

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 8/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810278.1

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100447289C

[22] 申请日 2003.5.7 [21] 申请号 03810278.1

[30] 优先权

[32] 2002.5.8 [33] US [31] 60/378,693

[32] 2002.12.4 [33] US [31] 60/430,677

[32] 2002.12.23 [33] US [31] 60/435,278

[86] 国际申请 PCT/US2003/014036 2003.5.7

[87] 国际公布 WO2003/096380 英 2003.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.8

[73] 专利权人 BTU 国际公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 D·库马尔 S·库马尔

[56] 参考文献

CN1219604A 1999.6.16

US5874705A 1999.2.23

审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 杨晓光 李 峰

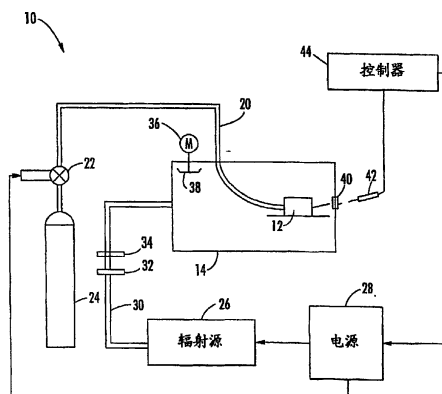
权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 5 页

[54] 发明名称

等离子体辅助氮表面处理

[57] 摘要

本发明提供了用于等离子体辅助氮表面处理的方法和系统。该方法包括在等离子体催化剂存在的情况下使气体受到电磁辐射来激发含氮的等离子体。将物体的表面区域暴露于等离子体一段足够长的时间以将至少一些氮通过表面区域从等离子体转移到物体。



1. 一种氮化物体的第一表面区域的方法，该方法包括：

在等离子体催化剂存在的情况下，通过使气体受到频率小于 333GHz 的电磁辐射激发氮化等离子体，其中所述等离子体含氮；以及

将所述物体的第一表面区域暴露于所述等离子体一段足够长的时间以将至少一些所述氮通过所述第一表面区域从所述等离子体转移到所述物体。

2. 如权利要求 1 的方法，其中所述等离子体催化剂包括惰性等离子体催化剂和活性等离子体催化剂中的至少一种。

3. 如权利要求 1 的方法，其中所述等离子体催化剂包括氮，其中该方法还包括通过允许所述等离子体消耗所述等离子体催化剂将氮加入所述等离子体。

4. 如权利要求 1 的方法，其中所述等离子体催化剂包括固体碳。

5. 如权利要求 1 的方法，其中所述等离子体催化剂包括通过预定的比率分布确定总量的至少两种不同材料。

6. 如权利要求 1 的方法，其中所述等离子体催化剂包括 x 射线、 γ 辐射、 α 粒子、 β 粒子、中子、质子及其任意组合中的至少一种。

7. 如权利要求 1 的方法，其中所述等离子体催化剂包括电子和离子中的至少一种。

8. 如权利要求 1 的方法，其中所述等离子体催化剂包括含氮化合物、金属、碳、碳基合金、导电聚合体、有机无机复合物及其任意组合中的至少一种。

9. 如权利要求 1 的方法，其中所述激发步骤发生在腔中，其中所述气体具有至少 760Torr 的初始压力水平。

10. 如权利要求 1 的方法，其中在至少 760Torr 的压力下进行所述暴露步骤。

11. 如权利要求 1 的方法，还包括将所述氮扩散进在所述第一表面区

域以下的物体中。

12. 如权利要求 11 的方法，其中所述扩散步骤进行到多达 0.01 英寸和 0.1 英寸之间的深度。

13. 如权利要求 1 的方法，其中在低于 $10\text{W}/\text{cm}^3$ 的时间平均辐射能量密度下进行所述激发步骤。

14. 如权利要求 1 的方法，其中所述物体具有第二表面区域，并且其中所述暴露步骤还包括基本上防止将所述第二表面区域暴露于所述等离子体。

15. 如权利要求 14 的方法，还包括：将所述物体设置在腔内以便通过小于所述辐射波长的 25% 的距离将所述第二表面区域与所述腔的内壁分开。

16. 如权利要求 12 的方法，还包括相对于腔设置所述物体，以将所述第一表面区域设置在所述腔内并将所述第二表面区域设置在所述腔外部。

17. 如权利要求 1 的方法，还包括混合所述辐射。

18. 如权利要求 1 的方法，其中所述暴露步骤包括：
提供所述辐射到腔；以及
提供所述气体到所述腔。

19. 如权利要求 1 的方法，还包括施加 DC 偏压到所述物体。

20. 如权利要求 19 的方法，其中所述 DC 偏压是脉冲 DC 偏压。

21. 如权利要求 1 的方法，还包括通过提供含氮气体到所述等离子体将所述氮引入所述等离子体。

22. 如权利要求 1 的方法，其中所述激发步骤还包括在形成所述等离子体之后将所述氮引入所述等离子体。

23. 如权利要求 22 的方法，其中所述引入步骤包括将含氮的固体材料和含氮的气态材料中的至少一种提供给所述等离子体。

24. 如权利要求 1 的方法，其中所述物体包括铁。

25. 如权利要求 1 的方法，还包括通过所述等离子体将所述物体的至

少所述第一表面区域加热到 400℃和 650℃之间。

26. 如权利要求 1 的方法, 还包括以每分钟至少 400℃的速率加热所述物体的至少一部分直到所述第一表面区域的温度达到至少 400℃。

27. 如权利要求 1 的方法, 其中所述暴露步骤还包括相对于所述等离子体移动所述物体的所述第一表面区域。

28. 如权利要求 4 的方法, 其中所述固体碳包括粉末碳、碳纳米管、碳纳米粒子、碳纤维、石墨及其任意组合中的至少一种。

29. 如权利要求 8 的方法, 其中所述有机无机复合物包括碳基复合物、聚合纳米复合物及其任意组合中的至少一种。

30. 如权利要求 8 的方法, 其中所述导电聚合体包括导电硅橡胶弹性体。

31. 一种表面硬化物体的第一表面区域的方法, 该方法包括:

在等离子体催化剂存在的情况下, 通过使气体受到频率小于 333GHz 的电磁辐射激发等离子体, 其中所述等离子体含氮和碳; 以及

将所述物体的第一表面区域暴露于所述等离子体一段足够长的时间以将至少一些所述氮和至少一些所述碳通过所述第一表面区域转移到所述物体。

32. 如权利要求 31 的方法, 其中所述暴露步骤使所述第一表面区域根据预定的比率分布吸收碳和氮。

33. 如权利要求 31 的方法, 其中在所述暴露期间, 所述等离子体具有与时间相关的碳浓度和与时间相关的氮浓度中的至少一种, 以在所述物体的第一表面区域以下获得预定的深度分布。

34. 如权利要求 31 的方法, 其中所述等离子体催化剂按比率至少包括氮和碳, 其中所述暴露步骤包括等离子化所述催化剂, 以便所述等离子体催化剂中的氮和碳基本上以所述比率从所述等离子体催化剂转移到所述等离子体。

35. 如权利要求 34 的方法, 其中所述等离子体催化剂包括多个催化剂部分, 每个所述部分具有各自不同的氮碳比率, 其中所述等离子化步骤

包括顺序等离子化所述部分，以使将氮和碳转移到所述等离子体的比率依赖于被等离子化的部分。

36. 如权利要求 31 的方法，还包括通过将含碳气体、气化碳和固体碳中的至少一种供给所述等离子体，将所述碳引入所述等离子体。

37. 如权利要求 31 的方法，其中所述物体包括铁。

38. 如权利要求 31 的方法，还包括通过所述等离子体将所述物体的至少一部分加热到 400℃和 650℃之间。

39. 如权利要求 31 的方法，还包括通过所述等离子体将所述物体的至少一部分加热到 750 摄氏度。

40. 如权利要求 31 的方法，还包括以每分钟至少 400 摄氏度的速率加热所述物体的至少一部分。

41. 一种用于等离子体辅助表面硬化物体的系统，该系统包括：
等离子体催化剂；

容器，在其中形成腔，并且其中在等离子体催化剂存在的情况下，通过使气体受到频率小于 333GHz 的电磁辐射，激发含氮和碳中的至少一种的等离子体；以及

辐射源，与所述腔相连，用于将所述辐射引入所述腔。

42. 如权利要求 41 的系统，其中所述等离子体催化剂包括惰性催化剂和活性催化剂中的至少一种。

43. 如权利要求 41 的系统，其中所述等离子体催化剂至少包括以预定的氮碳比率的氮和碳。

44. 如权利要求 41 的系统，其中所述等离子体催化剂包括多个催化剂部分，每个所述部分具有各自不同的预定的氮碳比率。

等离子体辅助氮表面处理

相关申请的交叉引用

本申请要求以下美国临时专利申请的优先权：2002年5月8日申请的 No.60/378,693，2002年12月4日申请的 No.60/430,677，2002年12月23日申请的 No.60/435,278，在此引入其整个内容作为参考。

