

04;05.1

Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом

© Ю.Х. Ахмадеев, И.М. Гончаренко, Ю.Ф. Иванов,
Н.Н. Коваль, П.М. Щанин

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск
E-mail: schanin@opee.hcei.tsc.ru

В окончательной редакции 13 марта 2005 г.

Приведены результаты исследования азотирования титана марки ВТ1-0 при низких давлениях и низких температурах ($\leq 550^\circ\text{C}$) в плазме тлеющего разряда с полым катодом. В плазме с концентрацией $n = 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ диффузионное насыщение титана азотом происходит при плотностях ионного тока на катоде $1.6 - 4.0 \text{ mA/cm}^2$, причем, как было установлено в процессе насыщения, определяющую роль играет атомарный азот. Выявлено формирование градиентной структуры с высокой 14 GPa микротвердостью на поверхности.

В настоящее время для увеличения поверхностной твердости, износостойкости и коррозионной стойкости титановых сплавов используется метод диффузионного насыщения азотом в плазме тлеющего [1–4], дугового [5] разрядов и облучения потоками ионов [6]. В большинстве случаев азотирование осуществляется при высоких ($800 - 900^\circ\text{C}$) температурах и давлениях порядка ($100 - 1000$) Pa в течение нескольких часов. Однако при высоких температурах (превышающих температуру полиморфного $\alpha \Rightarrow \beta$ превращения) азотирование низколегированных сплавов титана приводит к росту кристаллитов, изменению микроструктуры и снижению служебных характеристик материала. При низких температурах ($\leq 550^\circ\text{C}$) азотирование титанового сплава ВТ-18У осуществлено при облучении поверхности ионными потоками с общей дозой 10^{20} см^{-2} вначале с энергией ионов $3 \cdot 10^4 \text{ eV}$, а затем с энергией $3 \cdot 10^2 \text{ eV}$ [6] и сплава ВТ-22 в тлеющем разряде с полым катодом [5], а чистого титана в тлеющем разряде низкого давления (1 Pa) в „триодной системе“ [7], позволяющей получать на поверхности катода высокие (до 4 mA/cm^2) плотности ионного тока.

В настоящее время нет единой точки зрения на механизм диффузионного насыщения азотом, однако большинство авторов считают,

что определяющую роль при азотировании и особенно при низких температурах играют ионы молекулярного и атомарного азота. В [7] полагают, что при азотировании чистого титана необходимым условием получения высокой твердости является бомбардировка поверхности наряду с ионами высокоэнергетичными нейтралами, которые в приповерхностном слое создают вакансии и дефекты для ускорения диффузии атомарного азота. Если рассматривать азотирование как плазмохимический процесс, то необходимо дополнительное условие, при котором насыщение азотом осуществляется в плазме, содержащей атомы N и ионы N^+ , т.е. наряду с ионизацией необходимо создавать условия, при которых диссоциация азота максимальна.

Цель настоящей работы — выявление особенностей насыщения азотом технически чистого титана ВТ1-0 в тлеющем разряде при низких давлениях, изучение процесса формирования азотированного слоя в зависимости от температуры образца и параметров разряда, исследование структуры слоя и его фазового состава.

Схематично установка представлена на рис. 1. В центре вакуумной камеры на держателе 1 укреплен полый катод 2, выполненный в виде цилиндра диаметром 80 мм и длиной 120 мм. На боковой поверхности цилиндра имеются два окна 3 и 4. Первое длиной 100 мм и шириной 10 мм, а второе, закрытое мелкоструктурной сеткой, длиной 100 мм и шириной 20 мм. Для исключения искривления прикатодного слоя и сохранения равномерности облучения ионами образцы 5 диаметром 25 мм и толщиной 5 мм заглублены заподлицо на внутренней поверхности торцевых крышек полого катода. Температура образцов измерялась термопарой (9). Относительно анода (камеры) на полый катод подавалось отрицательное напряжение (7). В камере с помощью дополнительного источника 6 на основе дугового разряда с холодным полым катодом [8] создавалась плазма с регулируемой в широких пределах, за счет изменения тока дугового разряда, концентрацией. Это позволяло зажигать и поддерживать горение тлеющего разряда в сильноточной форме при низких давлениях. Чистый азот N_2 или смесь рабочего газа ($Ar-N_2$) вводится через систему напуска и регулировки давления источника газоразрядной плазмы (8). В качестве материала исследования был использован технически чистый титан марки ВТ1-0. Процесс азотирования проводился в следующей последовательности. При давлении аргона в вакуумной камере $P_{Ar} = 4.4 \cdot 10^{-1}$ Pa, отрицательном напряжении смещения на полой катод $U_p = (0-1500)$ V и

