

05;04;10

Низкотемпературное азотирование титана в плазме низкоэнергетического электронного пучка

© Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: asm@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2009 г.

Исследовано воздействие электронного пучка и создаваемой им плазмы на структурно-фазовое состояние и микротвердость поверхности титана. Широкий диапазон регулировки тока пучка (0.1–2.5 А), энергии электронов (0.1–1 keV) и давления газа (0.01–1 Pa) был обеспечен использованием сеточной стабилизации эмиссионных свойств плазменного источника электронов и формированием широкого пучка (40 см²) в слое пространственного заряда между пучковой плазмой и сеткой плазменного катода. Температура образцов (350–900°С) задавалась параметрами электронного пучка, плотность плазмы дополнительно регулировалась изменением давления азота или смеси (N₂ + Ar). Показано, что при низкотемпературном азотировании ионное распыление оказывает существенное влияние на величину микротвердости поверхности и скорость роста упрочненного слоя. Возможность азотирования при низком (–50 V) или плавающем потенциале образцов позволила избежать развития рельефа поверхности и проводить обработку в глубоких и узких пазах.

PACS: 52.50.-b, 52.59.-f, 52.77.-j

Ионное (плазменное) азотирование металлов и сплавов при пониженных температурах обеспечивает сохранение структурно-фазового состояния и свойств материала в объеме изделий [1]. Одним из основных направлений развития этого метода обработки является интенсификация тлеющего разряда и переход в область более низких давлений газа (~1 Pa), что обеспечивается использованием различных разновидностей сильноточного несамостоятельного разряда [2,3]. Снижение давления и переход катодного слоя в бесстолкновительный режим приводят к увеличению энергии бомбардирующих поверхность ионов, что, согласно [4], способствует генерации в приповерхностном слое вакансий, ускоряющих диффузию атомов азота. Существование

быстрых (сотни eV) электронов в плазме тлеющего разряда низкого давления увеличивает концентрацию атомарного азота в плазме [5], что также ускоряет рост азотированного слоя. Бомбардировка поверхности ионами с энергией в несколько сотен eV приводит к удалению оксидных пленок, препятствующих диффузии азота. Однако следствием интенсивного ионного распыления поверхности являются также развитие рельефа и увеличение размера микровыступов на поверхности упрочненного слоя [6].

Для химико-термической обработки материалов в плазме могут быть эффективно использованы не только газовые разряды, то и низкоэнергетические электронные пучки большого сечения. В [7] сообщается о многократном повышении микротвердости стали AISI 316 в результате обработки ионами из плазмы электронного пучка. Образцы располагали вне области распространения пучка в азот-аргоновой смеси низкого давления (21.3 Pa) и с помощью внешнего источника нагревали до температур 325–462°C. Энергия электронов в пучке составляла 2 keV, средний ток пучка — 50 mA, напряжение смещения на образцах — 350 V. Электронный пучок был использован не только для генерации плазмы, но и для одновременного нагрева образцов в работе [8]. На поверхности образцов из Cr–Mo стали, нагреваемых пучком до 500°C, был получен азотированный слой толщиной до 60 μm с повышенной в 1.5–2 раза микротвердостью. Ток пучка составлял 3.6 A, энергия электронов — 140 eV, давление азота — 0.15 Pa. Образцы находились под плавающим потенциалом. Авторы отмечают, что средняя высота микрон неоднородностей на поверхности образцов также возрастала с 9 до 32–420 nm в зависимости от энергии электронов.

В настоящей работе с использованием плазменного источника электронов с сеточной стабилизацией [9] в широком диапазоне изменения параметров электронного пучка, давления газовой смеси и напряжения смещения на образцах проведены эксперименты по низкотемпературному ($T = 600^\circ\text{C}$) азотированию технически чистого титана марки BT1-00. Проведена зондовая диагностика плазмы, измерена микротвердость и определен фазовый состав азотированных слоев.

