

Энергетическая модель азотирования в тлеющем разряде

© И.М. Пастух

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

(Поступило в Редакцию 8 мая 2015 г.)

Предложена принципиально новая модель азотирования в тлеющем разряде, основу которой составляют энергетические исходные условия.

Введение

Эффективность практического применения любой технологии в значительной мере зависит от соответствия представлений о механизме процессов, составляющих ее суть, реальности. Применительно к азотированию в тлеющем разряде (АТР) известны несколько концептуально отличающихся моделей процесса: модель группы немецких ученых (Kolbel J., Keller K., Edenhofer V. и солидарной с ними школы Лахтина Ю.М. [1–6]; модель Арзамасова Б.М. [7,8], предложенная школой МВТУ им. Н.Э. Баумана; термодинамические модели [9–14] технологические модели в виде баз данных исследовательских и производственных реализаций процесса. Наиболее простой является последняя модель, когда по мере накопления опыта АТР изделий, отличающихся не только маркой материала, предыдущей химико-термической обработкой (ХТО), но и особенностями формы, требованиями последующего применения и т.п., технологические режимы, главные факторы которых (состав газовой среды, ее давление, температура поверхности, межэлектродное напряжение и плотность тока), оптимизируются и сводятся в банки данных в виде таблиц, номограмм и в других форм, удобных для практического использования. К сожалению, на этом преимущества данной модели исчерпываются, потому что любое более или менее существенное изменение начальных условий приводит по сути к необходимости интуитивного выбора параметров технологического режима обработки. Термодинамическая модель, как известно из классической физической химии, „не позволяет делать выводы о внутреннем строении вещества и механизме протекания процессов, в этом состоит ограниченность термодинамического метода“ [15]. Именно это обстоятельство позволяет на основе указанной модели в лучшем случае получить самую общую картину качественных взаимоотношений исходных и конечных характеристик процесса. Да и то в большинстве случаев нужен целый ряд функций, получение которых составляет определенную сложность, а без них результаты применения модели, по признанию самих авторов [7], оказываются неправдоподобными.

1. Результаты исследований

Очевидно, что выход может состоять только в детальном исследовании элементарных подпроцессов, которые

происходят при АТР как в зоне тлеющего разряда в газе (ТРГ), так и на границе газ–поверхность, причем в этом случае недостаточно ограничиться подходом с позиции микротехнологий, так как наиболее точное представление о процессах модификации поверхностного слоя можно получить на наноуровне, т.е. когда будут рассматриваться взаимодействия частиц молекулярных или атомарных размеров. Именно такую задачу ставили перед собой авторы двух первых моделей, последовательность упоминания о которых выше соответствует хронологии развития теории процесса. Рассмотрим их более подробно, причем в основу анализа будет положен принцип возможности энергетического обеспечения всех явлений (элементарных субпроцессов) АТР. Модель Кольбея–Лахтина в самом схематичном виде может быть изложена следующим образом. Ионы азота в газовой среде сталкиваются с частицами распыленного железа образуют нитрид FeN , молекулы которого под воздействием направленного к поверхности падающего потока адсорбируются поверхностью. Затем, как результат взаимодействия именно между молекулами таких нитридов, происходит их последовательное преобразование, т.е. от одной молекулы нитрида другой передаются атомы железа, при этом образуются нитриды Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N и высвобождается атомарный азот, который по общим законам диффузии распространяется в глубь поверхностных слоев, образуя твердый раствор. Схема модели в энергетической интерпретации показана на рис. 1.

Модель имеет несколько проблемных моментов. Первым из них является фундаментальный принцип вероятности образования нитридов путем столкновения двух атомов азота и железа в газовой среде, возможность которого полностью отрицает Арзамасов Б.М. [7].

Прежде всего необходимо исследовать возможность столкновения двух атомов азота и железа в газовой среде с точки зрения их там наличия.

Присутствие в газовой среде, в том числе и на значительном расстоянии от поверхности, достаточно высокой концентрации распыленного металла поверхности подтверждается следующим экспериментом. Известно, что АТР титановых сплавов требует оснащения установок подвесками, также изготовленными из титана. Несоблюдение этого правила исключает азотирование титановых деталей в связи с тем, что распыленное

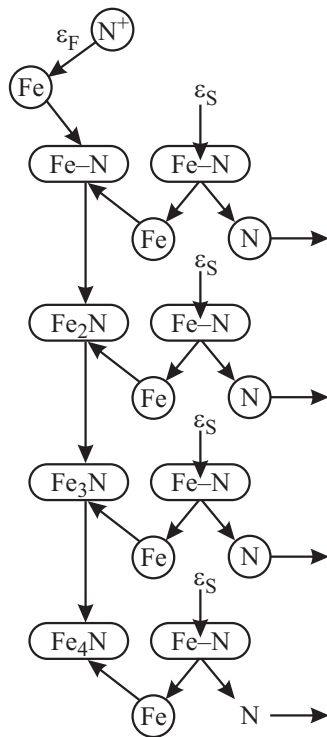


Рис. 1. Энергетическая схема модели ATP по Кольбелю–Лахтину.