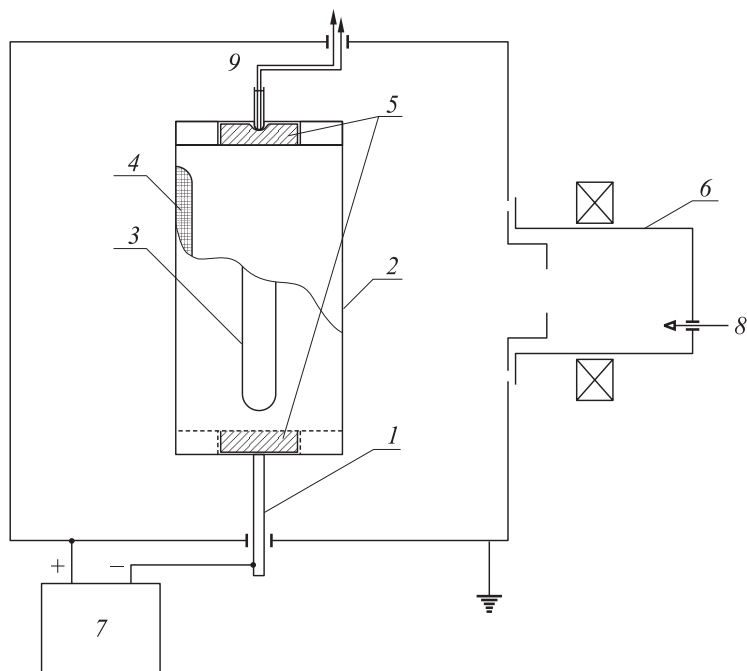


Рис. 1. Схема эксперимента.

токе разряда генератора газоразрядной плазмы $I_p = 50$ А осуществлялась очистка и тренировка полого катода в течение 10–20 min. Затем в систему через источник напускалась смесь рабочего газа (40% Ar, 60% N₂) или чистый азот. Изменением скорости откачки турбомолекулярного насоса устанавливалось требуемое давление и зажигался тлеющий разряд. Процесс азотирования при различных давлениях осуществлялся в течение 4.5 h при температурах образцов 450, 550 и 750°C. Исследования структуры, фазового состава и механических свойств материала осуществляли методами металлографии травленого шлифа, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии хрупких сколов и экстрактивных угольных реплик, а также путем определения микро- и нанотвердости.

Зависимость микротвердости обрабатываемой поверхности образца от параметров тлеющего разряда и температуры образца приведена в

Зависимость микротвердости от параметров азотирования

Материал	P , Pa	T , °C	U_p , kV	J_i , mA/cm ²	HV , GPa	HV/HV_0
BT1-0	3.9	750	1.4	4.0	14	4.7
	2.8	550	1.4	3.9	8.2	2.7
	2.1	450	1.0	1.9	6.4	2.1

таблице. Из таблицы можно выявить некоторые тенденции азотирования. Микротвердость повышается с увеличением плотности ионного тока энергии ионов (напряжения горения разряда) и особенно резко — температуры образца. Так, увеличение температуры на 300°С приводит к увеличению микротвердости более чем в 2.2 раза. Со стороны, обращенной к плазме, наблюдается интенсивное травление поверхности за счет распыления ионами, ускоренными в прикатодном слое.

В процессе исследований было установлено, что если к тыльной стороне образца исключен доступ ионов, а поступают только атомарный и молекулярный азот, то отсутствует травление, поверхность имеет золотистый цвет, а микротвердость на этой поверхности практически совпадает с микротвердостью на обращенной к плазме поверхности, т.е. азотирование происходит с одинаковой интенсивностью. Некоторое насыщение азотом с обратной по отношению к стороне облучения стороны наблюдалось и в [4]. Профили микротвердости азотированного титана марки BT1-0 при различных значениях температуры представлены на рис. 2. Отчетливо выявляется протяженный слой толщиной 50–60 μm , твердость которого значительно превышает твердость исходного материала. Из анализа полученных при наноиндентировании данных также следует, что величина нанотвердости тыльной стороны образца сравнима с нанотвердостью лицевой. Этот факт означает то, что при высоких напряжениях горения тлеющего разряда со стороны, обращенной к катодному слою (лицевая сторона образца), происходит только частичное стравливание поверхности вследствие распыления материала ионами и быстрыми нейтралами, образованными в результате перезарядки.

