



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ СИЛЬНОТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

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

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



Ответственный редактор
д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2012

*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

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ	8
1.1. Основные фазы и фазовые превращения в системе железо—азот.....	8
1.2. Основные фазы и фазовые превращения при азотировании	9
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ	14
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
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ К ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ	81
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
ГЛАВА 4. УСТРОЙСТВА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	113
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 Содержание

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

ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ	202
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

ГЛАВА 7.	
ОСОБЕННОСТИ (ПРИМЕРЫ) ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ	
ОБРАБОТКИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТАЛЕЙ	329
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
ГЛАВА 8.	
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ	
ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ	
НА СВОЙСТВА НАНОСИМЫХ НА НИХ УПРОЧНЯЮЩИХ ИЛИ	
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ	397
8.1. Однослойные покрытия.....	398
8.2. Многослойные покрытия.....	411
8.3. Многослойные градиентные покрытия.....	431
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	438
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	442
ЛИТЕРАТУРА	446

Введение

Для увеличения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости деталей машин и механизмов обычно применяют специальные высоколегированные стали и другие дорогие материалы, из-за чего увеличивается стоимость всей машины. Чтобы снизить стоимость деталей машин, можно использовать и менее дорогие слаболегированные стали, прошедшие объемную упрочняющую термообработку. Если этого недостаточно, то применяют специальные покрытия [1] или/и поверхностную химико-термическую обработку деталей, улучшающую свойства их поверхностных слоев детали, которые зачастую определяют срок службы детали в целом.

При химико-термической обработке поверхностные слои обрабатываемой детали насыщают атомами насыщающих элементов: азота (азотирование), углерода (карбонизация), бора (борирование), кадмия (кадмирование) или нескольких элементов одновременно (например карбоазотирование или сульфозазотирование). Во время химико-термической обработки нагретая деталь помещается в среду, содержащую упомянутые элементы. Чаще всего используют два основных вида химико-термической обработки: газовую и плазменную [27]. При газовой химико-термической обработке нагретая деталь находится в среде газа, содержащего нужный насыщающий элемент. А при плазменной обработке деталь погружена в плазму газа, содержащего нужный элемент, ионы которого обычно ускоряют к детали с помощью электрического поля. В обоих случаях распространение насыщающего элемента в объеме детали происходит под действием термически активированной диффузии, скорость которой определяется в основном температурой обработки и градиентом насыщающего элемента.

При плазменной обработке положительно заряженные ионы насыщающего элемента под действием электрического поля ускоряются по направлению к детали, бомбардируют ее и внедряются в нее. Даже при сравнительно небольшой разнице потенциалов между плазмой и деталью энергия ионов в тысячи раз больше энергии атомов при газовой обработке. Это дает им возможность либо преодолевать тонкие пассивирующие окисные пленки на поверхности детали и глубже внедряться в деталь при более низких температурах, чем при газовой химико-термической обработке, либо расплывать эти пленки, что также ведет к увеличению скорости насыщения, либо, наконец, создавать градиент концентрации насыщающего элемента, ускоряющий диффузию.

Таким образом, скорость плазменной химико-термической обработки определяется скоростью самой медленной ее стадии – стадии диффузии. Интенсификация процесса при плазменной химико-термической обработке происходит из-за более успешной имплантации и ускорения диффузии легирующих атомов, еще и благодаря тому, что при бомбардировке ионами происходит образование большого числа радиационных дефектов в кристаллической решетке детали [64], то есть из-за радиационно-стимулированной диффузии.

Точный контроль улучшения металлургических свойств поверхности азотированной стали и хорошая воспроизводимость результатов – самые важные преимущества плазменного процесса азотирования.

Далее остановимся на рассмотрении плазменной химико-термической обработки, в частности азотирования, стальных образцов и деталей. В отечественной научно-технической литературе подробное рассмотрение плазменной химико-термической обработки было осуществлено в книгах [64–66]. Это довольно подробные и содержательные монографии, освещающие все основные процессы химико-термической обработки. Они вышли до 2000 года. С тех пор вышло множество оригинальных статей по этому вопросу, поэтому в данной работе ставится задача составить обзор-справочник этих работ, чтобы сообщить специалистам обобщенные результаты новых современ-

ных исследований, подробно останавливаясь на условиях проведения современной химико-термической обработки и ее результатах. Причем главный упор будет сделан на способах обработки и достигнутых улучшениях свойств деталей. Обзор работ будет сделан так, чтобы каждый специалист смог бы сделать для себя конкретные выводы по интересующему его вопросу для используемых им технологических процессов и, кроме того, по изменению свойств обрабатываемых сталей (таблица 1 Приложения 1).

Марки сталей в таблице 1 Приложения 1 приведены так, как они заявлены в статьях, их обозначения в других стандартах можно выяснить в справочных таблицах [283, 284]. Указанный в таблице 1 Приложения 1 разброс концентраций легирующих элементов охватывает различия в составе одной и той же марки стали, определенном в различных работах. Точные величины концентрации элементов в использованном в конкретной работе образце стали приведены в большинстве этих работ. Кроме того, для удобства пользователей, интересующихся определенным сортом стали, в таблице приведены ссылки на работы, в которых исследовали обработку этих сталей, и главы данной книги, где они описаны.

Из-за обзорного (справочного) характера данной книги в ее объем не включены некоторые детали методик испытаний и измерений, но подробно представлена информация о содержании работ, особенно о технологии проведения процесса химико-термической обработки. Недостаточная для читателя информация может быть найдена по ссылкам на рассмотренные работы в обширном списке использованной литературы.

Из большого числа рассмотренных работ можно было сформулировать только общие выводы, и они сделаны в конце соответствующих разделов. Более конкретные выводы трудно было сформулировать, так как они сильно зависят от целей химико-термической обработки. Например, можно получить еще большую твердость, но потерять коррозионную стойкость, и наоборот. Так же и с другими параметрами. Кроме того, результаты обработки зависят от сорта обрабатываемой стали и ее предварительной обработки. Это рассмотрено в соответствующей специальной главе 7.

Некоторые противоречивые результаты, полученные в разных работах, объясняются особенностями используемого в них оборудования и обрабатываемых материалов. Для нахождения четких технологических рекомендаций читателю необходимо изучить в данной книге общие закономерности процесса и затем найти работы, близкие к его частному случаю. Поэтому жанр книги обозначен как «обзор-справочник».

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]:

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

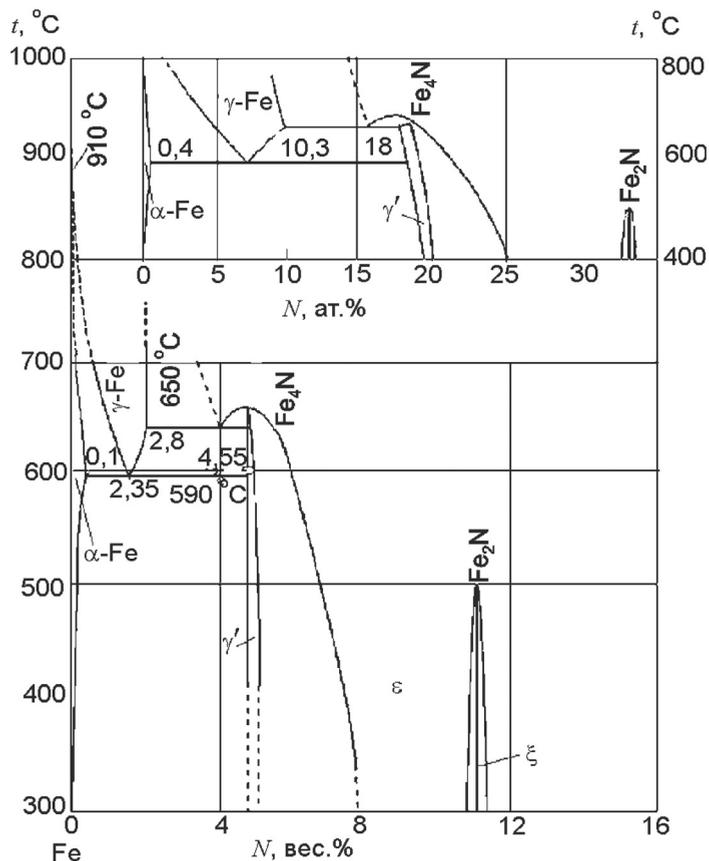


Рис. 1.1. Диаграмма состояния Fe-N [39, 65, 66]

γ -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 γ -фазе 2,8 масс. %. При температуре 590 °С γ -фаза распадается на фазы α и γ' .

γ' -фаза соответствует твердому раствору на базе нитрида Fe_4N . Зона гомогенности лежит в пределах 5,3–5,75 масс. % азота. Кристаллическая γ' -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 ε -фазу.

ε -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 ε -фаза распадается на γ и γ' -фазы. Содержание азота в эвтектоиде – 4,5 масс. %. ε -фаза является ферромагнитной.

α -, γ' - и ε -фазы и продукты их распада обладают невысокой твердостью (100–300 НВ). ε -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 α -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/м³, поэтому объем, занимаемый одним киломолем железа, равен $M_{\text{Fe}}/d_{\text{Fe}}$ [м³/кмоль]. В нем содержится атомов железа $N_a = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹ (число Авогадро), тогда в единице объема содержится

$N_a \cdot \frac{d_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$ атомов железа, то есть $8,487 \cdot 10^{28}$ 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 γ' - и ε -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 γ' -фазу примерно в 25 раз, а через ε -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 ε -фазы (Fe_{2-3}N). За ним глубже лежит слой с меньшей концентрацией азота γ' -фаза (Fe_4N). Еще глубже находится слой γ -фазы (диффузионная зона). Далее находится уже исходный материал, например α -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 Fe_4N и Fe_{2-3}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 Fe_4N и Fe_{2-3}N , называемой белым слоем из-за его цвета после полировки и травления поверхности, достигается наивысшая твердость (рис. 1.3) [58].

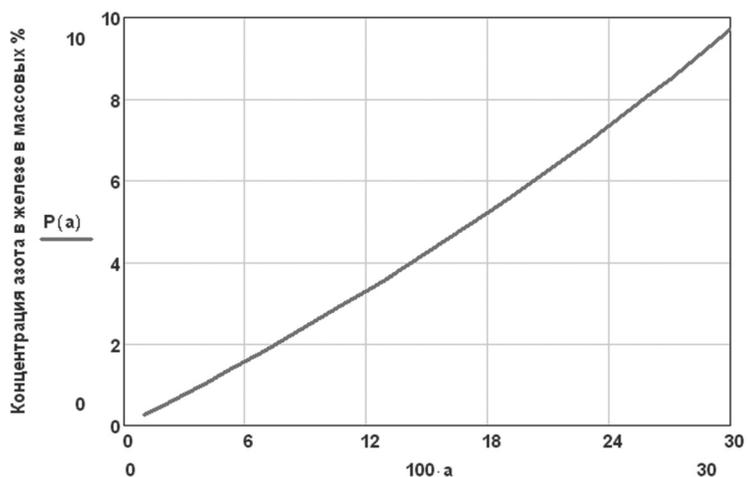
При низких температурах модифицированный поверхностный слой в стали главным образом состоит из метастабильной фазы, известной как перенасыщенный аустенит, обладающей высокой твердостью и очень хорошей коррозионной стойкостью. Эта фаза обозначается в разных работах как γ_{N} , S-фаза или m-фаза. Эти обозначения 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 Fe_4N и Fe_{2-3}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].



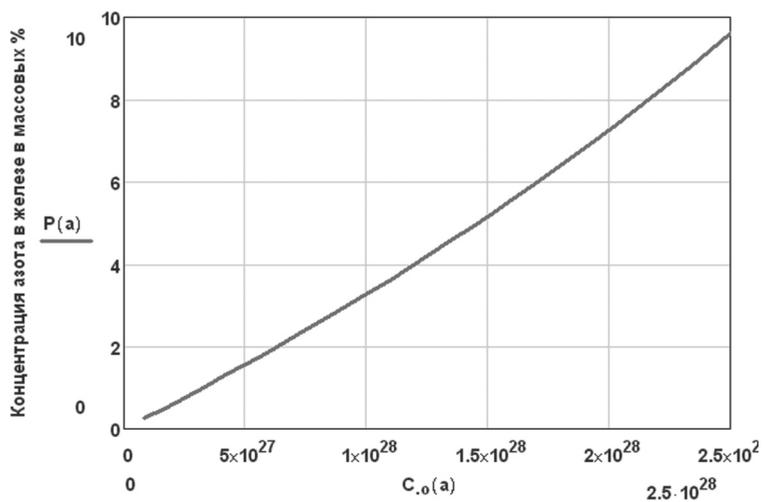
Таблица 1.1. Границы областей гомогенности различных фаз

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



Атомная концентрация азота в железе, %

а



Количество атомов азота в кубическом метре железа

б

Рис.1.2. Графики для пересчета концентраций азота в железе

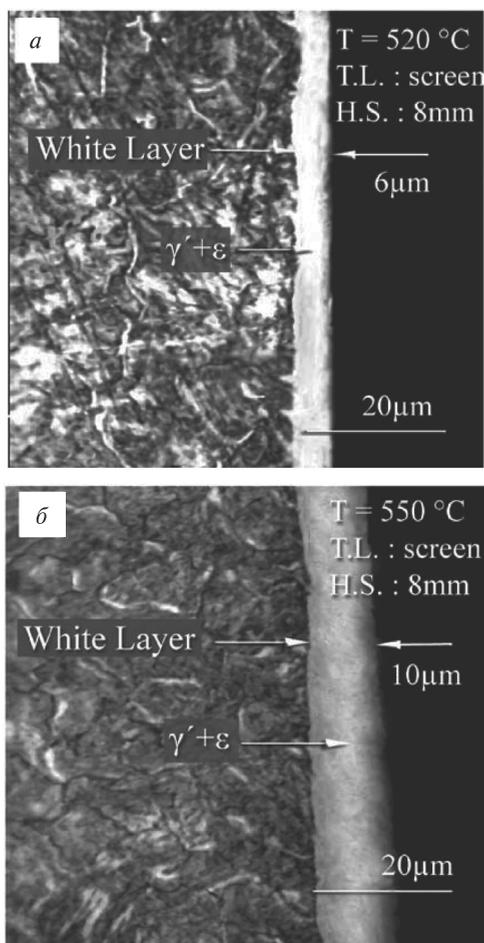


Рис. 1.3. Оптические фотографии поперечного шлифа образца из стали 30CrNiMo8 после азотирования в течение 5 часов в смеси 75 % N_2 +25 % H_2 при 550 °C (а) и 520 °C (б) с использованием активного экрана [58]

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.