железо блокирует образование соединений азота с титаном на поверхности и диффузию азота в глубину слоя. Приспособление, с помощью которого проводился эксперимент, имело одну деталь, изготовленную из стали. На титановой пластине устанавливались образцы, которые затем служили для определения содержания на их поверхности железа. Приспособление размещалось в разрядной камере как катод и азотировалось в тлеющем разряде с первоначальной катодной очисткой. Температура в камере 660°C, давление 1.2 Torr, выдержка 390 min, газовая среда N75Ar25 (содержание по объему азота 75%, аргона 25%, здесь и далее принята подобная система обозначения состава газовых сред), межэлектродный потенциал 600–650 V, плотность тока 15 A/m². После азотирования на поверхности титановой пластины со стороны стальных деталей обнаружен слой темного цвета, причем его границы находятся на расстоянии 47–52 mm от поверхности стальной детали. С противоположной стороны титановой пластины подобного слоя нет. Анализ химического состава темного поверхностного слоя показал, что он включает железо, причем процентное распределение его в слое соответствует (рис. 2).

Из приведенных на рис. 2 графиков следует, что рассеянный металл в газовой среде есть, причем на значительном удалении от поверхности, которая распыляется (до 45 mm от поверхности). Последнее объясняется тем, что частица, которая вылетела с поверхности, обладает существенно большей массой по сравнению с

массой частиц газа, поэтому движется в газе, медленно растрачивая начальную энергию при столкновениях, дрейфуя при этом благодаря потоку заряженных частиц к поверхности титановой пластины. Именно по той причине, что частицы аргона, которые имеют большую массу по сравнению с азотом и лучше распыляют поверхность, концентрация железа у поверхности для среды Ar100 (содержание аргона 100%) значительно выше, чем для среды N75Ar25. Но и размеры частиц аргона больше, чем азота, поэтому они чаще вступают в столкновения с частицами железа, причем соотношение масс аргона и железа больше, чем для пары азот–железо. Этим и объясняется, что частицы железа в аргоновой среде быстрее теряют энергию, которую они имеют при вылете с поверхности, поэтому концентрация железа на поверхности титановой пластины резко уменьшается с удалением от стальной пластины. Естественно, чем дальше от стальной пластины, тем меньше частиц распыленного металла, этим и объясняется постепенное уменьшение концентрации железа на титановой поверхности.

Таким образом, атомы распыленного железа, как компонент нитридов, присутствуют в зоне столкновений. Атомы азота в газовой среде могут образовываться одним из четырех путей: в результате термического разложения молекул, однако для этого температура газа

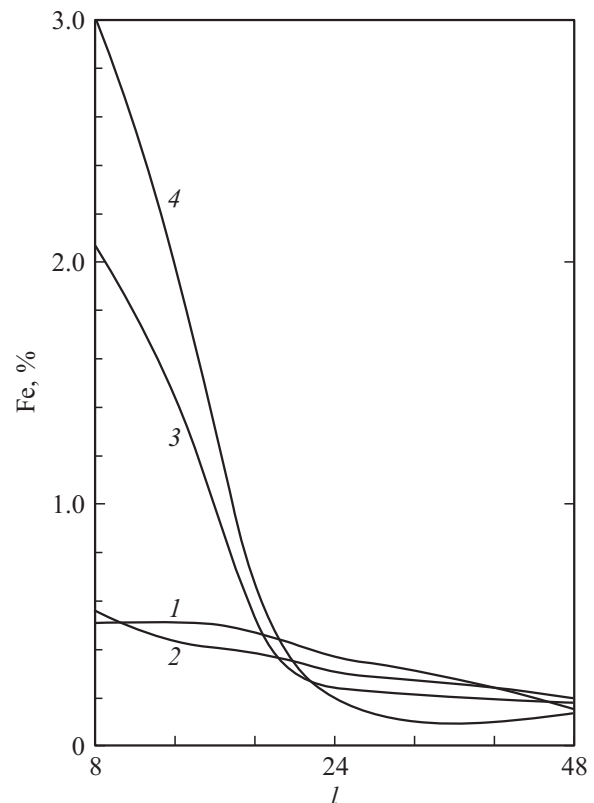


Рис. 2. Содержание железа на поверхности титана: l — расстояние от стальной пластины, mm, 1, 3 — ниже стальной пластины, 2, 4 — выше, 1, 2 — газ N75Ar25, 3, 4 — газ Ar100.

