

УДК 621.78/(66.088+537.52+66.046)

І.М. ПАСТУХ, М.В. ЛУК'ЯНЮК, В.О. КУРСКАЯ

Хмельницький національний університет

АЛГОРИТМИ ВИЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЇВ УТВОРЕННЯ НІТРИДІВ ПРИ АЗОТУВАННІ В ТЛІЮЧОМУ РОЗРЯДІ З НЕСТАЦІОНАРНИМ ЖИВЛЕННЯМ

Розроблено алгоритми визначення аналітичного критерію утворення нітридів при азотуванні в тліючому розряді з нестационарним живленням.

Ключові слова: азотування, тліючий розряд, нестационарне живлення, критерій, утворення нітридів.

The algorithms of criteria determination by nitrides formation are developed at nitridings plant in a gas discharge with a variable feed.

Keywords: nitriding, smouldering digit, non-stationary feed, criterion, formation of nitridiv.

Аналітичні характеристики, які в певній мірі якісно відображають процес утворення нітридів при умовно стаціонарному живленні та базуються на енергетичній моделі, запропоновані в [1–3]. Хоча формування поверхневого шару нітридів є наслідком паралельної дії як субпроцесів, що безпосередньо забезпечують його, так і субпроцесів, наслідком котрих є руйнування цього шару шляхом розпорощення та стимулювання дифузії азоту в глибину поверхні, в цій роботі буде розглянуто тільки критерій утворення нітридів. В якості подібного критерію при умовно стаціонарному живленні запропоновано відносний енергетичний фактор (ВЕФ) утворення нітридів. Фізичний зміст цього показника становить сепарація енергетичного спектру падаючого потоку (ЕСПП) за умовами прийнятності енергії, переданої від частки, що бомбардує поверхню, частці поверхні, яка за своєю природою придатна для утворення нітриду. Енергетичними межами сепарації прийнято діапазон енергетичних рівнів, між якими можливе утворення нітридів відповідного сорту. При цьому повинні враховуватись не тільки абсолютна величина енергії частки падаючого потоку, але також ймовірнісна характеристика кутів зіткнення часток падаючого потоку і поверхні. Для цього у вираз для визначення ВЕФ утворення нітридів повинна входити складова, яка б могла враховувати саме геометрію зіткнення. Цей елемент аналітики має вигляд

$$\int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \cos \theta \, d\theta,$$

де θ – кут, який характеризує геометрію зіткнення і вимірюється між напрямком руху частки падаючого потоку та напрямком нормалі до поверхні контрчастки в точці зіткнення,

θ_{\max} , θ_{\min} – максимальний та мінімальний кути, за допомогою яких встановлюються обмеження енергетичних рівнів по максимуму та мінімуму.

Величини максимального та мінімального обмежень енергій формуються, виходячи з того, що утворення нітридів стане можливим, якщо енергія, передана від частки падаючого потоку частці поверхні (з врахуванням кута передачі), буде достатньою для утворення нітриду певного сорту (відповідно до сорту часток поверхні, з якими можливе утворення цих нітридів), але не перевищить межу, після якої поверхня буде розпорощуватись. В [1–3] обґрунтовано ці межі: з мінімальної сторони енергією утворення відповідного нітриду ε_d ; з максимальної – енергією, при якій контрчастка (частка поверхні) покидає поверхню (розпорощується). В якості максимальної енергії прийнята енергія сублімації ε_{sb} . Крім того, якщо частка падаючого потоку є молекулою і для утворення нітриду вона попередньо повинна дисоціювати, то мінімальна енергетична межа повинна бути збільшеною на величину енергії дисоціації молекули ε_d .