技术领域

本发明涉及表面处理系统及方法。更具体地说，本发明涉及使用等离子体催化剂在气体中激发、调节和维持等离子体以及用于在氮表面处理过程中使用等离子体的系统和方法。

背景技术

已知各种氮表面处理（例如，氮化、渗碳氮化（carbonitriding）、氮碳共渗（nitrocarburizing）等）用作表面硬化过程。这些过程可以包括将不同程度的氮扩散到各种铁合金（例如，钢）中来形成富氮的表面。扩散的氮会与钢合金反应以增强表面硬度。氮表面处理会产生具有高表面硬度和软核的组件。因此，氮表面处理对于处理诸如齿轮和轴的高磨损的组件有用。另外，氮表面处理会改善疲劳寿命和组件的耐蚀性。

在多数氮表面处理过程中，例如，通过组件的温度和暴露于含氮的气态环境的时间来控制氮扩散到钢中的深度。最经常地，在包括氮的环境在熔炉中将要处理的部件加热到所希望的温度。包括氮化的氮表面处理的一个显著的优点是没有淬火就可以改善表面硬度。

当已知的氮表面处理方法可获得可接受的表面硬度程度时，这些方法包括几个缺点。例如，在大气的氮处理烘箱中可以处理部件。然而，在这

种烘箱中，部件的小或薄的部分一般比部件表面的剩余部分加热得更快。结果，这些部分会显示出比部件的其余部分更高的硬度。而且，大气烘箱一般较慢且缺乏精确控制部件的温度的能力。

氮表面处理也可以在真空炉中进行。在该设置中，可以将部件放置于真空室中，然后将其抽空。将部件加热到所需的温度，且可以将氮和任选的其它气体供给真空室。尽管这种方法可以产生具有均匀硬度值的表面，然而在表面处理期间，建立和保持所需的真空耗费高且耗时。

同样，通过将部件暴露到含氮的等离子体来进行例如包括氮化的氮表面处理。尽管与传统的熔炉氮化方法相比等离子体氮化方法可以潜在地提高加热速率，然而这些等离子体辅助方法一般包括使用昂贵的真空设备来建立必需的真空环境。

- 本发明解决了与已知的氮表面处理相关的一个或多个问题。

发明内容

本发明的一个方面提供了一种氮化物体的表面区域的等离子体辅助方法。该方法包括在等离子体催化剂存在的情况下，通过使气体受到辐射（例如微波辐射）激发等离子体，其中等离子体含氮；以及将物体的表面区域暴露于等离子体一段足够长的时间以将至少一些氮通过表面区域从等离子体转移到物体。

本发明的另一方面提供了一种表面硬化物体的第一表面区域的方法。该方法包括在等离子体催化剂存在的情况下，通过使气体受到辐射激发等离子体，其中等离子体含氮和碳；以及将物体的表面区域暴露于等离子体一段足够长的时间以将至少一些氮和至少一些碳通过表面区域转移到物体。

本发明的再一方面提供了一种用于等离子体辅助表面硬化物体的系统。该系统包括等离子体催化剂；容器，在其中形成腔，并且其中在等离子体催化剂存在的情况下，通过使气体受到辐射，激发含氮和碳中的至少一种的等离子体；以及辐射源，与腔相连，用于将辐射引入腔。

本发明还提供了多种等离子体催化剂，用于等离子体辅助氮化、渗碳氮化和氮碳共渗。

附图说明

本发明的其它特征将通过下面结合附图的详细描述变得明显，其中相同的标号表示相同的部件，其中：

图 1 表示根据本发明的氮等离子体系统的示意图；

图 1A 表示根据本发明的部分氮等离子体系统的实施例，该系统通过向等离子体腔加入粉末等离子体催化剂来激发、调节或维持腔中的等离子体；

图 2 表示根据本发明的等离子体催化剂纤维，该纤维的至少一种成分沿其长度方向具有浓度梯度；

图 3 表示根据本发明的等离子体催化剂纤维，该纤维的多种成分沿其长度按比率变化；

图 4 表示根据本发明的另一个等离子体催化剂纤维，该纤维包括内核芯和涂层；

图 5 表示根据本发明的图 4 所示的等离子体催化剂纤维沿图 4 的线 5-5 的截面图；

图 6 表示根据本发明的等离子体系统的另一个部分的实施例，该等离子体系统包括延伸通过激发口的伸长型等离子体催化剂；

图 7 表示根据本发明在图 6 的系统中使用的伸长型等离子体催化剂的实施例；

图 8 表示根据本发明在图 6 的系统中使用的伸长型等离子体催化剂的另一个实施例；以及

图 9 表示根据本发明的部分等离子体系统的实施例，用于将辐射引入等离子体腔。

具体实施方式

本发明提供了用于具有氮的表面的等离子体辅助处理的方法和装置。
根据本发明，可以用等离子体催化剂激发、调节和维持等离子体。

在此引入下列共同拥有并同时申请的美国专利申请的全部内容作为参考：美国专利申请

No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0008) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0009) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0010) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0011) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0012) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0015) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0016) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0017) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0018) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0020) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0021) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0023) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0024) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0025) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0026) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0027) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0028) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0029) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0030) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0032) ,
No.10/___,___ (Atty.Docket No.1837.0033) .

等离子体系统的说明

图1表示根据本发明的一个方面的氮表面处理系统10。在该实施例中，在位于辐射腔（即辐射器（applicator））14内部的容器中形成腔12。在

另一个实施例中（未示出），容器 12 和辐射腔 14 是同一个，从而不需要两个独立的部件。在其中形成有腔 12 的容器可包括一个或多个辐射透射（例如，透射微波）阻挡层，以改善其热绝缘性能使腔 12 无需显著地屏蔽辐射。

在一个实施例中，腔 12 在由陶瓷制成的容器内形成。由于根据本发明的等离子体可以达到非常高的温度，因此可以使用能工作于大于约 2,000 华氏度，例如约 3000 华氏度的陶瓷。陶瓷材料可以包括重量百分比为 29.8% 的硅，68.2% 的铝，0.4% 的氧化铁，1% 的钛，0.1% 的氧化钙，0.1% 的氧化镁，0.4% 的碱金属，该陶瓷材料为 Model No. LW-30，由 Pennsylvania, New Castle 的 New Castle Refractories 公司出售。然而本领域的普通技术人员可知，根据本发明也可以使用其它材料，例如石英以及那些与上述不同的材料。应该理解本发明的其它实施例可包括旨在大约 2,000 华氏度以下的温度下工作的材料。

在一个成功的实验中，等离子体形成在部分开口的腔中，该腔在第一砖状物内并以第二砖状物封顶。腔的尺寸为约 2 英寸 × 约 2 英寸 × 约 1.5 英寸。在砖状物中至少具有两个与腔连通的孔：一个用来观察等离子体，并且至少一个用来供给形成等离子体的气体。腔的尺寸和形状取决于想要进行的等离子体过程。此外，腔至少应该设置成能够防止等离子体上升/漂移从而离开主要处理区。

腔 12 可以通过管线 20 和控制阀 22 与一个或多个气体源 24（例如氩气、氮气、氢气、氙气、氦气气体源）相连，由电源 28 提供能量。管线 20 可以是能够运送气体的任意通道但应窄到足以防止显著的辐射泄露。例如，管线 20 可以是管状（例如在大约 1/16 英寸和大约 1/4 英寸之间，如大约 1/8 英寸）。而且，如果需要，真空泵可以与腔相连来抽走在等离子体处理中产生的任何不必要的气体。

一个辐射泄漏探测器（未示出）安装在源 26 和波导管 30 附近，并与安全连锁系统相连，如果检测到泄漏量超过预定安全值时，例如由 FCC 和/或 OSHA（例如 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ ）规定的值，就自动关闭幅射电源（例如微波）。

由电源 28 提供能量的辐射源 26 通过一个或多个波导管 30 将辐射引入腔 14。本领域的普通技术人员应该理解辐射源 26 可以直接连到腔 14 或腔 12，从而取消波导管 30。进入腔 12 的辐射可以用来激发腔内的等离子体。通过将附加的辐射例如微波辐射与催化剂相结合可以充分维持该等离子体并将其限制在腔内。

通过循环器 32 和调谐器 34（例如，3 通短线（3-stub）调谐器）提供辐射。调谐器 34 用来使作为改变激发或处理条件的函数的反射能减至最少，特别是在等离子体形成之前，因为微波能例如将被等离子体强烈吸收。