в типичных процессах АТР слишком мала; в результате рекомбинации атомарных ионов вследствие столкновения с электроном, однако сечение этого процесса на 6–12 порядков меньше сечения ионизации (причиной тому является низкая степень ионизации ТРГ, по порядку величин $\alpha = (2-5) \cdot 10^{-7}$, что позволяет сделать вывод о его несущественной роли; в результате диссоциативной рекомбинации при столкновении молекулярных ионов с электроном по схеме $e + N_2^+ = N + N$ (эта схема типична для молекулярных ионов азота, так как молекула азота, только что рекомбинировавшая, имеет энергию, превышающую энергию стабильного состояния нейтральных атомов более чем в 2 раза, и неизбежно должна диссоциировать на два атома), однако сечение этого подпроцесса примерно на пять порядков меньше сечения ионизации, что также позволяет сделать вывод о его несущественном влиянии; в результате диссоциации молекул электронным ударом, причем сечение этого subprocessa составляет примерно 25–30% от сечения ионизации [16]. Последний вариант, как наиболее вероятный, подтверждается анализом состава падающего потока, впервые проведенной в МВТУ им. Н.Э. Баумана [7], в котором доля атомарных ионов азота составляла при напряжении между электродами 400–1000 В от 11.3 до 21.7% по отношению к общему потоку и от 25.5 до 37.6% по отношению к потоку молекулярных ионов азота.

Однако для образования нитрида сталкивающиеся частицы должны иметь суммарную энергию столкновения не меньше энергии образования ϵ_F , которая при нормальных условиях имеет величину порядка 1.1 eV (с учетом температуры процесса она больше). Подобной энергией могут обладать или атомарные ионы (методы их образования проанализированы выше), или быстрые нейтралы, которые образовались в результате резонансной перезарядки. Исследование энергетического спектра падающего потока (ЭСПП) показали, что подобной энергией могут обладать и те и другие частицы. Что касается возможности создания атомарных ионов азота, то наиболее вероятным является следующий путь: диссоциация молекул азота в результате столкновения с электроном, затем ступенчатая или ударная ионизация атомов. Есть еще один вариант обеспечения энергетического взаимодействия контрчастиц столкновения. Дело в том, что частицы поверхности, в частности атомы железа, обладают после распыления определенной энергией. Эта энергия сравнительно небольшая (максимум распределения менее 10 eV [17]), однако и ее во многих случаях достаточно для реакции образования нитридов даже без учета энергии второй частицы соучастницы столкновения. Кроме того, в случае бомбардировки поверхности в направлении, приближающемся к почти параллельному поверхности, возможно выбивание с поверхности отдельных атомов с относительно высокими энергиями. Стоит также учесть, что в случае столкновения частиц в газовой среде энергия одной из них или суммарная энергия встречного движения сама по себе еще не определяет в полной мере вероятность образования нитрида, поскольку имеет значение не вся энергия,

а та ее часть, которая при столкновении передается от одной частицы другой. В этом случае нужно учитывать не только соотношение масс контрчастиц, но и угловые параметры столкновения.

Но классическая схема, соответствующая рис. 1 и предполагающая столкновения атома железа или иного компонента поверхности с атомарным ионом азота, требует решения еще одного вопроса: в силу положительности иона, в реакции должен участвовать дополнительный электрон. Вероятность трехчастичного столкновения в ТРГ практически равна нулю. Ситуация упрощается, если частица железа, вступающая в соприкосновение, будет отрицательным ионом, что вполне вероятно, особенно если столкновение происходит в непосредственной близости от поверхности, т. е. в той зоне газовой среды, где значительная концентрация распыленных частиц поверхности существует в виде отрицательных ионов; другой вариант — второй участник столкновения — азот — находится в виде быстрого нейтрала или непосредственно перед столкновением нейтрализовался в результате столкновения с электроном. Последнее также наиболее вероятно, если атомарный ион находится в непосредственной близости от поверхности, где, кроме того, существенна концентрация свободных электронов, пока еще удерживаемых поверхностью. Особенно эта вероятность повышается, если ион длительное время находится в непосредственной близости от поверхности, например, приближается к ней под большим углом к нормали или отражается от нее (в основном с малыми углами относительно поверхности).

Наконец, самый существенный момент, который определяет возможность образования нитридов в газовой среде. Как утверждает Арзамасов Б.М. [7], процесс образования нитридов в результате непосредственного столкновения атомов железа и азота вообще физически невозможен. В принципе это положение верно в том смысле, что после образования молекулы нитрида, как результата столкновения только двух исходных частиц, новая частица имеет значительную энергию, которая включает помимо прочего и остаток кинетической энергии взаимного столкновения, за исключением энергии образования нитрида. Если эта энергия не будет передана третьей частице, то в следующем периоде колебаний молекула сразу же распадется. Собственно говоря, можно было бы наблюдать ситуации образования и распада молекул нитридов, которые последовательно меняются с частотой собственных колебаний молекулы. Роль третьей частицы могут выполнять или непосредственно поверхность, но для этого нитрид должен быть образован в результате столкновения с атомом поверхности, или рассеянные ее фрагменты, тогда столкновение, в результате которого образуется нитрид, может происходить и в газовой среде. Распыление целого фрагмента поверхности вполне вероятно, особенно в случае, когда бомбардировки поверхности происходят под значительными углами к нормали, а также, если учесть, что ЭСПП достигает в условиях установившегося АТР значений порядка нескольких

десятков или даже сотен электронвольт, а в режиме очистки поверхности катодной бомбардировкой — до килоэлектронвольт. Средние значения энергии частиц, входящих в падающий поток, по порядку величин подтверждаются данными, полученными при исследовании энергетического спектра [7].

