

На правах рукописи

Ахмадеев Юрий Халяфович

**НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНЫЙ ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД С ПОЛЫМ КАТОДОМ
ДЛЯ АЗОТИРОВАНИЯ ТИТАНА**

05.27.02 – вакуумная и плазменная электроника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в Институте сильноточной электроники
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор технических наук,
Коваль Николай Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор,
Окс Ефим Михайлович
(Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники, г. Томск)

кандидат технических наук,
Степанов Игорь Борисович
(Федеральное государственное научное
учреждение Научно-исследовательский
институт ядерной физики, г. Томск)

Ведущая организация: Институт электрофизики УрО РАН,
г. Екатеринбург

Защита состоится « 10 » апреля 2007 г. в 14³⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.031.01 в Институте сильноточной электроники
СО РАН по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института сильноточной
электроники СО РАН

Автореферат разослан « » 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

Д.И. Проскуровский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Хорошо известна превалирующая роль свойств поверхностного слоя в обеспечении надежности, долговечности и заданного ресурса деталей, узлов и агрегатов машин и механизмов. Применение газоразрядной плазмы в процессах поверхностной модификации твердых тел, например, при азотировании титана и его сплавов, применяемых в медицине, авиакосмической промышленности, является актуальной задачей, т.к. позволяет увеличить скорость азотирования в 3-5 раз по сравнению с традиционной технологией газового азотирования. Использование широко распространенного в промышленности азотирования в тлеющем разряде для увеличения поверхностной твердости, износостойкости и коррозионной стойкости титана и титановых сплавов, подразумевает наличие относительно высоких давлений и высоких температур. Однако при температурах, превышающих температуру $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфного превращения ($885-900^\circ\text{C}$), азотирование технического титана VT1-0, не содержащего в своем составе легирующих присадок (Cr, V и др.), наряду с упрочнением поверхности, как правило, приводит к изменению микроструктуры, росту зерна, и, как следствие, к разупрочнению основы образцов и изделий, что во многих случаях неприемлемо.

Использование дугового разряда, характеризующегося низким напряжением горения, высоким значением разрядных токов и широким диапазоном давлений, при которых он стабильно зажигается и горит, может являться одним из вариантов решения проблем, возникающих при проведении процесса азотирования в тлеющем разряде. Однако наличие в плазменном потоке, генерируемом дуговыми разрядами с катодным пятном, большого количества микрокапель материала распыляемого катода, накладывает ограничения на использование их в процессах модификации поверхности. Дуговые разряды с накалившимся катодом позволяют получать относительно чистую (бескапельную) газоразрядную плазму, однако имеют ограниченный срок службы катода, особенно при использовании химически активных газов. Более высоким ресурсом обладают газоразрядные системы с полым катодом, в которых катодное пятно формируется на внутренней поверхности холодного полого катода. Однако и в таких системах полностью исключить попадание материала распыляемого катода на образец или изделие практически невозможно.

В то же время, представляется целесообразным использование тлеющего разряда с полым катодом, поскольку вследствие более высокой энергетической эффективности из-за осцилляции электронов внутри него это позволит понизить рабочее давление. Также с целью повышения энергетической эффективности и снижения рабочего давления обычно создаются условия для получения минимального напряжения горения разряда. Одним из вариантов решения подобной задачи является инжекция в разрядную область быстрых электронов. Если при этом использовать внешнюю инжекцию заряженных частиц в полый катод путем создания объемной газоразрядной плазмы дуговым раз-

рядом с холодным полым катодом, можно уйти в сторону низких давлений при сохранении всех положительных качеств обычного тлеющего разряда.

В настоящее время нет единой точки зрения на механизм диффузионного насыщения металлов азотом, однако ряд авторов считают, что в процессе азотирования, особенно при низких температурах, участвуют как атомарный азот, так и ионы 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 происходит максимальная диссоциация молекулярного азота.

Таким образом, тематика диссертационной работы, направленная на решение проблемы низкотемпературного азотирования титана, представляется актуальной, поскольку позволит улучшать технологические параметры приповерхностного слоя деталей, изготовленных из титана и его сплавов, без ухудшения его объемных свойств и тем самым обусловит дальнейшее развитие технологий, направленных на улучшение эксплуатационных свойств изделий, изготовленных из титана.

Цель исследований.

Разработка оборудования и определение режимов низкотемпературного азотирования технического титана при низких давлениях в тлеющем разряде с полым катодом, функционирование которого инициируется и поддерживается дуговым разрядом с полым катодом.

Основные задачи исследований:

1. С целью оптимизации режимов генерации однородной низкотемпературной плазмы в больших ($\sim 0.2 \text{ м}^3$) объемах, пригодной для технологических циклов обработки титана, провести исследование газоразрядного плазмогенератора на основе дугового разряда с холодным полым катодом при горении дуги на различных материалах и при напуске в рабочую камеру различных газов.

2. Разработать меры, улучшающие фильтрацию от микрокапель анодной плазмы, создаваемой газоразрядным плазмогенератором на основе дугового разряда с холодным полым катодом для исключения загрязнения плазмы тлеющего разряда продуктами эрозии катода дугового плазмогенератора.

3. Определить режимы, позволяющие проводить низкотемпературное ($< 600 \text{ }^\circ\text{C}$) азотирование технического титана при низких давлениях.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Проведено исследование генератора плазмы с холодным полым катодом на основе дугового разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях при горении дуги на таких материалах как нержавеющая сталь, медь, дюралюминий, графит. Показано, что для всех используемых материалов катода характерна слабая зависимость тока разряда от напряжения его горения и высокая степень устойчивости горения дуги.

