ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 57, № 3/3 ФИЗИКА 2014

УДК 621.537.533

Д.П. БОРИСОВ, А.Д. КОРОТАЕВ*, В.М. КУЗНЕЦОВ*, В.Я. РОМАНОВ*, П.А. ТЕРЕХОВ*, И.А. ШУЛЕПОВ***

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ЭФФЕКТИВНОЙ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ В ВАКУУМНЫХ КАМЕРАХ БОЛЬШОГО ОБЪЁМА[1]

Продемонстрирована возможность создания эффективных способов и технологических процессов улучшения поверхностных свойств изделий методами очистки, легирования и формирования многокомпонентных композитных покрытий, основанных на новых образцах вакуумно-плазменной техники с применением эффективных генераторов низкотемпературной, в том числе и газоразрядной как ключевого элемента, плазмы.

Ключевые слова: *газоразрядная плазма, генератор газоразрядной плазмы, азотирование, легирование, многокомпонентные покрытия.*

Введение

Ввиду экологической чистоты, возможности существенной недоступной для иных методов модификации поверхностного, наиболее чувствительного к эксплуатационным воздействиям слоя без изменения свойств основы деталей механизмов и инструмента вакуумно-плазменные технологии представляются наиболее перспективными и экономически выгодными для улучшения поверхностных свойств изделий данного вида [1, 2]. Однако широкому внедрению данных технологий в высокотехнологичном производстве препятствуют недостатки существующих вакуумно-плазменных способов модификации изделий:

- низкие и не всегда воспроизводимые значения получаемых физико-механических или других специальных свойств ввиду неудовлетворительного контроля таких технологических параметров, как вакуумные и газовые условия, распределение энергетического воздействия, поверхностное состояние;
- большая длительность и дороговизна вакуумно-плазменных технологических процессов и др.

В свете сказанного можно предположить, что важнейшим параметром контроля вакуумных процессов является отсутствие загрязнений поверхности обработки, которое определяет адгезионные свойства в процессах нанесения покрытий, а также скорость и качество процессов легирования, миксинга и имплантации. В то же время понятно, что высокий контроль состояния поверхности может быть обеспечен при проведении процессов в сверхвысоковакуумных камерах. Ввиду того, что применение сверхвысокого вакуума в производственно-технологических условиях представляется весьма затруднительным, необходима качественная очистка поверхности во время технологических процессов, осуществляемых без применения особых требований к вакуумным условиям, для поддержания требуемого атомарного состава и состояния обрабатываемой плазменными способами поверхности.

Так как в плазменных технологических процессах для очистки поверхности наиболее часто используется бомбардировка её ионами инертных газов, то для обеспечения заданных скорости и качества очистки обрабатываемой поверхности, а также необходимого её нагрева с исключением загрязняющего воздействия требуется нужное значение подводящей ионами энергии к поверхности. Оценки авторов данной работы показывают, что в процессах с плохо контролируемыми вакуумными условиями необходим подвод энергии за счёт ионной бомбардировки с плотностью мощности порядка 0.5 Вт/см^2 и более, в таком случае при обеспечении ионного тока из окружающей поверхность плазмы концентрация этой плазмы должна быть ~ 10^{11} см$^{-3}$. Ввиду этого, с точки зрения эффективности плазменной обработки, определяемой качеством и производительностью процессов, несомненным преимуществом обладают способы с применением предлагаемого авторами работы эффективного генератора объёмной газоразрядной плазмы [3].

В работе приводятся результаты применения указанного генератора плазмы в составе вакуумно-плазменных комплексов «LEGEND@» и «SPRUT» [4] в разработке эффективных способов модификации поверхности изделий.

[1] Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (рег. № 2.8575.2013).

Технологические процессы

Типичный технологический процесс представленных в [4] вакуумно-плазменных установок «LEGEND@» и «SPRUT» включает в себя криогенную вакуумную откачку до предельного остаточного давления в вакуумной камере $6\cdot10^{-4}$ Па. После этого производится измерение натекания воздуха в вакуумную камеру ввиду возможных случайных течей. Оно осуществляется путём закрывания высоковакуумного затвора и измерения величины натекания по увеличению давления в вакуумной камере за определённый промежуток времени. Если измеренная таким образом величина натекания воздуха составляет не более $3\cdot10^{-4}$ см^3/с, то вакуумные условия считаются удовлетворительными для проведения технологических процессов. При этом открытием затвора восстанавливается остаточное давление в вакуумной камере и осуществляется тот или иной технологический процесс.