В экспериментах использовался источник электронов (рис. 1) с плазменным катодом на основе тлеющего разряда низкого давления, подобной описанному в [9], электродная система которого состоит из полого катода 1 и полого анода 2 диаметром 130 mm и длиной

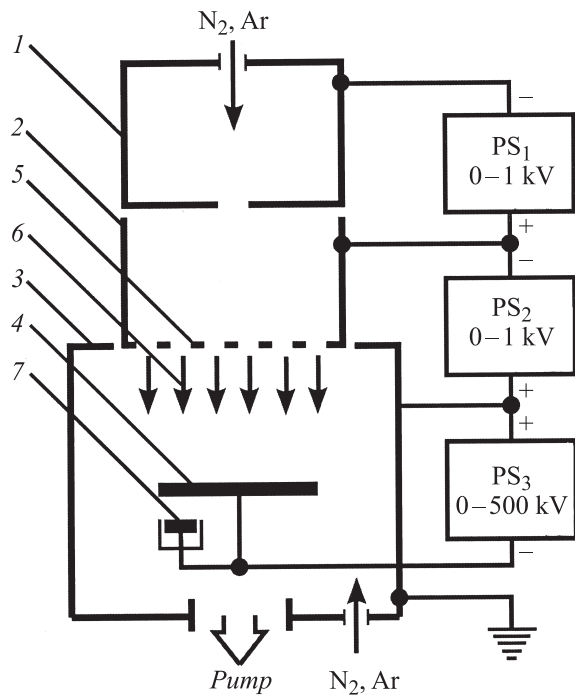


Рис. 1. Схема газоразрядного устройства.

100 mm каждый, которые сообщаются через апертуру диаметром 10 mm. Электронный источник установлен на рабочей камере 3, внутри которой расположен электрически изолированный держатель образцов 4, температура которого измерялась с помощью термопары. Электроны из анодной плазмы тлеющего разряда извлекаются через отверстия в сетке 5, площадь поверхности которой составляла 40 cm^2 и определяла величину поперечного сечения электронного пучка 6. Держатель 7 находился на расстоянии 100 mm от сетки источника электронов.

Камера откачивалась турбомолекулярным насосом ТМН-500 до давления 0.002 Pa . Азотирование проводилось при регулируемом в пределах $0.01 - 1 \text{ Pa}$ давлении азота или газовой смеси $\text{Ar} + \text{N}_2$. Двухканальная система напуска газа обеспечивала регулируемую подачу газа в электродную систему источника и в рабочую камеру. Использовались

азот особой чистоты (99.999%) и аргон высокой чистоты (99.998%). В области повышенных давлений регулировка давления газа производилась изменением скорости откачки камеры. Диапазон давлений газа в рабочей камере был ограничен условиями устойчивого горения разряда (0.01 Pa) и стабильной генерации электронного пучка (1 Pa). Ток пучка составлял 0.1–2.5 А, ускоряющее напряжение регулировалось в пределах 0.1–1 кV. Электронный пучок формировался в слое пространственного заряда между пучковой плазмой и сеткой плазменного катода.

Для изготовления образцов использовался листовой титан толщиной 1 мм, из которого вырезались образцы размером 10 × 20 мм и затем шлифовались на абразивной SiC бумаге с размером зерна 40, 15 и 9 μm, при полировке использовалась алмазная суспензия с зернистостью 1 μm. После очистки в ультразвуковой ванне с растворителем образцы устанавливались в рабочую камеру, где подвергались очистке ионным распылением в среде аргона при плотности тока ионов 2 mA/cm² и энергии 500 eV в течение 20 min.

Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, Россия), рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker AXS).

Отношение тока пучка к току тлеющего разряда или эффективность извлечения электронов α в источнике электронов с сеточной стабилизацией при изменении давления газа меняется в широких пределах [9]. Стабильное функционирование плазменного катода с высокой эффективностью извлечения электронов из плазмы ($\alpha = 0.5–1$) обеспечивалось уменьшением размера отверстий сеток с ростом давления газа в пределах (6–0.5 mm). Плотность тока насыщения ионов из генерируемой электронным пучком плазмы и потенциал плазмы измерялись с помощью плоского зонда с охранным кольцом 7 (рис. 1), установленного на расстоянии 10 mm от держателя образцов и экранированного держателем от прямого действия электронного пучка. Максимум зависимости плотности ионного тока на экранированный зонд в плазме от энергии электронов (рис. 2, а) с ростом давления газа смещается в область более высоких энергий, плотность ионного тока при этом возрастает. Однако при росте давления в ~ 24 раза максимальная плотность тока ионов при токе пучка 2 А увеличилась от 1 до 5.5 mA/cm², т. е. только в 5.5 раза. Характер зависимостей обусловлен изменением средней длины ионизационного пробега электронов при