2. Показано, что для исследованного генератора плазмы с холодным полым катодом на основе дугового разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях, увеличение напряжения горения дуги и снижение тока разряда при увеличении аксиального магнитного поля, связано с падением проводимости плазмы в прикатодной области разряда. Эти нежелательные эффекты можно компенсировать за счет увеличения частоты столкновений электронов, посредством повышения давления газа в полном катоде.

3. Разработана оригинальная электродная система, состоящая из набора дополнительных конструктивных элементов катода для плазмогенератора на основе дугового разряда с холодным полым катодом, позволяющая сократить проникновение капельной фракции материала из полого катода в разрядную камеру без использования дополнительных электрических и магнитных полей.

4. Впервые предложена, реализована и исследована разрядная система на основе несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом, инициируемого и поддерживаемого дугой низкого давления. Установлены особенности горения несамостоятельного тлеющего разряда при низких давлениях. Данная разрядная система позволяет получать при давлениях ~ 0.5 Па и плотностях тока до 4 mA/cm^2 плазму с концентрацией $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, что позволило провести низкотемпературное ($< 600 \text{ }^\circ\text{C}$) азотирование технического титана.

5. Показано, что структура, микротвердость и трибологические свойства азотированного технического титана в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом существенно зависят от состава рабочего газа. Так повышение твердости при азотировании титана по сравнению с азотированием в чистом азоте наблюдается при использовании смеси (в частности $\text{N}_2\text{-He}$) с высоким сечением ионно-молекулярных реакций образования атомарного азота. Азотирование в смеси $\text{N}_2\text{-He}$ позволяет сократить время процесса более чем в 2 раза при сохранении тех же параметров азотированного слоя, что и при азотировании в чистом азоте. Данная структура приповерхностного слоя детали достигает толщины $60\text{--}70 \text{ мкм}$ с твердостью до 14 ГПа . Следует подчеркнуть, что слой TiN формируется за счет диффузионных процессов, а, следовательно, не имеет четкой границы раздела с подложкой и не подвержен отслаиванию.

Практическая ценность работы заключается в том, что на основании проведенных исследований разработана разрядная система на основе несамостоятельного тлеющего разряда, и предложены технологические режимы, позволяющие проводить эффективное низкотемпературное ($< 600 \text{ }^\circ\text{C}$) азотирование технического титана и его сплавов. За счет выбора оптимальных смесей рабочего газа и режима азотирования можно сократить время процесса азотирования технического титана более чем в 2 раза при прочих одинаковых условиях. Кроме того, результаты работы могут быть использованы при низкотемпературном азотировании сталей.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В электродуговом плазмогенераторе низкого давления рост напряжения горения разряда и снижение тока разряда при высоком магнитном поле,

необходимом для стабилизации катодного пятна на фиксированной траектории внутри полого катода, можно компенсировать повышением давления газа пропускаемого через полый катод, т.е. за счет увеличения проводимости плазмы с ростом частоты столкновений электронов с молекулами газа.

2. В электродуговом плазмогенераторе низкого давления дополнительный изогнутый полый катод меньшего диаметра, геометрически экранирующий катодное пятно вакуумной дуги, позволяет практически устранить попадание микрокапель в анодную область разряда и на находящиеся в ней образцы и детали.

3. Несамостоятельный тлеющий разряд с полым катодом, инициируемый и поддерживаемый плазмой газоразрядного плазмогенератора с холодным полым катодом на основе дугового разряда с катодным пятном, позволяет в стационарном режиме горения несамостоятельного тлеющего разряда провести низкотемпературное (<600 °С) азотирование технического титана при низких давлениях (~1–5 Па).

4. Микроструктура, твердость и трибологические свойства титана, подвергнутого азотированию в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом, существенно зависят от состава рабочего газа. При горении разряда в смесях, содержащих неон или гелий, азотирование происходит более эффективно, чем в чистом азоте и аргон-азотной смеси за счет более высоких сечений ионно-молекулярных реакций образования атомарного азота. Азотирование в смеси N₂-He позволяет сократить время процесса более чем в 3 раза, при сохранении тех же параметров азотированного слоя, что и при азотировании в чистом азоте.

Апробация работы. Основные результаты данной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 9^{ой} Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (Красноярск, 2003); 30^{ой} Международной конференции по плазме (Корея, Джеджу, 2003); 7^{ой} и 8^{ой} Международной конференции по модификации материалов пучками заряженных частиц и потоками плазмы (Томск, 2004, 2006); 11^{ой} Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2005); 1^{ой} и 2^{ой} Всероссийских конференциях молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2005, 2006); 7^{ой} Международной школе-семинаре молодых ученых «Актуальные проблемы физики, технологий и инновационного развития» (Томск, 2005); Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2005); 3^{ей} Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии» (Томск, 2006).

Личный вклад автора.

Автору принадлежит основная роль в получении результатов описанных в диссертации. Научному руководителю доктору технических наук Н.Н. Ковалю и главному научному сотруднику доктору физ.-мат. наук П.М. Щанину при-

надлежат определение цели и постановка задач исследований. Автор внес определяющий вклад в планирование и проведение экспериментов, и анализ полученных результатов. Соавторы, участвовавшие в исследованиях по отдельным направлениям, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации. Обсуждение и анализ полученных результатов проводились соискателем совместно с научным руководителем и доктором физ.-мат. наук П.М. Щаниным. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично.

Публикации. По теме диссертации опубликовано **6 статей** в отечественных и **1 статья** в зарубежном научных журналах, **8 докладов** в трудах отечественных и зарубежных научных конференций.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения с общим объемом 116 страниц, содержит 50 рисунков и 10 таблиц. Список цитируемой литературы включает 119 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлена научная новизна и практическая ценность результатов, приведены основные защищаемые научные положения и сведения о публикациях по теме диссертации.