Апробация технологических возможностей генератора газоразрядной плазмы [3] в составе установок «LEGEND@» и «SPRUT» была осуществлена при проведении процессов плазменного легирования, в частности азотирования, образцов нержавеющей стали AISI 321 размерами 20×13×5 мм.

Ввиду применения в данных установках генератора высококонцентрированной газоразрядной плазмы, в которой может быть осуществлена качественная финишная очистка образцов, предварительная вневакуумная подготовка этих образцов заключалась лишь в их промывке в бензине-калоша и этиловом спирте, после чего образцы загружались в вакуумную камеру для последующего проведения технологических процессов.

Азотирование образцов, так же как их предварительная очистка и нагрев, осуществлялись в плазме одного и того же газа – чистого азота, создаваемой работой генератора газоразрядной плазмы при давлении этого газа 0.15 Па.

Полученные при измерениях на косых поперечных шлифах образцов на нагрузке 0.2 Н результаты распределения микротвёрдости по толщине азотированного слоя, представленные на рис. 1 – кривые *1* и *2*, соответствуют следующим режимам процесса азотирования.

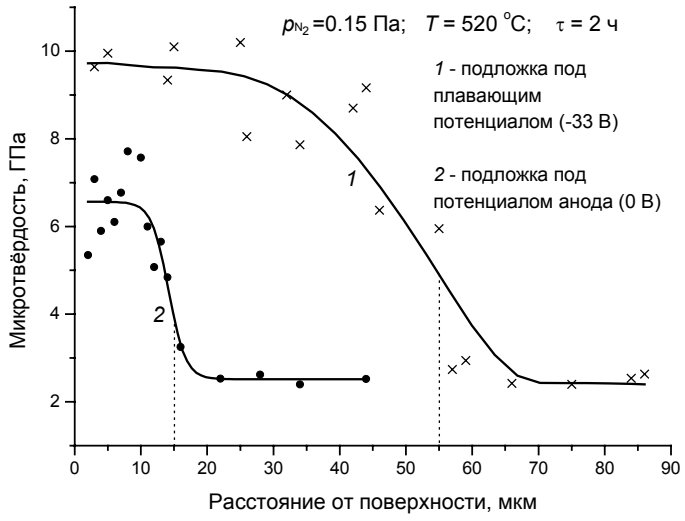

Рис. 1. Распределение микротвёрдости по толщине азотированного слоя

Кривая *1* получена при плавающем потенциале образца равного –33 В относительно потенциала анода во время его азотирования в плазме азота с концентрацией $n_i = 5\cdot10^{11}$ см$^{-3}$, создаваемой разрядом генератора газоразрядной плазмы. При этом измеренные в отдельных экспериментах в данных условиях плотность тока ионов из плазмы азота на поверхность образца и потенциал плазмы относительно потенциала анода составляли соответственно j_i = 10 мА/см^2 и 7 В. Поэтому можно считать, что образец в данном эксперименте находился под отрицательным потенциалом 40 В относительно потенциала плазмы, ионы, поступающие на поверхность образца с указанной плотностью, имели энергию ~ 40 эВ и мощность энергетического воздействия на образец за счёт ионной бомбардировки составляла 0.4 Вт/см^2 (плотность ионного тока j_i = 10 мА/см^2 × потенциал образца относительно плазмы – 40 В).

Кривая же *2* на рис. 1 была получена, когда образец находился под плавающим потенциалом в таких же условиях, как и предыдущий, лишь во время очистки и нагрева. Всё основное время азотирования этот образец находился под потенциалом анода в плазме азота с концентрацией $n_i = 1.5\cdot10^{11}$ см$^{-3}$. В этом случае во время азотирования на этот образец поступал лишь нагревающий ток электронов, а энергетическое воздействие ионного тока отсутствовало. В обоих случаях (кривые *1* и *2*) очистка и нагрев образцов длились 20 мин, время азотирования τ = 2 ч отсчитывалось с момента достижения температуры образцов T = 520 °C. По истечении указанного времени

азотирования разряд выключался, перекрывалась подача азота в вакуумную камеру, и образцы остывали до температуры $T \le 100$ °С в высоком вакууме ($6 \cdot 10^{-4}$ Па).