В принциповому плані живлення розряду в камері може бути постійним (точніше умовно постійним, з врахуванням принципу регулювання напруги за допомогою тиристорних приладів, які відсікають частину синусоїдального сигналу) або нестационарним. Останній варіант має безліч видів реалізацій, хоча їх можна звести до обмеженого числа підвидів. До них відносяться макрофазові процеси, які складаються з певної кількості фаз, тривалість котрих порівнянна з загальною тривалістю модифікаційного процесу. Як правило, в цьому випадку в кожній фазі живлення розряду відбувається за схемою умовно постійного. Другою різновидністю багатофазових модифікаційних процесів є мультифазові режими, тривалість окремих фаз в яких одного порядку з часом переходу тліючого розряду в дуговий та з часом гасіння розряду. Вибір саме цього показника в якості критерію класифікації процесів пояснюється тим, що однією з головних технологічних переваг мультифазових процесів є можливість відвернення переходу тліючого розряду в дуговий без використання складних спеціальних пристроїв в системах управління устаткуванням.

У найбільш узагальненому вигляді нестационарне живлення може мати характер циклічно-комутованого та аналогового. Принципова різниця між аналоговим режимом та згаданим вище макрофазовим полягає в тому, що, не дивлячись на ніби-то спорідненість впливу на наслідки обробки, результативність процесів суттєво різні. Ця теза пояснюється наступним. Як вже зазначалось вище,

модифікація поверхні з використанням в якості активатора тліючого розряду ϵ , по суті, сукупністю декількох конкуруючих субпроцесів. Стимулювання будь-якого з них або, навпаки, пригнічення іншого шляхом зміни параметрів технологічного режиму в області, котрі найбільш ефективні для того чи іншого субпроцесу, корінним шляхом впливає на формування поверхневого модифікованого шару. Проте реакція на подібну зміну енергетики модифікації різна для макрофазового та аналогового варіантів. Справа в тому, що якщо, наприклад, на протязі тривалого часу спочатку формується шар нітридів (макрофазовий процес), а потім стимулюється бомбардування цієї ж поверхні більш високоенергетичним потоком, то у значній мірі наслідком подібного чергування фаз режиму буде крім розпорощення поверхневого моношару ще й руйнування більш глибоко розташованих шарів з відповідним стимулюванням дифузії азоту в глибину поверхні. У випадку аналогового мультифазового процесу ефект дифузії може бути менш помітним, оскільки незначний шар нітридів, утворений в фазі енергетичного сприяння відповідній реакції, в основному при підвищенні енергії падаючого потоку буде розпорощуватись. Результируючий ефект природно може бути суттєво різним: формування тільки зони нітридів при практично відсутності зони внутрішнього азотування чи незначний шар нітридів або навіть його відсутність при потужній зоні твердого розчину азоту в приповерхневому шарові. Відповідно кардинально відрізнятимуться експлуатаційні властивості модифікованої поверхні. Наведені на рис. 1 схеми зміни умовного енергетичного параметра W (класифікація параметрів [4–7]) ілюструють вище зазначене.