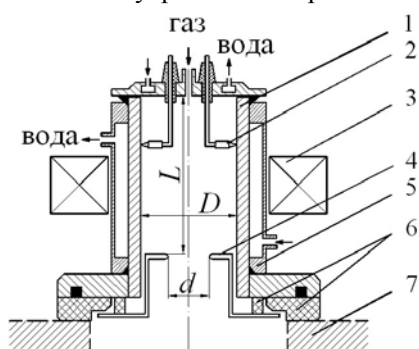
В первой главе, *“Методы азотирования титана”* являющейся обзорной, представлен анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных различным методам азотирования титана и его сплавов. Выбор данного материала обусловлен тем, что титан и его сплавы широко используются в промышленности и медицине благодаря таким своим свойствам как малый удельный вес, высокая коррозионная стойкость и биологическая совместимость. Однако невысокая твердость, а соответственно и низкая износостойкость этих материалов, является одной из причин ограничивающих их более широкое применение. Причем в большинстве случаев достаточно повысить твердость не всей титановой детали, а лишь ее поверхности, чтобы существенно улучшить функциональные и эксплуатационные свойства детали.

Рассматриваются такие методы азотирования титана, как газовое азотирование, ионная имплантация, лазерное азотирование, азотирование в плазме тлеющего и дугового разряда. Особое внимание уделяется системам с тлеющим разрядом и в частности азотированию в тлеющем разряде с полым катодом, т.к. благодаря такой конфигурации может происходить интенсивное образование атомарного азота, играющего ключевую роль при низкотемпературном азотировании титана. Анализируется влияние состава газовой смеси и величины давления на параметры азотированного слоя. Проведенный анализ показал, что существует ряд проблем, которые необходимо решать с целью улучшения эксплуатационных характеристик поверхности изделий, таких как: высокая температура обработки, высокое давление рабочего газа, большая

длительность процессов приводящих к необратимым изменениям структуры, прочностных характеристик титана, а также увеличение энергетической эффективности всего процесса в целом. Это позволило сформулировать основные задачи исследований.

Вторая глава “Генераторы низкотемпературной плазмы на основе разряда низкого давления с полым катодом” посвящена исследованию генераторов низкотемпературной плазмы на основе разряда низкого давления с полым катодом используемых для азотирования титана. Приведено описание экспериментальной установки и ее основных узлов, конструкций разрядных систем и особенностей их работы. Представлены результаты исследования параметров плазмы, генерируемой плазмогенератором на основе дугового разряда с холодным полым катодом. Исследуемый плазмогенератор является одним из основных элементов разрядной системы, которая использовалась в дальнейшем для азотирования титана.

Для проведения экспериментальных исследований и технологических процессов была выбрана промышленная напылительная установка типа ННВ-6.6 И1. Модернизация установки сводилась к замене стандартных дуговых испарителей на плазменный источник с холодным полым катодом на основе самостоятельного дугового разряда низкого давления с катодным пятном, а также установке систем регистрации параметров плазмы и температуры образцов. Упрощенная конструкция и фотография внешнего вида плазменного источника с холодным полым катодом представлены на рис. 1. Полый цилиндрический катод 1 диаметром 110 мм и длиной 200 мм, выполненный из нержавеющей стали, меди или другого электропроводящего материала, помещался в аксиальное магнитное поле, создаваемое короткой магнитной катушкой 3. Полый катод полностью охлаждался проточной водой, благодаря цилиндрической рубашке 5. Инициирование катодного пятна на внутренней поверхности поло-



го катода осуществляется пробоем по поверхности диэлектрика в поджигающем устройстве (триггер) 2. На одном из торцов катода, обращенного к полюсу аноду (вакуумной камере 7), установлено устройство для гашения дуг 4, выполненное в виде цилиндрического стакана, дно которого выполнено в виде диафрагмы. Дугогаситель находится под плавающим потенциалом и предотвращает развитие дуги по поверхности изолятора 6, через который полый катод соединяется с ваку-

Рис. 1. Плазмогенератор с холодным полым катодом: 1- полый цилиндрический катод; 2- поджигающее устройство (триггер); 3- короткая магнитная катушка; 4- дугогаситель; 5- цилиндрическая рубашка охлаждения катода; 6- изоляторы; 7- вакуумная камера (полый анод).

умной камерой, являющейся полым анодом в данной разрядной системе. Дугогаситель также препятствует прямому проникновению нейтральных частиц и микрокапель материала катода в полый анод, так как диаметр его центрального отверстия 55 мм в 2 раза меньше диаметра полого катода. Напуск рабочего газа осуществляется непосредственно в полый катод.

В процессе исследования параметров разряда при горении дуги на таких материалах как нержавеющая сталь, медь, дюралюминий, графит и при напуске в рабочую камеру различных газов (кислород, аргон, азот), было установлено, что для всех исследованных газов при постоянном давлении $p = 4.4 \cdot 10^{-1}$ Па и магнитном поле $B = 0.6 - 14$ мТл напряжение горения разряда практически не зависит от тока разряда. В атмосфере аргона дуга горит при наиболее низком напряжении $U_p = 22 - 24$ В. В рабочем диапазоне давлений $p = 8 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-1}$ Па изменения напряжения горения разряда не превышают 10 %, т.е. вольтамперные характеристики для всех использованных в экспериментах газов имеют линейный характер. Наиболее существенное влияние на напряжение горения и ток разряда оказывает магнитное поле. После зажигания разряда при некотором начальном магнитном поле дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к повышению напряжения горения и снижению тока разряда (рис. 2). Такой характер зависимостей параметров дугового разряда с холодным полым катодом объясняется тем, что в скрещенных электрическом (E) и магнитном (B) полях на электроны, эмитированные катодным пятном и ускоряемые в катодном падении потенциала, действуют силы, стремящиеся возвратить их на катод. На катод возвращаются, в основном, электроны, не испытавшие неупругих столкновений (отсечка электронов) с атомами и молекулами газа. По мере увеличения магнитного поля длина траектории таких электронов уменьшается и увеличивается число электронов, не участвующих в ионизационных процессах. Это приводит к снижению тока разряда и повышению напряжения его горения, что, в свою очередь, ведет к увеличению катодного падения