Зависимости рис. 1 показывают, что процесс азотирования образца под анодным потенциалом протекает значительно медленнее процесса с образцом под плавающим потенциалом. Несмотря на это, в результате его осуществления был сформирован слой толщиной ~ 15 мкм, отмеченный на рис. 1 (кривая *2*) штриховой линией, с повышенной в 1.5–3 раза микротвёрдостью по сравнению с исходной. Снижение скорости азотирования в этом случае объясняется слабой интенсивностью ионной бомбардировки оксидной плёнки, всегда образующейся на поверхности нагретого образца при недостаточно чистых вакуумных условиях и наличии кислорода в вакуумной камере.

Как показал эксперимент, устранить барьер для прохождения азота в толщу образца путём удаления оксидной плёнки за счёт интенсивной ионной бомбардировки можно при азотировании образца под плавающим его потенциалом в плазме азота, эффективно создаваемой генератором газоразрядной плазмы установок. Азотирование образца в плазме азота в данных условиях (при плавающем потенциале образца –33 В относительно анода) при прочих равных параметрах процессов (время $\tau = 2$ ч, температура $T = 520$ °С) дало эффективную толщину азотированного слоя ~ 55 мкм, так же отмеченную штриховой линией на кривой *1* рис. 1. Данное значение значительно превосходит эффективную толщину азотированного слоя 38 мкм, достигнутую в [5] при проведении процесса азотирования образцов нержавеющей стали такой же, как и в данной работе, марки при таких же значениях времени и температуры азотирования. В [5] так же, как и в [6], процессы азотирования осуществлялись с применением рассмотренного в начале в [3] генератора газоразрядной плазмы, так называемой базовой модели. И как утверждается в [6], для гарантированного удаления оксидных плёнок с поверхности образцов при их азотировании в плазме данного генератора при давлении 0.1 Па и плотности ионного тока из этой плазмы $j_i = 5$ мА/см^2 на образцах необходимо поддерживать отрицательный потенциал величиной не менее 300 В. Такие же значения отрицательного потенциала образцов и ионного энергетического воздействия (порядка 1.5 Вт/см^2) применялись и в процессах азотирования в [5]. С использованием же высокоэффективного генератора однородной газоразрядной плазмы [3] и криогенной откачки, имеющихся в представляемых здесь технологических установках, уровень энергетического воздействия за счёт ионной бомбардировки в процессах азотирования удалось снизить, как уже говорилось выше, до 0.4 Вт/см^2 в основном за счёт снижения величины отрицательного напряжения смещения. Данное обстоятельство позволяет существенно снизить рост шероховатости поверхности изделий в процессах азотирования. Так, авторами был отработан процесс азотирования образцов всё той же нержавеющей стали в «защитной плазме» газоразрядного плазмогенератора установок с получением достаточно протяжённых (20–25 мкм) слоёв увеличенной в 2–3 раза твёрдости и незначительным ухудшением чистоты обработки поверхности (рис. 2).