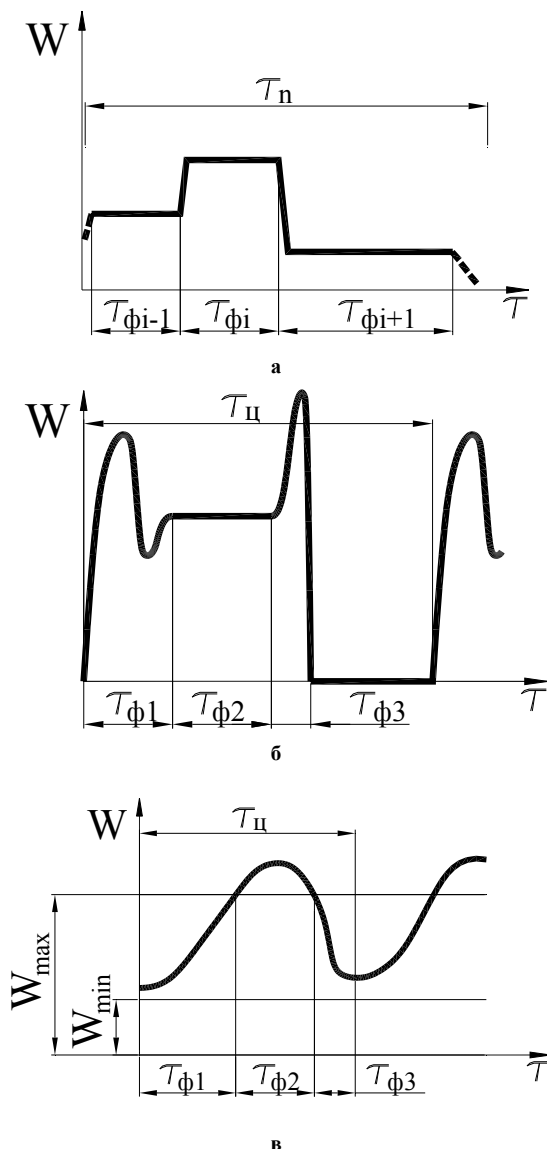


Рис. 1. Приклади зміни енергетичного параметра технологічного режиму для процесів:

а – макрофазового, б – мультифазового циклічно комутованого, в – аналогового мультифазового

зони розпорощення, хоча в принциповому плані не заперечується можливість застосування комбінованих процесів. Відсутність пауз сприяє тому, що перехідні процеси включення та виключення напруги суттєво менш впливові.

В найбільш узагальненій формі динамічний енергетичний фактор (ДЕФ, [4]) утворення нітридів всіх сортів визначається як

Короткий коментар до рис. 1 зводиться до наступного. Для макрофазового процесу енергетичний параметр технологічного режиму може змінюватись декілька разів, тобто процес може включати певну кількість фаз з різними значеннями цих параметрів, тривалість кожної з яких $\tau_{\phi i}$ одного порядку із загальною тривалістю процесу обробки τ_n . В мультифазових процесах окремі фази періодично повторюються, але тривалість кожного з цих циклів τ_c на багато порядків менша загальної тривалості обробки. Якщо процес за характером – циклічно комутований, то цикл включає як фази, коли енергія потоку складає певну величину, так і проміжки часу, коли енергетичне збудження процесу відсутнє. В залежності від характеру та принципу комутації частина циклу, коли напруга на електроди камери подається, може складатися з декількох фаз тривалістю $\tau_{\phi 1}$, $\tau_{\phi 2}$ і т. п. Форма зміни енергетичного параметра та тривалість окремих фаз залежить від електричних характеристик розрядних камер, величини номінального значення енергетичного параметра тощо, а також від установок комутації (частота, шпаруватість сигналу тому подібне). На останні величини впливають, в першу чергу, необхідність забезпечення співвідношень тривалості сигналу і паузи з часом переходів від тліючого до дугового розряду та гасіння дугового розряду. Ці ж фактори, а також межі енергетичного впливу враховуються у випадку, коли характер процесу мультифазовий аналоговий. В якості згаданих меж як правило приймаються мінімальні енергетичні рівні утворення нітридів та розпорощення часток поверхні певного сорту. Енергетичний рівень розпорощення поверхні, величина якого, як зазначалось вище, в основному рівна енергії сублімації, одночасно є максимальним рівнем енергетичного параметра утворення нітридів. Принципова відмінність мультифазового аналогового від мультифазового циклічно комутованого полягає насамперед в тому, що енергетичний параметр технологічного процесу практично ніколи не дорівнює нулю, а в основному коливається в межах зони утворення нітридів і частини

$$F_N = \sum_{k=1}^{Z_k} \left[\int_0^{\tau_\phi} \varepsilon_{WR} (U(\tau), j(\tau), R) d\tau \hat{O}_{\varepsilon\theta} \frac{\tau_{\phi f}}{Z_\phi} \right],$$

$$\hat{O}_{\varepsilon\theta} = \left(2 \int_0^{\varepsilon_i} j_{v\varepsilon Mk}(\varepsilon) d\varepsilon \int_{\theta_{\min Ak}(\varepsilon_i)}^{\theta_{\max Ak}(\varepsilon_i)} \cos \theta d\theta + \int_0^{\varepsilon_i} j_{v\varepsilon Ak}(\varepsilon) d\varepsilon \int_{\theta_{\min Ak}(\varepsilon_i)}^{\theta_{\max Ak}(\varepsilon_i)} \cos \theta d\theta \right),$$