Наличие нитридного слоя и слоя диффузионного насыщения, формирующихся в титане марки BT1-0, отчетливо выявляется и при анализе поверхности поперечных сечений образцов, образующихся в результате хрупкого разрушения материала (рис. 3). Поверхностный слой, судя по рельефу, имеет субмикроструктурное строение с размером

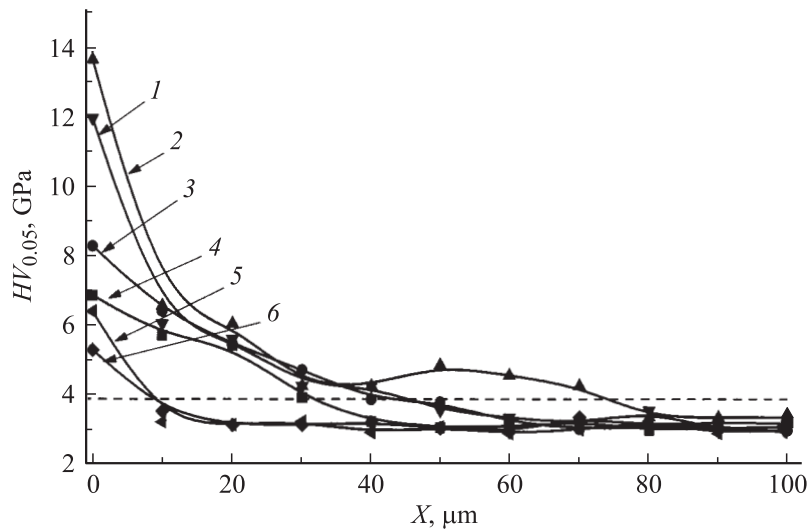


Рис. 2. Профили микротвердости титана марки ВТ1-0, подвергнутого азотированию в плазме тлеющего разряда с полым катодом при низких давлениях и температурах, °С: 1, 2 — 750; 3, 4 — 550; 5, 6 — 450. Кривые 1, 3, 5 — тыльная; 2, 4, 6 — лицевая стороны образца. Пунктирной линией обозначена величина микротвердости образца до азотирования.

кристаллитов $\sim 350\text{--}400$ nm. Максимальной твердостью, в полной мере выявляемой лишь при использовании нанотвердомера, обладает поверхностный слой, твердость которого, в зависимости от нагрузки на индентор (50 и 200 mH), изменяется в пределах от 10 до 18.5 ГПа. Толщина данного слоя уменьшается от 1.5 до 0.1 μm по мере снижения температуры азотирования от 750 до 450 °С. Анализ фазового состава нитридного слоя, проведенный методами дифракционной электронной микроскопии, показал, что наряду с осколками состава TiN на угольной реплике обнаруживаются окислы (TiO и TiO₂) и сравнительно редко гидриды (TiH₂) титана. Как правило, оксиды и гидриды титана являются пленками толщиной в десятки нанометров. Толщина осколков нитрида титана составляет сотни нанометров.

Для обнаружения влияния аргона на диссоциацию азота и роли ионов N⁺ и атомов N в процессе азотирования в плазме тлеющего разряда были проведены исследования зависимости микротвердости от