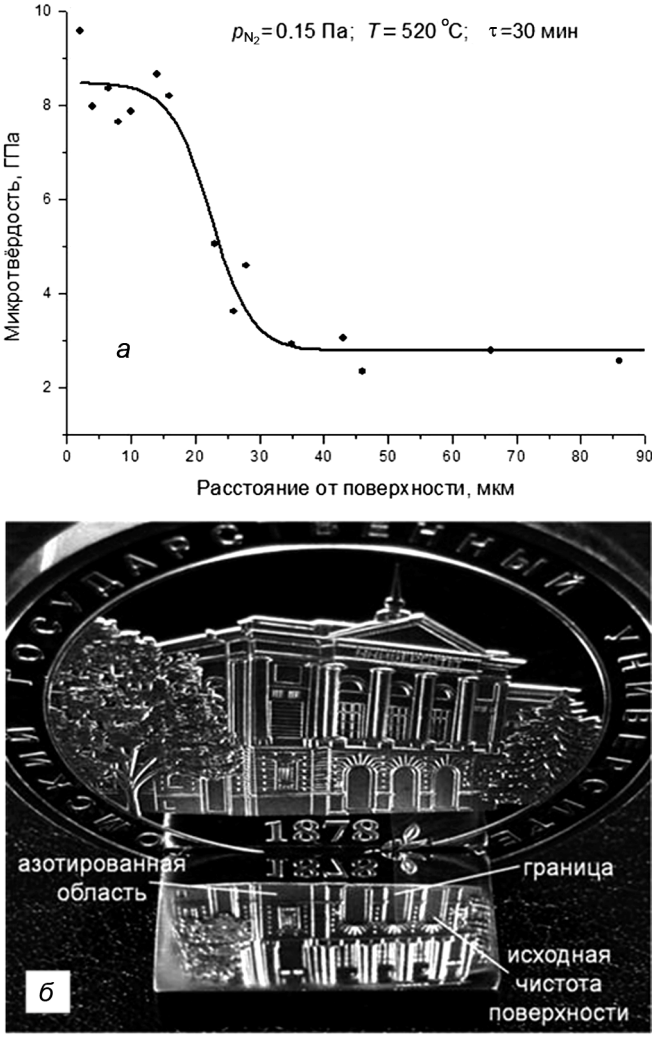

Рис. 2. Распределение микротвёрдости по толщине (*а*) и фотография образца (*б*) после азотирования

Сохранение чистоты обработки поверхности наиболее важно при проведении процессов вакуумно-плазменного азотирования малогабаритных особо ответственных деталей механических систем. С применением отработанных режимов авторами были обработаны подобные изделия – шестерни зубчатых передач, изготовленные из стали марок 95Х18-Ш, 07Х16Н6, 03Х11Н8М2Ф-ВД, 30ХГСА (рис. 3).

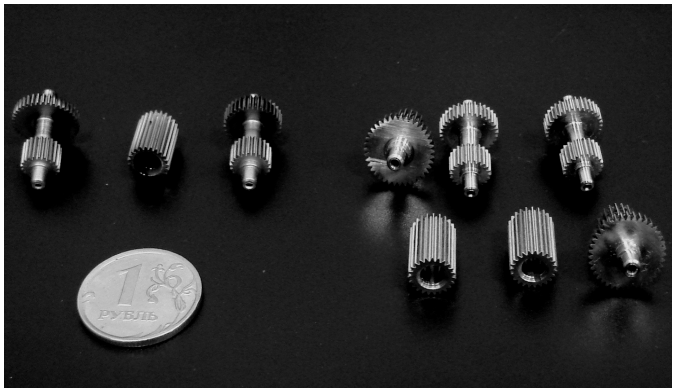

Рис. 3. Изделия вакуумно-плазменной обработки

Во избежание поводок указанные детали азотировались при температуре $T = 380$ °С, а для обеспечения равномерной обработки мелкоразмерных и сложнопрофильных их областей (углублений, впадин, проточек) применялось импульсное напряжение смещения (частотой до 40 кГц) этих изделий в однородной газоразрядной плазме азота. Упрочнённый в 1.5–2.5 раза поверхностный слой толщиной 10–20 мкм зубчатых элементов обеспечил повышение контактной прочности при сохранении пластичности сердцевины изделий и, в целом, износостойкость указанных шестерен.

Комплекс оборудования на основе генерации газоразрядной плазмы [3,4] позволяет осуществлять способы упрочнения металлоизделий методом плазменного легирования, реализуемые совместной работой магнетронно-распылительных систем и генератора газоразрядной плазмы. На рис. 4 представлено измеренное методом оже-спектроскопии концентрационное изменение элементов в поверхностном слое образцов нержавеющей стали AISI 321 после часового по длительности процесса легирования при температуре $T = 600$ °С; мощности магнетронно-распылительной системы, распыляющей углерод, равной 1 кВт; плотности ассистирующей плазмы аргона $1.5 \cdot 10^{11}$ см$^{-3}$ и импульсном напряжении смещения (амплитуда 700 В, длительность импульсов 5 мкс, частота повторения 20 кГц). Процессы легирования с помощью созданного оборудования являются возможными ввиду того, что вследствие высокой плотности газоразрядной плазмы на легируемой поверхности происходят эффективные процессы очистки, нагрева, ионной имплантации вторичных ионов и стравливания осаждающихся слоёв элементов распыления за счёт интенсивной бомбардировки ионами газа.