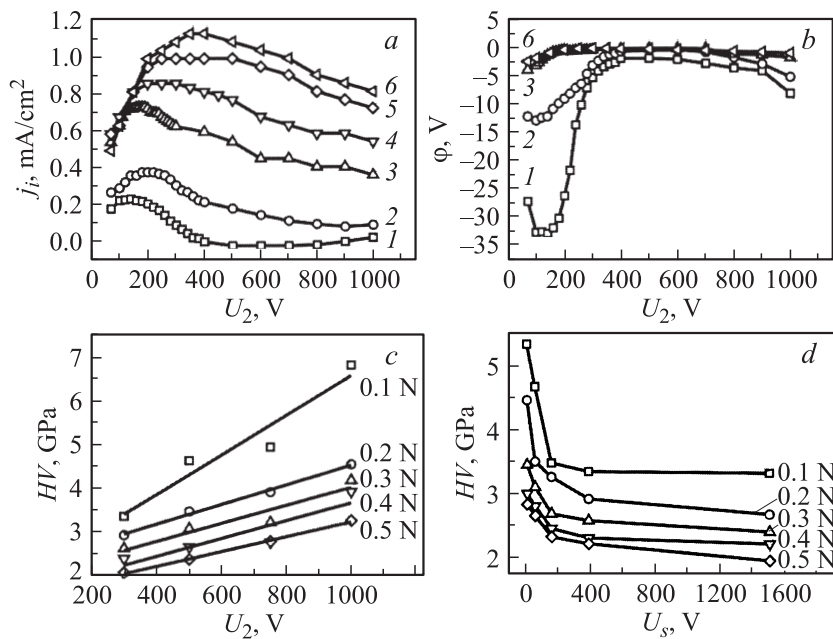


Рис. 2. Зависимости плотности ионного тока j_i на зонд (а) и плавающего потенциала ϕ образцов (b) от ускоряющего напряжения U_2 при давлении азота, равном 0.08 Па (1), 0.4 (2), 0.65 (3), 1 (4), 1.3 (5), 1.7 Па (6), при токе пучка 0.4 А и напряжении смещения на образцах и зонде -50 В; зависимости микротвердости поверхности образцов HV от ускоряющего напряжения U_2 (c) и напряжения смещения U_s (d) при фиксированных $U_s = -50$ В и $U_2 = 500$ В соответственно, снятые при нагрузках 0.1–0.5 Н.

изменении давления газа и энергии электронов. Плавающий потенциал образцов, закрепленных на держателе, незначительно отличается от потенциала стенок рабочей камеры только в области наименьших энергий электронов и низких давлений газа (рис. 2, b), что обусловлено повышением температуры плазменных электронов.

Плотность мощности электронного пучка, при которой образцы нагреваются до заданной температуры, обеспечивалась при различных сочетаниях значений тока пучка и ускоряющего напряжения. В условиях эксперимента температура образцов, равная 600°C , достигалась при

плотности мощности электронного пучка $5\text{--}10\text{ W/cm}^2$. С увеличением энергии электронов микротвердость поверхности образцов существенно возрастает (рис. 2, *c*). Повышение напряжения смещения, напротив, приводит к снижению микротвердости (рис. 2, *b*). Поскольку эксперименты проводились при постоянной температуре образцов, ток пучка с ростом энергии электронов в экспериментах приходилось снижать, поэтому плотность ионного тока из плазмы при увеличении энергии электронов уменьшалась в большей степени, чем на рис. 2, *a*. Соответственно уменьшалась и скорость ионного распыления поверхности. При постоянной температуре, обеспечиваемой электронным пучком, влияние напряжения смещения на микротвердость образцов также является следствием изменения интенсивности ионного распыления поверхности титана. При увеличении напряжения смещения цвет поверхности образцов меняется с золотистого на матовый металлический цвет. Если принять во внимание, что коэффициент распыления титана ионами аргона с энергией 500 eV составляет $\sim 0.5\text{ atom/ion}$ [10], то при ядерной плотности титана $5.6 \cdot 10^{22}\text{ atom/cm}^3$ толщина удаленного в результате ионного травления слоя за 1 h при плотности ионного тока 1 mA/cm^2 составит $3.2\text{ }\mu\text{m}$. Таким образом, при низкой температуре образцов в процессе азотирования и невысокой скорости формирования азотированного слоя процесс ионного распыления может оказывать определяющее влияние на параметры слоя.

