

А. А. Хубатхузин, И. Ш. Абдуллин, А. А. Башкирцев,
Э. Б. Гатина

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИФфуЗИОННЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ ВЧ-ПЛАЗМЫ ПониЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Ключевые слова: струя, ВЧ плазма, температура, пониженное давление.

Получено покрытие на поверхности твердого сплава с помощью высокочастотного индукционного разряда пониженного давления при ее взаимодействии с обрабатываемым изделием. По своим свойствам и структуре нанодиффузионный слой близок к алмазоподобному покрытию.

Keywords: RF plasma, stream, temperature, low pressure.

A coating on the surface of solid alloy with high-frequency inductive discharge of low pressure in its interaction with the workpiece. The properties and structure nanodiffusive layer close to the diamond-like coatings.

Повышение качества, надежности и долговечности изделий является одной из основных задач промышленности России, особенно в условиях обострения международной конкуренции, вызванной глобализацией экономики. Одним из эффективных способов повышения качества изделий машиностроения является модификация свойств рабочих поверхностей, подвергающихся действию различных сред в процессе эксплуатации. Результаты экспериментальных исследований процессов износа и разрушения различных изделий при их эксплуатации показали, что надежность изделия и срок службы зависят, а нередко и полностью определяются состоянием поверхностного слоя [1, 2].

Проведены исследования изменения состава приповерхностного слоя твердого сплава ВК6-ОМ в результате воздействия высокочастотной плазмы пониженного давления.

Плазма высокочастотных (ВЧ) разрядов пониженного давления ($p = 13,3 \cdot 10^{-3}$ Па) является перспективным инструментом обработки материалов различной природы. Она позволяет эффективно обрабатывать органические и неорганические материалы с различным внутренним составом и структурой, а также поверхности изделий сложной конфигурации [3, 4].

На рис. 1 представлен оже-спектр необработанного образца. Из спектра видно, что образец содержит W, Co, C и O.

В исходном состоянии измененный по химическому составу (относительно объема) приповерхностный слой образцов составляет до 10 нм. Он содержит избыточное количество углерода, в том числе за счет углеводородных адсорбированных молекул («загрязнений»). С глубины 10 нм и далее кривые концентрации выходят на стабильный уровень. Соотношение $C(C) / C(W)$ на глубине 70 нм составляет 5:3.

На рис. 2 представлен пример разложения спектра $C1s$. Приведенный спектр трехкомпонентный. Первая компонента соответствует карбиду вольфрама, второй пик – углерод с разупорядоченной структурой (может быть аморфный), сюда же дает вклад углерод в

составе углеводородов, третий пик – углерод, взаимодействующий с кислородом. На этом рисунке отсутствует пик 284 эВ, характерный для графита в самых верхних тонких слоях обработанных образцов.

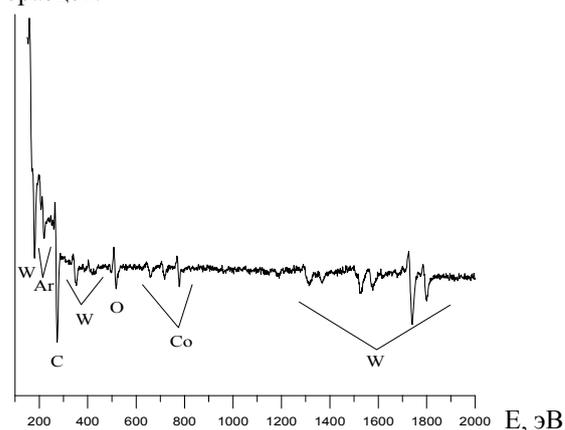


Рис. 1 - Оже-спектр необработанного образца

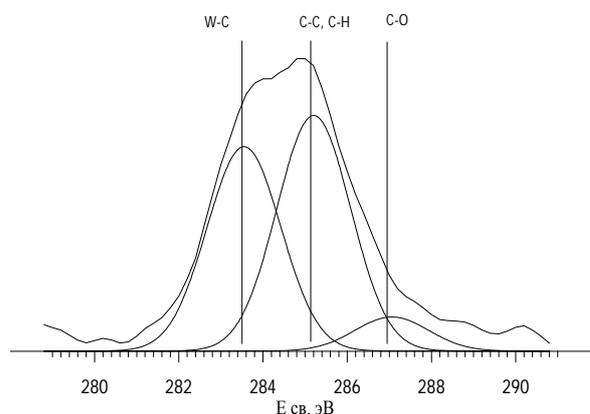


Рис. 2 - Пример разложения спектра $C1s$ образца, обработанного в течение 40 с, после травления в камере спектрометра в течение 64 мин.

