрязнения примесями в этих трех реакторах.

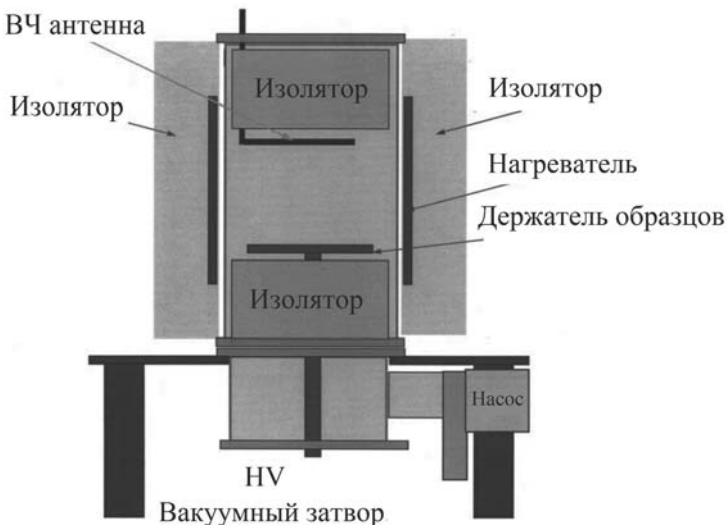
ВЧ-мощность при азотировании регулировали так, чтобы создать одинаковую концентрацию ионов в области обрабатываемого образца во всех трех реакторах (см. таблицу 2.2). В этой таблице показаны концентрация ионов и потенциал плазмы. Смещение образцов было таким, чтобы разность потенциалов между плазмой и образцом

**Таблица 2.1.** Выделение примесей во время обработки в описанных трех реакторах [275]

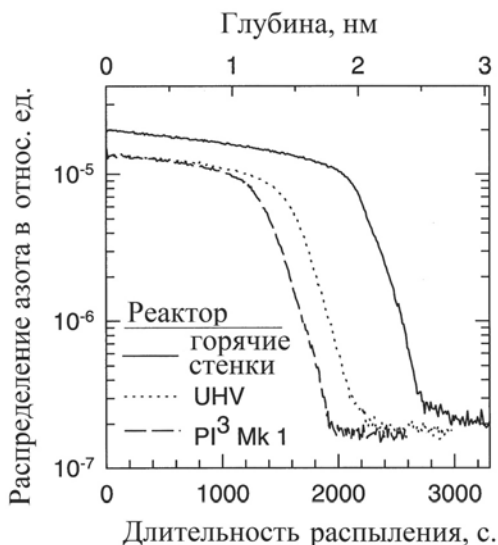
Реактор	Предельное давление (мкПа)		Во время обработки		
			Поток примесей, мВт	Выделение примесей (долей на миллион)	
	Окружающее	У нагревателя			Обезгаживание
Горячие стенки	$70 \pm 10$	2000	47	5000	100
UHV	$5 \pm 1$	$133 \pm 10$	3.45	3000	<5
PI <sup>3</sup> Mk 1	$80 \pm 10$	400	47	1000	100

**Таблица 2.2.** Параметры плазмы в каждом из трех реакторов [275]

Реактор	ВЧ-мощность, Вт	Потенциал смещения, В	Потенциал плазмы, В	Энергия ионов, эВ	$N_2:N_2^+$ интенсивностей спектральных линий 357,7:391,4, нм	Концентрация ионов ( $\cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ )
Горячие стенки	243	- 250	18	270	0,87	1,1
UHV	20	- 255	14	269	-	1,2
PI <sup>3</sup> Mk 1	300	- 235	33	268	1,32	0,7