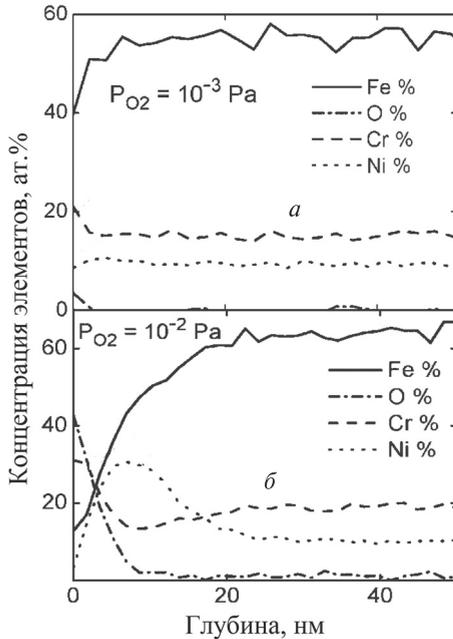


Рис.2.1. Изменение концентрации Fe, Cr, Ni и O у поверхности образца из стали AISI-316 до глубины 50 нм при а) низком – $1 \cdot 10^{-3}$ Па, и б) высоком – $1 \cdot 10^{-2}$ Па, парциальном давлении кислорода [193]

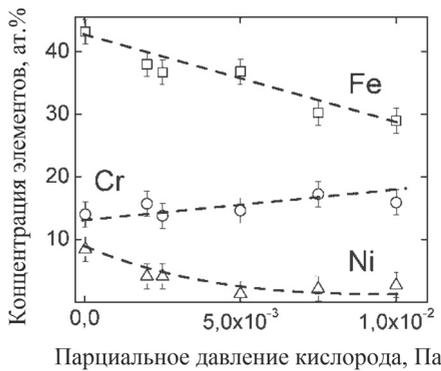


Рис. 2.2. Концентрация металлических элементов у поверхности до глубины 5 нм в зависимости от парциального давления кислорода в реакторе [193]

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

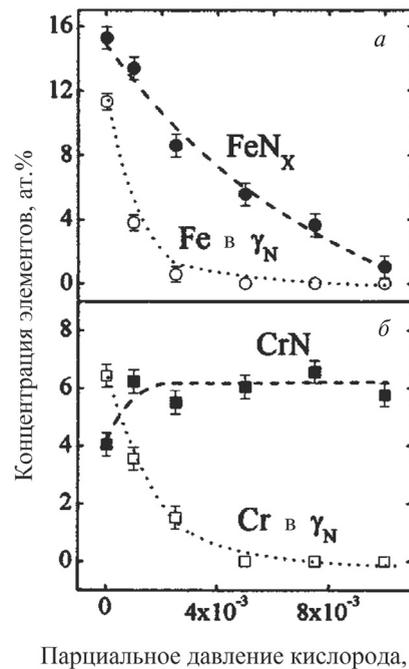


Рис. 2.3. Изменения химического состава нитридов металлов и фазы γ_N в зависимости от парциального давления кислорода: а) Fe в γ_N и FeN_x , б) Cr в γ_N и CrN [210]

превалирует CrO_x . За ней появляется слой, обогащенный никелем, толщиной приблизительно 9–10 нм. Объясняется это авторами тем, что энергия образования Cr_2O_3 в пять раз выше энергии образования NiO . Поэтому увеличение концентрации кислорода при азотировании вызывает миграцию атомов хрома из объема детали к поверхности, формирование CrO_x и вытеснение оттуда остальных элементов.

Это поведение подтверждено результатами рентгеновских исследований, в которых высокая 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 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 шлифовали и полировали в несколько стадий, на конечной стадии использовали алмазные пасты с зерном 0,5 мкм. Поверх-

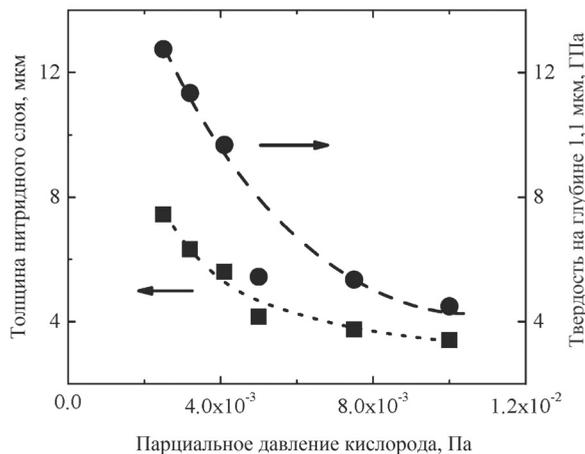


Рис. 2.4. Изменения толщины азотированного слоя и твердости на глубине 1,1 мкм в зависимости от парциального давления кислорода. Азотирование проводили из пучка ионов чистого азота [40]

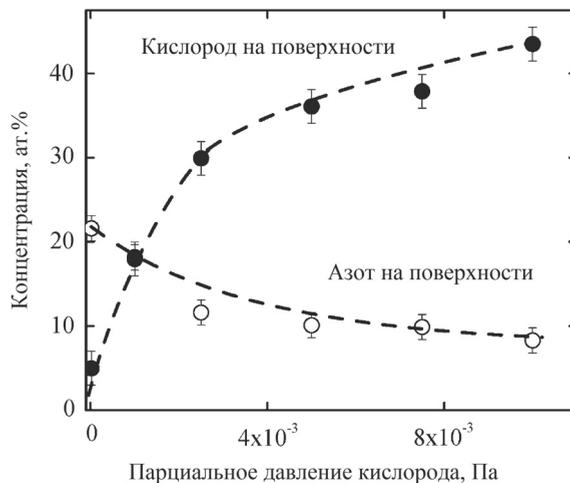


Рис. 2.5. Изменение содержания кислорода и азота на поверхности образца в зависимости от парциального давления кислорода [40]

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 N₂ при давлении 0,4 Па. Температуру обрабатываемой детали контролировали термодатчиками. 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 N₂ при давлении 0,4 Па в течение 3 часов при 400 °С. Охлаждались образцы в откачанном реакторе.

Первоначальные эксперименты по азотированию при низком давлении в ВЧ-плазме были выполнены в установке Mark 1 PI³, 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 UHV PI ³ Mk 1	70 ± 10	2000	47	5000	100
	5 ± 1	133 ± 10	3.45	3000	<5
	80 ± 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 (*10 ⁹ см ⁻³)
Горячие стенки UHV PI ³ Mk 1	243	- 250	18	270	0,87	1,1
	20	- 255	14	269	-	1,2
	300	- 235	33	268	1,32	0,7

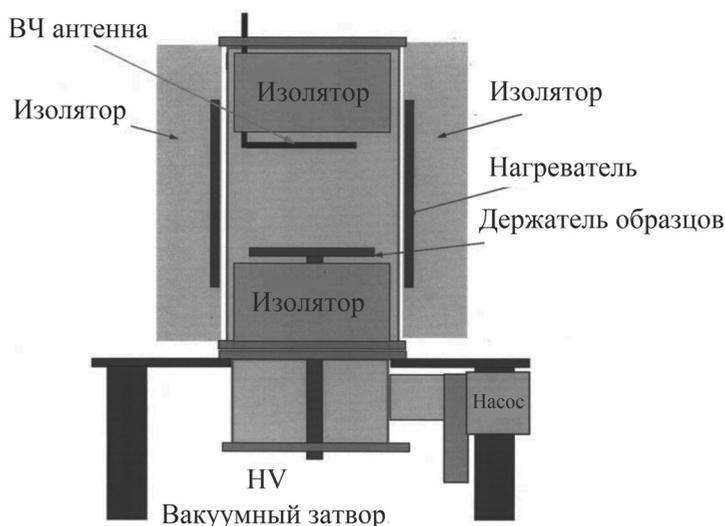


Рис. 2.6. Схема ВЧ-печи для азотирования с горячими стенками [275]

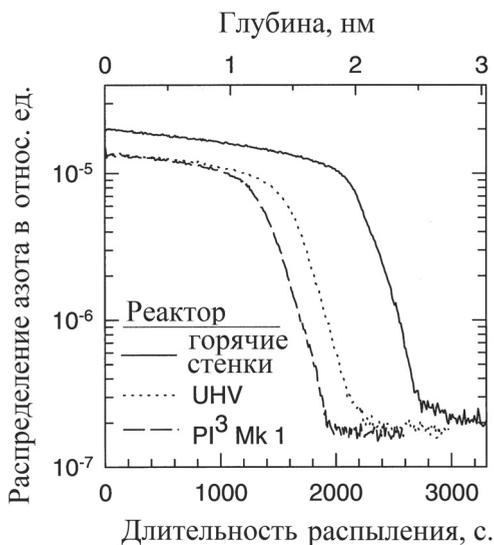


Рис. 2.7. Распределения азота в образцах из стали AISI-316, полученные после азотирования при температуре 400 °C в течение 3 часов в трех различных реакторах [275]

была одна и та же — ~270 В. Вследствие большего пути свободного пробега ионов (обладающие 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 концентрации 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-

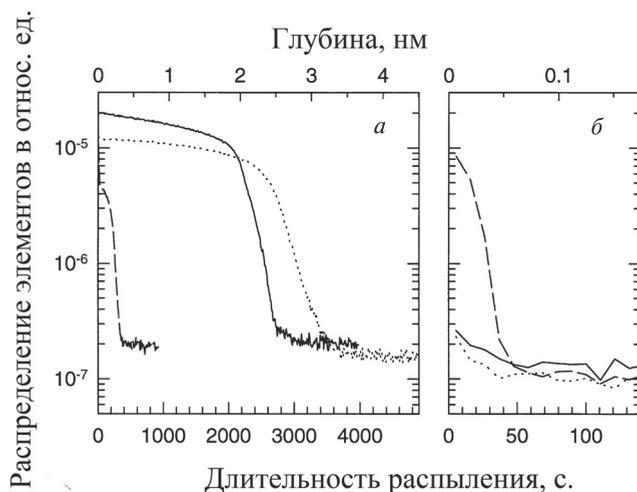


Рис. 2.8. Распределения (а) азота и (б) кислорода, полученные после азотирования стали AISI-316 в реакторе с горячими стенками в течение 3 часов при следующих условиях: температура 400 °С, смещение -250 В (сплошная линия); температура 400 °С, заземленный образец (пунктирная линия) и температура 450 °С,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

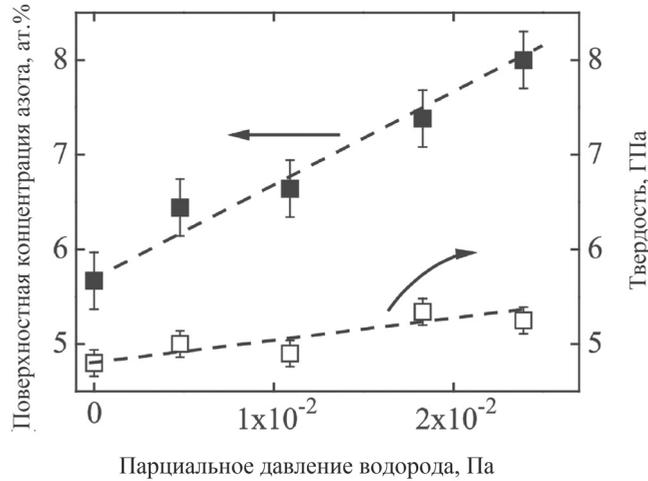


Рис. 2.9. Поверхностная концентрация азота и твердость азотированного образца при фиксированной глубине азотирования (280 нм) в зависимости от парциального давления водорода, добавленного в ионный источник [26]

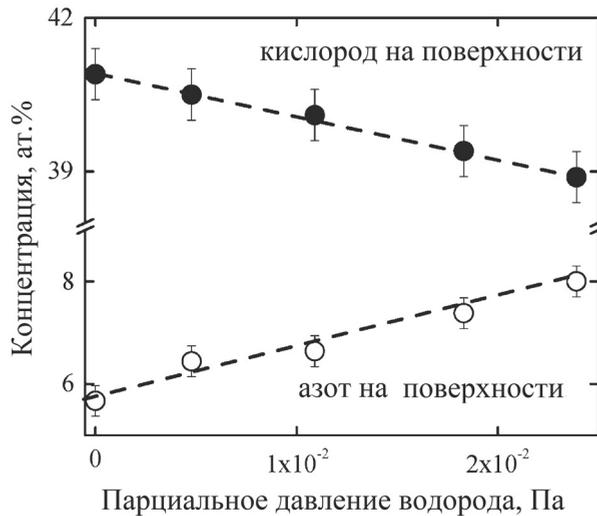


Рис. 2.10. Изменение поверхностной концентрации кислорода и азота при изменении парциального давления водорода [40]