如下面更详细的说明，如果腔 14 支持多模，尤其当这些模可持续或周期性地混合时，腔 14 内的辐射透射腔 12 的位置并不重要。例如，马达 36 可以与模混合器 38 相连，使时间平均的辐射能量分布在腔 14 内大致均匀。而且，窗口 40（例如石英窗）可以设置在邻近腔 12 的腔 14 的一个壁上，使能用温度传感器 42（例如光学高温计）来观察腔 12 内的处理。在一个实施例中，光学高温计具有在某个跟踪范围之内随温度改变的电压输出。

传感器 42 能够产生作为腔 12 中相关工件（未示出）的温度或者任意其它可监测的条件的函数的输出信号，并将该信号供给控制器 44。也可采用双重温度感应和加热，以及自动冷却速度和气流控制。该控制器 44 又用来控制电源 28 的运行，其具有一个与辐射源 26 相连的输出端和另一个与控制气流进入腔 12 的阀 22 相连的输出端。

尽管可以使用任何小于约 333 GHz 频率的辐射，例如可以采用由通讯和能源工业（CPI）提供的 915MHz 和 2.45GHz 微波源也能同样成功地实现本发明。2.45GHz 系统持续提供从大约 0.5 千瓦到大约 5.0 千瓦的可变微波能。3 通短线调谐器使得阻抗与最大能量传递相匹配，并且采用了测量入射和反射能量的双向连接器（图 1 中未示出）。

如上所述，根据本发明可以使用任何小于大约 333 GHz 频率的辐射。例如，可采用诸如能量线频率（大约 50Hz 至 60 Hz）这样的频率，尽管形成等离子体的气体压力可能降低以便有助于等离子体激发。此外，根据本发明，任何无线电频率或微波频率可以使用包括大于约 100kHz 的频率。

在大多数情况下，用于这些相对高频的气体压力不需要为了激发、调节或维持等离子体而降低，因而在大气压和大气压之上能够实现多种等离子体处理。该装置用采用 LabVIEW®6i 软件的计算机控制，它能提供实时温度监测和微波能量控制。通过利用适当数量数据点的平均值平滑处理来降低噪音。并且，为了提高速度和计算效率，在缓冲区阵列中储存的数据点数目用移位寄存器和缓存区大小技术调整来限制。

高温计测量大约 1cm^2 的敏感区域温度，用于计算平均温度。高温计用于探测两个波长的辐射强度，并利用普朗克定律拟合这些强度值以测定温度。然而，应知道也存在并可使用符合本发明的用于监测和控制温度的其它装置和方法。例如，在共有并同时提出申请的美国专利申请 No.10/___,___ (Attorney Docket No.1837.0033) 中说明了根据本发明可以使用的控制软件，在此引入其整个内容作为参考。

腔 14 具有几个具有辐射屏蔽的玻璃盖观察口和一个用于插入高温计的石英窗。尽管不是必须使用，还具有几个与真空泵和气体源相连的口。

系统 10 还包括一个带有用自来水冷却的外部热交换器的可选封闭循环去离子水冷却系统（未示出）。在操作中，去离子水先冷却磁电管，接着冷却循环器（用于保护磁电管）中的装卸处，最后流过焊接在腔的外表面上的水通道冷却辐射腔。

等离子体催化剂

根据本发明的等离子体催化剂可包括一种或多种不同的物质并且可以是惰性或者活性的。在气体压力低于、等于或大于大气压力的情况下，等离子体催化剂可以在其它物质中激发、调节和/或维持涂覆等离子体。

根据本发明的一种形成等离子体的方法可包括使腔内气体在惰性等离子体催化剂存在的情况下受到小于大约 333GHz 频率的电磁辐射。根据本发明的惰性等离子体催化剂包括通过使根据本发明的局部电场（例如电磁场）变形而诱发等离子体的任何物体，而无需对催化剂施加附加的能量，例如通过施加电压引起瞬间放电。

本发明的惰性等离子体催化剂也可以是例如纳米粒子或纳米管。这里

所使用的术语“纳米粒子”包括最大物理尺寸小于约 100nm 的至少是半导电的任何粒子。并且，掺杂和不掺杂的、单层壁和多层壁的碳纳米管由于它们异常的导电性和伸长形状对本发明的激发等离子体尤其有效。该纳米管可以有任意合适的长度并且能够以粉末状固定在基板上。如果固定的话，当等离子体激发或维持时，该纳米管可以在基板的表面上任意取向或者固定到基板上（例如以一些预定方向）。

本发明的惰性等离子体也可以是例如粉末，而不必包括纳米粒子或纳米管。例如它可以形成为纤维、粉尘粒子、薄片、薄板等。在粉末态时，催化剂可以至少暂时地悬浮于气体中。如果需要的话，通过将粉末悬浮于气体中，粉末就可以迅速分散到整个腔并且更容易被消耗。

在一个实施例中，粉末催化剂可以加载到渗碳腔内并至少暂时地悬浮于载气中。载气可以与形成等离子体的气体相同或者不同。而且，粉末可以在引入腔前加入气体中。例如，如图 1A 所示，辐射源 52 可以对包括等离子体腔 60（例如，在其中进行氮表面处理）的电磁辐射腔 55 施加辐射。粉末源 65 将催化剂粉末 70 供给气流 75。在一个可选实施例中，粉末 70 可以先以大块（例如一堆）方式加入腔 60，然后以任意种方式分布在腔内，包括气体流动穿过或越过该块状粉末。此外，可以通过移动、搬运、撒下、喷洒、吹或以其它方式将粉末送入或分布于腔内，将粉末加到气体中用来激发、调节或维持涂覆等离子体。

在一个实验中，通过在伸入腔的铜管中设置一堆碳纤维粉末来使等离子体在腔内激发。尽管有足够的辐射被引入腔内，铜管屏蔽粉末受到的辐射而不发生等离子体激发。然而，一旦载气开始流入铜管，促使粉末流出铜管并进入腔内，从而使粉末受到辐射，在约大气压下腔内等离子体几乎瞬间激发。

根据本发明的粉末催化剂基本上是不燃的，这样它就不需要包括氧或者不需要在氧存在的情况下燃烧。如上所述，该催化剂可以包括金属、碳、碳基合金、碳基复合物、导电聚合物、导电硅橡胶弹性体、聚合物纳米复合物、有机无机复合物和其任意组合。

而且，粉末催化剂可以在等离子体腔内基本均匀的分布（例如悬浮于气体中），并且等离子体激发可以在腔内精确地控制。均匀激发在一些应用中是很重要的，包括在要求等离子体暴露时间短暂的应用中，例如以一个或多个爆发的形式。还需要有一定的时间来使粉末催化剂本身均匀分布在腔内，尤其在复杂的多腔的腔内。因而，根据本发明的另一个方面，粉末等离子体可以通过多个激发口引入腔内以便在其中更快地形成更均匀的催化剂分布（如下）。

除了粉末，根据本发明的惰性等离子体催化剂还可包括，例如，一个或多个微观或宏观的纤维、薄片、针、线、绳、细丝、纱、细绳、刨花、裂片、碎片、编织线、带、须或其任意混合物。在这些情况下，等离子体催化剂可以至少具有一部分，该部分的一个物理尺寸基本上大于另一个物理尺寸。例如，在至少两个垂直尺寸之间的比率至少为约1:2，也可大于约1:5或者甚至大于约1:10。

因此，惰性等离子体催化剂可以包括至少一部分与其长度相比相对细的材料。也可以使用催化剂束（例如纤维），其包括例如一段石墨带。在一个实验中，成功使用了一段具有大约三万股石墨纤维的、每股直径约为2-3微米的带。内部纤维数量和束长对激发、调节或维持等离子体来说并不重要。例如，用大约1/4英寸长的一段石墨带得到满意的结果。根据本发明成功使用了一种碳纤维是由Salt Lake City, Utah的Hexcel公司出售的商标为Magnamite[®]的Model No.AS4C-GP3K。此外，还成功地使用了碳化硅纤维。

根据本发明另一个方面的惰性等离子体催化剂可以包括一个或多个如基本为球形、环形、锥形、立方体、平面体、圆柱形、矩形或伸长形的部分。

上述惰性等离子体催化剂包括至少一种至少是半导电的材料。在一个实施例中，该材料具有强导电性。例如，根据本发明的惰性等离子体催化剂可以包括金属、无机材料、碳、碳基合金、碳基复合物、导电聚合体、导电硅橡胶弹性体、聚合纳米复合物、有机无机复合物或其任意组合。可