Сделанный вывод подтверждается результатами измерения микротвердости серии образцов, азотированных в течение 1 h при постоянной температуре 600°C , энергии электронов 500 eV и напряженности смещения -50 V . В диапазоне давлений азота $0.01\text{--}1\text{ Pa}$ наблюдалось монотонное снижение микротвердости с ростом давления газа от $HV_{0.1} = 8.5$ до $HV_{0.1} = 6\text{ GPa}$.

Использование низкого или плавающего потенциала образцов при азотировании в плазме электронного пучка позволяет проводить обработку в узких пазах с толщиной, меньшей характерной толщины катодного слоя тлеющего разряда при ионном азотировании. В эксперименте образцы размером $10 \times 20 \times 1\text{ mm}$ были установлены с зазором в 0.5 mm параллельно друг другу и направлению электронного пучка и находились под плавающим потенциалом. Ток пучка составлял 0.65 A , энергия электронов 750 eV , давление газовой смеси — 0.1 Pa . После азотирования в течение 1 h микротвердость как внешних поверхностей образцов, непосредственно контактировавших с плазмой пучка, так и

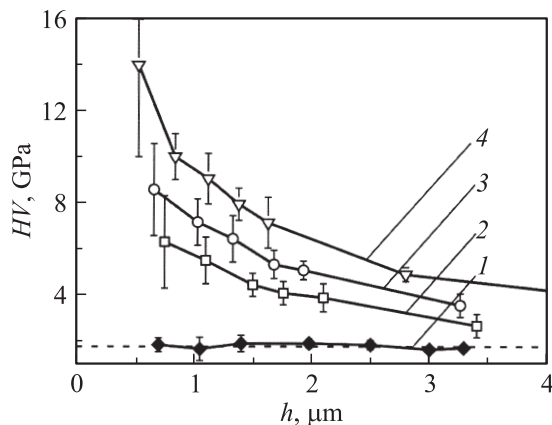


Рис. 3. Зависимость микротвердости HV от глубины проникновения индентора h для образца из сплава VT1-00, азотированного в газовой смеси $Ar/N_2 = 4/6$ при давлении 0.1 Па, температуре 600°C и энергии электронов ~ 750 eV в течение 0 ч (1), 1 (2), 2 (3) и 4.5 ч (4).

внутренних поверхностей, расположенных в узких зазорах, увеличилась с $HV_{0.2} = 1.8$ до $HV_{0.2} = 3.3$ ГПа. Следует также отметить, что азотированию в труднодоступных для плазмы полостях способствует атомарный азот, который эффективно генерируется в процессе диссоциации молекул азота электронным ударом [5], максимум сечения которой находится в области высоких энергий электронов (~ 150 eV).

На рис. 3 показаны результаты измерения микротвердости в поверхностном слое титана при различной длительности азотирования, характеризующиеся наличием максимума на поверхности образца и области протяженного монотонного спада. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что при относительно низких температурах (600°C) и малых длительностях (до 4 ч) процесса обработки на поверхности образцов формируется только нитридная фаза Ti_2N , содержание которой возрастает со временем. Более глубокие слои материала представляют твердый раствор азота в α -Ti.

Работа выполнялась в рамках совместного проекта СО РАН–УрО РАН и поддержана грантом РФФИ 07-08-00128.

Список литературы

- [1] *Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.* // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. P. 2192.
- [2] *Meletis E.I.* // Surface and Coatings Technology. 2002. V. 149. P. 95.
- [3] *Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щакин П.М.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 13. С. 24.
- [4] *Панайоти Т.А.* // ФХОМ. 2003. № 4. P. 70.
- [5] *Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б.* // Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
- [6] *Singh G.P., Alphonsa J., Barhai P.K., Rayjada P.A., Raole P.M., Mukherjee S.* // Surface and Coating Technology. 2006. V. 200. P. 5807.
- [7] *Muratore C., Leonhardt D., Walton S.G., Blackwell D.D., Fernster R.F., Meger R.A.* // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 191. P. 255.
- [8] *Abraha P., Yoshikawa Y., Katayama Y.* // Vacuum. 2009. Vo. 83. P. 497.
- [9] *Гаврилов Н.В., Каменецких А.С.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 3. С. 12.
- [10] *Каминский М.* // Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1967. 506 с.