

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. Е, эВ

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 C-C, 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).

а б в г д Рис. 3 - Рентгеноэлектронные спектры углерода $C1s$ 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 C1s соответствует структуре графита. Далее связь C-C соответствует разупорядоченному углероду (284,8-285 эВ), а с 30 нм и далее в области 283 эВ растёт интенсивность пика карбида вольфрама. В поверхностной пленке, полученной длительной обработкой (рис. 3.в), наблюдается плавный переход от углерода в связи C-C, подобной графиту, к связи C-C, 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 E_{св} в области 286-287 эВ – углерод в связях типа C-O-H. 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, E_{св} = 284,7 – 285,2 эВ может быть отнесена к углероду в материале с сильно нарушенной (разупорядоченной) структурой или даже связям C-C, подобным связям в структуре алмаза. E_{св} = 285 эВ имеет также углерод, входящий в состав углеводородов (C-H). 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.