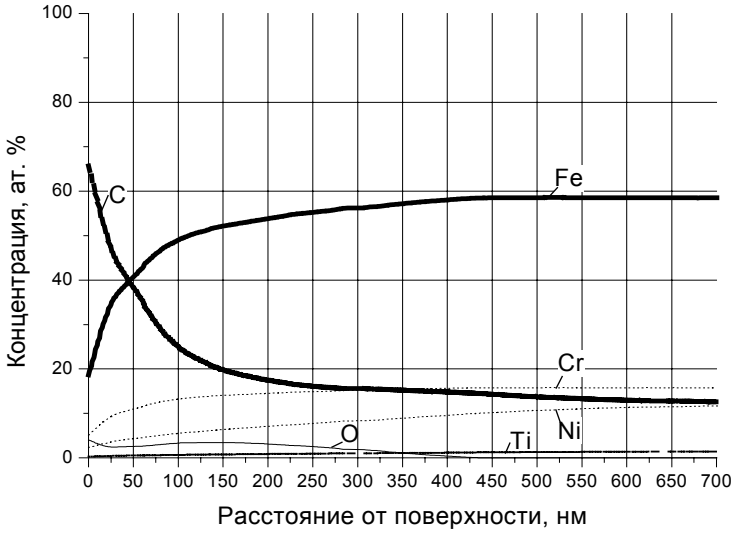

Рис. 4. Распределение элементов в образце нержавеющей стали после легирования углеродом

Результаты проведённого процесса легирования подтверждают данные о высокой диффузионной подвижности углерода в стали. Легирование поверхности образца углеродом привело к формированию в ней высокой плотности наноразмерных карбидов металла типа $Me_{23}C_6$, зафиксированной методом просвечивающей электронной микроскопии. А поверхностная твёрдость образца повысилась в 2.5 раза по сравнению с его исходной твёрдостью. Представляется, что соответствующим поиском оптимальных режимов технологического комплекса можно получить широкий спектр необходимых модифицированных поверхностных структур изделий из стали методами ионно-плазменного легирования.

В зависимости от параметров (токов и мощностей) генераторов газоразрядной плазмы, магнетронно-распылительных систем и электродуговых испарителей, а также давления азот-аргоновой газовой смеси с помощью представляемых установок были получены многокомпонентные покрытия самого различного состава, например, TiN/Cu, Ti–Si–B–N, (FeCrNi)N, Ti–Al–Si–Cu–O–C–N,

Ti–Ni–Cr–Al–Si–Cu(Sn)–N, *n*-TiC/a–C(Ni, Cr, Al) и др. Указанные покрытия обладали значениями микротвёрдости от 26 до 60 ГПа, нанокристаллической структурой с размером зёрен от 50 до 4 нм, высокой величиной адгезии, низким коэффициентом трения (менее 0.3), а также высокой термической стабильностью твёрдости при отжиге в вакууме вплоть до температуры T = 900 °С. При этом бомбардировка ионами газоразрядной плазмы в процессе осаждения покрытий позволяла управлять размерами и ориентацией зёрен растущего покрытия с контролем химико-фазового состава, кристаллической структуры, физико-механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vetter J. and Bergmer W. // Proc. XVII Int. Symp. on Discharge and Electr. Insul. in Vacuum. – Darmstadte, Germany, 1992. – P. 647–651.
2. Дороднов А.М., Петросов В.А. // ЖТФ. – 1981. – Т. 51. – Вып. 3. – С. 110–115.
3. Борисов Д.П., Коротаев А.Д., Кузнецов В.М. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 57. – № 3/2. – С. 62–64.
4. Борисов Д.П., Коротаев А.Д., Кузнецов В.М., и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 57. – № 3/3. – С. 47–51.
5. Коротаев А.Д., Гончаренко И.М., Коваль Н.Н., Щанин П.М. // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 1. – С. 36–40.
6. Гончаренко И.М., Коваль Н.Н., Щанин П.М. // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 3. – С. 48–53.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
E-mail: borengin@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.13.

Борисов Дмитрий Петрович, ст. науч. сотр.;
Коротаев Александр Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор;
Кузнецов Владимир Михайлович, к.ф.-м.н., зав. лабораторией;
Романов Василий Яковлевич, инженер;
Терехов Павел Алексеевич, студент;
Шулепов Иван Анисимович, к.т.н., ст. науч. сотр.