

Формирование нанослоев на поверхности вольфрамо-кобальтового сплава низкоэнергетичной ионной бомбардировкой

И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, В. В. Кудинов,
И. Р. Сагбиев, Р. Ф. Шарафеев

Рассмотрено влияние воздействия потока ионов низкой энергии (50 – 100 эВ), создаваемого в высокочастотной (ВЧ) плазме пониженного давления на поверхностный слой вольфрамо-кобальтового сплава ВК6-ОМ. Экспериментально установлено, что на поверхности образцов образуется модифицированный слой, толщина которого зависит от времени обработки и в рассматриваемых образцах достигает 670 нм.

Введение

Обработка металлов и сплавов потоком ионов низкой энергии (50 – 100 эВ), создаваемым в ВЧ-плазме при давлении 13,3 – 133 Па, является перспективным методом улучшения их служебных характеристик. При этом происходит изменение фазового состава и структуры поверхностных слоев материала [1]. Кроме того, ВЧ-плазменная обработка значительно ускоряет диффузионные процессы как из газовой среды в поверхностные слои металла, так и внутри его. В результате этого существенно интенсифицируется химико-термическая обработка, в частности, азотирование сталей. Например, по сравнению с “классическим” процесс азотирования в ВЧ-плазме для стали 20Х13 происходит в 10–50 раз быстрее. Добавка к плазмообразующему газу в заданных пропорциях реакционно-способных компонентов, таких, например, как углеводороды, позволяет также формировать на поверхности металлов слои с уникальными свойствами. В частности, при обработке в ВЧ-плазме, образованной смесью аргона и пропана стоматологических фрез из твердого сплава ВК6-ОМ, микротвердость поверхности увеличилась на 59%, а износостойкость самих фрез повысилась в 1,5–2 раза.

Методика экспериментальных исследований

Эксперименты проводили на ВЧ-плазменной установке с плоскопараллельными электродами при частоте 13,56 МГц (рис. 1) [1]. Для насыщения поверхности углеродом использовали смесь аргона с пропаном в соотношении объемных долей 70 % аргона и 30% пропана. Расход плазмообразующей смеси газов $0,04 \text{ г}\cdot\text{с}^{-1}$, давление в разрядной камере 60 Па, мощность разряда 1,5–3 кВт, время обработки от 30 с до 4 мин.

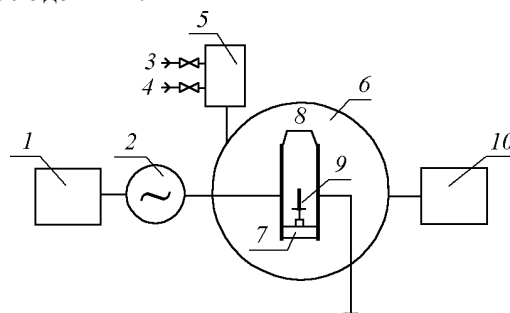


Рис. 1. 1 – источник питания; 2 – высокочастотный генератор; 3 – устройство для подачи аргона; 4 – устройство для подачи пропана; 5 – смеситель; 6 – вакуумная (разрядная) камера; 7 – устройство вращения; 8 – плоскопараллельные электроды; 9 – обрабатываемая пластина; 10 – система вакуумирования.

Обработке подвергали образцы из вольфрамо-кобальтового сплава ВК6-ОМ, основа которого — особо мелкий порошок карбида вольфрама в количестве не менее 94 масс.% и кобальт как связующий металл в количестве до 6%. Образцы были изготовлены методом порошковой металлургии в виде пластины размером 9×9 мм и толщиной 3 мм. До обработки поверхность пластин полировали. Было исследовано 9 образцов: контрольный (необработанный) и обработанные в течение 30, 40, 60, 90, 120, 160, 200 и 240 с. Для обеспечения равномерной обработки в разрядной камере пластины вращали с помощью специального устройства.

Химический состав и состояние элементов поверхностного слоя исследованы методами рентгеноэлектронной и оже-электронной спектроскопии. Рентгеноэлектронные исследования выполнены на электронном спектрометре ЭС-2401 с использованием $Mg K_{\alpha}$ -возбуждающего излучения. Для

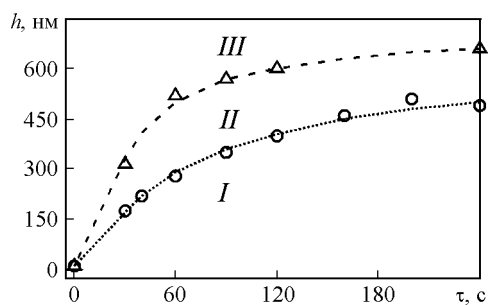


Рис. 2. Распределение элементов по глубине образца: I — наружный слой, II — переходный слой, III — основной сплав.