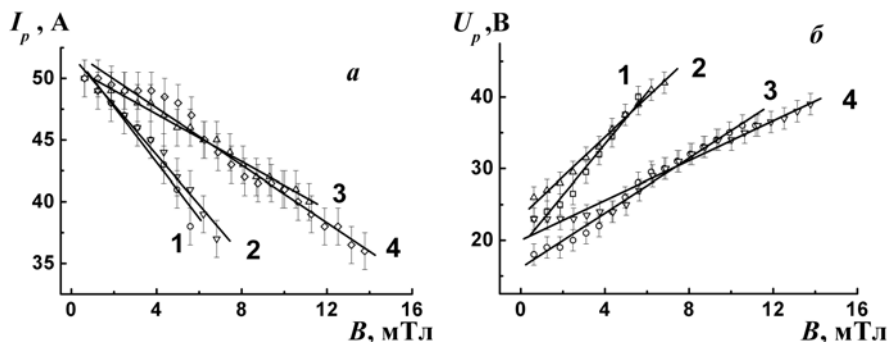


Рис. 2. Зависимость тока разряда (а) и напряжения горения (б) от изменения магнитного поля при напуске: 1 – кислорода; 2 – азота; 3 – аргона в разрядный промежуток с медным полым катодом и 4 – аргона в разряде с полым катодом из нержавеющей стали. Давление газа: $p = 4.4 \cdot 10^{-1}$ Па.

потенциала и относительному увеличению степени ионизации. Снижение тока разряда и его погасание после достижения критического значения, вероятно, связаны с уменьшением продольной (совпадающей с направлением электрического поля) проводимости плазмы, определяемой из выражения:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{\sigma_e}{1 + \omega_H^2 / \nu_m^2}, \quad (1)$$

где $\sigma_e = e^2 n_e / m \nu_m$ – проводимость в отсутствие магнитного поля, $\omega_H = eB/m$ – циклотронная частота, $\nu_m = n_g v \sigma$ – частота столкновений электрона. Здесь v – скорость электрона, n_e – концентрация электронов, n_g – концентрация нейтралов, σ – транспортное сечение упругих столкновений.

Как следует из выражения (1), с увеличением магнитного поля и, соответственно, циклотронной частоты происходит уменьшение продольной проводимости, что и приводит к снижению тока разряда. В свою очередь это можно компенсировать за счет увеличения частоты упругих столкновений электронов, посредством повышения давления газа в полном катоде. Отличия в скорости изменения тока разряда при увеличении магнитного поля и горении дуги в различных газах объясняется различными значениями частоты столкновений электрона с атомами и молекулами рабочего газа.

В данной разрядной системе катодное пятно в скрещенных электрическом и магнитном полях движется по круговой орбите по внутренней поверхности полого катода в максимуме магнитного поля. Продукты распыляемого материала катода – микрокапли, атомы и ионы оседают, в основном, на противоположной, относительно катодного пятна, поверхности полого катода, снижая эрозию полого катода и повышая его ресурс. Некоторая часть распыляемого материала катода, зависящая от диаметра отверстия d в торцевом дугогасителе (рис. 1), в виде ионов, атомов и микрокапель может поступать в анодную часть разряда. Как показали исследования, при диаметре отверстия 5 см после горения дуги в течение 1 часа на поверхности мишени, расположенной в анодной части разряда на расстоянии 300 мм от полого катода, осаждаются капли размером 0.5–4 мкм с плотностью 100–120 мм⁻² и 10–30 мм⁻² при диаметре отверстия 1.5 см.

Исследование влияния магнитного поля на величину капельной фракции, выходящей из полого катода в полый анод, показали, что при прочих равных условиях увеличение магнитного поля в 2 раза с 6 мТл до 12 мТл и соответственного увеличения в 1.5 раза частоты вращения катодного пятна в полном катоде с 1.7 об/сек. до 2.6 об/сек. приводит к уменьшению в 2.3 раза доли микрокапель, оседающих на образцах, расположенных на расстоянии 30 см от плазмогенератора (в центре вакуумной камеры). Данный факт объясняется меньшим разогревом локальных участков полого катода из-за большей скорости движения катодного пятна по поверхности полого катода.

Известно, что наибольшее количество микрокапель, выходящих из катодного пятна стационарной вакуумной дуги, направлено под углом $\sim 30^\circ$

к поверхности катода, поэтому в исследуемой разрядной системе требуются дополнительные меры для предотвращения их поступления в полый анод и, в первую очередь, за счет прямого пролета капле из области катодного пятна в анодную полость. Исходя из этого была предложена и исследована конструкция источника плазмы, в которой полый катод состоит из двух цилиндрических частей различного диаметра (рис.3). Основной катод имеет диаметр 110 мм и длину 200 мм, а дополнительный диаметром $d=50$ мм и длиной 100 мм, электрически и конструктивно соединенный с основным, соответствовал диаметру отверстия дугогасителя. Такая конструкция позволяет сравнивать проникновение микрокапель в анодную полость в случае электродной системы с дугогасителем и исследуемых систем с составным катодом.