В исходном образце линия 284 эВ, соответствующая углероду в виде графита, в необработанном образце не выявляется (рис. 2). Она характерна только для спектров обработанных образцов. Пик 283,3 эВ - углерод в карбиде

вольфрама. Пик 285 эВ главным образом – естественные адсорбированные углеводородные загрязнения и частично связь С-С, предположительно от углерода по границам раздела «карбид вольфрама – кобальт». По мере воздействия ВЧ плазмой пониженного давления структура углерода в приповерхностном слое начинает изменяться (рис. 3).

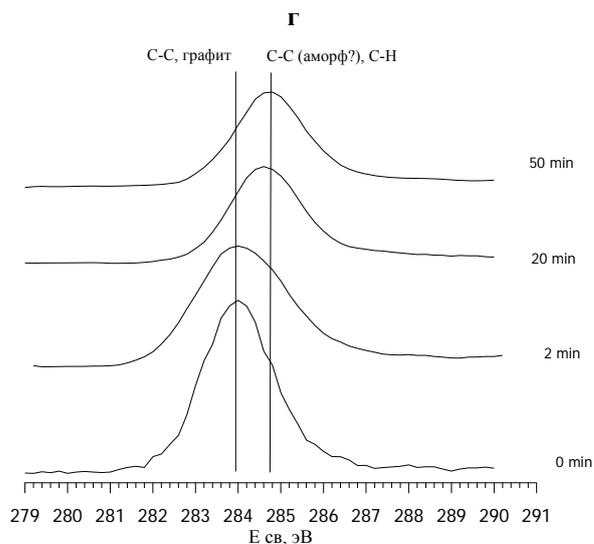
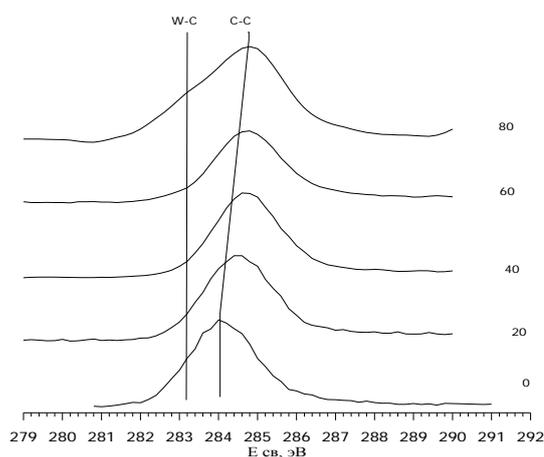
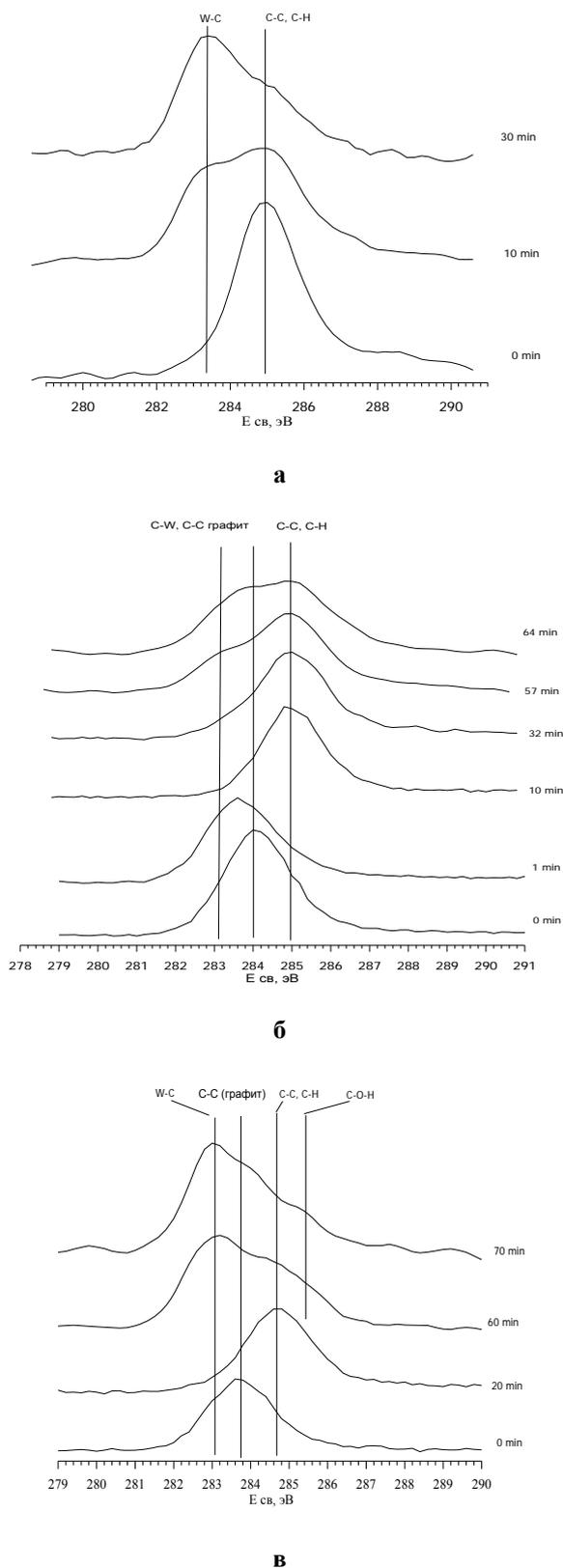