以包括在等离子体催化剂中的一些可能的无机材料包括碳、碳化硅、钼、铂、钽、钨和铝，虽然相信也可以使用其它导电无机材料。

除了一种或多种导电材料以外，本发明的惰性等离子体催化剂还可包括一种或多种添加剂（不要求导电性）。如这里所用的，该添加剂可以包括使用者想要加入等离子体的任何材料。例如在半导体和其他材料的掺杂过程中，可通过催化剂向等离子体加入一种或多种掺杂剂。参见，例如，共有并同时提出申请的美国专利申请 No.10/____,____（Attorney Docket No.1837.0026），在此引入其整个内容作为参考。催化剂可以包括掺杂剂本身或者，它可以包括分解后能产生掺杂剂的前体材料。因此，根据最终期望的等离子体复合物和使用等离子体处理，等离子体催化剂可以以任意期望的比率包括一种或多种添加剂和一种或多种导电材料。

惰性等离子体催化剂中的导电成分与添加剂的比率随着其被消耗的时间变化。例如，在激发期间，等离子体催化剂可以要求包括较大百分比的导电成分来改善激发条件。另一方面，如果在维持等离子体时使用，催化剂可以包括较大百分比的添加剂。本领域普的的技术人员可知用于激发和维持等离子体的等离子体催化剂的成分比率可以相同。

预定的比率分布可以用于简化许多等离子体处理，例如氮化、渗碳氮化、氮碳共渗。在许多常规的等离子体处理中，等离子体中的成分是根据需要来增加的，但是这样的增加一般要求可编程装置根据预定计划来添加成分。然而，根据本发明，催化剂中的成分比率是可变的，因而等离子体本身的成分比率可以自动变化。这就是说，在任一特定时间等离子体的成分比率依赖于当前被等离子体消耗的催化剂部分。因此，在催化剂内的不同位置的催化剂成分比率可以不同。并且，等离子体的成分比率依赖于当前和/或在消耗前的催化剂部分，尤其在流过等离子体腔内的气体流速较慢时。

根据本发明的惰性等离子体催化剂可以是均匀的、不均匀的或渐变的。而且，整个催化剂中等离子体催化剂成分比率可以连续或者不连续改变。例如在图 2 中，成分比率可以平稳改变形成沿催化剂 100 长度方向的比率

梯度。催化剂 100 可包括一股在段 105 含有较低浓度的一种或多种成分并向段 110 连续增大浓度的材料。

可选择地，如图 3 所示，在催化剂 120 的每一部分比率可以不连续变化，例如包括浓度不同的交替段 125 和 130。应该知道催化剂 120 可以具有多于两段的形式。因此，被等离子体消耗的催化剂成分比率可以以任意预定的形式改变。在一个实施例中，当等离子体被监测并且已检测到特殊的添加剂时，可以自动开始或结束进一步的处理。

改变被维持的等离子体中的成分比率的另一种方法是通过在不同时间以不同比率引入具有不同成分比率的多种催化剂。例如，可以在腔中以大致相同位置或者不同位置引入多种催化剂。在不同位置引入时，在腔内形成的等离子体会有由不同催化剂位置决定的成分浓度梯度。因此，自动化系统可包括用于在等离子体激发、调节和/或维持等离子体以前和/或期间机械插入可消耗等离子体催化剂的装置。

根据本发明的惰性等离子体催化剂也可以被涂覆。在一个实施例中，催化剂可以包括沉积在基本导电材料表面的基本不导电涂层。或者，催化剂可包括沉积在基本不导电材料表面的基本导电涂层。例如图 4 和 5 表示了包括内层 145 和涂层 150 的纤维 140。在一个实施例中，为了防止碳的氧化，等离子体催化剂包括涂覆镍的碳芯。

一种等离子体催化剂也可以包括多层涂层。如果涂层在接触等离子体期间被消耗，该涂层可以从外涂层到最里面的涂层连续引入等离子体，从而形成限时释放 (time-release) 机制。因此，涂覆等离子体催化剂可以包括任意数量的材料，只要部分催化剂至少是半导电的。

根据本发明的另一实施例，为了基本上减少或防止辐射能泄漏，等离子体催化剂可以完全位于辐射腔内。这样，等离子体催化剂不会电或磁连接于包括腔的容器、或腔外的任何导电物体。这可以防止在激发口的瞬间放电，并防止在激发期间和如果等离子体被维持可能在随后电磁辐射泄漏出腔。在一个实施例中，催化剂可以位于伸入激发口的基本不导电的延伸物末端。

例如，图 6 表示在其中可以设置有等离子体腔 165 的辐射腔 160。等离子体催化剂 170 可以延长并伸入激发口 175。如图 7 所示，根据本发明的催化剂 170 可包括导电的末梢部分 180（设置于腔 160 内）和不导电部分 185（基本上设置于腔 160 外，但是可伸入腔）。该结构防止了末梢部分 180 和腔 160 之间的电气连接（例如瞬间放电）。

在如图 8 所示的另一个实施例中，催化剂由多个导电片段 190 形成，所述多个导电片段 190 被多个不导电片段 195 隔开并与之机械相连。在这个实施例中，催化剂能延伸通过在腔中的一个点和腔外的另一个点之间的激发口，但是其电气不连续的分布有效地防止了产生瞬间放电和能量泄漏。

作为上述惰性等离子体催化剂的替换物，根据本发明可以使用活性等离子体催化剂。使用根据本发明的活性催化剂形成氮表面处理等离子体的方法包括在活性等离子体催化剂存在的情况下使腔中的气体受到频率小于约 333GHz 的电磁辐射，其产生或包括至少一种电离粒子或电离辐射。将意识到，惰性和活性等离子体催化剂都可以用于相同的表面处理过程中。

根据本发明的活性等离子体催化剂可以是在电磁辐射存在的情况下能够向气态原子或分子传递足够能量来使气态原子或分子失去至少一个电子的任何粒子或者高能波包。利用源，电离辐射和/或粒子可以以聚焦或准直射束的形式直接引入腔，或者它们可以被喷射、喷出、溅射或者其它方式引入。

例如，图 9 表示辐射源 200 将辐射引入腔 205。等离子体腔 210 可以设置于腔 205 内并允许气体流进口 215 和 216。源 220 可以将电离辐射和/或粒子 225 引入腔 210。源 220 可以用电离粒子可以穿过的金属屏蔽来保护，但也屏蔽了对源 220 的辐射。如果需要，源 220 可以水冷。

根据本发明的电离辐射和/或粒子的实例可包括 x 射线粒子、 γ 射线粒子、 α 粒子、 β 粒子、中子、质子及其任意组合。因此，电离粒子催化剂可以是带电荷（例如来自离子源的离子）或者不带电荷并且可以是放射性裂变过程的产物。在一个实施例中，在其中形成有等离子体腔的容器可以全部或部分地透过电离粒子催化剂。因此，当放射性裂变源位于腔外时，该

源可以引导裂变产物穿过容器来激发等离子体。为了基本防止裂变产物(如电离粒子催化剂)引起安全危害,放射性裂变源可以位于辐射腔内。

在另一个实施例中,电离粒子可以是自由电子,但它不必是在放射性衰变过程中发射。例如,电子可以通过激发电子源(如金属)来引入腔内,这样电子有足够的能量从该源中逸出。电子源可以位于腔内、邻近腔或者甚至在腔壁上。本领域的普通技术人员可知可用任意组合的电子源。产生电子的常用方法是加热金属,并且这些电子通过施加电场能进一步加速。

除电子以外,自由能质子也能用于催化等离子体。在一个实施例中,自由质子可通过电离氢产生,并且选择性地由电场加速。

多模辐射腔

辐射波导管、腔或室被设置成支持或便于至少一种电磁辐射模的传播。如这里所使用,术语“模”表示满足 Maxwell 方程和可应用的边界条件(如腔的)的任何停滞或传播的电磁波的特殊形式。在波导管或腔内,该模可以是传播或停滞电磁场的各种可能形式中的任何一种。每种模由其电场和/或磁场矢量的频率和极化表征。模的电磁场形式依赖于频率、折射率或介电常数以及波导管或腔的几何形状。

横电(TE)模是电场矢量垂直于传播方向的模。类似地,横磁(TM)模是磁场矢量垂直于传播方向的模。横电磁(TEM)模是电场和磁场矢量均垂直于传播方向的模。中空金属波导管一般不支持辐射传播的标准 TEM 模。尽管辐射似乎沿着波导管的长度方向传播,它之所以这样只是通过波导管的内壁以某一角度反射。因此,根据传播模,辐射(例如微波)沿着波导管轴线(通常指 z 轴)具有一些电场成分或者一些磁场成分。

在腔或者波导管中的实际场分布是其中模的叠加。每种模可以用一个或多个下标(如 TE_{10} (“Tee ee one zero”))表示。下标一般说明在 x 和 y 方向上含有多少在导管波长的“半波”。本领域的普通技术人员可知波导管波长与自由空间的波长不同,因为波导管内的辐射传播是通过波导管的内壁以某一角度反射。在一些情况下,可以增加第三下标来定义沿着 z 轴在驻波形式中的半波数量。