последующего анализа использован метод ионного травления Ag^+ с энергией 0,9 кэВ. Оже-электронные и электронно-микроскопические (в растровом режиме) исследования поверхностных слоев выполнены на спектрометре JAMP-10s. Для послойного анализа использован метод распыления поверхностных слоев

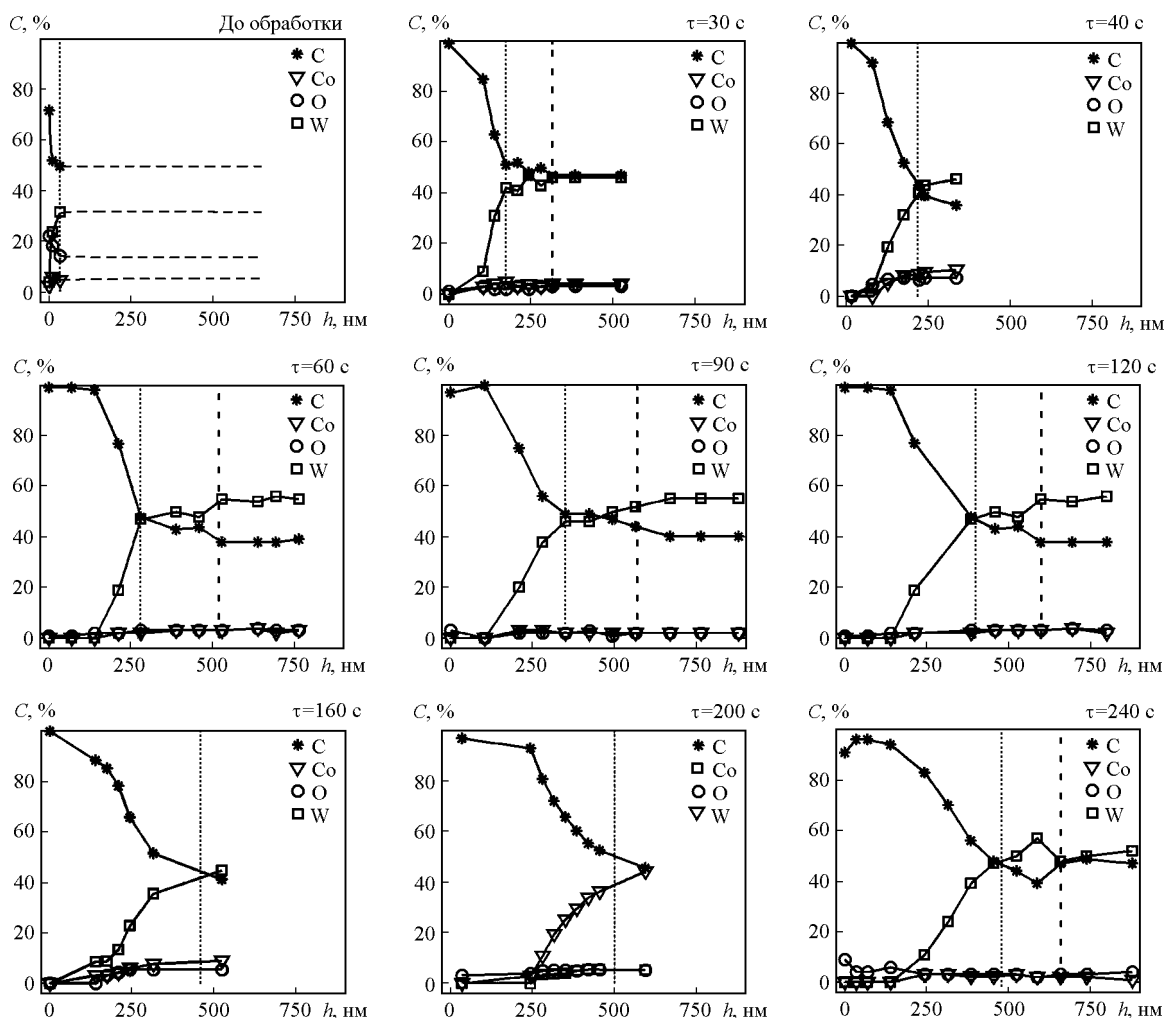


Рис. 3. Зависимость глубины модифицированного слоя от времени воздействия ВЧ-плазмы.