Рис. 3 - Рентгеноэлектронные спектры углерода C_{1s} образца сплава ВК6-ОМ: а - исходный образец; б - время обработки 40 с; в - время обработки 80 с; г - время обработки 120 с; д - время обработки 160 с

Из рис. 3.а видно, что до травления и на глубине менее 10 нм положение линии C_{1s} соответствует структуре графита. Далее связь С-С соответствует разупорядоченному углероду (284,8-285 эВ), а с 30 нм и далее в области 283 эВ растет интенсивность пика карбида вольфрама.

В поверхностной пленке, полученной длительной обработкой (рис. 3.в), наблюдается плавный переход от углерода в связи С-С, подобной графиту, к связи С-С, характерной для углерода с сильно разупорядоченной структурой (сдвиг от 284 эВ к 285 эВ).

Из спектров углерода следует, что от поверхности вглубь материала доля углерода, входящего в состав карбида (W-C) возрастает. На глубине 50 нм около 2/3 от общего количества углерода входит в состав карбида вольфрама, остальная часть – углерод, содержащийся в виде загрязнений (C-H), углерод на границах раздела «карбид вольфрама - кобальт» (C-C), а также незначительная часть углерода входящего в

соединения с кислородом. Положение линии C1s для карбидного углерода составляет 283,4 эВ. Пик в области 285 эВ – углеводородные загрязнения и углерод в виде разупорядоченного графита. Пик углерода для графита может иметь значения энергий связи в интервале от 284 до 285 эВ. Его положение зависит от условий формирования поверхностного слоя, его структуры и свойств. Энергия связи Eсв в области 286-287 эВ – углерод в связях типа С-О-Н.

Для обработанных образцов характерно следующее.

Приповерхностный слой с избыточным содержанием углерода может быть разделен на два подслоя, в которых атомы углерода находятся в различных кристаллохимических состояниях. Для образцов, обработанных менее 2 мин, в слое глубиной до 10 нм, углерод находится в состоянии графита с энергией связи 284 эВ и менее. Далее, по глубине слоя, энергия связи углерода, не входящего в состав карбида, увеличивается (это видно по всем спектрам углерода для обработанных образцов), что можно связать с различиями в структуре слоев, обогащенных углеродом.

При больших временах обработки (2 мин и более) переход от одного вида углерода (графита) к другому, лежащему в более глубоких слоях (разупорядоченному углероду) плавный по глубине. При малых временах – переход более резкий. По справочным данным, Eсв = 284,7 – 285,2 эВ может быть отнесена к углероду в материале с сильно нарушенной (разупорядоченной) структурой или даже связям С-С, подобным связям в структуре алмаза. Eсв = 285 эВ имеет также углерод, входящий в состав углеводородов (С-Н). Таким образом, при временах обработки более двух минут формируется нанодиффузное алмазоподобное покрытие.

С ростом содержания вольфрама по мере ионного травления состав анализируемого слоя и

параметры электронных спектров приближаются к параметрам, характерным для исходного необработанного карбида вольфрама Толщина слоя, полностью обедненного кобальтом, возрастает пропорционально времени обработки поверхности. После обработки в течение 2 мин 40 с приповерхностный слой практически полностью состоит из углерода.

Таким образом, проведенные исследования позволили получить прямое экспериментальное подтверждение, что воздействие ВЧ плазмы пониженного давления на сплавы металлов приводит не только к изменению состава поверхностного нанослоя, но изменяет также физические и физико-химические свойства более глубоко лежащих слоев.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. В.В. Савич, *Конструкции из композиционных материалов*, 4, 114 – 119 (2006).
8. М. Xu, N. Huang, Z. Xiao, Z. Lu, *Supramol. Sci.*, 5, 449 – 451 (1998).
2. И.Ш. Абдуллин, А.А. Хубатхузин, *Вестник Казанского технологического университета*, 11; 625 – 627 (2010).
3. И.Ш. Абдуллин, А.А. Хубатхузин, *Вестник Казанского технологического университета*, 11; 628 – 629 (2010).
4. Желтухин В.С., Шемахин А.Ю. Расчет газодинамики струй ВЧ-плазмы пониженного давления // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. - 2011. - Е. 153, кн.4. — С. 135-142.

© А. А. Хубатхузин - к.т.н., доц. каф. вакуумная техника электрофизических установок КНИТУ, al_kstu@mail.ru; И. Ш. Абдуллин – д.т.н., проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; А.А. Башкирцев – асп. той же кафедры, al_kstu@mail.ru; Э. Б. Гатина – к.м.н., с.н.с. той же кафедры, mukalia@mail.ru.