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

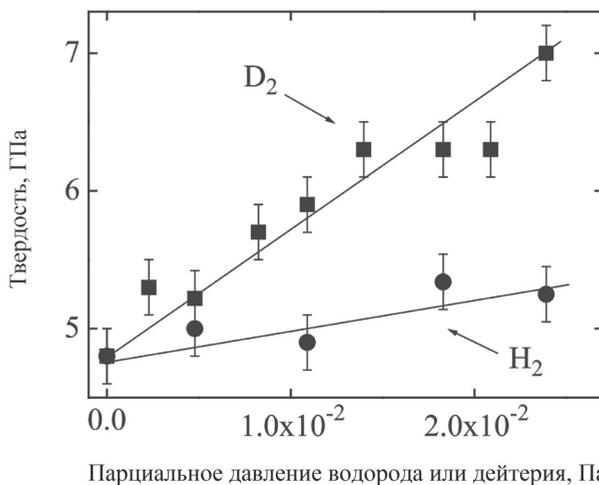


Рис. 2.11. Твердость азотированного слоя на фиксированной глубине 280 нм в зависимости от парциального давления водорода или дейтерия [26]

ет концентрацию ионов азота в плазме вследствие увеличения плотности электронов в плазме [9, 32, 51]. Во-вторых, водород на поверхности образца химически взаимодействует с кислородом с образованием молекул воды, десорбирующихся затем с поверхности нагретой детали. В результате поверхностная концентрация кислорода уменьшается из-за взаимодействия его с водородом и увеличивается количество мест адсорбции атомов азота на поверхности детали (рис. 2.10). Это усиливает проникновение азота в объем детали, что, в свою очередь, увеличило твердость полученного материала (рис. 2.9).

Таким образом, добавление водорода увеличивает количество азота, имплантированного в поверхностные слои образца, и их твердость. Более сильный эффект имеет место при добавлении дейтерия вместо водорода (рис. 2.11) [26]. Из-за большей массы этого изотопа водорода его частицы дольше находятся на поверхности образца, что способствует образованию там молекул тяжелой воды и их десорбции. Такое более эффективное удаление кислорода с поверхности образца приводит к увеличению его твердости примерно на 30 %.

Авторы [26] пришли к выводу, что такая обработка металлических образцов со стабильными окислами на поверхности, например из нержавеющей стали, сокращает время их обработки в промышленных установках азотирования. Поэтому подавляющее количество процессов плазменного азотирования проводится с добавлением в плазму водорода.

Водород добавляют в плазму и для удаления перед азотированием пленки окисла с поверхности детали, то есть для очистки ее исходной поверхности. Подробному исследованию механизма процесса такой химической очистки поверхности нержавеющей стали и алюминия посвящена работа [6]. Травление слоя окисла на нержавеющей стали водородом может быть разделено на три ступени: а) внедрение или абсорбция водорода и его диссоциация, б) образование молекул H_2O , в) десорбция и удаление этих молекул [6].

Исследования проводили на полированных образцах из нержавеющей стали AISI-316. Азотирование осуществляли, бомбардируя образцы пучком ионов азота из

Таблица 2.3. Режимы азотирования образцов [6]

Параметр	Значение
Температура, °С	380
Длительность, мин.	30
Давление азота, Па	10^{-2}
Давление водорода, Па	$4,4 \times 10^{-3} - 2,2 \times 10^{-2}$
Давление кислорода, Па	$3,2 \times 10^{-3}$
Общее рабочее давление, Па	1,2 (с He)
Энергия ионов, эВ	50
Плотность ионного тока, мА/см ²	0.28

источника ионов Кауфмана, позволяющего точно контролировать энергию ионов пучка и плотность его тока [6, 26, 40, 186, 193, 210, 228]. В таблице 2.3 указаны режимы обработки образцов.

Азот и водород напускали внутрь ионного источника, контролируя их потоки. При азотировании общее давление в реакторе поддерживали напуском непосредственно в реактор гелия – инертного газа, не образующего каких-либо соединений. Это гарантировало постоянство энергии ионов во всех экспериментах ~50 эВ и постоянство длины свободного пробега ионов азота. По окончании азотирования реактор заполняли гелием для быстрого охлаждения образцов.

Полученные авторами результаты подтверждают, что механизм водородного травления увеличивает содержание азота в стали. Действительно, водород предпочтительно удаляет кислород или азот в зависимости от материала образца. Таким образом, когда окисел удаляется с нержавеющей стали, одновременно растет поверхность нитрида металла, улучшая эффективность процесса азотирования [6].

В работах [9,51] с помощью спектроскопии излучения из плазмы изучали состав плазмы, используемой, в частности, при напуске различных газовых смесей N_2 , H_2/N_2 и Ar/N_2 для азотирования стали. Реактор состоял из цилиндрической стальной камеры, откачиваемой со скоростью 1000 л/с диффузионным насосом до давления примерно $1,3 \times 10^{-4}$ Па. Катодом служил цилиндр диаметром 76 мм и толщиной 9,5 мм. Его электрический вывод был изолирован от плазмы, чтобы избежать пробоев между ним и стенками камеры. Дополнительный стальной катод (диаметром 30 мм и толщиной 2 мм) применяли для поджига разряда, когда потенциал основного катода был недостаточен, чтобы зажечь разряд при некоторых давлениях. После поджига разряд поддерживался основным катодом. Специальный анод использовался иногда, когда плазма становилась неустойчивой.

Питание разряда осуществляли прямоугольными отрицательными импульсами, подводимыми к катоду. Параметры импульсов варьировались в следующих диапазонах: напряжение 100–1000 В, коэффициент нагрузки 20–80 % и частота 20–500 Гц [9, 51].

В работе [51] исследовано влияние концентрации водорода в смеси его с азотом на свойства и состав плазмы и на свойства полученных азотированных слоев в нержавеющей сталях. Образцы для исследования были изготовлены из аустенитных нержавеющей сталей AISI-302 и AISI-304. Образцы предварительно зеркально полировали и отмывали по стандартной процедуре. Затем их отжигали в воздухе при температурах от 1025 °С до 580 °С, получая объемную твердость $7,5 \pm 0,4$ ГПа.

Сначала провели азотирование в плазме одного азота образцов из стали AISI-304 при потоке азота 80 мВт и рабочем давлении 270 Па. Коэффициент нагрузки был фиксирован – 83 %. Были опробованы три частоты импульсов: 50, 100 и 200 кГц. Осталь-

Таблица 2.4. Параметры трех процессов плазменного азотирования образцов из стали AISI-304 при 540 °С и трех различных частотах импульсов [51]

Частота импульсов, кГц	Амплитуда импульсов, В	Ток разряда, А	Температура образца, °С	Длительность азотирования, час
50	636–644	1,19–1,27	540	4
100	631–636	1,20–1,27		
200	618–622	1,30		

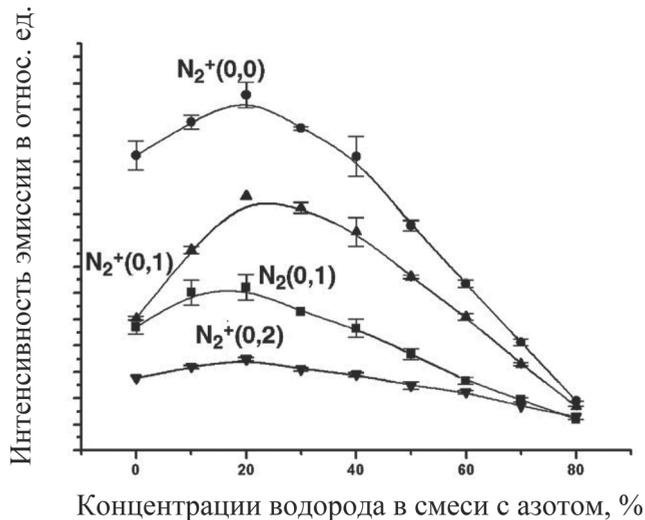
Таблица 2.5. Образцы с максимальной поверхностной твердостью из сталей AISI-302 и AISI-304 после азотирования в различных режимах [51]

Образец	Давление, Па	Температура образца, °С	Амплитуда импульсов, В	Коэффициент нагрузки, %	Максимальная поверхностная твердость, HV
AISI 304	480	540	580	90	1221
AISI 302	705	540	580	90	842
AISI 302	760	830	779	90	657

ные параметры этих трех процессов приведены в таблице 2.4.

Затем для сравнения провели азотирование в плазме смеси азота и водорода образцов из сталей AISI-302 и AISI-304. Эти образцы сначала очищались ионным распылением в течение 30 минут при давлении 80–130 Па отрицательными импульсами высокого напряжения ~700 В. Во время очистки температура образцов повышалась до ~150 °С за счет бомбардировки ионами азота и водорода. Режимы азотирования и твердость обработанных образцов показаны в таблице 2.5.

Максимальная твердость была меньше у образцов, обработанных при 830 °С, по сравнению с образцами, обработанными при 540 °С (табл. 2.5), у которых равномерность распределения поверхностной твердости была выше. Азотированные в смеси азота и водорода образцы стали AISI-304 содержали фазы Fe₃N и Fe₄N, которые не образовывались при азотировании в чистом азоте. То есть азотирование в плазме одного азота сравнительно малоэффективно.

**Рис. 2.12.** Интенсивность эмиссии при изменении состояния частиц азота между (0,1) для N₂ и (0,0), (0,1), (0,2) для N₂⁺ как функция концентрации водорода в смеси с азотом при общем давлении 133 Па и напряжении импульсов 700 В [51]

В плазме N_2-H_2 рост интенсивности излучения от частиц азота происходил при росте добавки водорода до 20 % (рис. 2.12), что было связано с удалением окисла с поверхности образца. Снижение интенсивности излучения от частиц азота после увеличения концентрации водорода более 20 % объясняется снижением концентрации азота в плазме. Такой же результат получен в работе [109], где подробно исследовали состав плазмы N_2-H_2 около катода. Наличие водорода в разряде увеличивает твердость поверхности азотированного образца за счет более успешного образования нитридов металлов.

Следующая работа той же группы авторов [9] была посвящена дальнейшему изучению оптического излучения из плазмы, используемой при азотировании стали, в частности смесей газов N_2 , H_2/N_2 и Ar/N_2 . Было получено пространственное распределение ионов N^{2+} для излучения на длине волны 427,81 нм (0,1) и 470,92 нм (0,2) в азотно-водородной плазме при его концентрации 10 %, показывающее максимум плотности на расстоянии 10 мм от катода (рис. 2.13) [9].

Таблица 2.6. Состав газовой смеси и фазовая структура полученных после азотирования слоев [32]

Состав газовой смеси	Фазовый состав азотированного слоя	Структура азотированных слоев и их толщина, мкм			
		ϵ (мкм)	$\epsilon + \gamma'$ (мкм)	γ' (мкм)	$\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'_{\text{проц}}$ (мм)
10 % N_2 + 90 % H_2	$\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'_{\text{проц}}$	-	-	локально	0,40
25 % N_2 + 75 % H_2	$\gamma' + (\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'_{\text{проц}})$	-	-	3–5	0,35
50 % N_2 + 50 % H_2	$(\epsilon + \gamma'_{\text{проц}}) + \gamma' + (\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'_{\text{проц}})$	-	локально	3–5	0,30
75 % N_2 + 25 % H_2	$\epsilon + (\epsilon + \gamma'_{\text{проц}}) + \gamma' + (\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'_{\text{проц}})$	2	5–6	4–5	0,20
90 % N_2 + 10 % H_2	$(\epsilon + \gamma'_{\text{проц}}) + \gamma' + (\alpha\text{-Fe(N)} + \gamma'_{\text{проц}})$	-	3–4	3–4	0,25

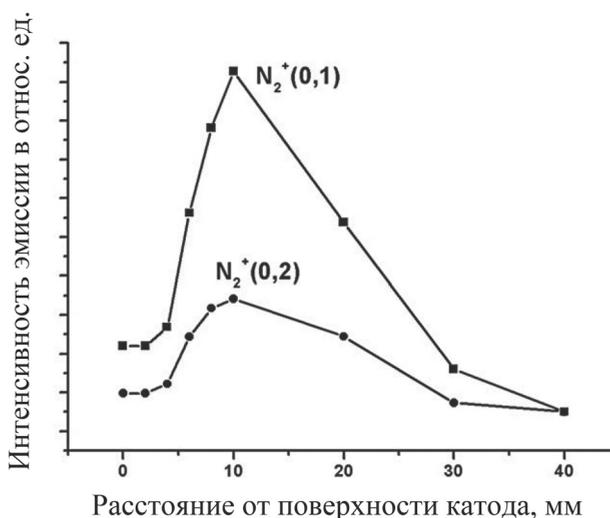


Рис. 2.13. Пространственное распределение ионов N^{2+} для излучения на длине волны 427,81 нм (0,1) и 470,92 нм (0,2) в азотно-водородной плазме, показывающее максимум плотности на расстоянии 10 мм от катода [9]

Кроме того, авторы работ [9, 51] получили следующий результат: интенсивность линий аргона увеличивалась с увеличением содержания аргона в плазме аргона и азота. Одновременно с этим интенсивность линий азота уменьшалась из-за снижения его концентрации в смеси.