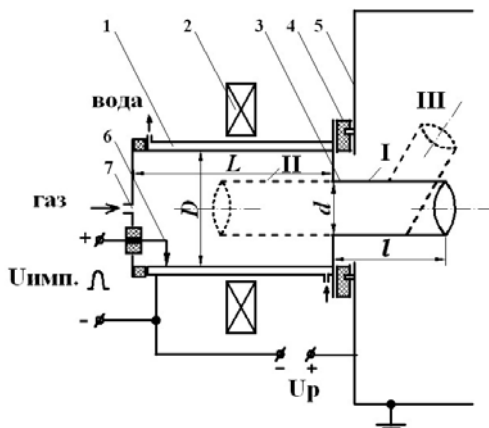


Рис. 3. Схема разрядной системы дугового источника плазмы с составным катодом: 1- полый катод; 2- короткая магнитная катушка; 3- дополнительный катод; 4- изолятор; 5- полый анод; 6- триггер; 7- газовод. I-дополнительный катод обращен внутрь полого анода, II-внутри полого катода, III-под углом 45° к оси плазмогенератора внутри полого анода.

По результатам измерений параметров плазмы плоским зондом и количества капель, усредненных по пяти точкам мишени расположенной в центре вакуумной камеры, при различных типах дополнительного катода показано, что при одинаковых длинах и различных конфигурациях дополнительного полого катода параметры плазмы в рабочем объеме вакуумной камеры практически не изменяются, а наиболее предпочтительным вариантом является катодная система с изогнутым дополнительным катодом, направленным внутрь полого анода, при котором количество микрокапель, проникающих в полый анод минимально.

В работах по выявлению особенностей и закономерностей генерации газоразрядной плазмы при низких давлениях и высоких плотностях тока была разработана и изготовлена разрядная система на основе несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом, схематично представленная на рис. 4. В центре вакуумной камеры на держателе 1 укреплялся полый катод 2 из нержавеющей стали, выполненный в виде цилиндра диаметром 70 мм и длиной 120 мм. На боковой поверхности цилиндра имеются два фрезерованных окна 3 и 4. Первое длиной 100 мм и шириной 10 мм, а второе, закрытое мелкоструктурной сеткой, длиной 100 мм и шириной 20 мм. Смесь рабочего газа вводилась через систему напуска и регулирования давления в источник газоразрядной плазмы. Относительно анода (камеры) на полый катод от источника 12

подавалось отрицательное напряжение до 1500 В. В камере, с помощью дополнительного источника на основе дугового разряда с холодным полым катодом создавалась газоразрядная плазма, что позволяло зажигать и поддерживать горение несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом в сильноточной форме при относительно низких давлениях. Окно, закрытое сеткой, необходимо для облегчения зажигания несамостоятельного тлеющего разряда между внутренними стенками полого катода и полым анодом (камерой). Чистый азот N_2 или смесь рабочего газа (N_2 -Ar, N_2 -He, или N_2 -Ne) вводилась через систему напуска и регулировки давления в источник газоразрядной плазмы. Следует отметить, что в исследованных режимах горения тлеющего разряда при выключении или уменьшении тока дополнительного дугового разряда, тлеющий разряд погасал, что свидетельствует о его несамостоятельности.

Эксперименты по исследованию несамостоятельного тлеющего разряда с полым титановым катодом включали в себя эксперименты по изучению влияния геометрических размеров окна полого катода (рис. 5), давления и рода газа, напускаемого в разрядный объем, а также тока дугового плазмодогенератора на параметры тлеющего разряда. Проведенные исследования зависимости напряжения горения тлеющего разряда и плотности тока от давления смеси (N_2 -60%+Ar-40%) рабочих газов при двух размерах окна полого катода показали,

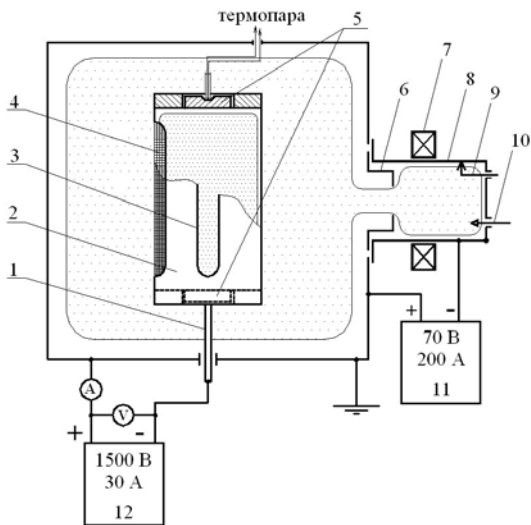


Рис. 4. Схема эксперимента: 1—держатель; 2—полый катод; 3—окно; 4—окно закрытое мелкоструктурной сеткой; 5—образцы; 6—дугогаситель; 7—короткая магнитная катушка; 8—полый катод; 9—поджигающее устройство; 10—ввод газа; 11—источник питания дугового разряда; 12—источник высокого напряжения для питания тлеющего разряда.

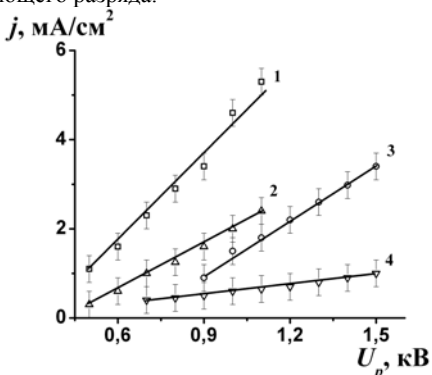


Рис. 5. Зависимости плотности катодного тока тлеющего разряда от напряжения его горения: 1—окно 12 мм, давление 4.6 Па; 2—окно 20 мм, давление 4.6 Па; 3—окно 12 мм, давление 1.5 Па; 4—окно 20 мм, давление 1.5 Па.