Общий вывод из вышеприведенного анализа заключается в том, что процесс образования нитридов в принципе возможен, однако реально он по многим критериям, приведенным ранее, может происходить или в непосредственной близости от поверхности, или на самой поверхности. Если учесть, что поверхность, как математическое понятие, существует в виде некоторой условной геометрической категории (в действительности слой металла, граничащей с газовой средой, представляет собой морфологическую систему с сильно измененными по сравнению с внутренними слоями свойствами, в которой наблюдаются флуктуации атомов металла, электронов и т.п.), то именно здесь реально создаются условия для столкновений контрагентов, результатом которых и будет реакция образования нитридов. Все другие варианты возможны только при столкновении атома или иона азота с распыленным фрагментом поверхности, но такие крупные фракции, которые имеют не только большие размеры, но и массу, не могут отойти от поверхности на значительное расстояние, постоянно сталкиваясь как с нейтральными компонентами газа, так и с частицами падающего потока, и быстро теряя при этом энергию, что способствует осаждению фрагментов снова на поверхность.

Однако образование нитрида еще не завершает процесс модификации поверхности. Собственно в соответствии с моделью Кольбеля–Лахтина дальше начинаются наиболее существенные фазы — образование более сложных нитридов, что является генератором атомарного азота, который служит как исходным элементом для следующего цикла образования низших нитридов, так и фактором обеспечения диффузии азота в глубь металла (образование твердого раствора). Отсюда возникает основной вопрос о первичности для всего процесса АТР образования нитридов или, в крайнем случае, равновероятности процессов как распада нитридов с последующей диффузией высвободившегося азота в металл, так и первичного накопления азота до некоторой критической концентрации, после чего начинают образовываться нитриды [2]. Тезиса о первичности накопления атомарного азота на поверхности придерживается школа Арзамасова [7]. Рассмотрим возможность генерации азота, как следствие преобразования нитридов, с энергетической точки зрения. Для того чтобы высвободился атомарный азот, должно произойти объединение двух молекул FeN, причем атом железа от одной молекулы должен перейти к другой, после чего высвобождается атом азота. Но в этом случае нужно разорвать связь Fe–N, для чего потребуется энергия ε_5 . Однако сам процесс превращения нитридов Fe_{2–3}N, Fe₄N на базе нитрида FeN вообще проходит с высвобождением энергии [18,19]. Иными словами, молекуле нитрида проще присоединить

к себе атом решетки (или присоединиться к нему) матрицы, чем разрывать связь в соседней молекуле, хотя в принципе возможность и такого субпроцесса отрицать нельзя, например, в результате столкновения молекулы нитрида с высокоэнергетическими частицами падающего потока. Однако вероятность подобной цепочки событий — распад молекулы нитрида после удара частицей падающего потока (причем столкновение должно и по уровню передачи молекуле энергии, и по характеру столкновения — вдоль короткой или длинной осей — быть достаточным для распада молекулы) должен иметь место в непосредственной близости от другой молекулы нитрида; высвободившийся атом железа или иного компонента поверхности должен перейти к этой молекуле нитрида — весьма незначительна. В силу изложенного вполне оправдано предположение, что превращение нитридов осуществляется по схеме присоединения атомов поверхности, в том числе железа, с ранее образованным нитридом, при этом высвобождается некоторая энергия, которая должна быть отведена (передана) третьей частице. Иными словами, с позиции энергетики процесса более вероятна реакция превращения нитридов путем связывания атомами азота атомов железа, чем связанная с распадом молекул нитридов и высвобождением атомов азота. Естественно, подобный вариант возможен только на поверхности или, что менее вероятно, в больших фрагментах распыленной поверхности.

Что же касается вопроса о первичности накопления азота, образования и последующего частичного распада нитридов или их в некоторой мере равновероятности, то уместно проанализировать известные факты из опыта АТР. При азотировании сталей с высоким содержанием хрома, а также титановых или алюминиевых сплавов, процесс АТР идет примерно с односторонними сложностями: мгновенно на поверхности образуется тонкий слой нитридов и дальнейшее азотирование не приводит ни к увеличению поверхностной твердости, ни к росту глубины модифицированного слоя. Не так явно, но некоторая аналогия наблюдается и в случае азотирования высокоуглеродистых сталей. Отсюда следует вполне логичный вывод: первичность образования той или иной фазы целиком зависит от соотношения энергии ее образования и ЭСПП. Хром, титан и алюминий имеют повышенную склонность к образованию нитридов, поэтому наблюдается формирование нитридных слоев со значительной скоростью. Второй вывод — нитридный слой имеет свойства блокирующего эффекта, т.е. после его формирования существенно усложняется, если не становится вообще невозможным, проникновение азота из газовой среды в металл. Это в конечном итоге приводит к малой глубине модифицированного слоя, создаваемого в основном за счет твердого раствора азота в металле. Последнее служит доводом в пользу невысокой вероятности образования твердого раствора как следствия распада поверхностных нитридов. Только применяя для подобных ситуаций газовые смеси с низким содержанием азота, можно получить достаточные толщины модифицированных слоев за счет твердых