对于给定的辐射频率，波导管的尺寸可选择得足够小以便它能支持一种传播模。在这种情况下，系统被称为单模系统（如单模辐射器）。在矩形单模波导管中 TE_{10} 模通常占主导。

随着波导管（或波导管所连接的腔）的尺寸增加，波导管或辐射器有时能支持附加的高阶模，形成多模系统。当能够同时支持多个模时，系统往往表示为被高度模化（highly moded）。

一个简单的单模系统具有包括至少一个最大和/或最小的场分布。最大的量级很大程度上依赖于施加于系统的辐射的量。因此，单模系统的场分布是剧烈变化和基本上不均匀的。

与单模腔不同，多模处理腔可以同时支持几个传播模，在叠加时其形成混合场分布形式。在这种形式中，场在空间上变得模糊，并因此场分布通常不显示出腔内最小和最大场值的相同强度类型。此外，如下的详细说明，可以用一个模混合器来“混合”或“重新分布”模（如利用辐射反射器的机械运动）。这种重新分布有望提供腔内更均匀的时间平均场分布。

根据本发明的多模腔可以支持至少两个模，并且可以支持多于两个的多个模。每个模有最大电场矢量。虽然可以有两个或多个模，但是只有一个模占主导并具有比其它模大的最大电场矢量量级。如这里所用的，多模腔可以是任意的腔，其中第一和第二模量级之间的比率小于约 1:10，或者小于约 1:5，或者甚至小于约 1:2。本领域的普通技术人员可知比率越小，模之间的电场能量越分散，从而使腔内的电磁辐射能越分散。

处理腔内等离子体的分布非常依赖于所施加的辐射的分布。例如，在一个纯单模系统中只可以有一个电场最大值的位置。因此，强等离子体只能在这一个位置产生。在许多应用中，这样一个强局部化的等离子体会不合需要的引起不均匀等离子体处理或加热（即局部过热和加热不足）。

根据本发明无论使用单或多模处理腔，本领域的普通技术人员可知在其中形成等离子体的腔可以完全封闭或者半封闭。例如，在特定的应用中，如在等离子体辅助熔炉中，腔可以全部密封。参见，例如，共有并同时提出申请的美国专利申请 No.10/____,____（Attorney Docket No.1837.0020），在

此引入其整个内容作为参考。然而在其它应用中，可能需要将气体流过腔，从而腔必须一定程度地打开。这样，流动气体的流量、类型和压力可以随时间而改变。这是令人满意的，因为便于形成等离子体的如氩气的特定气体更容易激发，但在随后的等离子体处理中不需要。

模混合

在许多氮表面处理应用中，需要腔内包括均匀的等离子体。然而，由于微波辐射可以有较长波长（如几十厘米），很难获得均匀分布。结果，根据本发明的一个方面，多模腔内的辐射模在在一段时间内可以混合或重新分布。因为腔内的场分布必须满足由腔的内表面设定的所有边界条件，可以通过改变内表面的任一一部分的位置来改变这些场分布。

根据本发明的一个实施例中，可移动的反射表面位于氮表面处理腔内。反射表面的形状和移动在移动期间将总体上改变腔的内表面的反射特性。例如，一个“L”型金属物体（即“模混合器”）在围绕任意轴旋转时将改变腔内的反射表面的位置或方向，从而改变其中的辐射分布。任何其它不对称形状的物体也可使用（在旋转时），但是对称形状的物体也能工作，只要相对移动（如旋转、平移或两者结合）引起反射表面的位置和方向上的一些变化。在一个实施例中，模混合器可以是围绕非圆柱体纵轴的轴旋转的圆柱体。

多模氮表面处理腔中的每个模都具有至少一个最大电场矢量，但是每个矢量会周期性出现在腔内。通常，假设辐射的频率不变，该最大值是固定的。然而，通过移动模混合器使它与辐射相作用，就可能移动最大值的位置。例如，模混合器 38 可用于优化氮表面处理腔 14 内的场分布以便于优化等离子体激发条件和/或等离子体维持条件。因此，一旦激活等离子体，为了均匀的时间平均等离子体处理（如加热和/或氮表面处理），可以改变模混合器的位置来移动最大值的位置。

因此，根据本发明，在等离子体激发期间可以使用模混合。例如，当把导电纤维用作等离子体催化剂时，已经知道纤维的方向能够强烈影响最小等离子体激发条件。例如据报道说，当这样的纤维取向于与电场成大于

60°的角度时，催化剂很少能改善或放松这些条件。然而通过移动反射表面进入或接近氮表面处理腔，电场分布能显著地改变。

通过例如安装在辐射器腔内的旋转波导管接头将辐射射入辐射器腔，也能实现模混合。为了在辐射腔内在不同方向上有效地发射辐射，该旋转接头可以机械地运动（如旋转）。结果，在辐射器腔内可产生变化的场形式。

通过柔性波导管将辐射射入辐射腔，也能实现模混合。在一个实施例中，波导管可固定在腔内。在另一个实施例中，波导管可伸入腔中。为了在不同方向和/或位置将辐射（如微波辐射）射入腔，该柔性波导管末端的位置可以以任何合适的方式连续或周期性移动（如弯曲）。这种移动也能引起模混合并有助于在时间平均基础上更均匀的等离子体处理（如加热）。可选择地，这种移动可用于优化激发的等离子体的位置或者其它的等离子体辅助处理。

如果柔性波导管是矩形的，波导管的开口末端的简单扭曲将使辐射器腔内的辐射的电场和磁场矢量的方向旋转。因而，波导管周期性的扭曲可引起模混合以及电场的旋转，这可用于辅助激发、调节或维持等离子体。

因此，即使催化剂的初始方向垂直于电场，电场矢量的重新定向能将无效方向变为更有效的方向。本领域的技术人员可知模混合可以是连续的、周期性的或预编程的。

除了等离子体激发以外，在随后的氮表面处理或其它类型的等离子体处理期间模混合可用来减少或产生（如调整）腔内的“热点”。当微波腔只支持少数模时（如少于5），一个或多个局部电场最大值可产生“热点”（如在腔12内）。在一个实施例中，这些热点可设置成与一个或多个分开但同时的等离子体激发或氮表面处理相一致。因此，等离子体催化剂可放在一个或多个这些激发或随后的氮表面处理（例如等离子体处理）位置上。

多位置激发

可使用不同位置的多种等离子体催化剂来激发氮表面处理等离子体。在一个实施例中，可用多纤维在腔内的不同点处激发等离子体。这种多点

激发在要求均匀等离子体激发时尤其有益。例如，当等离子体在高频（即数十赫兹或更高）下调节，或在较大空间中激发，或两者都有时，可以改善等离子体的基本均匀的瞬态撞击和再撞击。可选地，当在多个点使用等离子体催化剂时，可以通过将催化剂选择性引入这些不同位置，使用等离子体催化剂在等离子体腔内的不同位置连续激发氮表面处理等离子体。这样，如果需要，在腔内可以可控地形成氮表面处理等离子体激发梯度。

而且，在多模氮表面处理腔中，腔中多个位置的催化剂的随机分布增加了如下可能性：根据本发明的至少一种纤维或任何其它惰性等离子体催化剂优化沿电力线取向。但是，即使催化剂没有优化取向（基本上没有与电力线对准），也改善了激发条件。

而且，由于催化剂粉末可以悬浮在气体中，可认为具有每个粉末粒子具有位于腔内不同物理位置的效果，从而改善了氮表面处理腔内的激发均匀性。

双腔等离子体激发/维持

根据本发明的双腔排列可用于激发和维持等离子体。在一个实施例中，系统至少包括第一激发腔和与第一激发腔流体连通的第二氮表面处理腔。为了激发等离子体，第一激发腔中的气体选择性地在等离子体催化剂存在的情况下受到频率小于大约 333GHz 的电磁辐射。这样，接近的第一和第二腔可使第一腔中形成的等离子体激发第二氮表面处理腔中的氮表面处理等离子体，其可用附加的电磁辐射来调节或维持。

在本发明的一个实施例中，第一腔可以非常小并主要或只设置用于等离子体激发。这样，只需很少的微波能来激发等离子体，使激发更容易，尤其在使用根据本发明的等离子体催化剂时。

在一个实施例中，第一腔基本上是单模腔，第二氮表面处理腔是多模腔。当第一腔只支持单模时腔内的电场分布会剧烈变化，形成一个或多个精确定位的电场最大值。该最大值一般是等离子体激发的第一位置，将其作为安放等离子体催化剂的理想点。然而应该知道，当使用等离子体催化剂时，催化剂不需要设置在电场最大值之处，而且在大多数情况下，不需