Целью работы [32] было идентифицировать активные частицы в плазме N_2-H_2 , генерируемой импульсным разрядом, и определить корреляцию между их плотностью и структурой полученных азотированных слоев. Состав плазмы оценивали одновременно двумя методами: масс-спектроскопическим и эмиссионной оптической спектроскопии.

Результаты проведенных процессов, в которых меняли содержание азота от 10 до 90 %, представлены в таблице 2.6. Остальные параметры процесса поддерживали фиксированными: давление газов – 300 Па, температура образца – 570 °С, длительность 5 часов, частота импульсов смещения – 2 кГц и их коэффициент нагрузки – 95 %. Образцы были выполнены из армо-железа. Во время азотирования контролировали вольт-амперные характеристики разряда, спектры масс-частиц в плазме и оптический спектр излучения из плазмы [32].

Из таблицы 2.6 видно, что наибольшая концентрация азота в образцах достигнута при концентрации азота в смеси 75 % (25 % водорода). Этот результат совпадает с результатами, полученными в работах [51, 109]. В тех же условиях наблюдался наименьший импеданс разряда (рис. 2.14). Изменения импеданса связаны с изменениями состояний заряженных частиц в плазме. Минимум импеданса соответствует максимуму плотности электронов в плазме и максимуму концентрации ионизированных молекул азота [32].

Рассмотрение данных, показанных на рисунке 2.15, показало, что зависимость отношения концентраций атомарных и молекулярных частиц азота от концентрации азота в смеси газов, иллюстрирующая эволюцию степени диссоциации азота, подобна изменениям поверхностной концентрации азота в образце из армо-железа, азотированного при 570 °С (табл. 2.6). В обоих случаях максимум имеет место при концентрации азота в смеси 75 %.

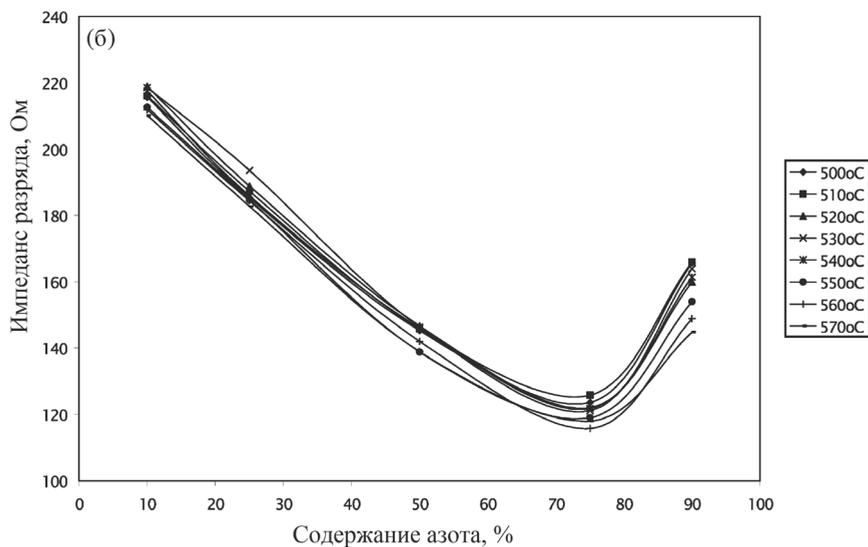


Рис. 2.14. Изменение импеданса разряда в зависимости от содержания азота в газовой смеси [32]

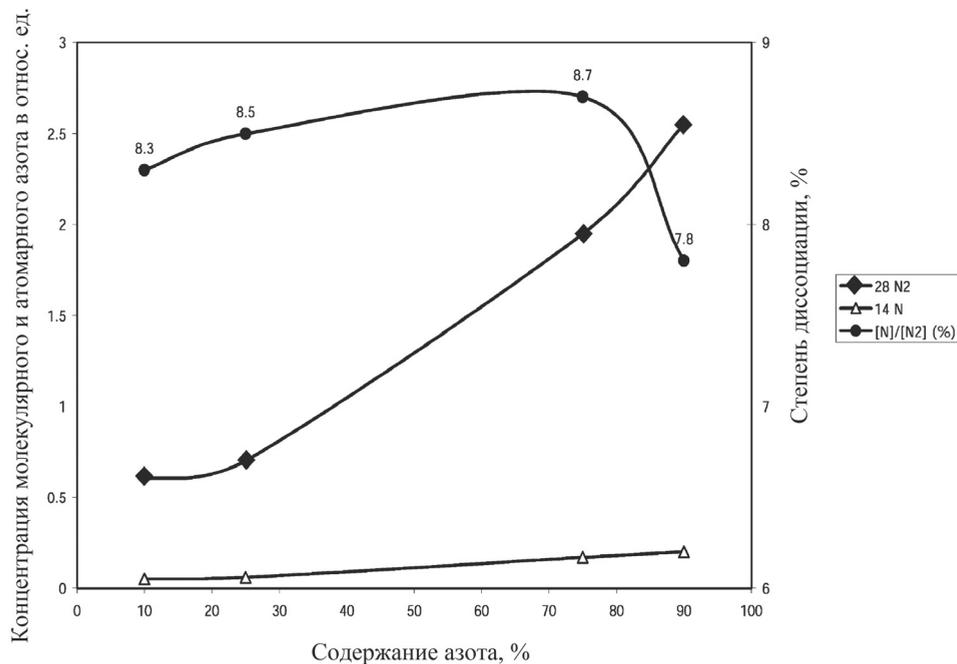


Рис. 2.15. Зависимости концентраций молекулярного и атомарного азота и степени диссоциации от концентрации азота в смеси газов при давлении 300 Па и температуре образца 570 °С [32]

На основании своих экспериментальных данных и данных, полученных в других работах, авторы данной работы [32] сделали следующие выводы:

1. Характеристика разряда и состояние плазмы определяются соударениями ускоренных электронов с молекулярными ионами N_2^+ и нейтральными молекулами N_2 . Перенос азота из объема плазмы к поверхности образца осуществляется как ионизированными частицами (N_2^+ и N^+), так и неионизированными (N_2 и N), но в основном ионизированными частицами N_2^+ . Концентрация одноатомных частиц азота сравнительно низка.
2. Нагрев обрабатываемых образцов происходит в основном за счет бомбардировки заряженными частицами из плазмы разряда (N_2^+ и N^+), образовавшимися и ускоренными в области катодного падения потенциала.
3. Ускоренные к образцу ионы набирают достаточную энергию для имплантации их в подложку.
4. Фазовая структура полученных слоев определяется скоростью диффузии, которая прежде всего определяется температурой образца. Движущей силой диффузии азота является градиент концентрации азота в поверхностных слоях образца.

В работе [110] целью было исследовать влияние изменения концентрации водорода при постоянном парциальном давлении азота 80 Па на структуры полученных поверхностных слоев и коррозионное поведение азотированной аустенитной нержавеющей стали. Исследование проводили на образцах из нержавеющей стали AISI-316. Каждый образец после изготовления шлифовали наждачной бумагой на основе SiC, постепенно уменьшая размер зерна, и полировали микронной пастой из окисла алюминия. Затем образцы отмывали с помощью ультразвука в этиловом спирте.

Таблица 2.7. Параметры процессов азотирования [110]

Обозначение образца	Напряжение разряда, В	Температура образца, К	Давление смеси газов, Па	Соотношение N_2/H_2	Длительность обработки, час.
StN1	600	723	80	Только N_2	20
StN2	600	723	100	80/20	20
StN3	600	723	160	50/50	24

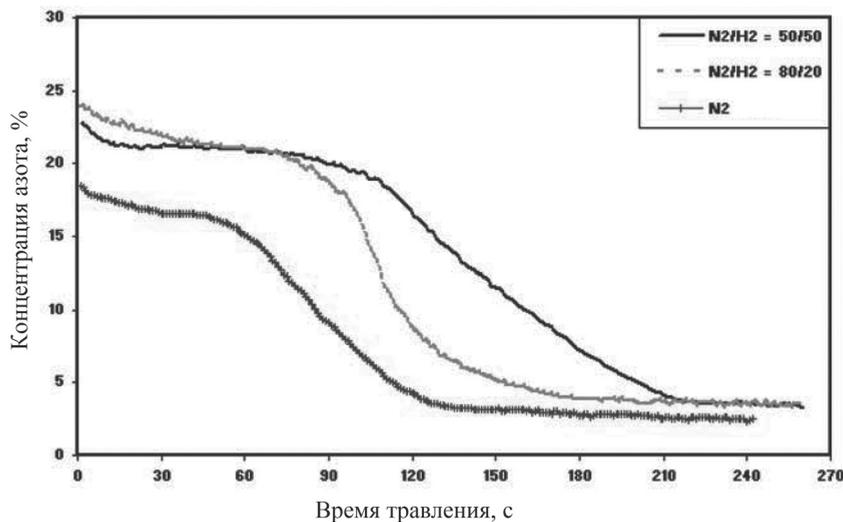


Рис. 2.16. Распределение азота по глубине образцов, азотированных в различных газовых смесях [110]. Здесь по оси абсцисс отложено время травления образцов, пропорциональное глубине

Эксперименты по плазменному азотированию вели в диодной системе в плазме газового разряда, в которой образцы располагали на катоде. Сначала образцы нагревали до 673 К и очищали распылением в плазме смеси аргона и водорода в соотношении 3:1 и давлении 25 Па в течение 30 минут. А затем температуру увеличивали до 723 К и проводили азотирование в смеси азота и 0–50 % объемной доли водорода. Общее давление росло при добавлении водорода от 80 до 160 Па. Параметры процессов азотирования приведены в таблице 2.7.

Распределение азота по глубине образцов, азотированных в различных газовых смесях, приведено на рис. 2.16. Из рисунка видно, что в образце StN1, обработанном в чистом азоте, толщина азотированного слоя всего 2 мкм. В образце StN2, обработанном в азоте с 20 % водорода, толщина азотированного слоя уже 3,2 мкм, и в образце StN3, обработанном в азоте с 50 % водорода и дольше, чем первые два, толщина азотированного слоя достигла 4,3 мкм. Таким образом, подтверждено, что присутствие водорода в газовой смеси увеличивает толщину азотированного слоя и концентрацию азота у поверхности. Это явление авторы объяснили увеличением вторичной электронной эмиссии из образца, увеличивающей ионизацию и концентрацию активных частиц в плазме. Это ведет к увеличению концентрации азота в образцах и ускоряет его диффузию вглубь.

Концентрация кислорода у поверхности в образце StN1 была наивысшая (27 ат. %). А концентрация кислорода в образцах StN2 и StN3 была соответственно 5,4 и ~2 ат. %. Снижение концентрации кислорода произошло благодаря реакции с водородом.

Полученные в работе [110] образцы дали возможность авторам исследовать влияние концентрации водорода на коррозионную стойкость образцов. Результаты этих исследований описаны в главе 8: «Особенности азотирования нержавеющей стали».

2.1.3. Влияние добавки аргона

Известно, что состав газовой азотосодержащей смеси при азотировании является одним из важных параметров процесса. Например, водород увеличивает глубину проникновения азота в слой и поверхностную твердость, удаляя поверхностный слой оксида. Присутствие аргона в смеси также улучшает поверхностную твердость, поэтому целесообразно использовать его вместе с азотом или в дополнение в комбинации с водородом.

Работа [273] была посвящена изучению влияния различных газовых смесей, используемых при плазменном азотировании, на улучшение поверхностной твердости, состав и толщину нитридного слоя и глубину проникновения азота. Для этого низколегированная сталь AISI-5140 была подвергнута плазменному азотированию в различных азотосодержащих газовых смесях, таких как азот + аргон, азот + водород и азот + водород + аргон, в течение постоянного времени 4 часов и температуре 450 °С при рабочем давлении 500 Па.

Система плазменного азотирования состояла из стеклянного колпака, в котором располагался изолированный центральный электрод с обрабатываемыми образцами. Его окружал цилиндрический заземленный анод. Температуру образца контролировали термопарой.

После изготовления образцы из стали AISI-5140 были нормализованы в 850 °С в течение 30 минут и затем остывали в воздухе. После отмывки в спирте образцы были размещены в реакторе для плазменного азотирования, где были подвергнуты очистке бомбардировкой водородом в течение 15 минут под напряжением 500 В и давлением 500 Па, чтобы удалить поверхностные загрязнения.