что с увеличением площади окна ток разряда уменьшается, что, вероятно, связано с уходом электронов и ионов из области генерации плазмы. Полученные зависимости позволяют выбирать в широких пределах режимы горения, в том числе, с заданной плотностью мощности.

В третьей главе “Азотирование титана” приведены результаты работы по азотированию технического титана в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом.

В работах по выявлению особенностей и закономерностей насыщения азотом технического титана в тлеющем разряде с полым катодом при низких давлениях и сравнительно низких температурах использовалась разрядная система, схематично представленная на рис. 5. В качестве материала исследования использовался технический титан ВТ1-0. Для поддержания низкой рабочей температуры при проведении процесса с высокими плотностями тока несамостоятельного тлеющего разряда, использовался импульсно-периодический режим подачи напряжения на полый катод и, соответственно, на образцы. Данный режим реализовывался с использованием специально разработанного блока управления, встраиваемого в штатную схему подачи высокого напряжения на полый катод и позволяющий изменять длительность импульса (от 0.01 до 999 сек.), частоту (от 0.001 до 100 Гц) и скважность (от 1 до 1000) подачи отрицательного напряжения на полый катод.

Из анализа результатов определения величины микротвердости поверхности обрабатываемых образцов при различных параметрах тлеющего разряда и температурах азотирования выявлены некоторые тенденции азотирования (табл. 1) такие как: микротвердость повышается с увеличением плотности катодного тока, напряжения горения разряда и, особенно резко, температуры образца. Так, повышение температуры азотирования на 300 °С привело к увеличению микротвердости более чем в 2 раза.

Таблица 1

Значения параметров азотирования и величины микротвердости поверхностного слоя титана ВТ1-0

| $P_{\text{смеси}}$, Па | T , °С | U_p , кВ | j , mA/cm ² | $HV_{0,5}$, ГПа | HV/HV_0 |
|-------------------------|----------|------------|--------------------------|------------------|-----------|
| 3.9 | 850 | 1.4 | 4.0 | 14 | 4.7 |
| 2.8 | 650 | 1.4 | 3.9 | 8.2 | 2.7 |
| 2.1 | 550 | 1.0 | 1.9 | 6.4 | 2.1 |

$P_{\text{смеси}}$ —давление смеси рабочих газов (60% N₂, 40% Ar), T —температура образца, U_p —напряжение горения несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом, j —плотность катодного тока, $HV_{0,5}$ —микротвердость на поверхности образца при нагрузке на индентор 0.5 Н, HV_0 —исходная микротвердость (~3 ГПа) на поверхности необработанного образца при нагрузке на индентор 0.5 Н.

Также в процессе исследований установлено, что если к тыльной стороне образца (из-за малого (<0.5 мм) зазора между образцом и подложкой) проникновение ионов исключено, а имеется доступ только атомарного и молекулярного азота, то травление предварительно полированной поверхности титана

отсутствует, поверхность приобретает золотистый цвет, а микротвердость на этой поверхности практически совпадает с микротвердостью на лицевой, т.е. обращенной к плазме, азотированной поверхности образца. Следовательно, азотирование происходит с примерно одинаковой интенсивностью как в присутствии в плазме ионов азота, так и в случае, когда доступ их к обрабатываемой поверхности исключен (рис. 6).

Анализ характерных изображений поверхности разрушения образцов титана (рис. 7) показал наличие двух явно различающихся слоев: поверхностный и промежуточный, плавно переходящий в основной объем материала. Поверхностный слой, судя по структуре излома, имеет субмикроструктурное строение с размером кристаллитов $\sim 350\text{-}400$ нм. Толщина данного слоя уменьшается от 1.5 до 0.1 мкм по мере снижения температуры азотирования от 850 до 550 °С. Как правило, данный слой имеет характерный золотистый цвет, что является косвенным признаком (в совокупности с полученными высокими значениями поверхностной твердости и износостойкости) образования нитрида титана. Промежуточный слой является, очевидно, слоем диффузионного насыщения образцов азотом. Толщина данного слоя уменьшается от 70 до 15 мкм при снижении температуры азотирования от 850 до 550 °С. За слоем диффузионного насыщения идет слой термического влияния плавно переходящий в основной объем материала.

В экспериментах для сравнительного анализа влияния различных газов на характеристики модифицированного слоя использовались чистый азот, аргон-азотная (50/50 %), неон-азотная (50/50 %) и гелиево-азотная (50/50 %) смеси газов. Неон и гелий были выбраны из условия высокого сечения ионно-молекулярной реакции с образованием атомарного азота, а аргон вследствие широкого его применения в исследованиях процесса азотирования. Показано, что при азотировании в аргон-азотной и в неон-азотной смесях микротвердость на поверхности увеличилась примерно на 30% и на 50% соответственно по сравнению с азотированием в чистом азоте. Увеличение микротвердости при азотировании в неон-азотной смеси связано с более высоким, примерно на порядок величины, сечением ионно-молекулярной реакции, чем в аргон-азотной смеси, несмотря на то, что при выше указанных напряжениях горения

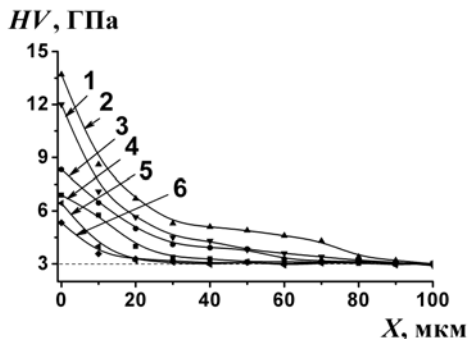


Рис. 6. Профили микротвердости приповерхностных слоев титана VT1-0, подвергнутого азотированию в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом при низких давлениях и температурах (°С) 850 (кривые 1 и 2), 650 (3, 4) и 550 (5, 6). Кривые 1, 3, 5 – тыльная; 2, 4, 6 – лицевая стороны образца. Пунктирной линией обозначена величина микротвердости образца до азотирования. Величина нагрузки на индентор твердомера составляла 0.5 Н. Время азотирования 4.5 часа.