де Z_k – число компонентів поверхні, з якими можливе утворення нітридів,
 τ_ϕ – тривалість фази,
 ε_{WR} – функція зміни енергетичного параметра в залежності від зміни енергетичних та режимних параметрів процесу (енергетичні – напруга та густина струму залежно від часу $U(\tau)$, $j(\tau)$, режимні R – температура поверхні T , марка матеріалу, тиск газового середовища p , склад газового середовища),
 Z_ϕ – кількість фаз в циклі,
 $\tau_{\phi f}$ – тривалість певної фази циклу,
 $\Phi_{\varepsilon\theta}$ – проміжна функція,
 $j_{v\varepsilon Mk}(\varepsilon_i)$ – складова відносного розподілу молекулярних часток азоту (числа молекулярних часток, які володіють енергією в діапазоні $\varepsilon_i - \varepsilon_i + \Delta\varepsilon$, віднесене до загального числа іонів) стосовно певного компонента поверхні k ,
 $j_{v\varepsilon Ak}(\varepsilon_i)$ – аналогічно, відносного розподілу атомарних часток стосовно того ж елемента поверхні k ,
 $\theta_{\min Mki}$, $\theta_{\max Mki}$, $\theta_{\min Aki}$, $\theta_{\max Aki}$ – граничні значення куткових параметрів, які забезпечують обмеження часток енергії рівня ε_i , переданих частці поверхні і достатніх для утворення нітриду сорту k .