Толщины нитридного слоя, глубина проникновения азота и поверхностная твердость образцов из стали AISI-5140, азотированных в различных газовых смесях, даны в таблице 2.8. Минимальные глубина проникновения азота слоя, толщина нитридного слоя и поверхностная твердость были получены в газовой смеси 10 % Ar + 90 % N₂. Эти результаты показали, что азотирование произошло не полностью. Действительно, результаты рентгеновской дифракции показали, что в этом случае нитридный слой (Fe_{2,3}N и Fe₄N) не наблюдается. Именно нитридный слой придает обработанному материалу высокую стойкость к износу и коррозии. Однако этот слой является очень твердым и хрупким, поэтому

Таблица 2.8. Изменения толщины нитридного слоя, глубины проникновения азота и поверхностной твердости после азотирования в различных газовых смесях [273]

Плазменные параметры азотирования			Толщина нитридного слоя (мкм)	Глубина проникновения азота (мкм)	Поверхностная твердость (HV 0,05)
Время (ч.)	Температура (°С)	Газовая смесь			
4	450	90 % N ₂ + 10 % H ₂	4–5	160–190	540–550
4	450	10 % N ₂ + 90 % H ₂	2–2,5	210–240	760–770
4	450	90 % N ₂ + 10 % H ₂	–	35–65	290–300
4	450	10 % N ₂ + 90 % H ₂	8–10	60–90	470–480
4	450	80 % N ₂ + 10 % H ₂ + 10 % Ar	5–6	110–140	470–480
4	450	10 % N ₂ + 10 % H ₂ + 80 % Ar	5,5–6,5	90–120	500–510
4	450	10 % N ₂ + 80 % H ₂ + 10 % Ar	2–3	185–215	700–710

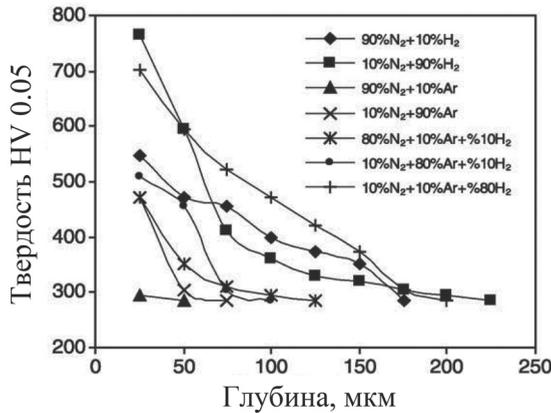


Рис. 2.17. Распределения твердости образцов, азотированных в различных газовых смесях [273]

для многих применений нитридный слой должен быть тонким или отсутствовать. Прибавление H_2 в газовую смесь останавливает быстрый рост нитридного слоя.

Поверхностная твердость азотированного образца из стали AISI-5140 увеличивалась в два – три раза при использовании газовых смесей, содержащих H_2 . Распределения микротвердости азотированных образцов представлены на рис. 2.17. Твердость уменьшается от поверхности образца к его сердцевине, потому что концентрация нитридов также уменьшается к сердцевине.

Авторы [273] сделали следующие выводы из вышеупомянутых экспериментальных результатов.

Распределения твердости азотированных образцов из стали AISI-5140 показали максимальную твердость 760–770 HV 0,05 после использования смеси газов 10 % N_2 + 90 % H_2 . Было отмечено, что толщиной нитридного слоя и глубиной проникновения азота слоя можно управлять и хорошая поверхностная твердость может быть получена с увеличением количества газа H_2 в газовой смеси.

Количество Ar в газовой смеси должно быть минимумом 20 %, чтобы получить характерную повышенную поверхностную твердость и толщину нитридного слоя. Аргон в газовой смеси увеличивает скорость роста нитридного слоя, но глубина проникновения азота при этом не столь высока. Нитридный слой азотированных образцов содержал фазы ϵ и γ' . Доля фазы ϵ была невысока при использовании смеси газов 10 % N_2 + 90 % Ar.

В результате анализа экспериментальных данных установлено, что присутствие кислорода в реакторе во время азотирования снижает эффективность азотирования, так как уменьшает количество мест для адсорбции азота на поверхности обрабатываемой детали и образует барьерный окисный слой, препятствующий имплантации азота в деталь. Добавление водорода и/или аргона к азоту повышает эффективность азотирования, так как удаляет с поверхности детали атомы кислорода и слой окисла. Осуществляется это тем, что водород химически взаимодействует с кислородом, а аргон – с ионным распылением.

2.2. Влияние температуры процесса

После имплантации в поверхностные слои дальнейшее распространение азота в объем детали происходит под действием термически активированной диффузии. Это самая медленная стадия процесса азотирования. Поэтому скорость азотирования опре-

деляется скоростью самой медленной ее стадии, которая, как правило, определяется температурой детали во время обработки. То есть одним из важнейших параметров, контролирующих свойства азотированного слоя стальных деталей, является их температура во время обработки. Ее влияние исследовали во многих работах [12, 23, 28, 39, 49, 50, 57, 63, 73, 75, 86, 96, 105, 106, 108, 115, 121, 137, 159, 169, 171, 184, 187, 195, 216, 217, 219, 217, 224, 246, 248]. В этом разделе рассмотрим некоторые из них [28, 50, 63, 73, 108, 169, 195, 224], представляющие основные результаты.

В работе [224] азотирование аустенитной нержавеющей стали AISI-304 проводили при различных температурах в плазме газового разряда на постоянном токе. Использовали две газовые смеси азота и водорода ($N_2:H_2 = 60:40$ и $N_2:H_2 = 20:80$). Рабочее давление было 200 Па. Предварительно образцы обрабатывали бомбардировкой в водороде при 100 °С в течение 2 часов. Ток разряда регулировали в диапазоне 200–300 мА, чем поддерживали заданную температуру образцов между 300 и 500 °С. Длительность азотирования была 4 часа. Результаты экспериментов сведены в таблицу 2.9.

Исследование процесса показало, что при температуре обработки 300 °С обогащенный азотом аустенит γ_N образуется в обеих газовых смесях. При температурах выше 300 °С в более бедной азотом газовой смеси формируются предпочтительно преципитаты фазы $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$, тогда как в богатой азотом смеси — фаза $\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$. При температурах более 400 °С начинают появляться преципитаты CrN.

Глубокий твердый (13–14 ГПа) слой был получен при высоких температурах обработки в более богатой азотом смеси, но одновременно выросла шероховатость поверх-

Таблица 2.9. Фазы, параметры кристаллической решетки и ее симметрия в поверхностных слоях необработанного и азотированных слоев [224]

Состав газовой смеси	Температура, °С	Фазы
Без обработки	-	γ -аустенит α' -мартенсит
$N_2:H_2 = 20:80$	300	γ -аустенит γ_N -аустенит
	400	γ -аустенит γ_N -аустенит α' -мартенсит CrO $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ $\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$
	500	γ -аустенит CrO CrN $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ $\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$
$N_2:H_2 = 60:40$	400	γ -аустенит γ_N -аустенит α' -мартенсит $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ $\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$
	500	γ -аустенит α' -мартенсит $\varepsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ $\gamma^1\text{-Fe}_4\text{N}$ CrO CrN

ности образца [224]. Полученная твердость близка к величине 15 ГПа, известной как максимальная для азотированной стали AISI-304.

Износ при сухом трении был в шесть раз ниже у азотированных образцов, даже азотированных при низкой температуре обработки 300 °С. Повышение температуры обработки не приводило к повышению износостойкости. Это верно для обеих использованных газовых смесей.

Определение оптимальной температуры образца во время азотирования, при котором получают наилучшие механические свойства за наименьшее время, было целью работы [50]. Исследования проводили при температурах азотирования в диапазоне 260–510 °С. Такой диапазон обеспечивал получение твердых нитридных слоев с широким диапазоном толщин.

Образцы для исследования были сделаны из инструментальной стали для горячей обработки AISI-H13. Образцы предварительно зеркально полировали и отмывали по стандартной металлургической процедуре. Затем их отжигали в воздухе при температурах от 1025 °С до 580 °С, получая в результате твердость образцов $7,5 \pm 0,4$ ГПа.

Уже в реакторе поверхности образцов очищались ионной бомбардировкой в течение 4 часов в плазме, состоящей из 80 % Ar + 20 % H₂. Плазма генерировалась униполярными импульсами напряжением 380 В и током 7,1 А. Затем в реактор напускали смесь газов 70 % H₂ + 30 % N₂ до общего давления 400 Па. Необходимую температуру образцов получали с помощью дополнительного нагревателя, она контролировалась термпарой, прижатой к держателю образцов. Процесс азотирования продолжался 5 часов, после чего образцы медленно в течение 6 часов охлаждались до комнатной температуры.

Результаты азотирования представлены на рис. 2.18 и 2.19. На рисунках показаны распределения твердости материала образцов по глубине при различных температурах [50]. Механические свойства образцов после азотирования, как оказалось, определялись распределением концентрации азота по глубине образца. Все кривые сливаются на уровне твердости объема образца при глубинах более 200–300 мкм. Во всех случаях увеличение температуры азотирования увеличивало твердость образцов, что обусловлено, по мнению авторов, ростом концентрации азота. Интересно отметить, что даже при 260 °С заметно увеличение твердости на больших глубинах (рис. 2.18). Результаты, показанные на рис. 2.18, подтверждают наличие достаточно эффективной диффузии при относительно низких температурах, использованных в этих экспериментах.

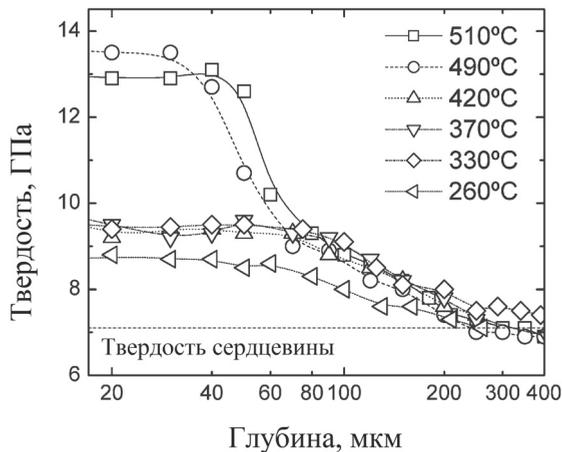


Рис. 2.18. Распределение твердости материала образцов по глубине при различных температурах [50]. Все кривые сливаются на уровне твердости объема образца при глубинах более 200–300 мкм

Более подробное распределение твердости материала образцов на меньших глубинах, чем на рис. 2.18 приведено на рис. 2.19. Резко выраженный градиент твердости, наблюдаемый на рис. 2.19а, связан с относительно низкими температурами процесса обработки, при которых азот аккумулируется в верхних слоях азотированного слоя из-за низкой скорости диффузии. С другой стороны, рис. 2.19б показывает малые градиенты твердости при высоких температурах диффузии.

Так как распределение твердости материала подобно распределению концентрации азота, то характеристическая глубина диффузии азота λ может быть оценена из рис. 2.18 и 2.19 по глубине, при которой снижение твердости происходит с максимальной первой производной. Такая оценка совпадает с толщиной азотированного слоя, измеренной на микрофотографиях поперечного шлифа образцов. Из второго закона

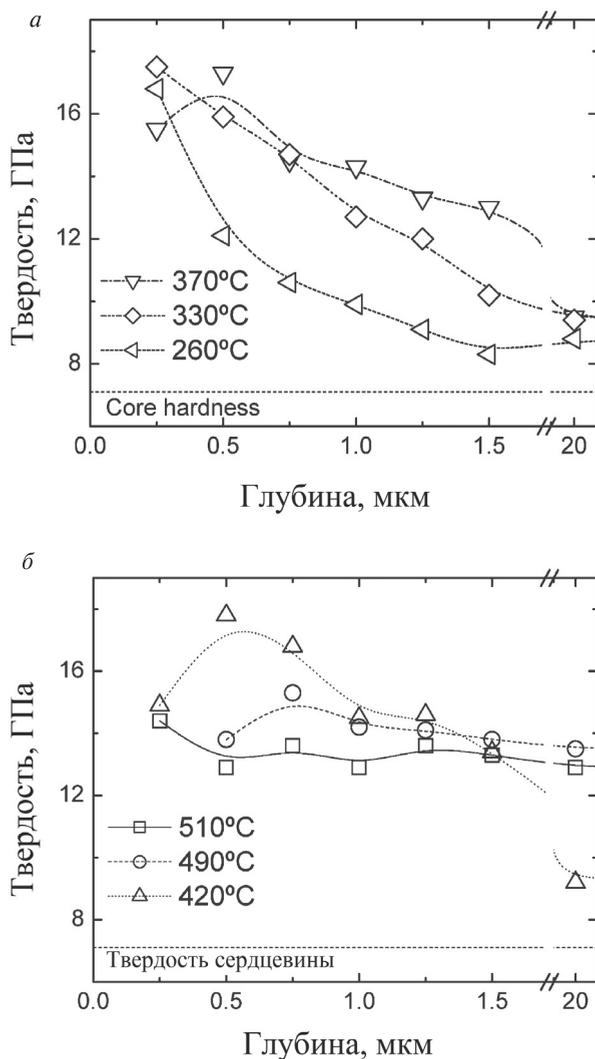


Рис. 2.19. Твердость поверхности образцов на различных глубинах до 20 мкм [50]. Образцы обрабатывались при температурах: а) 260, 330 и 370 °С; б) 420, 490 и 510 °С

Фика и предположения о постоянстве концентрации азота на поверхности образца во время азотирования следует равенство

$$x^2 / D \cdot t = k_1, \quad (2.1)$$

где x – глубина,

D – коэффициент диффузии,

t – длительность диффузии,

k_1 – постоянная, зависящая от концентрации азота, обычно равная 2.

Считая, что

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a / k \cdot T), \quad (2.2)$$

где D_0 – коэффициент диффузии, когда T стремится к бесконечности,

k – постоянная Больцмана $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К,

E_a – энергия активации диффузионного процесса,

T – температура азотирования, К.