要取向于特定的方向。

氮表面处理过程

根据本发明，可以提供一种或多种等离子体辅助氮表面处理的方法。这些方法可以包括例如等离子体氮化、等离子体渗碳氮化和等离子体氮碳共渗以及任何其它的至少一些氮被吸收或扩散进物体的表面处理方法。如其中所使用的，等离子体辅助氮表面处理系统和方法并不限于使用氮作为表面处理剂。而且，根据本发明的等离子体辅助氮表面处理系统和方法可包括除了氮之外的碳、硼以及可被引入等离子体中且被吸收或扩散进物体的表面中或表面上的任何的其它元素。

在根据本发明的等离子体辅助氮化处理中，将来自氮源的氮原子供给等离子体。等离子体可加热物体的至少一部分，等离子体中的氮原子会扩散到物体中并能增加物体的平均氮浓度。氮可以不均匀地扩散到物体的整个表面之上，或氮可以扩散到物体的仅一个或多个表面区域中。

在根据本发明的等离子体辅助渗碳氮化过程中，将氮和碳原子供给等离子体。在该过程中，通过等离子体将要被处理的物体的至少一部分加热到物体的至少一种材料成分的转换温度或以上。如其中所使用的，转换温度是发生相变（例如，当奥氏体开始形成时）的温度。例如，对于某种铁合金，该转换温度可以是约 750 摄氏度。在渗碳氮化期间，例如，氮和碳会从等离子体扩散到物体中，且氮和碳的扩散基本同时发生。

在根据本发明的等离子体辅助氮碳共渗过程中，将氮和碳原子供给等离子体。在该过程中，将要被处理的物体的至少一部分通过等离子体加热到物体的一种或多种材料成分的转换温度以下的温度范围内。例如，对于某种铁合金，该温度范围可以在约 400 摄氏度到约 750 摄氏度之间，或更具体地，在约 400 摄氏度到约 650 摄氏度之间。

在本发明的说明性实施例中，如上所述，在等离子体催化剂存在的情况下，通过使气体（例如，通过气体源 24 提供）受到辐射（例如，微波辐射）可以激发等离子体。如图 1 所示，该等离子体激发发生在腔 12 内，腔 12 可以形成在设置于微波腔（即，辐射器）14 内部的容器中。例如，通过

提供到等离子体的任意氮源将氮供给激发的等离子体。在一个实施例中，这种源可以是等离子体催化剂本身。也就是说，等离子体催化剂可包括通过与等离子体接触被等离子体所消耗的氮。

而且，在本发明的一个具体的实施例中，有用的等离子体催化剂可包括根据为具体的氮表面处理过程选择的预定的比率分布的两种或多种不同的材料。例如，在一个实施例中，第一材料非常适合于促进等离子体激发，第二材料可用作氮的主要源。等离子体催化剂同样包括允许各种其它氮表面处理的附加材料。例如，等离子体催化剂可包括碳源，当被等离子体消耗时为等离子体提供碳，用于氮碳共渗和/或渗碳氮化过程。这些材料可包含于在包括那些如图 2-5、7、8 所示及其任意组合的配置中的等离子体催化剂中。

使用不同于或除了等离子体催化剂之外的氮源，同样可以将氮提供给等离子体。这种氮源例如通过接触等离子体能够将氮提供给等离子体。可以提供给等离子体的氮源的例子包括氮气、含氮气体或液体（例如，氨、二氧化氮、一氧化氮、一氧化二氮或其它）、含氮固体、亚硝酸铵及其任意组合中的至少一种。这些氮源可以在激发等离子体时就存在于腔 12 中，或在激发等离子体之后将氮源供给腔 12。如果氮源为气态，则可以配置气体源 24，不仅供给等离子体源气体而且还供给氮源气体（例如，气体源 24 可以配置有多种气体容器和多种阀 22）。

类似地，在氮碳共渗等离子体和/或渗碳氮化等离子体中的碳可以由不同于或除了等离子体催化剂外的碳源提供。这种碳源例如可以通过接触等离子体为等离子体提供碳。可以提供给等离子体的碳源的例子包括含碳气体、碳氢化合物气体（例如，甲烷或其它）、粉状碳、碳纳米管、碳纳米粒子、碳纤维、石墨、固体碳、气化碳（例如，通过包括例如激光烧蚀的方法从碳源分离的碳粒子）、木炭、焦炭、无定形碳、铸铁及其任意组合中的至少一种。这些碳源可以在激发表面处理等离子体时就存在于腔 12 中，或在激发等离子体之后将碳源供给腔 12。如果碳源为气态，则可以配置气体源 24 不仅供给等离子体源气体而且还供给碳源气体（例如，气体源

24 可以配置有多种气体容器和多种阀 22)。因此,将意识到,根据本发明可以使用一种或多种分离的源或合成源。

在根据本发明的等离子体辅助表面处理期间,在等离子体中存在的氮和可选的碳可扩散到物体中。例如,物体的至少一个表面区域可以暴露于等离子体一段足够长的时间,以将氮和可选的碳中至少一些通过表面区域从等离子体转移到物体上。

而且,根据预定的比率分布,暴露于等离子体的表面区域会使物体的表面区域吸收附加的碳和氮。例如,根据本发明的等离子体可以制成包括与时间相关的碳浓度和与时间相关的氮浓度中的一种或两种。通过等离子体中的氮和/或碳浓度的变化,可以控制氮和/或碳被物体吸收和扩散进物体的比率以基本上符合预定的比率分布。另外,可以改变等离子体中的氮和/或碳浓度,以获得暴露于等离子体的物体表面区域以下的氮和/或碳的预定的深度分布。

可以通过例如根据具体的时间/数量分布,从氮和碳源将氮和碳引入腔 12 中来控制等离子体中的氮和碳浓度。另外,可以使用等离子体催化剂改变这些浓度,如上所述。例如,等离子体催化剂可以按比率至少包括氮和碳。通过将等离子体催化剂与等离子体接触,催化剂被等离子化以便将等离子体催化剂中的氮和碳以基本相同的比率从催化剂转移到等离子体。

贯穿等离子体催化剂该比率可以是均匀的,或可以在等离子体催化剂内改变。例如,等离子体催化剂可包括多个部分,其中每个部分具有各自不同的氮与碳的比率。在这种实施例,部分等离子体催化剂可以顺序被等离子化,以便将氮和碳转移到等离子体的比率依赖于被等离子化的部分。等离子体催化剂也可以包括根据沿等离子体催化剂的一维或多维的比率梯度改变的比率的氮和碳。

通过暴露于等离子体中,热量可以以任意所希望的速率有效地从等离子体传送到物体。例如,可以设置使物体的温度以大于每分钟 400 摄氏度的速率上升。不论速率如何改变,几乎都可以以任意的温度进行表面处理。然而,较高的温度会利于氮和/或碳扩散进物体中。

在根据本发明的一个实施例中，在大约 400 摄氏度和大约 650 摄氏度之间的温度下进行氮化。同样，在大约 400 摄氏度和大约 650 摄氏度之间的温度下进行氮碳共渗处理。在至少 650 摄氏度的温度下进行根据本发明的渗碳氮化处理，更具体地，至少 750 摄氏度。根据本发明这些范围和值以上或以下的温度也是可能的。

根据本发明的一个方面，来自等离子体的氮和可选的碳可以扩散进物体中大约 0.01 英寸和大约 0.1 英寸之间的扩散深度，尽管也可能是其它扩散深度。结果，在该扩散区域中的氮和可选的碳的含量如希望地增加，例如在包括许多类型的钢（例如，AISI 4140、AISI 4340、氮化钢和其它）的含铁物体中。根据本发明，也可以表面处理非含铁材料。

当可以激发含氮的表面处理等离子体而没有使用催化剂时，在某些实施例中，等离子体催化剂可以用来激发、调节或维持等离子体。例如，在根据本发明的惰性或活性等离子体催化剂存在的情况下可以减少激发表面处理等离子体所需的辐射能量密度。该减少能以具有相对低量的辐射能量的控制方式产生等离子体，其当物体的敏感部分被暴露于表面处理等离子体时是有用的。在一个控制的实施例中，使用约 $10\text{W}/\text{cm}^3$ 以下的时间平均辐射能量（例如，微波能量）密度，可以激发等离子体。而且，使用约 $5\text{W}/\text{cm}^3$ 以下的时间平均辐射能量密度，也可以激发等离子体。有利地，没有真空设备也可以获得这些相对低的能量密度。