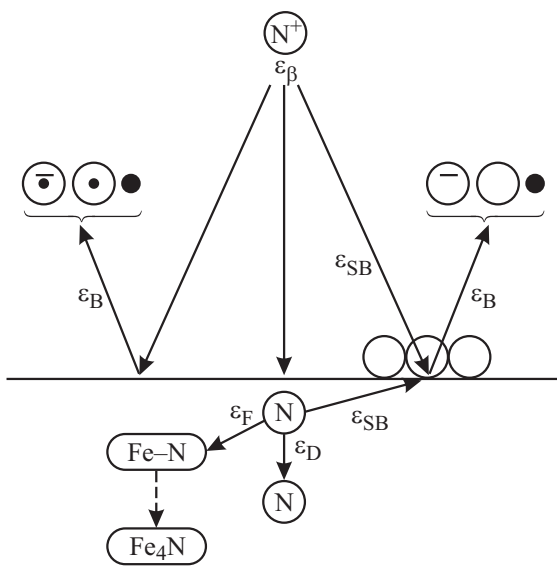


Рис. 3. Энергетическая интерпретация модели процесса АТР по Арзамасову.

растворов. Игруют определенную роль и другие параметры технологического режима, например изменяя напряжение разряда при неизменной плотности тока (в этом случае применяется балластный реостат), можно повысить скорость компоненты распыления, чем снижается скорость роста нитридного слоя, а то и вовсе исключается его формирование и создаются условия для увеличения глубины слоя твердого раствора.

В „гипотетической“ (по выражению автора) модели Арзамасова [7] исходным элементом, определяющим все последующие процессы, служит бомбардирующая частица — положительный ион. Энергетическая интерпретация схемы процесса показана на рис. 3. На этой схеме приняты условные обозначения: круг с точкой — компоненты поверхности в нейтральном состоянии, знак „минус“ — отрицательный ион, знак „плюс“ — положительный ион, круг без точки — нейтральная частица газа, черная точка — электрон. Энергетические уровни обозначены: ε_{β} — энергия налетающей частицы, ε_{B} — энергия рассеянной частицы, ε_{F} — энергия образования нитрида, ε_{D} — энергия диффузного перемещения частицы газа в металле, ε_{SB} — энергия сублимации частицы поверхности или адсорбционного слоя. По мнению авторов, при столкновении с поверхностью положительный ион азота может подвергаться упругому или неупругому рассеянию в виде нейтральной частицы или отрицательного иона. Одновременно происходит рассеяние с изменением заряда частицы на противоположный. Если переход положительного иона в нейтральное состояние — его рекомбинация — вполне реален, например, за счет взаимодействия в непосредственной близости от поверхности со скоплением свободных электронов, которые, собственно, и служат базой для ионно-электронной и термической эмиссий, то конверсию заряда бомбардирующей частицы трудно предста-

вить хотя бы потому, что, по утверждению некоторых источников [20], отрицательные атомарные ионы азота и аргона вообще не существуют, а сродство электрона к водороду значительно.

Очень важным моментом модели Арзамасова является подчеркивание того факта, что в зависимости от характера столкновения (имеется в виду как величина энергии налетающей частицы, так и угловые параметры столкновения, потому что без учета их сложно прогнозировать вероятностные характеристики процессов на границе газ–поверхность) бомбардирующие частицы могут отражаться от поверхности, адсорбироваться ею, проникать в глубь ее, в некоторых случаях, учитывая непрерывное возмущение приповерхностных слоев металла под действием падающего потока, снова выходя на поверхность, локально разрушая при этом адсорбционный слой. Одновременно могут происходить процессы распыления поверхности в виде нейтральных атомов, отрицательных ионов ее компонентов и электронов. Существенное внимание уделяется адсорбционным явлениям, в том числе обоим составляющим — хемосорбции и физической адсорбции, так же как и процессам распыления адсорбционного монослоя. В то же время единственным источником атомарного азота, который проникает под ударным воздействием падающего потока в поверхность, диффундирует затем вглубь металла и служит одним из компонентов в реакциях образования и преобразования нитридов, в модели Арзамасова является поток положительных ионов азота. Приводятся аргументированные доказательства интенсификации процесса АТР в случае повышения концентрации атомарного азота. Действительно, молекулярный азот химически малоактивен, поэтому положительное влияние увеличения содержания атомарных компонентов азота в падающем потоке бесспорно. Однако столь исключительная роль атомарных ионов существенно сужает технологические возможности АТР. Прежде всего, с помощью такой модели невозможно объяснить факт азотирования при обратной полярности, т.е. вариант, когда обрабатываемая деталь служит не катодом, как это общепринято в АТР, а анодом. Арзамасов утверждает [7] „насыщение азотом наблюдалось только в случае, если проволочные образцы были катодом, а в других случаях, когда образцы служили анодом, азотирования не наблюдалось“.