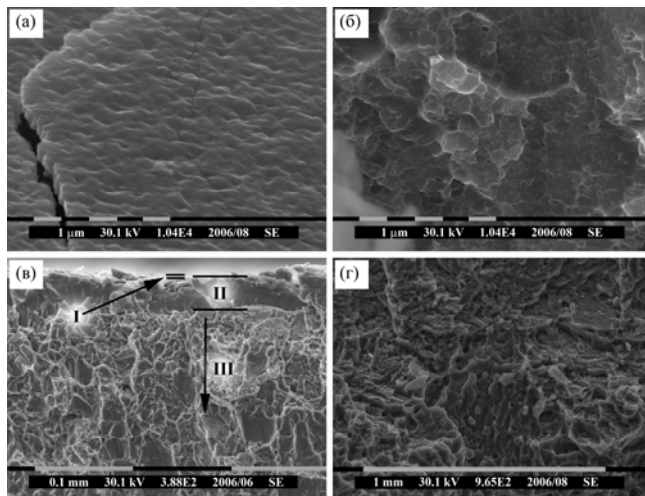


Рис. 7. Изображение структуры поперечного излома титана BT1-0, подвергнутого азотированию в плазме тлеющего разряда с полым катодом: а – нитридный слой; б – тонкая структура излома нитридного слоя; в – слой диффузионного насыщения; г – структура зоны термического влияния: I–нитридный слой, II–слой диффузионного насыщения, III–зона термического влияния.

разряда сечение ионизации неона в 2-3 раза ниже, чем аргона и азота. В тоже время введение в смесь гелия позволяет повысить микротвердость почти в 2.2 раза, поэтому в гелиево-азотной смеси за меньшее в 2 раза время можно получить более высокую микротвердость на поверхности, чем в аргон-азотной смеси. По мере увеличения времени азотирования скорость насыщения азотом замедляется, особенно с обратной стороны образца, что связано с образованием на поверхности пленки TiN, препятствующей проникновению азота в диффузионный слой. Со стороны, обращенной к разряду, этот слой частично расплывается быстрыми ионами и нейтралами, образованными в результате перезарядки. Было установлено также, что при азотировании в гелиево-азотной смеси уменьшается шероховатость поверхности, обращенной в сторону разряда. Это обусловлено меньшим травлением поверхности вследствие того, что в диапазоне энергий (50–1500) эВ коэффициент распыления ионами He на два порядка ниже, чем ионами Ar.

Представлены результаты анодной поляризации выполненной в 0.8% растворе NaCl титана BT1-0 в исходном состоянии и после азотирования в аргон-азотной и гелиево-азотной смесях. Видно, что в азотированных образцах повышается коррозионный потенциал. На лицевой стороне повышается коррозионный ток, что указывает на снижение коррозионной стойкости азотированного образца. На обратной стороне образца, где существует не растравленный TiN-слой, коррозионная стойкость повышается по сравнению с неазотированным исходным состоянием. Следует отметить, что увеличение тока коррозии на лицевой стороне, возможно, связано с увеличением эффективной площади

поверхности вследствие ее травления ионами.

С использованием методов трибологических исследований показано, что повышение микротвердости приповерхностных слоев титана ведет к существенному снижению интенсивности износа образцов. Минимальная интенсивность износа, составляющая $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм³/м·Н (величина интенсивности износа исходного материала равна $2.5 \cdot 10^{-2}$ мм³/м·Н), была выявлена на образцах, имеющих после азотирования характерный золотистый цвет, обычно возникающий при образовании стехиометрического нитрида титана TiN. Одновременно со снижением интенсивности износа наблюдается заметное снижение (в 2 раза) коэффициента трения поверхности образцов, что также улучшает его трибологические характеристики. Результаты измерения интенсивности износа показали, что даже тонкий (~ 1 мкм) слой TiN, образовавшегося на поверхности титанового образца после его обработки в азотной плазме тлеющего разряда с полым катодом, препятствует быстрому истиранию образца индентором прибора для измерения интенсивности износа. Отсутствие четкой границы между образовавшимся слоем TiN с повышенной твердостью и основным объемом образца позволяет избегать отслаивания и быстрого его изнашивания, наблюдаемого в структурах получаемых при напылении твердого покрытия на более мягкую подложку и, таким образом, увеличивает ресурс работы изделия.