因此，使用等离子体催化剂可便于控制含氮的表面处理等离子体和使用该等离子体的过程。具体地，因为等离子体是辐射包括微波辐射的有效吸收体，用于激发含氮的表面处理等离子体的任何辐射主要且直接被等离子体吸收。因此，在产生等离子体的早期阶段引入氮表面处理腔中的辐射能量可以较少地被反射。结果，使用等离子体催化剂可以增加对如下的控制：暴露于等离子体的物体的加热速率、物体的温度和使用等离子体的具体过程（例如，氮化、氮碳共渗、渗碳氮化或任何其它的等离子体辅助过程）的速率，并可以降低在氮表面处理过程的早期阶段的强辐射反射的可能性。

在整个包括小于、等于或大于大气压的宽范围的气压下，使用等离子体催化剂也能激发含氮的表面处理等离子体。例如，根据本发明的含氮的表面处理等离子体，不仅可以在总气压小于大气压的真空环境中产生，而且在等离子体催化剂存在的情况下也可以在大气压或以上帮助等离子体激发。在一个实施例中，含氮的表面处理等离子体可以在自具有至少大约 760 托的初始压力水平的气态环境的腔中激发。而且，根据本发明的等离子体辅助氮表面处理过程可以通过将物体暴露于具有至少大约 760 托气压的环境中的等离子体中进行。

除了物体的单一表面区域或部分的等离子体辅助氮表面处理外，根据本发明也可以处理物体的整个表面区域。另外，在物体上的一个或多个分离的表面区域可以选择地被氮化、氮碳共渗、渗碳氮化。从含氮表面处理等离子体可以有效地掩蔽物体的某些表面，以基本上防止这些区域暴露于等离子体。在这些区域中，基本上将出现非直接表面处理（例如，氮和/或碳的扩散）。

例如，可以以这种方式配置腔 12 以防止物体的某些表面区域暴露于等离子体中。如前所述，腔 12 中的辐射模的数量和等级依赖于腔的尺寸或配置。在腔 12 内存在要被氮表面处理的物体也会影响腔内的辐射模中的场分布。金属物体上的电磁辐射的垂直入射的边界条件需要表面处的电场为零且第一最大值出现在离物体表面四分之一波长的距离。因此，如果在金属物体的表面和腔的内壁之间的间隙小于约辐射的四分之一波长，则很少或没有等离子体维持在这些区域中，且满足该条件的物体表面区域很少或没有经受氮表面处理。通过配置腔 12 的壁或通过用于控制物体的表面和腔壁之间距离的任何其它合适的方法，通过腔 12 内的物体的位置可以提供这些“掩蔽的”表面区域。

用于基本上防止在物体的特定表面区域处的表面处理的第二种方法，可包括定向与腔 12 相关的物体，以便使物体的至少一部分位于腔内，且物体的另一部分位于腔的外部。可以表面处理腔内的部分，位于腔外部的部分基本上可以保持无表面处理。

本领域那些普通技术人员将意识到，根据本发明的等离子体辅助氮表面处理方法根本不需要在腔内发生。相反，形成于腔内的含氮表面处理等离子体可以流过孔，并在腔的外部使用以表面处理物体。例如，在共有并同时提出申请的美国专利申请 No.10/____,____ (Attorney Docket No.1837.0025) 中说明了用于形成根据本发明的等离子体喷射 (jet) 的方法和设备，在此引入其整个内容作为参考。

为了产生或保持在腔 12 内基本上均匀的时间平均辐射场分布，可以提供模混合器 38，如图 1 所示。可选地，或任选地，当物体被暴露于等离子体时，该物体可以相对于等离子体移动。这种运动可将物体的整个表面的更均匀的暴露于等离子体中，其会使氮和可选的碳根据基本上均匀的分布扩散进物体的表面中。而且，这种运动也有助于控制物体的加热（例如，加热物体的某区域比其它区域更快或基本上均匀加热该部分的整个表面）。

在根据本发明的等离子体辅助氮表面处理过程期间，可以将电势偏压施加给物体。通过将等离子体中带电碳原子吸引到物体，这种电势偏压便于加热物体，其会促进物体上的等离子体的均匀覆盖。而且，电势偏压会将带电氮和可选的碳原子向物体加速，其也会增加氮/碳的扩散率。例如施加到物体上的电位偏压可以是 AC 偏置、DC 偏置或脉冲 DC 偏置。可以根据特定应用选择偏置的量级。例如，依据所希望的电离种类的吸引速率，电压的量级可在 0.1 伏至 100 伏变动，或甚至几百伏。而且，该偏置可以是正的或负的。

在前述的实施例中，为了简化说明，各种特征被集合在单个实施例中。这种公开方法不意味着本发明权利要求书要求了比每个权利要求中明确叙述的特征更多的特征。而是，如下列权利要求所述，创造性方面要比前述公开的单个实施例的全部特征少。因此，下列权利要求被加入到该具体实施方式中，每个权利要求本身作为本发明的一个单独的优选实施例。