Тогда характеристическая глубина равна

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \exp(-E_a / 2 \cdot k \cdot T). \quad (2.3)$$

На рис. 2.20 показана экспериментально полученная зависимость λ от температуры процесса. Из графика на рис. 2.20 можно определить энергию активации. Она равна 165 ± 10 кДж/моль. Эта величина выше, чем энергия активации, полученная другими авторами для фаз ϵ и γ' . Это связано с присутствием в стали AISI-H13 легирующих элементов, действующих как ловушки для азота, что увеличивает энергию активации. Действительно, нержавеющие стали, в которых присутствуют легирующие элементы, ограничивающие диффузию азота, имеют более высокую энергию активации [119].

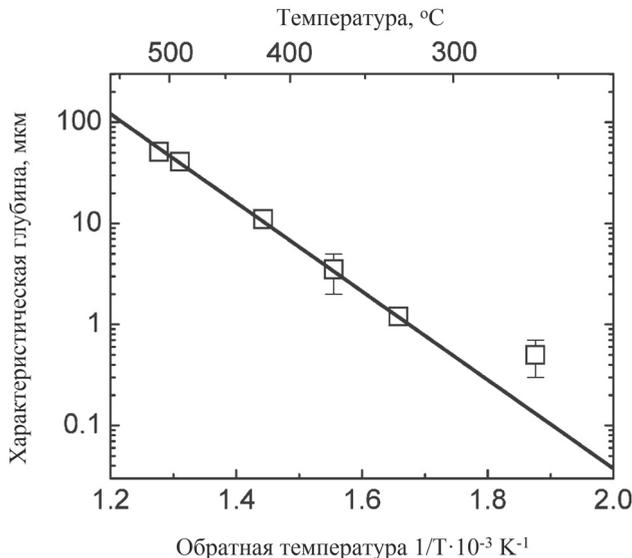


Рис. 2.20. Глубина диффузии азота λ как функция температуры T [50]

Таким образом, анализ формы распределения твердости по глубине образца подтверждает, что имеет место термически активированная диффузия азота в сталь. Относительно высокая энергия активации, полученная в экспериментах, предполагает сложный диффузионный механизм, включающий преципитацию нитридов железа. При относительно низких температурах процесса формируется верхний слой ϵ -фазы. Под ним лежит слой, в котором азот в основном распределен по границам зерен. При средних температурах процесса ~ 420 °С азот способствует преципитации нитридов металлов по границам зерен, умеренно увеличивая твердость материала. И, наконец, при относительно высоких температурах процесса азот диффундирует внутрь зерен. Поэтому нитриды металлов образуются внутри зерен, еще более существенно увеличивая твердость [50].

В работе [28] провели анализ роста азотированного слоя в стальном образце с целью определения влияния температуры процесса при плазменном азотировании. Исследование [28] проводили на образцах из полированной среднеуглеродистой стали AISI-1045 с шероховатостью менее 1 мкм.

Перед азотированием образцы и стенки реактора промывали ацетоном. Затем эти поверхности очищали ионной бомбардировкой при давлении водорода 150 Па в течение 20 минут. После чего загруженные в реактор образцы нагревались 9 минут в смеси газов азота и водорода при парциальных давлениях каждого 200 Па (примерно 66 % водорода и 33 % азота). В конце нагрева температура образца была примерно на 20 градусов ниже заданной температуры азотирования. Доведение температуры до заданной величины (табл.2.10) происходило уже в процессе азотирования.

Азотирование проводили в двух смесях газов: 5 % N_2 + 95 % H_2 или 25 % N_2 + 75 % H_2 . Общее давление было 650 Па. Заданные температуры образцов были: 450, 480, 520, 540 и 560 °С. Плазма зажигалась подачей на образец постоянного отрицательного напряжения смещения. Величины среднего потенциала смещения, тока и плотности тока приведены в таблице 2.10. Длительность обработки была 3 часа. После обработки образцы охлаждались в реакторе в течение 45 мин.

На микрофотографиях поперечного шлифа образцов, азотированных при 450 °С в смеси 5 % N_2 + 95 % H_2 , авторы обнаружили очень тонкий и прерывистый слой нитридов железа и под ним тонкую диффузионную зону с преципитатами γ' -фазы. А в образцах, азотированных при 540 °С, уже можно было увидеть слой нитридов толщиной 3 мкм и более толстую диффузионную зону.

Распределение концентрации двух элементов, азота и углерода, по глубине образца показано на рис. 2.21. Концентрация азота у поверхности была примерно 7,5 массовых процентов, она уменьшалась до 1 % на глубине 2,8 мкм в образце, обработанном при 450 °С? и на глубине 5,2 мкм в образце, обработанном при 540 °С. В образце, обработанном при 540 °С, толщина слоя нитридов была 3 мкм. Концентрация углерода в образце существенно уменьшалась по направлению к поверхности, как это и ожидалось из-за процесса декарбонизации в смеси азота и водорода еще до начала образова-

Таблица 2.10. Параметры плазмы при азотировании в разных газовых смесях и при различных температурах образцов [28].

Температура, °С	Напряжение разряда, В		Ток разряда, А		Плотность тока, мА/см ²	
	5 % N_2 + 95 % H_2	25 % N_2 + 75 % H_2	5 % N_2 + 95 % H_2	25 % N_2 + 75 % H_2	5 % N_2 + 95 % H_2	25 % N_2 + 75 % H_2
450	518	479	0,125	0,111	5,68	5,04
480	532	502	0,133	0,132	6,04	6,0
520	564	521	0,164	0,151	7,45	6,86
540	589	535	0,191	0,162	8,67	7,36
560	607	548	0,208	0,181	9,45	8,22

ния азотированного слоя. Азотированный слой содержал максимальную концентрацию углерода примерно 0,2 массовых процента у границы раздела между слоем нитрида и диффузионной зоны.

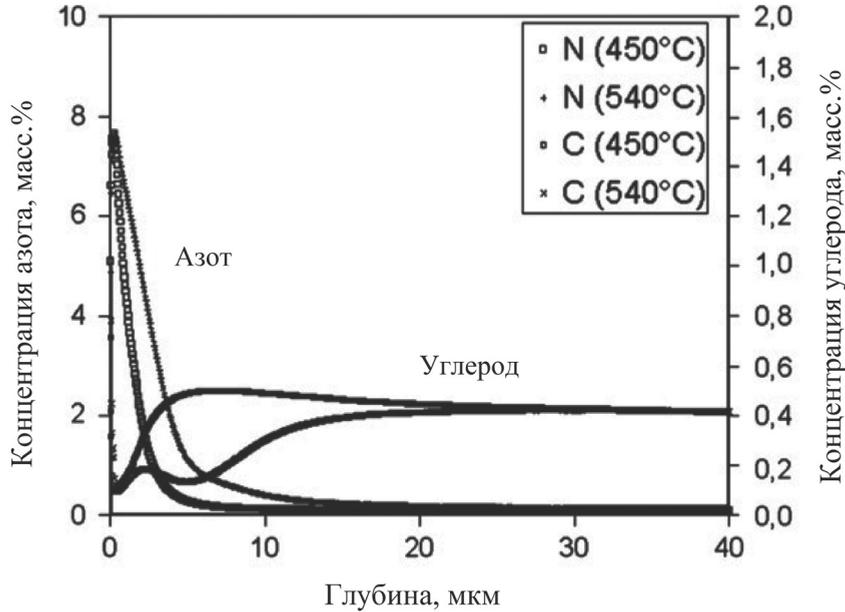


Рис. 2.21. Состав обработанных образцов в зависимости от глубины. Использовали смесь газов 5 % N₂ – 95 % H₂ при двух температурах образцов 450 и 540 °С [28]

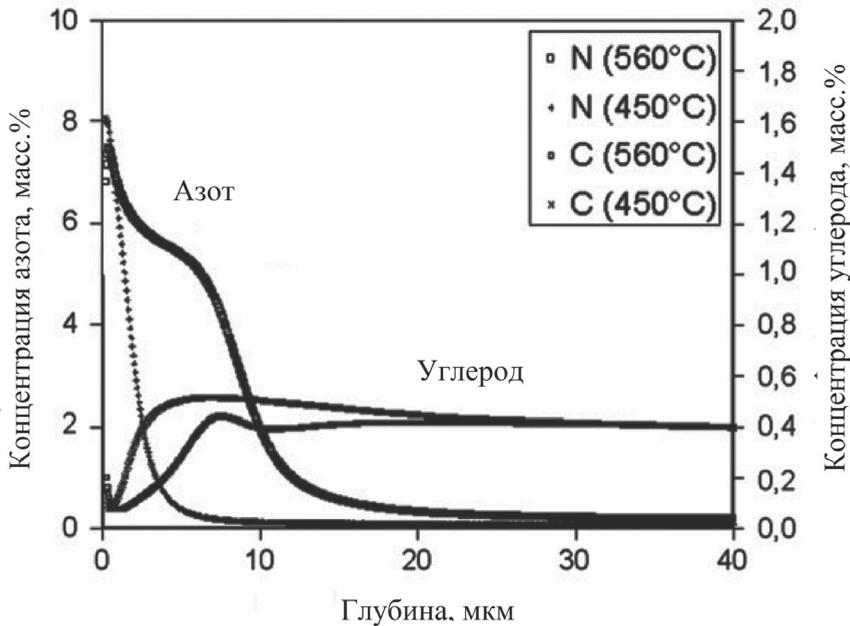


Рис. 2.22. Состав обработанных образцов в зависимости от глубины. Использовали смесь газов 25 % N₂ – 75 % H₂ при двух температурах образцов 450 и 560 °С [28]

Таблица 2.11. Итоговые результаты азотирования [28].

Состав газовой смеси	Температура образца, °С	Фазы	Время обнаружения фазы, с	Толщина нитридного слоя, мкм	Глубина азотирования, мкм
5 % N ₂ + 95 % H ₂	450	γ'	4440	0–1	100
	480	γ'	2220	0–3	130
	520	γ'	1295	1–3	200
	540	γ'	555	2–4	230
	560	γ'	185	2–5	280
25 % N ₂ + 75 % H ₂	450	γ'	2035	1–2	130
	480	γ'	1295	2–3	140
	520	γ'	460	4–6	220
	540	γ', ε	185	5–7	290
	560	γ', ε	90	7–10	320

Распределение концентрации двух элементов, азота и углерода, по глубине образца, азотированного при более высокой доле азота в смеси газов, показано на рис. 2.22. Распределение на рис. 2.22 по форме похоже на распределение, показанное на рис. 2.21. Однако из-за увеличения доли азота в смеси газов толщины полученных слоев увеличились. Концентрация азота уменьшается до 1 % на глубине 12 мкм в образце, обработанном при 540 °С. Одновременно увеличилась концентрация углерода у границы, разделяющей слой нитрида от диффузионного слоя. Результаты экспериментов суммированы в таблице 2.11.

Таким образом, более высокая активность азота в смеси 25 % N₂ + 75 % H₂ по сравнению со смесью 5 % N₂ + 95 % H₂ приводит к появлению фазы ε-Fe₂₋₃N при самых высоких температурах 540 и 560 °С. Причем во время плазменного азотирования ε-фаза образуется уже после зарождения фазы γ'-Fe₄N. В результате полученный слой нитридов содержит обе фазы [28].

Кроме того, исследование фазового состава азотируемых образцов в зависимости от времени показало, что образование зародышей нитридных фаз наблюдали в стали AISI-1045 только после некоторой задержки, после которой рентгеновской дифракцией обнаруживалась фаза γ'-Fe₄N. Длительность задержки (инкубационный период) зависела от температуры образцов и состава газовой смеси при одинаковом давлении, напряжении и плотности тока смещения. Чем выше температура и количество азота в смеси, тем короче задержка, которая лежала в пределах 90–4440 с. (табл. 2.11) [28].

В работе [108] авторы начали исследование процесса азотирования аустенитной нержавеющей стали AISI-316L, продолженное затем в работах [170, 162, 216]. Работа [108] посвящена исследованию влияния на характеристики аустенитной нержавеющей стали AISI-316L одного параметра процесса – температуры азотирования в тлеющем разряде. В данной работе целью было выяснение кристаллической структуры и условий образования γ_N-фазы (γ-фаза растянутого аустенита).

Образцы из термообработанной стали AISI-316L шлифовали и полировали алмазной суспензией с 6 мкм зёрнами для уменьшения шероховатости до 0,3 мкм. Азотирование проводили в плазме тлеющего разряда постоянного тока в газовой смеси из 80 об. % N₂ и 20 об. % H₂ при давлении 10³ Па. Процесс длился 5 часов. Температура образцов была в диапазоне 673–773 К. Перед азотированием поверхность образцов очищали ионным распылением.

Анализ микрофотографий поперечного шлифа, обработанных при температурах 673, 703 и 743 К образцов, показал, что с ростом температуры толщина азотированных слоев увеличивается (табл. 2.12).

Таблица 2.12. Толщина азотированных слоев в образцах из стали AISI-316L, азотированных в течение 5 часов при температурах 673, 703 и 743 К [108]

Температура азотирования, К	Толщина азотированных слоев, мкм
673	4
703	10
723	13
743	18
773	47

Рентгеновским анализом определяли фазовый состав модифицированных слоев обработанных образцов. После азотирования при 673 К обнаружили фазу γ -Fe (ГЦК). После азотирования при температурах ниже 723 К модифицированные слои состояли в основном из метастабильной γ_N -фазы, но также обнаруживались преципитаты нитрида хрома. Кристаллическая решетка γ_N -фазы изменяла свои параметры с изменением глубины в образце, по-видимому, из-за изменения концентрации азота.