Однако задолго до написания работы [7] уже были опубликованы результаты экспериментов по АТР при обратной полярности в среде аммиака, выполненных в Томске [21]. В установке для АТР деталь служила анодом, причем автоматическая система поддерживала его температуру, равной температуре катода. Было установлено, что при одинаковой температуре катода и анода скорость образования азотированного слоя на обоих электродах примерно одинакова, причем изменение твердости по глубине слоя от поверхности до сердцевины для анода оказалось более плавным, чем для катода. Доктрина принципа АТР, которая царила в то время, объясняет достаточно осторожные выводы, сделанные авторами работы: „составляемая скорость

одновременного азотирования в тлеющем разряде обоих электродов свидетельствует о том, что значительно большая скорость ионного азотирования по сравнению с традиционным печным, по крайней мере не во всех случаях обусловлена влиянием на обрабатываемый материал потока ускоренных положительных ионов, которым обычно объясняют это явление. Действительно, при бомбардировке анода потоком электронов никаких насыщающих компонентов или газовой среды в атомарном состоянии, а тем более в ионизированном в его окрестностях быть не может. Единственно возможным вариантом процессов, проходящих в аноде, может быть влияние на приповерхностные компоненты ускоренных частиц газовой среды, в данном случае — электронов. Однако известно, что по соотношению масс электрона и частицы газа последней передается ничтожно малая доля энергии. Но если частица была в момент удара неподвижна и лишена такой возможности и после удара, например, находится на поверхности, а ее масса существенно больше массы налетающей частицы, то коэффициент потерь кинетической энергии приближается к единице. Кроме того, при достаточно частых ударах по одной и той же частице энергия в ней накапливается, не успевая передаваться другим частицам, с учетом того, что частица поверхности продолжает быть неподвижной. В пользу последнего тезиса говорят работы, выполненные в НИЦ ХФТИ [22], в которых применялся дуговой разряд. Дуговой разряд отличается от ТРГ прежде всего существенно большим коэффициентом ионизации, который достигает иногда значения единицы. Возрастание плотности тока и потока электронов и определяет практически полное отсутствие различий в параметрах азотированных слоев на катоде и аноде. Результаты, аналогичные [22], получены и при АТР в безводородных газовых средах [23].

Ни один из упомянутых экспериментов нельзя более или менее убедительно обосновать с помощью модели Арзамасова. Стоит также обратить внимание на тот факт, что, как это подробно рассматривалось выше, возникли проблемы с азотированием сталей, которые содержат в заметных количествах хром. Только существенное увеличение плотности тока до значений, не характерных для АТР, и давления позволило получить положительные результаты азотирования. Однако показатели твердости и соответственно глубины слоя были незначительны, что подтверждает две гипотезы: о роли формирования адсорбционного слоя (давление) и увеличение частоты ударов (плотность тока) для накопления в части адсорбционного слоя энергии до значений, достаточных для образования нитридов. Собственно факт относительно низких показателей модификации поверхности подтверждает, что первичным для материалов, которые имеют повышенную активность относительно азота, является образование тонкого блокирующего слоя нитридов на поверхности.

Наконец, о составе падающего потока. Методика анализа состава падающего потока, которая применялась в упомянутой выше работе, выполненной в МВТУ

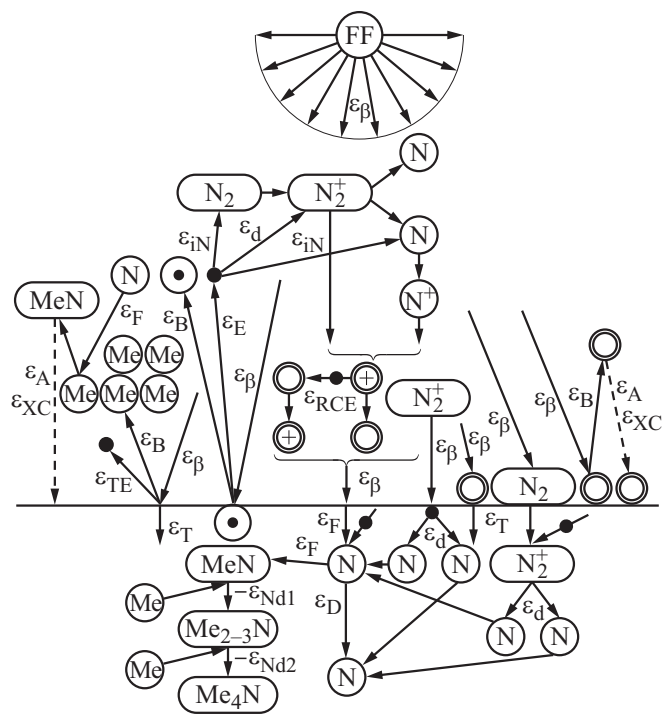


Рис. 4. Энергетическая модель процесса АТР.[А

им. Н.Э. Баумана, позволяла идентифицировать только заряженные частицы. В то же время известна роль быстрых нейтралов [24], как фактора в целом увеличивающего энергетическую мощность падающего потока. Как следствие вышеприведенного анализа, сформулирована энергетическая модель АТР, схема которой показана на рис. 4. На рис. 4 приняты дополнительно к рис. 3 условные обозначения: FF (falling flux) — падающий поток, Me — компонент поверхности, два concentric circles — любой компонент газа, N, N₂ — атомарный или молекулярный азот. Дополнительно энергетические уровни обозначены: ϵ_A , ϵ_{XC} — энергии физической и химической адсорбции, ϵ_E — энергия электрона, вылетевшего с поверхности в результате ионно-электронной эмиссии, ϵ_{TE} — энергия электрона, вылетевшего с поверхности в результате термоэлектронной эмиссии, ϵ_i — энергия ионизации молекулы или атома азота, ϵ_T — энергия термического воздействия падающего потока на поверхность, ϵ_{RCE} — энергия резонансной перезарядки, ϵ_d — энергия диссоциации молекулы, ϵ_{Nd1} , ϵ_{Nd2} — энергии преобразования нитридов, ϵ_β — энергия частицы падающего потока.