**Рис. 2.6.** Схема ВЧ-печи для азотирования с горячими стенками [275]



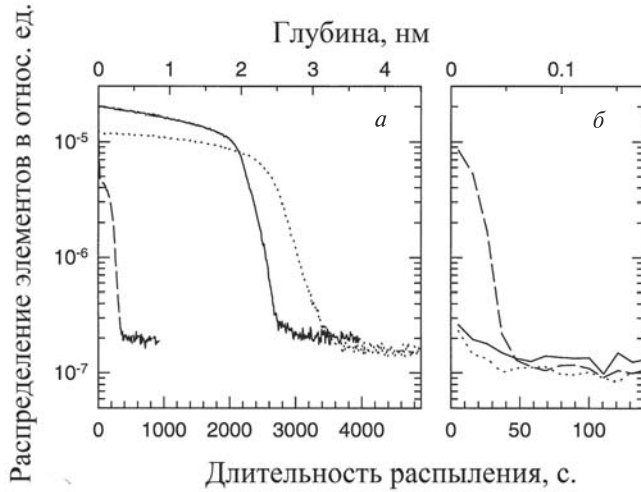
**Рис. 2.7.** Распределения азота в образцах из стали AISI-316, полученные после азотирования при температуре 400 °C в течение 3 часов в трех различных реакторах [275]

была одна и та же — ~270 В. Вследствие большего пути свободного пробега ионов (преобладающие  $N_2^+$ ) при низком используемом давлении они бомбардируют поверхности образца с энергией ~270 эВ.

Рис. 2.7 показывает распределения азота по глубине образцов, азотированных в каждом из трех вышеописанных реакторов. В каждом случае получен поверхностный модифицированный слой с достаточно постоянной концентрацией азота у поверхности и резким падением к фоновому уровню, измеренному в немодифицированном образце. Концентрация азота в модифицированном слое для двух реакторов с холодными стенками была приблизительно 18 ат. %, а у образца, обработанного в реакторе с горячими стенками, концентрация была приблизительно 27 ат. %. Толщина слоя также значительно больше, что говорит об увеличении скорости роста слоя. Рентгеновские дифрактограммы показали, что у образца, обработанного в реакторе с горячими стенками, наблюдается самое большое растяжение решетки аустенита, соответствующее более высокой концентрацией азота.

Из графиков на рис. 2.7 следует, что ВЧ-азотирование при низком давлении более эффективно в реакторе с горячими стенками. На первый взгляд, это удивительно, потому что в этом реакторе выделение примесей при обезгаживании значительно больше (таблица 1.1). Эксперимент показал, что сталь AISI-316 чувствительна к очень небольшим количествам кислорода при азотировании, эффективность которого снижается, если оксидный слой формируется на поверхности нержавеющей стали. К образцам было приложено напряжение смещения, чтобы ионная бомбардировка препятствовала формированию такого оксидного слоя. Эффективность этой ионной бомбардировки можно увидеть на рис. 2.8, где сравниваются распределения азота и кислорода в образцах, которые обрабатывали в реакторе с горячими стенками при различных условиях. Бомбардировка ионами с энергией 18 эВ (таблица 2.2) оказалась недостаточной, чтобы предотвратить формирование оксидного слоя.

Результат увеличения температуры обработки до 450 °C в реакторе с горячими стенками показан на рис. 2.8. Как и ожидалось, температура оказывает очень сильное влия-



**Рис. 2.8.** Распределения (а) азота и (б) кислорода, полученные после азотирования стали AISI-316 в реакторе с горячими стенками в течение 3 часов при следующих условиях: температура 400 °С, смещение -250 В (сплошная линия); температура 400 °С, заземленный обрзаец (пунктирная линия) и температура 450 °С, смещение -250 В (пунктир) [275]

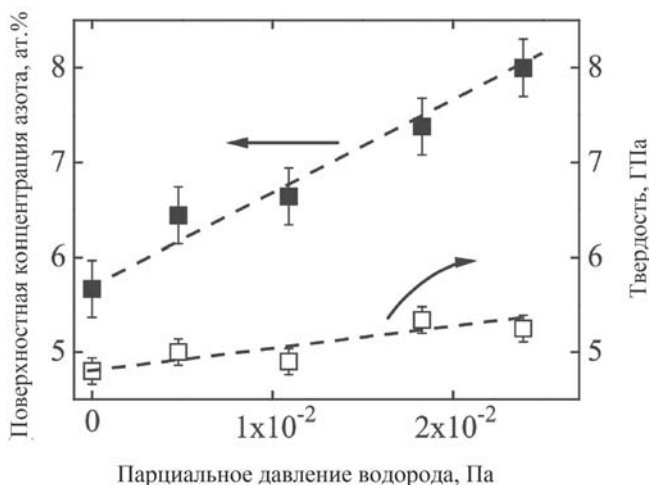
яние на диффузию азота, создавая намного более толстый слой. Концентрация азота у поверхности при этом понижается, так как азот диффундирует глубоко в образец прежде, чем будет достигнута большая поверхностная концентрация азота. Рентгеновская дифракция показала, что полученный поверхностный слой – все еще обогащенный азотом аустенит и что преципитация нитрида хрома еще не началась.