После азотирования при температурах выше 723 К в модифицированных слоях из-за образования преципитатов нитрида хрома имеет место заметное увеличение концентрации хрома, молибдена, марганца и кремния и уменьшение концентрации никеля и железа. Это определяется тем, что хром и молибден – это нитридообразующие элементы, тогда как никель – нет. Рентгеновский анализ показал, что в модифицированных слоях этих обработанных образцов кроме γ_N -фазы обнаруживаются фазы CrN и нитрида железа γ' -Fe₄N (ГЦК), их количество растет с ростом температуры обработки. Более богатая азотом фаза нитрида железа ε -Fe₂₋₃N не была обнаружена.

После азотирования при температуре 773 К в модифицированных слоях тоже имеет место заметное увеличение концентрации особенно хрома и молибдена, и уменьшение концентрации никеля и железа (Cr: 24.1 масс. %; Mo: 3.6 масс. %; Ni: 8.5 масс. %; Fe: 61.3 масс. %; Mn: 1.7 масс. %; Si: 0.8 масс. %) по сравнению с исходным составом.

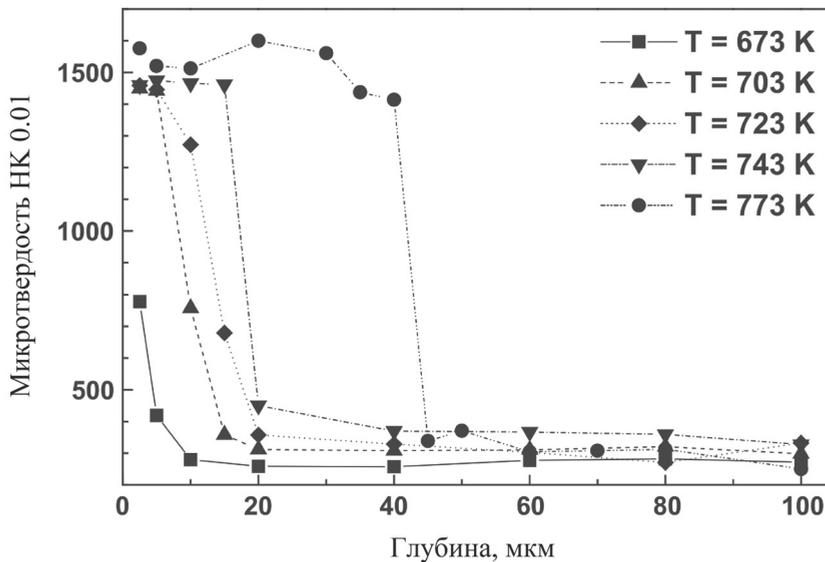


Рис. 2.23. Распределение микротвердости по глубине образцов, азотированных при различных температурах [108]

Распределение микротвердости по глубине образцов, азотированных при различных температурах, показано на рис. 2.23. Все образцы имели высокую твердость в модифицированных слоях, резко снижающуюся в глубине к величине, соответствующей исходному материалу. У образцов, азотированных при температурах 703–743 К, величина твердости модифицированных слоев практически постоянна и равна примерно 1450 НК 0,01. Эта величина соответствует твердости γ_N -фазы с максимальной концентрацией азота. Еще более высокая твердость ~1550 НК 0,01 была измерена у образцов, азотированных при температуре 773 К, что связано с присутствием преципитатов твердых нитридов.

Коррозионное поведение образцов изучали потенциодинамическим методом в аэрированном 5%-м растворе NaCl при комнатной температуре [108]. Как необработанные образцы, так и все обработанные были подвержены точечной коррозии. Плотность ямок травления и их глубина зависели от параметров азотирования. Точечный потенциал E_{pit} оценили по вольт-амперным измерениям. За величину E_{pit} принимали потенциал, выше которого плотность анодного тока становится равной 10 мкА/см² перед самым окончанием коррозионных измерений. Линейность вольт-амперных характеристик образцов, азотированных при температурах 673–743 К, указывает, что эти образцы демонстрируют пассивное коррозионное поведение до того, как точечный потенциал будет превышен. А у образцов, азотированных при температуре 773 К, наблюдается активное коррозионное поведение. Средний потенциал точечной коррозии E_{pit} образцов из стали AISI-316L, не обработанных и азотированных при различных температурах, показан в таблице 2.13.

Как и ожидали, оба фактора – толщина модифицированного слоя и наличие нитридов, влияют на стойкость к коррозии. Этим объясняется немонотонная зависимость E_{pit} от температуры азотирования.

Относительно низкий точечный потенциал у образцов, азотированных при температурах 673 К, можно объяснить малой толщиной модифицированного слоя, который не способен эффективно снижать доступ агрессивной среды к материалу образца. С другой стороны, в образцах, азотированных при температурах 743 К и выше, γ_N -фаза неспособна улучшить сопротивление коррозии из-за образования большого количества нитрида хрома в модифицированных слоях. Таким образом, азотирование было способно значительно улучшить точечный потенциал по сравнению с необработанным образцом, только когда азотирование проводили при температуре в диапазоне 703–723 К, то есть когда модифицированные слои и имели достаточную толщину, и состояли в основном из γ_N -фазы. Необходимо отметить, что присутствие малого количества мелких преципитатов CrN у поверхности образцов не ухудшало коррозионную стойкость этих образцов.

Если азотирование различных сталей, таких как углеродистые, нержавеющей и инструментальные, хорошо изучено, то азотированию сверхпрочной авиационной стали AerMet 100 впервые посвящена работа [195]. Целью данной работы было изучить возможности создания в стали AerMet 100 упрочненного слоя толщиной 100–200 мкм.

Таблица 2.13. Средний потенциал точечной коррозии E_{pit} в аэрированном 5%-м растворе NaCl образцов из стали AISI-316L, не обработанных и азотированных при различных температурах [108]

Температура азотирования, К	E_{pit} , мВ
Не азотированный	+110
673	+65
703	+420
723	+915
743	+140
773	-250

Заготовки из этой стали были нормализованы (1 час при 900 °С) и состарены (16 часов при 677 °С). После изготовления образцов их снова термообработывали (1 час при 885 °С), затем охлаждали со скоростью 37 °С в час, создавая в них полностью мартенситную структуру. Затем отжигали (5 часов при 482 °С) и шлифовали для снижения шероховатости до 4 мкм.

Для азотирования авторы [195] разработали процесс азотирования, названный ими «ионно-плазменное азотирование высокой интенсивности» (high intensity plasma ion nitriding (HIPIN)) [208,209], в большой мере аналогичный процессу азотирования с использованием источника плазмы ПИНК (глава 4). Поджиг плазмы осуществляли с помощью накаливаемого катода [195]. Таким способом удалось значительно снизить рабочее давление по сравнению с тлеющим разрядом. Азотирование проводили в чистом азоте при его потоке в реактор 0,169 Вт, создававшем давление 0,13 Па. Процесс начинали нагревом нити накала и подачи на нее постоянного отрицательного напряжения относительно стенок реактора для генерации плазмы в реакторе. Подавая отрицательное напряжение на держатель образцов, вытягивали ионы из плазмы к обрабатываемым образцам. Бомбардировка образцов ионами вызывала их разогрев. После достижения заданной температуры (примерно за 60 мин.) ток ионов регулировали так, чтобы температура была постоянна во время всего процесса обработки. После достижения заданной температуры начинали процесс азотирования.

Преимущества нового процесса: низкие давления (несколько десятых Паскаля), что на три порядка величины ниже, чем при обычном азотировании. Благодаря этому ионы не претерпевают столкновений и приобретают полную энергию, когда ускоряются к обрабатываемой детали. Из-за высоких энергий ионов и их потока не требуется использовать дополнительный нагреватель.

В работе [195] было исследовано влияние различных параметров азотирования на качество полученных слоев. В частности, третьей группе экспериментов исследовали влияние температуры азотирования. Параметры экспериментальных процессов третьей группы указаны в таблице 2.14.

Таблица 2.14. Параметры экспериментальных процессов азотирования 3-й группы длительностью 5 часов при энергии бомбардирующих ионов 1200 эВ [195]

Температура азотирования, °С	Ток разряда, А
427	0,08
441	0,08
454	0,08
469	0,09
480	0,17

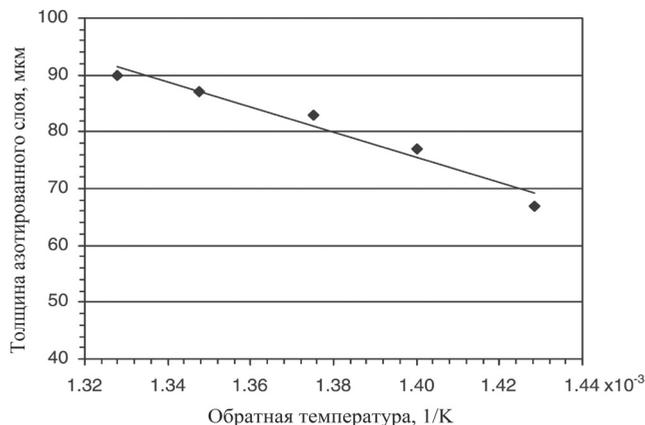


Рис. 2.24. Влияние температуры азотирования на толщину азотированного слоя в образцах, азотированных в течение 5 часов с энергией 1200 эВ [195]. Указанные пять маркированных точек соответствуют температурам 480, 469, 454, 441 и 427 °С соответственно

Результаты экспериментов третьей группы показаны на рис. 2.24. Указанные на рис. 2.25 пять маркированных точек соответствуют температурам 480, 469, 454, 441 и 427 °С соответственно.

Исходя из теории диффузии, авторы записали выражение для коэффициента диффузии в виде (2.2). В этом случае, когда $k_1 = 2$ (2.1), длина диффузии равна:

$$x = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}. \quad (2.4)$$

Используя два уравнения (2.2 и 2.4) и данные для образцов третьей группы из таблицы 2.14 и рис. 2.24, авторы рассчитали коэффициент диффузии $D_0 = 4,33 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и энергию активации $E_a = 0,488 \text{ эВ}$ для стали AegMet 100. Авторы специально подчеркивают, что в расчете не учитывалось распыление образцов. Полученная здесь энергия активации 0,488 эВ существенно ниже величины, полученной в работах, где азотирование аустенитных сталей вели при низких давлениях, 1,45 эВ. Это объясняется мартенситной структурой стали AegMet 100, исследованной в данной работе.

В работе [169] исследовали сталь A286 (AISI-600). Это стойкая к коррозии, окислению и нагреву аустенитная упрочненная преципитацией нержавеющая сталь, содержащая примерно 15 масс. % хрома. Кроме того, она содержит 26 масс. % никеля в дополнение к другим легирующим элементам, которые содействуют преципитации: Ti – 2,23 масс. %; Al – 0,24 масс. %; V – 0,31 масс. %. Образцы из стали A286 нагревали до 900–1010 °С, затем отжигали при 720 °С в течение 16 часов и охлаждали на воздухе. Их поверхность механически шлифовали и полировали до достижения шероховатости менее 0,1 мкм.

Плазменное азотирование проводили в плазме разряда постоянного тока в смеси газов 25 % $\text{N}_2 + 75 \text{ % } \text{H}_2$ при давлении 500 Па. Во время азотирования температура образцов была в диапазоне 350–500 °С, а длительность обработки – 5, 10, 20 и 30 часов. На стадии нагрева образцов их поверхность очищали 2 часа распылением ионами в той же газовой смеси.

Толщины полученных азотированных слоев в зависимости от температуры и длительности обработки показаны на рис. 2.25. Используя эти экспериментальные данные, авторы [169] оценили кинетику азотирования (рис. 2.26). Во-первых, они определили, что при постоянной температуре обработки толщины слоев пропорциональны корню квадратному из длительности обработки (рис. 2.26а). Это говорит о том, что рост азотированного слоя происходит благодаря диффузии азота в объем образца.