ионами аргона с энергией от 1 до 3 кэВ. Количественный состав рассчитан с помощью коэффициентов элементной чувствительности. Погрешность определения концентрации элементов составила $\pm 3\%$ от измеряемой величины.

Результаты исследований

На рис. 2 представлены результаты элементного анализа образцов по глубине. Образцы расположены в порядке увеличения времени их обработки. В структуре модифицированного слоя можно выделить три подслоя: наружный, переходный и основной сплав. Границы между этими слоями условно показаны пунктирными линиями. Наружный слой толщиной от 150 нм ($\tau = 30$ с) до 500 нм ($\tau = 240$ с) характеризуется монотонным изменением концентраций элементов по глубине. Далее на глубине до 670 нм наблюдаются колебания в концентрации вольфрама и кобальта. Такого рода немонотонности распределения концентраций характерны для переходных слоев и, как правило, связаны с образованием различных фаз и структур переменного состава, отличных как от структуры наружного слоя, так и основного сплава. В частности, колебания количественного соотношения “вольфрам – углерод” в этом подслое могут быть связаны с наличием различных структурных состояний карбида.

На всех обработанных образцах поверхностный слой обеднен по вольфраму и в наибольшей степени по кобальту. Содержание кислорода коррелирует с концентрацией кобальта. Скорее всего, по внутренним границам раздела кобальт окислен до состояния 2^+ с образованием монооксида кобальта.

Химическое состояние углерода во внешнем слое и в переходной зоне различается. Можно предположить, что основу внешнего слоя составляет углерод с разупорядоченной структурой или связь C–C, сходная со связью алмазоподобной структуры. В переходной зоне состояние углерода соответствует связям C–C и C–W.

На рис. 3 показано изменение толщины модифицированного слоя в зависимости от времени обработки. Пунктирными линиями показаны границы перехода между слоями. Четко прослеживается тенденция к увеличению толщины модифицированного слоя в зависимости от времени обработки в ВЧ-плазме пониженного давления.

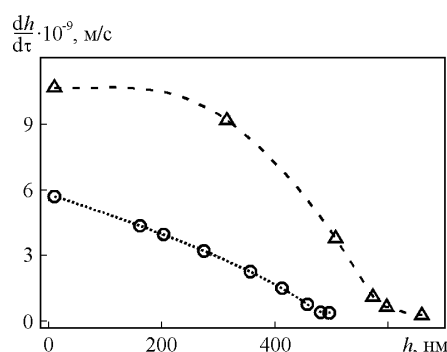


Рис. 4. Зависимость скорости диффузии от глубины модифицированного слоя.

Также наблюдается асимптотическое стремление этих кривых к некоторому предельному значению.

На рис. 4 показано изменение скорости диффузии от глубины модифицированного слоя. Видно, что существует поверхностный слой, толщиной до 250 нм, в котором скорость диффузии остается практически постоянной и равной 10,5 нм/с. На втором слое, толщиной порядка 350 нм, наблюдается практически линейное снижение скорости диффузии, вплоть до нулевых значений.

Выводы

Результаты исследования вольфрам-кобальтового твердого сплава ВК6-ОМ, обработанного ВЧ-плазмой пониженного давления в смеси Ar + C₃H₈, показали, что на поверхности образцов образуется модифицированный слой толщиной до 670 нм в зависимости от времени обработки. В структуре модифицированного слоя можно выделить три подслоя: наружный, переходный и основной сплав, различающиеся интенсивностью диффузии.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант 07-01-00674 и при поддержке гранта НШ 2 991.2008.3.

Литература

- Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2000, 348 с.

Абдуллин Ильдар Шаукатович — Казанский государственный технологический университет, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области физики плазмы и взаимодействия ее с материалами.

Желтухин Виктор Семенович — Казанский государственный университет, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики плазмы и взаимодействия ее с материалами.

Кудинов Кудинов Владимир Владимирович — Институт материаловедения и металлургии РАН им. Н.М.Байкова, доктор технических наук, профессор. Специалист в области технологии композиционных материалов.

Сагбиев Ильгизар Раффакович — Казанский государственный технологический университет, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области взаимодействия плазмы с материалами.

Шарафеев Рустем Әәдәйәә — Казанский государственный технологический университет, аспирант. Специалист в области взаимодействия плазмы с материалами.