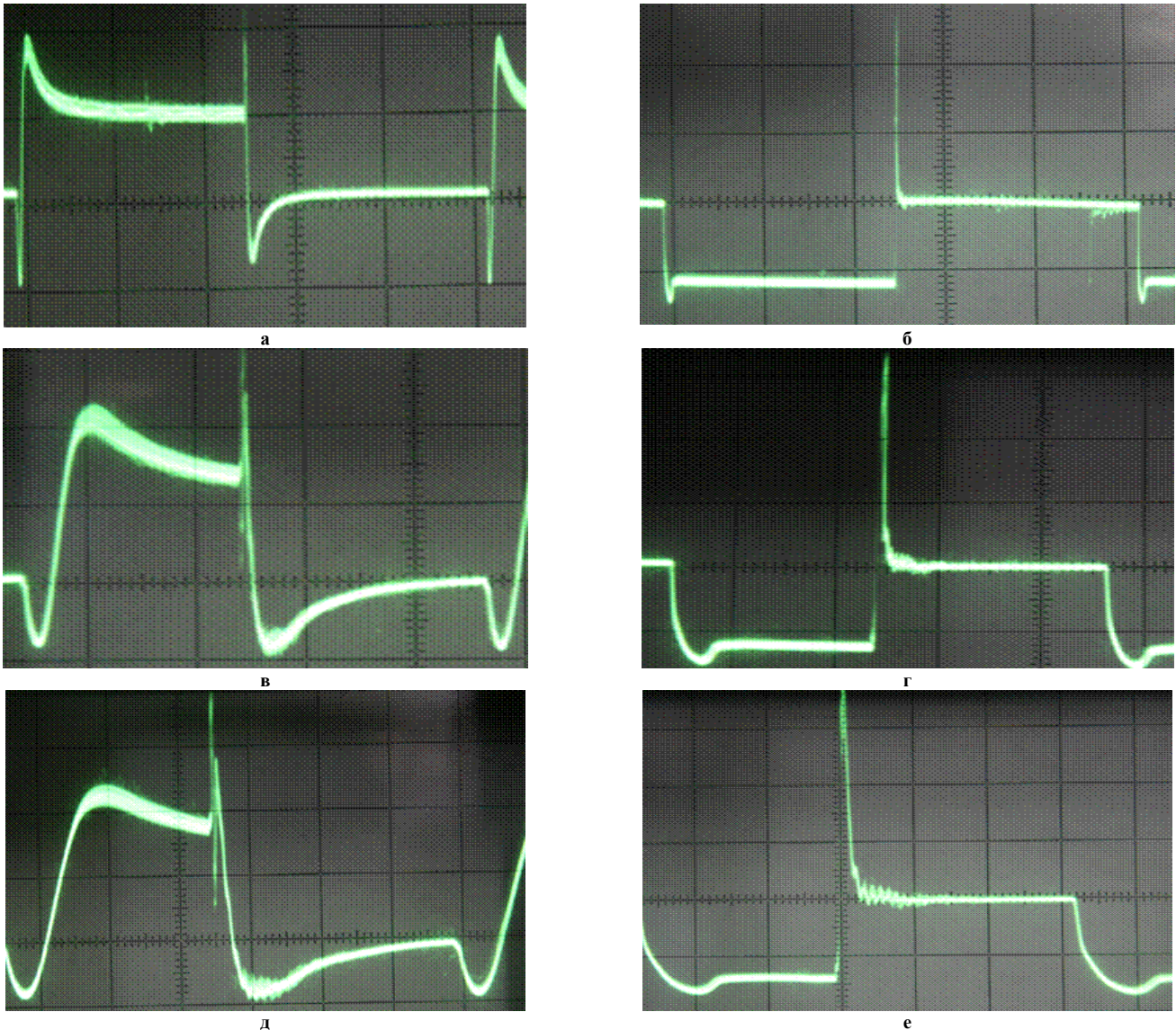


Рис. 2. Осцилограми зміни енергетичних параметрів в режимі мультипроцесного циклічно коמוтованого розряду: а – струм в камері, частота 1 кГц, б – напруга на електродах камери, частота 1 кГц, в – струм в камері, частота 5 кГц, г – напруга на електродах камери, частота 5 кГц, д – струм в камері, частота 8 кГц, е – напруга на електродах камери, частота 9 кГц

Методика визначення граничних значень кутових параметрів як для молекулярних, так і атомарних компонентів азоту детально викладена в [1–3].

Закономірності зміни напруги та густини струму в часі як головних енергетичних параметрів технологічного режиму для основних варіантів фаз циклів детально досліджено в [4–7]. З викладеного в цих роботах матеріалу слідує, що закони зміни в часі напруги та густини струму $U(\tau)$, $j(\tau)$ складні, з чого можна прийти до висновку про малу ймовірність аналітичного визначення динамічного енергетичного фактора утворення нітридів, насамперед у зв'язку зі складністю інтегрування виразів, що входять у вище приведену формулу. З цієї причини більш перспективним для практичного використання слід вважати методику пошарового аналізу процесу формування динамічного енергетичного фактора, принцип якої детально викладено в [1–3]. Головною особливістю цієї методики є штучне розбиття діапазонів часу, відносного енергетичного спектру на певну кількість шарів (діапазонів енергії), визначення для кожного інтервалу необхідних характеристик, поступове формування динамічного енергетичного фактора як суми складових, визначених для окремих шарів.