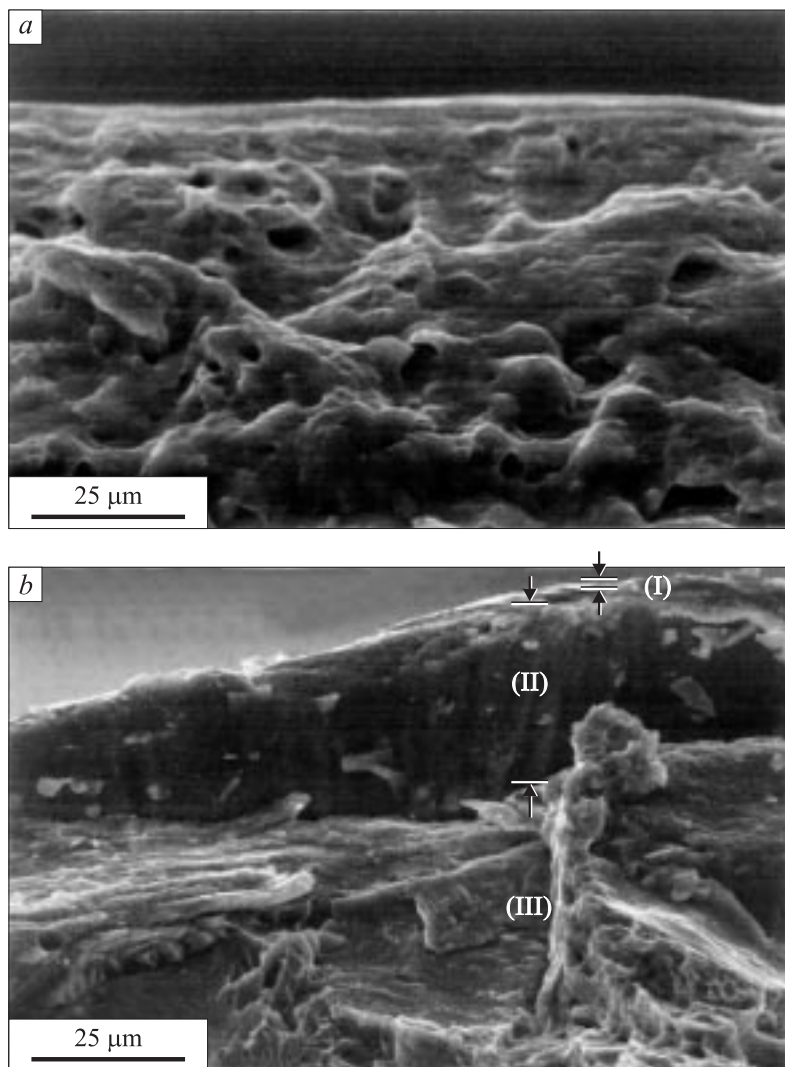


Рис. 3. Структура поверхности разрушения титана марки ВТ1-0, до (а) и после (б) азотирования при температуре 550°С в течение 4.5 h в плазме тлеющего разряда. I — нитридный слой, II — слой диффузионного насыщения азотом, III — слой термического влияния.

содержания Ar в рабочей смеси при постоянных давлении рабочего газа, напряжении горения разряда и температуре образца. При увеличении аргона в смеси от 0 до 40% микротвердость повышается на 15–20%. Это, вероятно, можно объяснить увеличением степени диссоциации азота в смеси, которое сопровождается увеличением количества атомов N и ионов N⁺. Последнее согласуется с результатами работы [9], в которой показано, что количество ионов N⁺ повышается при увеличении Ar в смеси.

Таким образом, из анализа результатов, полученных в настоящей работе, следует, что насыщение титана азотом является плазмохимическим процессом, в котором определяющую роль играет атомарный азот, образующийся в результате диссоциации азота, при возбуждении электронных состояний молекул электронами, осциллирующими в полем катоде, с последующим распадом возбужденных молекул. На поверхности формируется многослойная структура с высокой микротвердостью, состоящая из слоя нитрида титана, слоя диффузионного насыщения и слоя термического влияния, плавно переходящего в основной объем материала. Поверхностный слой, имеющий характерный золотистый цвет, содержит наряду с нитридом титана включения окисной и гидридной фаз.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 02–02–39002.

Список литературы

- [1] *Rei K.T., Lampe T.* // Mater. Sci. Eng. 1985. V. 69. P. 437–481.
- [2] *Панайоти Т.А.* // ФХОМ. 2003. № 4. С. 70–78.
- [3] *Smyslov A.M., Safin E.V.* // Proc. of 5th Conf. on Modif. of Mater. with Particle Beams and Plasma Flow. Tomsk, Russia. 2000. P. 352–353.
- [4] *Будилов В.В., Аззамов Р.Д.* // Proc. of 6th Intern. Conf. on Modif. of Mater. with Particle Beams and Plasma Flow. Tomsk, Russia. 2002. P. 428–431.
- [5] *Неровный В.М., Перемитько В.В.* // ФХОМ. 1995. № 3. С. 49–54.
- [6] *Гусева М.И., Гордеева Г.М., Мартыненко Ю.В. и др.* // ФХОМ. 1999. № 2. С. 11–16.
- [7] *Efstathios I. Meletis.* // Surf. and Coatings Technology. 2002. V. 149. P. 95–113.
- [8] *Щанин П.М., Коваль Н.Н., Ахмадеев Ю.А., Григорьев С.В.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 5. С. 24–29.
- [9] *Cao Z.X., Oecher H.* // J. Vac. Sci. Technology. A V. 22(2). March/Apr. 2004. P. 321–323.