Ведущая роль в энергетической модели уделяется адсорбционным явлениям. Как показывают расчеты, по порядку величин период заполнения мест в адсорбционном монослое при давлении 0.8 Torr и температуре 560°C для молекулярного и атомарного азота соответственно составляет $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-6}$ s, период бомбардировки одного места в монослое при средней типичной плотности тока $j = 15$ A/m² существенно больше и соответственно составляет 0.076–0.304 s.

Приведенные данные свидетельствуют об очень вероятной целостности адсорбционного монослоя. Конечно, это не исключает наличия пятен чистой поверхности с учетом десорбции, вызванной высокой температурой поверхности, а также ударного действия падающего потока. На роль адсорбционного слоя указывает тот факт, что без предварительной очистки поверхности катодной бомбардировкой от оксидных и других пленок, которые препятствуют адсорбции азота или других элементов, способных создавать нитриды, ни о каком последующем азотировании не может быть и речи. Аналогично, если в газовой среде более 1% кислорода, то результатом будет оксидирование, но никак не азотирование. Из рис. 4 следует, что под ударным воздействием падающего потока поверхность может расплываться как на отдельные, так и на фрагментированные частицы. В последнем случае возможны процессы образования и преобразования нитридов. Падающий поток стимулирует ионно-электронную эмиссию, нагрев поверхности и как его следствие — термоэлектронную эмиссию. В газовой среде возможны процессы диссоциации молекул азота электронным ударом с последующей ступенчатой или ударной ионизацией атомов азота. Другой вариант образования атомов азота заключается в рекомбинации молекул непосредственно на поверхности с последующей их диссоциацией. Наконец, третий путь образования атомарного азота заключается в ионизации молекул, находящихся в адсорбционном слое, в результате столкновения с ними частиц падающего потока, последующей рекомбинации и диссоциации. Стоит учесть, что расчеты [25] показывают — поверхность играет роль катализатора диссоциативных процессов и при этом энергия диссоциации уменьшается практически в 2.5 раза. Атомы азота могут участвовать в реакциях образования нитридов или диффундировать в глубь металла, создавая твердый раствор. Этот процесс может сильно тормозиться до полного прекращения в случае интенсивного образования нитридных пленок в слоях, прилегающих к границе поверхность-газ, особенно когда поверхность содержит азотоактивные компоненты, а параметры технологического режима не способствуют распылению поверхностных слоев.

Таким образом, в зависимости от энергетических условий при модификации поверхности путем АТР могут иметь место следующие процессы (имеются в виду общие процессы образования нитридов и твердых растворов азота):

- адсорбция частиц газа на поверхности с формированием практически сплошного слоя и частичная десорбция их в результате как теплового воздействия, так и бомбардировки частицами падающего потока;

- передача энергии от частиц падающего потока частицам поверхности с нагревом ее до рабочей температуры процесса, что стимулирует также термоэлектронную эмиссию;

- стимулирование ионно-электронной и ударно-электронной (от нейтральных частиц падающего потока) эмиссий;

- распыление атомов и фрагментов поверхности с последующим осаждением их под действием направленного движения потоков на поверхностях обрабатываемых деталей, оборудования или удаления из разрядной камеры;

- столкновение атомарных ионов азота с атомами поверхности или атомами, которые входят в рассеянные фрагменты поверхности, и последующее образование нитридов;

- столкновение молекулярных ионов с поверхностью и в зависимости от энергетического уровня возможны рекомбинацией или диссоциативной рекомбинацией, образованием атомарного азота и на этой основе — созданием нитридов или твердых растворов;

- ударная диссоциация или ионизация молекулярных частиц, адсорбированных поверхностью, с последующей диссоциативной рекомбинацией, образованием атомарного азота и на их основе — созданием нитридов или твердых растворов;

- преобразование нитридов по схеме привлечения атомов матрицы;

- диффузия атомарных частиц и нитридов в глубину поверхности;

- упругие столкновения заряженных частиц падающего потока с поверхностью и отражение их в газовую среду, вторичная бомбардировка поверхности, включая возможность вышеперечисленных процессов, характерных для частиц определенного вида и энергии;

- ударная имплантация частиц газовой среды и проникновение частиц компонентов поверхности под действием падающего потока в глубину поверхностного слоя с образованием твердых растворов;

- резонансная перезарядка на металле с диссоциативной рекомбинацией молекулярного иона азота и созданием нитрида.