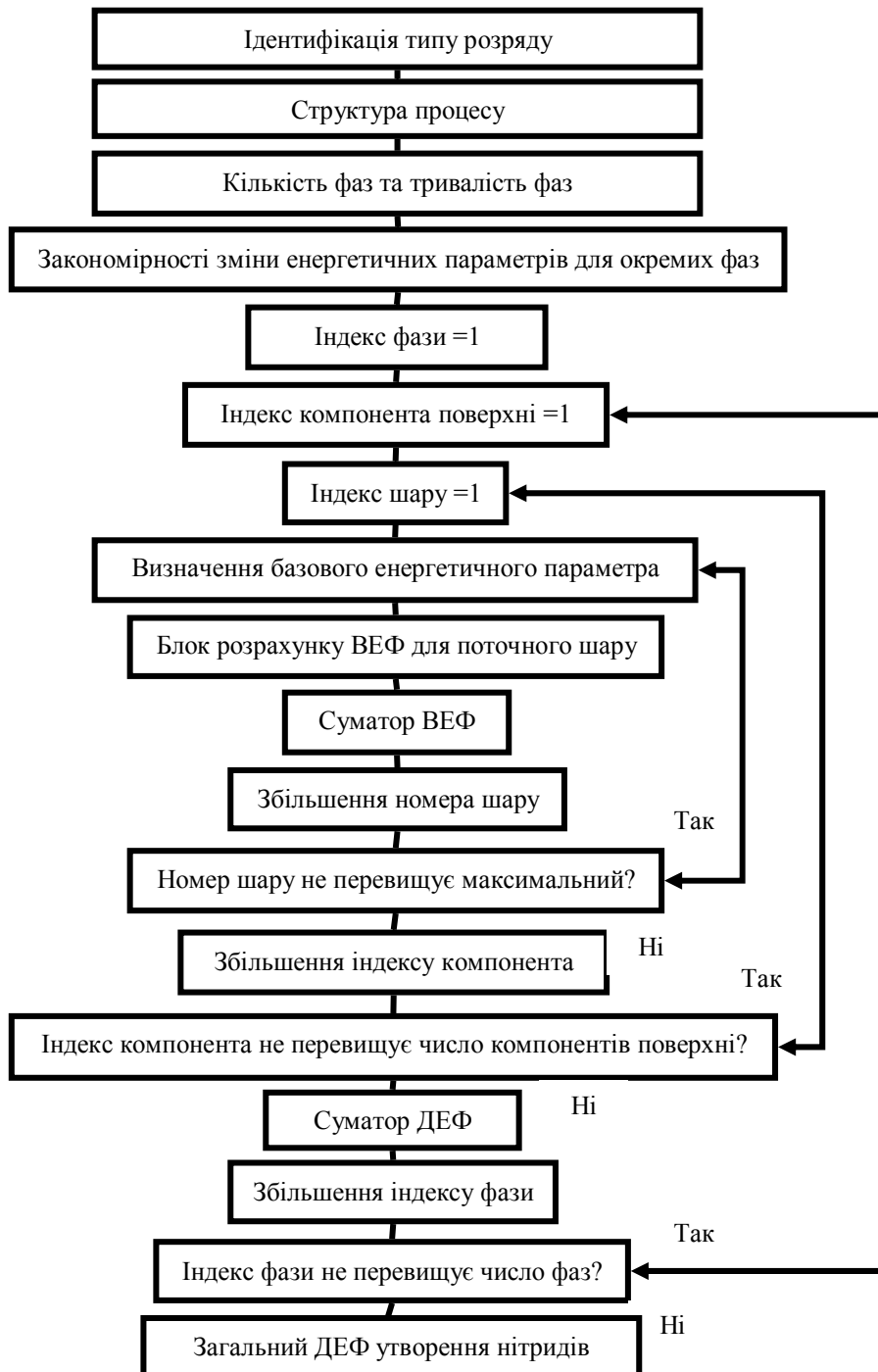


Рис. 3. Алгоритм розрахунку динамічного енергетичного фактора утворення нітридів

На рис. 2 приведено реальні осцилограми зміни напруги та струму в розрядній камері для найбільш складного в процедурі по визначенню динамічного енергетичного фактора утворення нітридів циклічно

комутованого процесу. Рис. 2 підтверджує теоретичні висновки, які наведені в роботах [4–7], стосовно закономірностей зміни в часі напруги на електродах розрядної камери та густини струму в ній, а також щойно викладені стосовно складності аналітичного оперування цими залежностями при розрахунку динамічного енергетичного фактора утворення нітридів.

Насамперед рис. 2 підтверджує тезу про складність форми електричних характеристик розряду: струму в розрядній камері та напруги на електродах. Крім ділянок з відносно стабільними значеннями цих параметрів (стаціонарні фази) мають місце ділянки з перехідними процесами: фази включення та виключення розряду. З наведених рисунків також слідує висновок, що тривалість перехідних процесів не залежить від частоти, оскільки постійна часу ([4–7]) формується тільки параметрами самої розрядної камери (її опором, ємністю та індуктивністю). Звідси слідує висновок, що при збільшенні частоти вплив нестационарної частини циклу на процес формування поверхневого шару більш суттєвий, оскільки тривалість цієї фази відносно тривалості циклу зростає. Для оцінки значущості врахування перехідних процесів додамо, що розмір великої клітки по вертикалі відповідає 1 А на осцилограмах струму або 500 В на осцилограмах напруги.