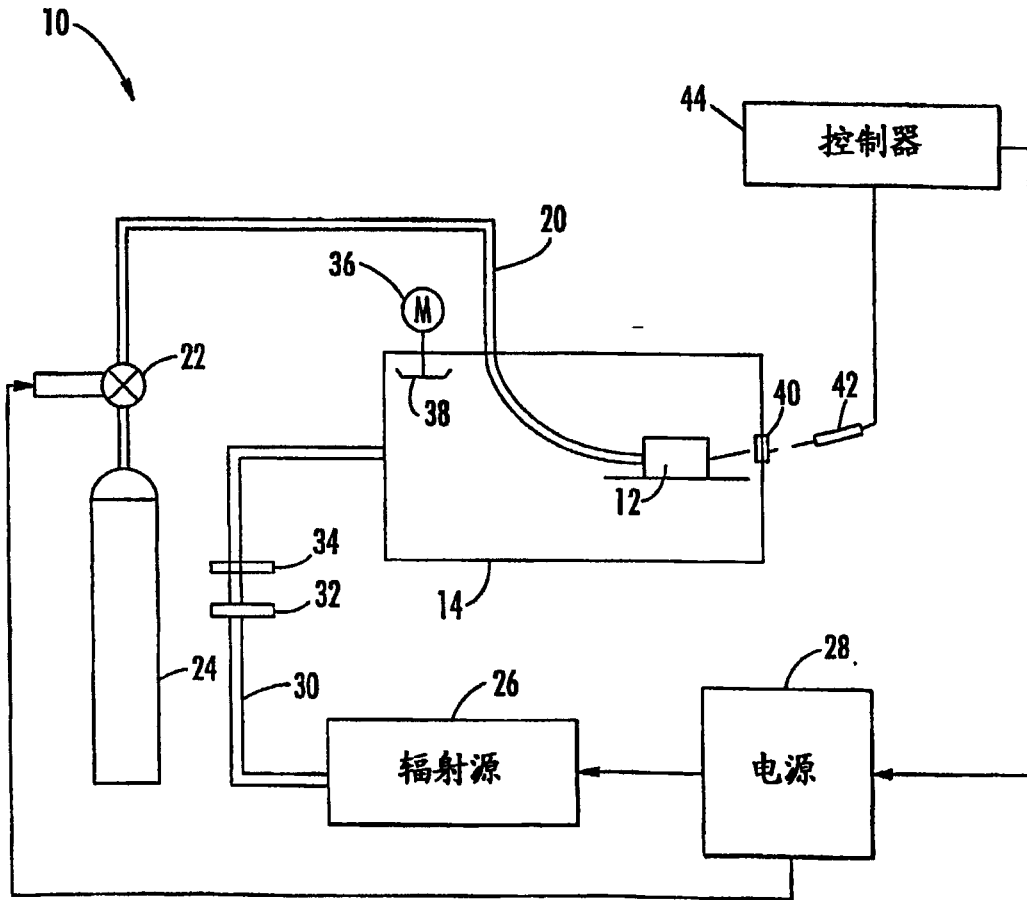


图 1

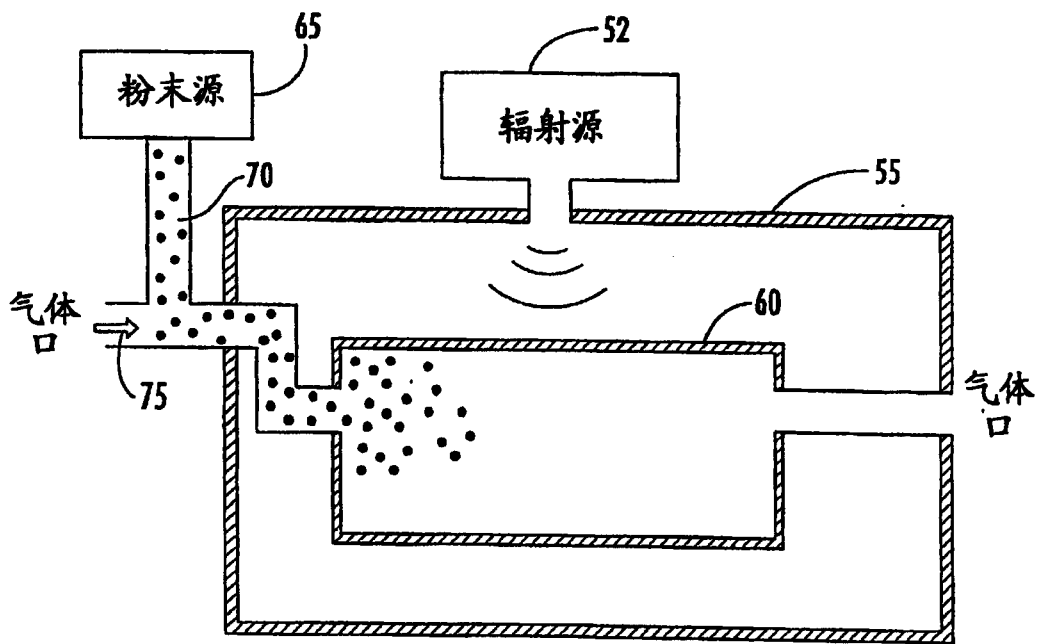


图 1A

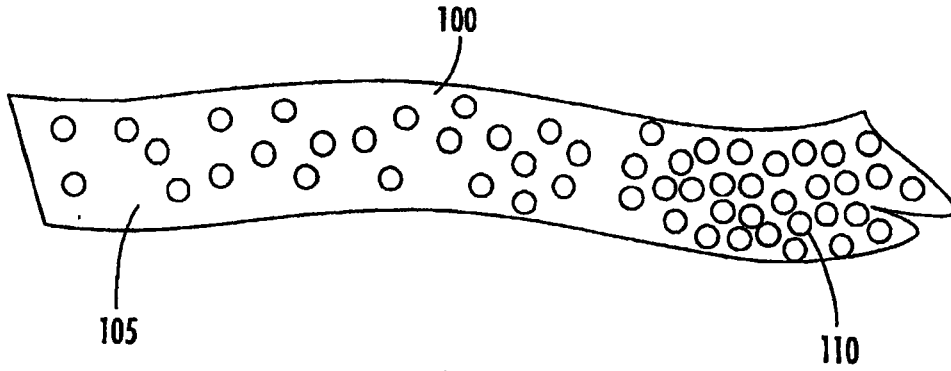


图 2

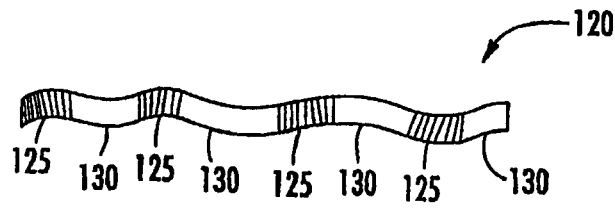


图 3

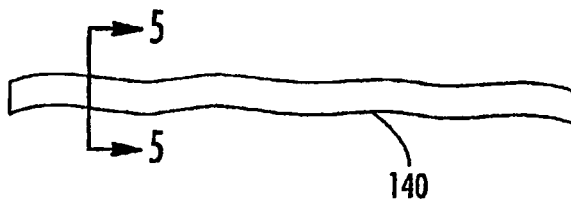


图 4

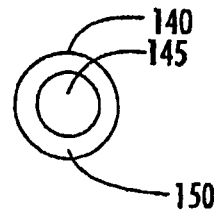


图 5

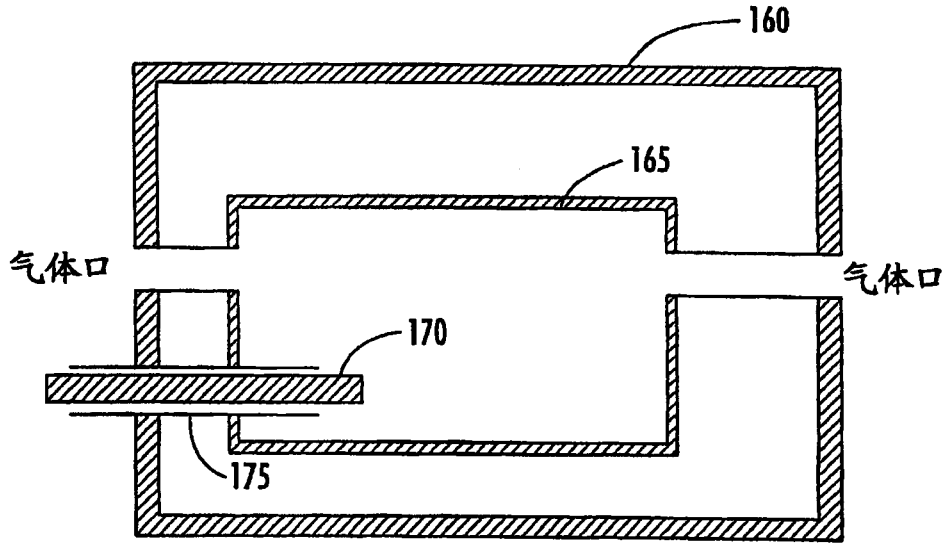


图 6

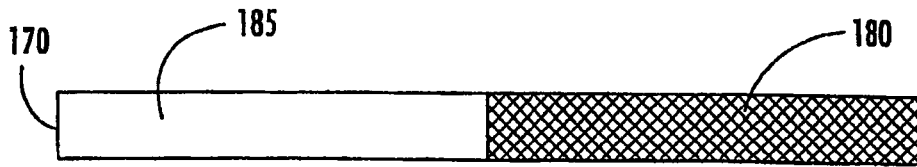


图 7

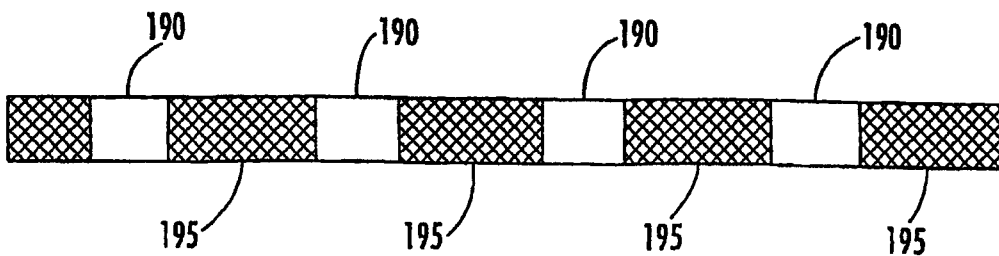


图 8

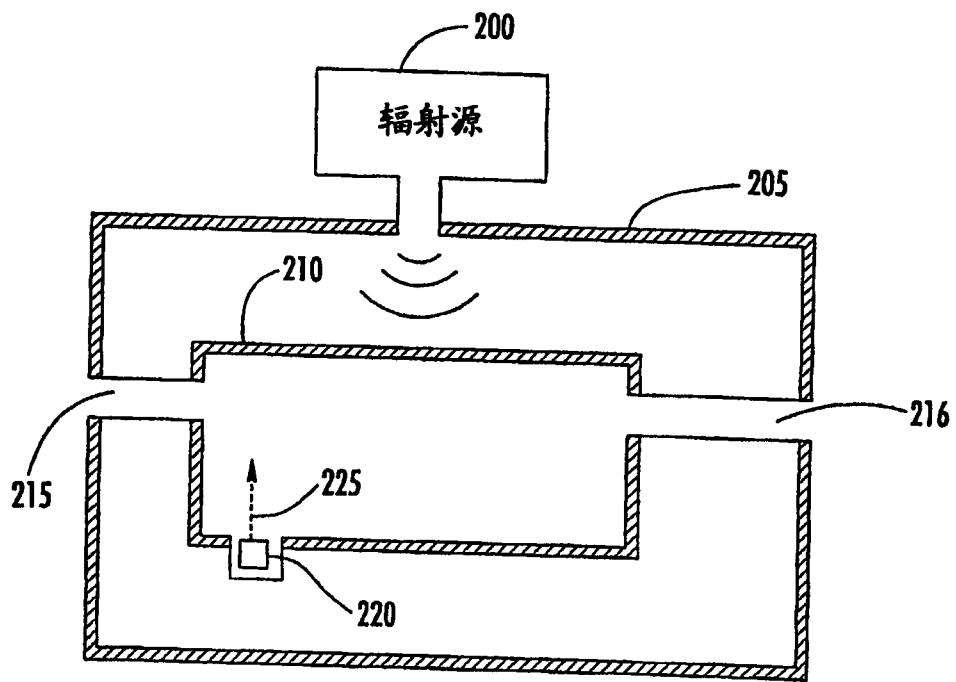


图 9