Таким образом, азотирование стали AISI-316 при низком давлении в ВЧ-плазме успешно выполнено в промышленном реакторе с горячими стенками. Такое азотирование оказалось более эффективно, чем в экспериментальных реакторах с холодными стенками. Влияние выделения примесей из горячих стенок реактора, которое, как предполагали ранее, является ограничивающим фактором при азотировании аустенитных нержавеющей сталей в этом типе реактора, может быть преодолено соответствующим электрическим смещением обрабатываемой детали [275]. Температура обработки 400 °С слишком низка для диффузии хрома, чтобы при азотировании ухудшилась коррозионная стойкость. Обогащенный азотом слой, формирующийся у поверхности образцов, состоит из фазы «растянутого аустенита». Поверхностная твердость после азотирования увеличивается примерно на порядок величины.

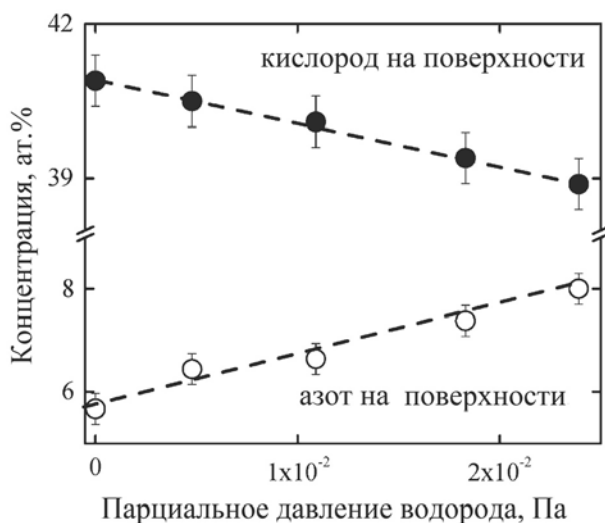
Аналогичные результаты можно получить и в реакторе с высоковакуумной откачкой, однако его высокая стоимость является существенным недостатком. Хотя авторы работы [275] сосредоточились на стали AISI-316, они нашли подобную высокую эффективность азотирования также и у низколегированной стали и чистого железа.

### 2.1.2. Влияние добавки водорода

Как описано выше, наличие кислорода в реакторе во время процесса азотирования существенно влияет на состояние поверхности обрабатываемой детали, уменьшая количество мест адсорбции атомов азота на поверхности детали и увеличивая толщину слоя окисла на поверхности, что снижает эффективность азотирования. Результаты азотирования можно значительно улучшить добавлением водорода для того, чтобы



**Рис. 2.9.** Поверхностная концентрация азота и твердость азотированного образца при фиксированной глубине азотирования (280 нм) в зависимости от парциального давления водорода, добавленного в ионный источник [26]



**Рис. 2.10.** Изменение поверхностной концентрации кислорода и азота при изменении парциального давления водорода [40]

химическим травлением удалить образующийся окисел и тем самым облегчить вхождение азота в объем детали. Целью работ [6, 26, 40, 91, 186, 193, 210, 228] стало исследование одновременного влияния на процесс азотирования наличия кроме азота еще двух газов: кислорода и водорода или его изотопа — дейтерия [26].

На рис. 2.9 показана поверхностная концентрация азота и твердость азотированного образца при фиксированной глубине азотирования в зависимости от парциального давления водорода, добавленного в ионный источник. Авторы объясняют положительное действие водорода тем, что, во-первых, его присутствие в плазме увеличивает