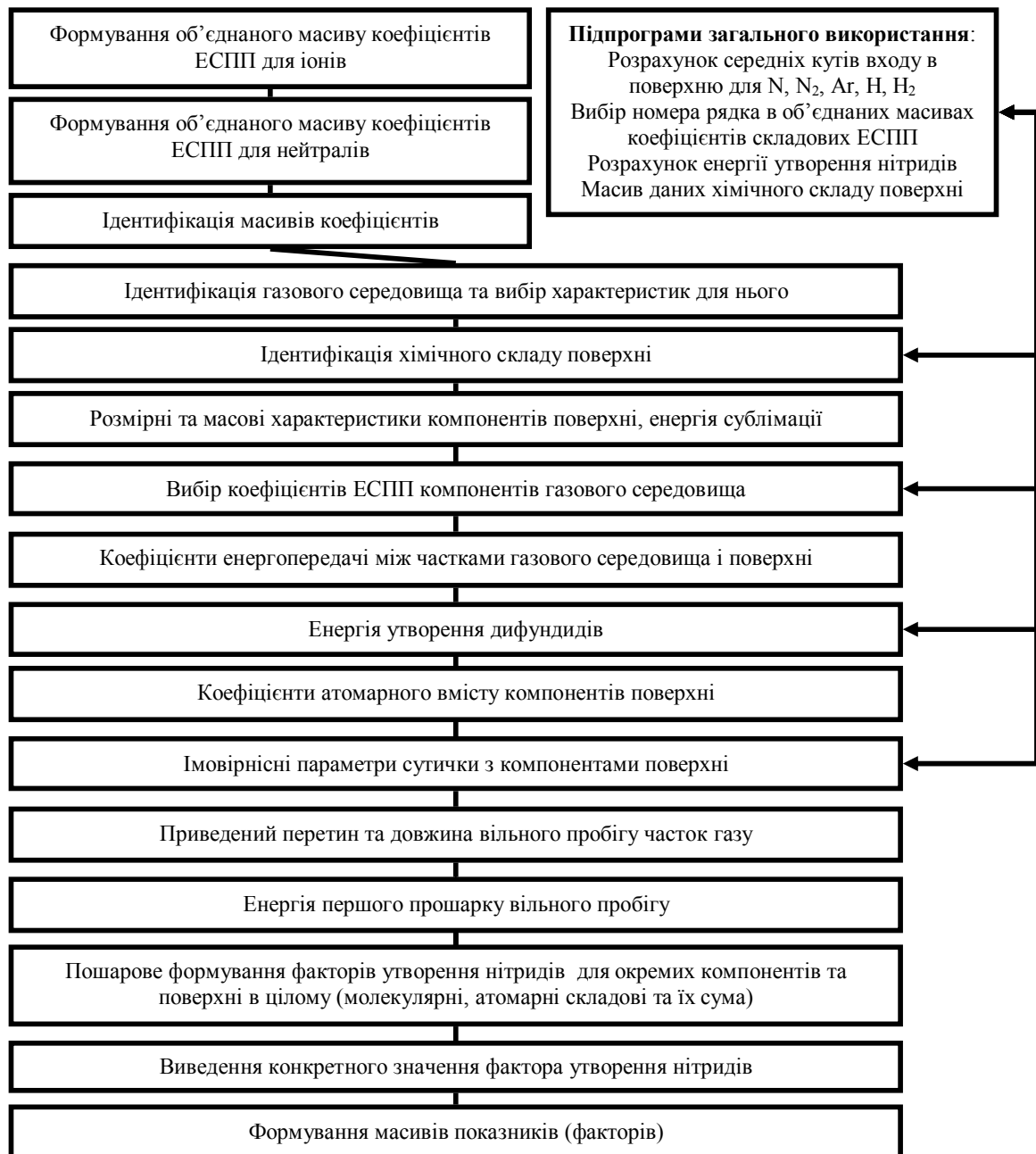


Рис. 4. Алгоритм розрахунку ВЕФ для поточного шару

Загальні принципи алгоритмів розрахунку динамічного енергетичного фактора утворення нітридів на металевій поверхні зводяться до наступного. В першу чергу, ідентифікується тип розряду згідно з наведеною вище класифікацією. Далі формується його структура (типи фаз, їх число та тривалість). Послідовно для всіх фаз проводиться розбивка на певну кількість шарів (інтервалів часу). Згідно з законом