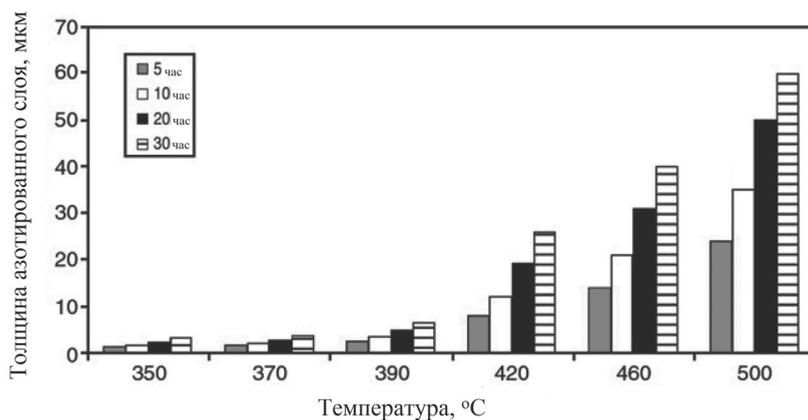
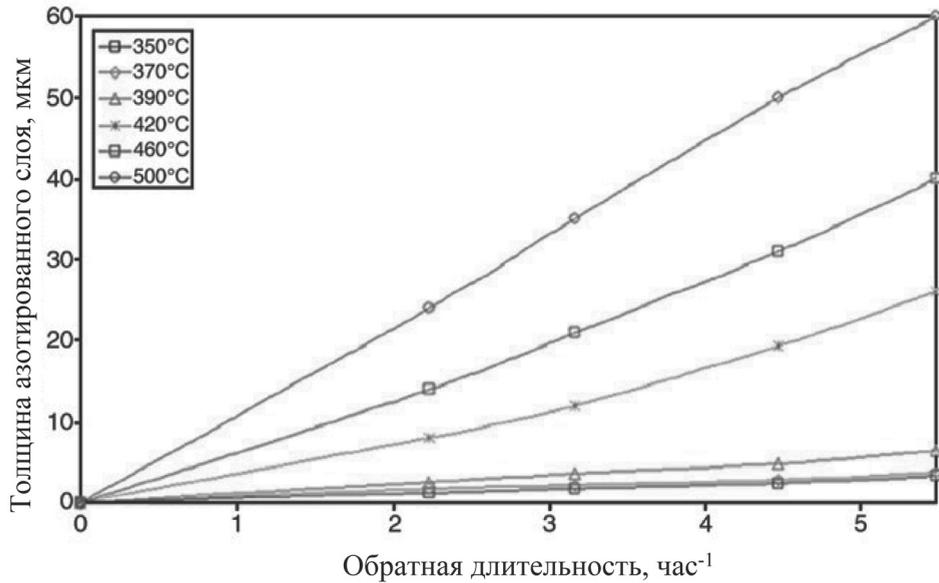
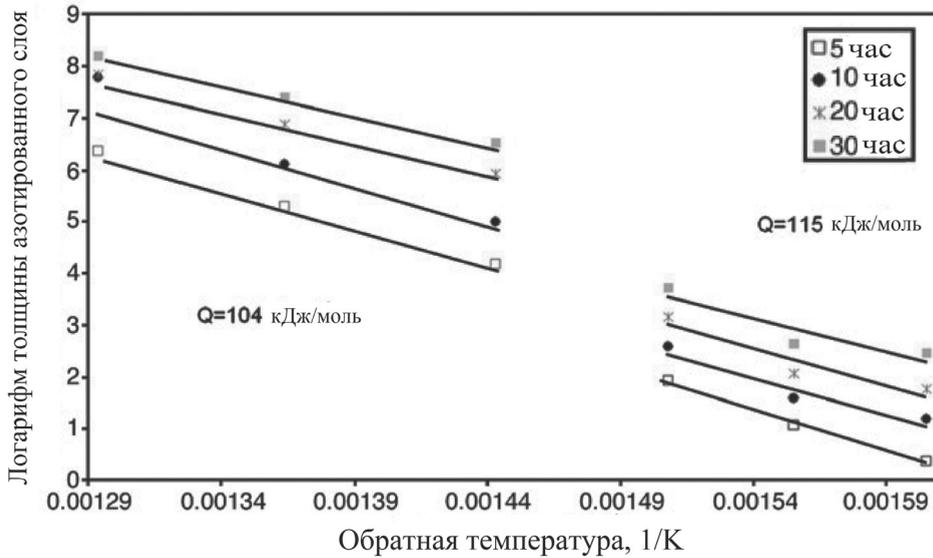


Рис. 2.25. Толщины азотированных слоев в зависимости от температуры и длительности обработки [169]



а



б

Рис. 2.26. Влияние а) длительности и б) температуры обработки на кинетику азотирования образцов из стали A286 [169]

Во-вторых, авторы нашли, что зависимость толщины слоев от температуры обработки имеет два диапазона (рис. 2.26б). Механизмы, работающие в этих диапазонах, могут отличаться. Так или иначе, переход от диапазона медленного роста слоя к быстрому росту играет важную роль в определении кинетики азотирования аустенитной упрочненной преципитацией нержавеющей стали. Сделанный авторами расчет дал следующие величины энергии активации для стали A286: 115 и 104 кДж/моль соответ-

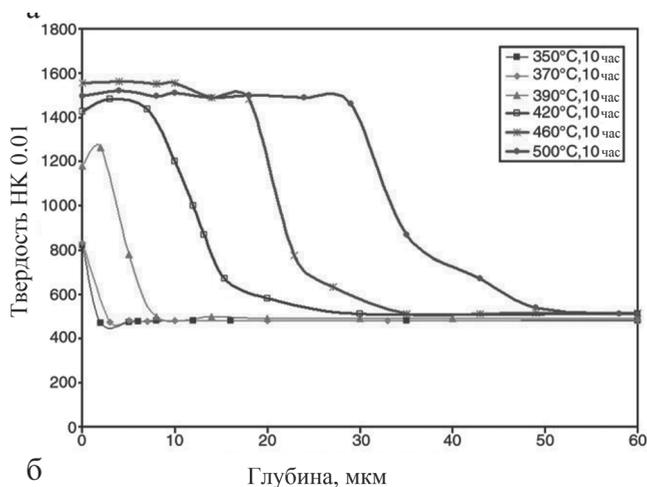


Рис. 2.27. Распределение твердости по глубине образцов, азотированных в течение 10 часов при различных температурах [169]

ственно для диапазонов пониженных (350–390 °С) и повышенных (420–500 °С) температур азотирования.

Кроме этого, чтобы знать толщину, фазовый состав и свойства полученных азотированных слоев, важно изучить распределение твердости по глубине образца. Это распределение твердости по глубине азотированного образца показано на рис. 2.27. Эти результаты проиллюстрировали влияние температуры и длительности обработки на распределение твердости по глубине. Твердость достигает величины примерно 1300 HV 0,05 вблизи поверхности образца, затем она резко падает.

Коррозионную стойкость образцов исследовали анодным поляризационным методом в 3,5 % растворе NaCl. Полученные поляризационные кривые для образцов, обработанных в течение 10 часов, показали, что азотирование при 350, 370 и 390 °С улучшает коррозионную стойкость по сравнению с необработанным образцом. Благоприятное влияние азота на коррозионные свойства стали реализуется только тогда, когда азот находится в состоянии твердого раствора в азотированном слое, состоящем из одной γ_N -фазы. Как только формируются преципитаты CrN при повышенных температурах азотирования, коррозионная стойкость стали A286 падает. Причиной этого является обеднение хромом поверхностных слоев до концентрации ниже 12 масс. %, требующихся для образования пассивирующей пленки на поверхности.

Стойкость образцов к износу при сухом трении авторы [169] оценивали по потере их объема при трении шаром из карбида вольфрама. Результаты испытаний приведены в таблице 2.15.

Как и ожидалось, стойкость стали A286 существенно возросла после обработки, причем чем выше температура обработки, тем больше стойкость к износу. Это в основном связано с большей толщиной полученных азотированных слоев (рис. 2.25).

Коррозионно-механическое изнашивание — это удаление материала образца под одновременным действием механического износа и химической или электрохимической

Таблица 2.15. Потери объема образцов из стали A286 при сухом трении в течение 10 часов [169]

Условия обработки образца	Необработанный	350 °С	420 °С	500 °С
Потери объема образцов, мм ³	0,600	0,010	0,004	0,001

ской реакции. Такие испытания тоже были проведены авторами [169]. При таких комплексных испытаниях стойкость азотированных образцов, обработанных при температуре 420 °С и выше, значительно улучшилась. В этом улучшении важную роль сыграло появление азотированных слоев, у которых большая твердость.

Более подробно результаты испытаний образцов из стали А286 будут описаны в главе 8.

Таким образом, авторы установили, что при плазменном азотировании аустенитной упрочненной преципитацией нержавеющей стали А286 оптимальным режимом азотирования стали А286 является 420 °С / 10 часов, обеспечивающий получение свободного от преципитатов азотированного слоя. При более высоких температурах азотирования коррозионная стойкость стали А286 падает.

Влияние температуры азотирования в ПИИИ (плазменно-иммерсионная ионная имплантация) процессе (см. главу 4) специально исследовалось в работе [63]. ПИИИ-техника была использована для улучшения свойств нержавеющей стали АІSІ-304.

Перед имплантацией четыре грани прямоугольных образцов из стали 304 полировали до снижения величины неровностей до 17,8 нм, чтобы избежать мест привязки разряда во время имплантации. Уже в камере образцы очищали бомбардировкой ионами аргона. Затем их нагревали до заданной температуры и в камеру напускали азот и водород, потоки которых были соответственно 0,3 и 1,2 Вт. Плазму зажигали с помощью СВЧ-напряжения частотой 2,45 ГГц. Плотность плазмы увеличивали постоянными магнитами, расположенными вне камеры. Образцы различались режимами имплантации в ПИИИ-процессе. Варьировали три параметра имплантации: температуру, длительность и напряжение смещения (таблица 2.16).

Образцы, обозначенные TEMP, были обработаны при различных температурах, когда остальные параметры были неизменны. Аналогичным образом образцы, обозначенные TIME и VOLT, были обработаны при соответственно различных длительностях процесса и напряжении смещения, когда остальные параметры были неизменны. Цифра, следующая после обозначения, указывает варьируемую величину параметра имплантации. А цифра в круглых скобках указывает длительность процессов, в которых меняли напряжение смещения. Можно отметить, что в этом случае образец TEMP-400 совпадает с образцом TIME-2, а образец TIME-1 – с образцом VOLT-14(1).

Таблица 2.16. Параметры процесса имплантации и глубина азотирования [63]

Обозначение образца	Температура имплантации, °С	Напряжение, кВ	Длительность, час	Доза, 10 ¹⁶ см ⁻²	Глубина проникновения, мкм
TEMP-300	300	14	4,5	7,71	1,5
TEMP-400 (TIME-2)	400	14	2	8,22	6,5
TEMP-500	500	14	1	6,85	16,0
TIME-1 (VOLT-14)	400	14	1	3,26	5,4
TIME-3	400	14	3	10,7	8,7
VOLT-5	400	5	1/6	3,41	1,2
VOLT-5	400	5	1	20,5	2,7
VOLT-9	400	9	1/3	2,75	3,0
VOLT-10	400	10	1	8,69	3,6

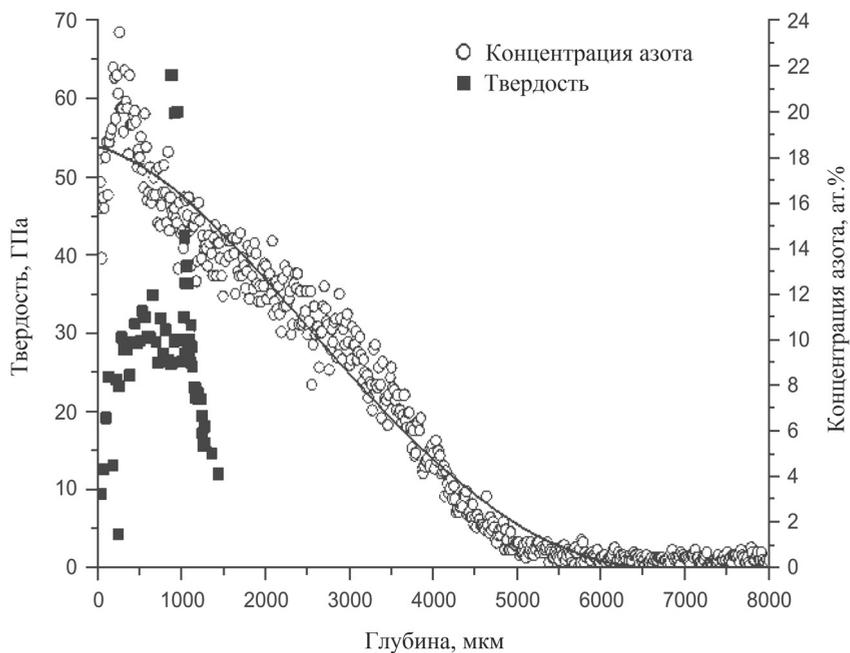


Рис. 2.28. Распределение твердости (■) и концентрации азота (○) по глубине образца TIME-1 (температура азотирования 400 °С, ускоряющее напряжение 14 кВ, длительность – 1 час) [63]. Сплошная линия – предсказание модели

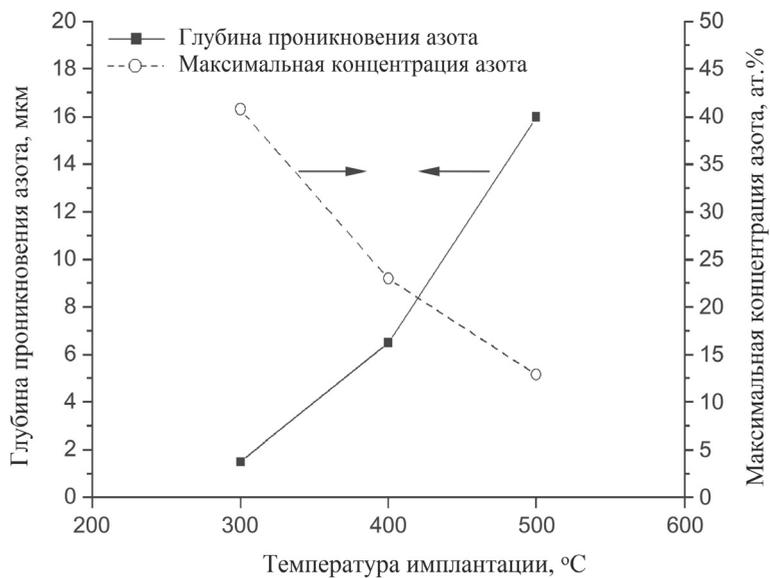


Рис. 2.29. Глубина проникновения азота (■) и величина максимума концентрации азота (○) в зависимости от температуры имплантации, напряжение 1 кВ [63]