Основные положения энергетической модели сводятся к следующему.

1. Существуют условия, вызванные как видом поверхности, так и характеристиками технологического режима, при которых любые из отмеченных выше процессов могут иметь место.

2. Вероятность того или иного процесса определяется сопоставлением и соответствием ЭСПП энергетическим характеристикам, в рамках которых он возможен.

3. В первую очередь проходят те процессы, которые в данных конкретных условиях энергетически наиболее выгодны.

4. Важна роль адсорбционных процессов. Через адсорбционный слой падающий поток в значительной степени влияет как на поверхность, которая модифицируется, так и на компоненты газовой среды, накопленные на поверхности.

5. Основным источником генерации атомарного азота, концентрация которого наиболее существенно влияет на интенсивность АТР, является процесс диссоциации молекул электронным ударом, либо в результате рекомбинации молекулярных ионов непосредственно на поверхности.

Принципы энергетической модели позволяют устанавливать факторы, влияющие на процесс АТР, включая конечные результаты, а также прогнозировать оптимальные характеристики технологических режимов.

Заключение

1. Проведенный анализ обосновывает предложенную принципиально новую развернутую схему главных субпроцессов, характерных для азотирования в тлеющем разряде.

2. Известные классические модели АТР (модели макропроцессов) следует рассматривать как отдельные части общего процесса модификации.

3. Развернутая схема субпроцессов представляется основой возможной разработки аналитических критериев модификации поверхности металлов с применением АТР.

4. Аналитические критерии, которые отображали бы приоритетность и результативность субпроцессов, должны базироваться на энергетических подходах, так как энергетический фактор является определяющим практически для любого из них.

Список литературы

- [1] *Лахтин Ю.М., Крымский Ю.Н.* // Защитные покрытия на металлах. К.: Наукова думка, 1968. Вып. 2. С. 225–229.
- [2] *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Шпис Г.И., Бемер З.* Теория и технология азотирования. М.: Металлургия, 1991. 320 с.
- [3] *Kolbel J.* Die Nitridschichtbildung beider Glimmnitrierung // Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. 1965. N 1555. P. 1–19.
- [4] *Keller K.* Jonnitriren steuerbare Oberflächenverfestigung durch Jonnitriren // Technische Rundschau. 1971. Bd. 63. N 37. P. 33–39.
- [5] *Edenhofer B.* Physikalische und metallkundliche Vorgänge beim Nitriren in Plasma einer Glimmentladung // Harterei-Technische Mitteilungen. 1974. Bd 29. N 2. P. 105–112.
- [6] *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Азотирование стали. М.: Машиностроение. 1985. 256 с.
- [7] *Арзамасов Б.Н., Братухин Б.Н., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А.* Ионная химико-термическая обработка сплавов М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
- [8] *Арзамасов Б.Н.* // Изв. вузов. Машиностроение. 1966. № 9. 116–119.
- [9] *Межонов А.Е., Кольцов В.Е.* Термодинамическая модель процесса азотирования в тлеющем разряде. Методы поверхностного упрочнения деталей машин и инструмента. Тр. МАДИ. М. 1983. С. 53–59.
- [10] *Третьяков В.И.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 8. С. 27–31.
- [11] *Третьяков В.И., Родионов М.В., Ампилогов А.Ю.* // Металловедение. Термическая и химико-термическая обработка сплавов: Сб. науч. тр. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. С. 78–95.
- [12] *Коган Я.Д., Солодкин Г.А.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 1981. № 4. С. 16–20.
- [13] *Гюлиханданов Е.Л., Попович А.А.* Термодинамические расчеты условий равновесия азотирующих атмосфер с поверхностью стали. Л.: Ленинградский политехнический институт, 1980. 18 с.
- [14] *Шмыков А.А., Хорошайлов В.Г., Гюлиханданов Е.Л.* Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали. М.: Металлургия, 1991. 160 с.
- [15] *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 496 с.
- [16] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [17] *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности: Пер. с англ. / Под ред. В.И. Рахновского. М.: Мир, 1989. 564 с.
- [18] *Справочник химика.* 2-е издание. Л.–М.: Госхимиздат, 1962. Т. 1. 1071 с.
- [19] *Свойства неорганических соединений / Справочник.* Л.: Химия, 1983. 390 с.
- [20] *Смирнов Б.М.* Физика слабоионизированного газа. М.: Гл. ред. Физматлит, 1978. 416 с.
- [21] *Крейндель Ю.Е., Пономарева Л.П., Пономарев В.П., Слосман А.И.* // Электронная обработка материалов. 1984. № 4. С. 32–34.
- [22] *Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М.* // Сб. докл. Междунар. конф. „Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении (ОТТОМ-6)“. Ч. 1. Харьков: Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“. 2005. С. 246–250.
- [23] *Пастух И.М., Здибель О.С.* // Вісник Хмельницького національного університету. Хмельницький, 2005. № 1. С. 7–11.
- [24] *Пастух И.М.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 8. С. 144–147.
- [25] *Герасимов Я.И.* и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1970. Т. 1. 592 с.; Т. 2. 623 с.