зміни енергетичних параметрів для цього ж проміжку часу спочатку як вихідні характеристики розраховуються значення цих енергетичних параметрів, потім в ядрі алгоритму визначається ВЕФ як для окремих компонентів, так і для всього газового середовища в цілому. Таким чином поступово формується ДЕФ для певної фази, причому з врахуванням вагомості цієї фази в загальному циклі обробки. В аналогічній послідовності визначається ДЕФ для кожної фази і для всього циклу обробки. Оскільки структура циклу обробки для кожного окремого типу розряду різна, то необхідно встановити принцип формування ДЕФ таким, щоб результати розрахунку для різних типів процесів можливо було б порівнювати не тільки якісно (кращі чи гірші умови для утворення нітридів), але і в якійсь мірі кількісно. Ця передумова в певній мірі може виконуватись, якщо кожна з фаз буде враховуватись з огляду на співвідношення тривалості окремих фаз до загальної тривалості типового структурного елемента обробки, в якості котрого вибирається цикл зміни енергетичних факторів розряду. В цьому сенсі певну складність може становити аналоговий мультифазовий процес, але в основному для випадку, коли окремі фази або блоки фаз не повторюються більш-менш однотипово. Ця умова в принципі автоматично може забезпечуватись, якщо врахувати, що в основу закону зміни енергетичного параметра буде покладена певна закономірність, тобто аналоговий мультифазовий процес завжди є сукупністю типових блоків фаз. Загальний алгоритм розрахунку динамічного енергетичного фактора утворення нітридів показано на рис. 3.

Основу розрахунку динамічного енергетичного фактора утворення нітридів становить блок розрахунку відносного енергетичного фактора для поточного шару, алгоритм якого показано на рис. 4.

Висновок. Викладений матеріал становить основу для розробки програмного продукту по розрахунку аналітичних показників, що характеризують процес утворення нітридів при довільному характерові зміни енергетичних параметрів технологічного режиму.

Література

1. Пастух И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / Пастух И. М. – Харьков : Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», 2006. – 364 с.
2. Пастух І. М. Фізико-технічна обробка поверхні металів без водневим азотуванням в тліючому розряді : дис. ... докт. техн. наук : 05.03.07 / Пастух Ігор Маркович. – К., 2008. – 675 с.
3. Пастух І. М. Аналітичні критерії утворення нітридів при азотуванні в тліючому розряді з нестаціонарним живленням / І. М. Пастух, М. В. Лук'янюк, В. О. Курская // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – № 2. – С. 25–33.
4. Пастух І. М. Вихідні положення визначення електричних характеристик при азотуванні в тліючому розряді з нестаціонарним живленням / І. М. Пастух, М. В. Лук'янюк, В. О. Курская // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – № 1. – С. 7–10.
5. Пастух І. М. Перехідні процеси вмикання струму в установці для азотування в тліючому розряді з нестаціонарним живленням / І. М. Пастух, М. В. Лук'янюк, В. О. Курская // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – № 3. – С. 11–15.
6. Пастух І. М. Зміна напруги при вмиканні струму в установці для азотування в тліючому розряді з нестаціонарним живленням / І. М. Пастух, М. В. Лук'янюк, В. О. Курская // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – № 4. – С. 7–12.
7. Пастух І. М. Процес розмикання струму в установці для азотування в тліючому розряді з нестаціонарним живленням / І. М. Пастух, М. В. Лук'янюк, В. О. Курская // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – № 5. – С. 221–225.

Надійшла 20.1.2013 р.
Статтю представляє: д.т.н. Пастух І.М.