Таким образом, показана возможность плазменной обработки титана и его сплавов в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом, инициируемого и поддерживаемого дугowym разрядом с холодным полым катодом при давлении (2–4 Па) и температуре < 600 °С. Представленная технология позволяет проводить очистку (активацию) и азотирование в едином вакуумном цикле, что улучшает качество обработки и повышает ее производительность.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Модифицирован дуговой генератор газовой плазмы на основе разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях с холодным полым катодом, обеспечивающий при токах разряда до 200 А концентрацию плазмы до 10^{10} см⁻³ в объеме ~ 0.2 м³. Отличительной особенностью генератора является практическое отсутствие капельной фракции материала катода в генерируемой плазме.
2. Проведены исследования самостоятельного дугowego разряда низкого ($\sim 10^{-1}$ – 10^{-2} Па) давления с полым катодом, и показано, что при постоянном давлении и величине магнитного поля напряжение горения разряда лежит в диапазоне 20–50 В и слабо зависит от тока разряда при его изменении в широком (20–200 А) диапазоне.

3. Установлено, что повышение напряжения горения самостоятельной дуги с полым катодом и снижение ее тока при увеличении аксиального магнитного поля связано со снижением поперечной по отношению к магнитному полю проводимости плазмы вблизи катода. Увеличение частоты столкновений электронов, за счет изменения давления газа в полем катоде, позволяет компенсировать снижение проводимости плазмы.
4. На основании проведенных исследований разработана эффективная электродная система генератора плазмы практически исключая проникновение капельной фракции в полый анод (рабочую область).
5. Установлено, что иницируемый и поддерживаемый генератором дуговой плазмы несамостоятельный тлеющий разряд с цилиндрическим полым катодом при низком давлении зажигается и стабильно горит в сильноточной форме ($j=1-5 \text{ mA/cm}^2$) в широком диапазоне давлений ($p=0.1-4 \text{ Па}$). Ток разряда растет при увеличении напряжения и давления и уменьшается с увеличением площади выходного окна в результате ухода быстрых электронов из катодной полости.
6. Экспериментально показано, что процесс азотирования технического титана в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом происходит с высокой эффективностью при относительно низких ($<600^\circ \text{ C}$) температурах и низких давлениях (2–4 Па) за меньшие в 3–4 раза по сравнению с азотированием в обычном тлеющем разряде времена.
7. Установлено, что при одинаковых давлениях, температуре образцов и временах азотирования, за счет более высоких сечений (до 2-х порядков величины) ионно-молекулярных реакций образования атомарного азота типа $M^+ + N_2 \rightarrow N^+ + N^0 + M$, при разряде в смесях, содержащих 50% неона или гелия, азотирование происходит более эффективно, чем в чистом азоте и аргон-азотной смеси. При азотировании в гелиево-азотной смеси в течение 2-х часов на поверхности получена твердость более чем в 2 раза выше, чем в чистом азоте и более чем в 1.5 раза выше, чем в аргон-азотной смеси.
8. Использование несамостоятельного тлеющего разряда, горящего как в атмосфере чистого азота, так и в смесях азота с такими газами как аргон, неон и гелий, для азотирования титана позволяет повысить его эксплуатационные характеристики, например, износостойкость. Так интенсивность износа титанового образца после его азотирования в плазме несамостоятельного тлеющего разряда уменьшилась от $2.5 \cdot 10^{-2}$ до $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{м} \cdot \text{Н}$, что соответствует интенсивности износа покрытия из нитрида титана.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Akhmadeev Yu.H., Grigoriev S.V., Koval N.N., Lopatin I.V., Schanin P.M., Vershinin D.S. Plasma source based on arc discharge with cold hollow cathode // 30th IEEE International Conference on Plasma Science – 2003. – Jeju, Korea. – P.203.

2. Akhmadeev Yu.H., Grigoriev S.V., Koval N.N., and Schanin P.M. Plasma sources based on a low-pressure arc discharge // *Laser and Particle Beams*. – 2003. – №21. – P.249–254.
3. Щанин П.М., Коваль Н.Н., Ахмадеев Ю.Х., Григорьев С.В. Дуговой разряд с холодным полым катодом в скрещенных электрическом и магнитном полях // *ЖТФ*. – 2004. Т.74. вып. 5. С. 24.–29
4. Akhmadeev Yu.H., Schanin P.M., Koval N.N. Generation of gas-discharge plasma by an arc source with a cold hollow cathode // *VII International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. – Tomsk, Russia. – 2004. – P.70-73.
5. Щанин П.М., Коваль Н.Н., Ахмадеев Ю.Х. Генерация газоразрядной плазмы в дуговом источнике с холодным полым катодом // *ПТЭ*. – 2005. – № 3. – С.62-66.
6. Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31. – Вып. 13. – С.24-30.
7. Ахмадеев Ю.Х., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом // *11th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists «Modern technique and technologies» (MTT' 2005)*. – Tomsk, Russia. – 2005. – P.109-111.
8. Ахмадеев Ю.Х., Колубаева Ю.А., Крысина О.В. Азотирование титана в тлеющем разряде с полым катодом // *Сб. материалов I Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем»*. – Томск. – 2005. – С.299-301.
9. Ахмадеев Ю.Х. Влияние газовой среды на процесс азотирования титана в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления // *Сб. материалов Международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов»*. – Томск. – 2005. – С.7-11.
10. Ахмадеев Ю.Х., Григорьев С.В., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Вакуумно-дуговой плазмогенератор для создания бескапельной плазмы в больших объемах. // *Сборник докладов 7-й Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование», Международного семинара «Вакуумно-дуговой разряд с холодным катодом: физика, технологии и устройства», Международного научно-практического симпозиума «Наноструктурные функциональные покрытия для промышленности»*. – Украина, Харьков. – 2006. – Том I. – С. 145-149.
11. Ахмадеев Ю.Х. Влияние газовой среды на процесс азотирования технически чистого титана в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления // *Материалы 3-й Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии»*. – Томск. – 2006. – С.125-127.

12. Ахмадеев Ю.Х. Азотирование титана VT1-0 в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления в различных газовых средах // Сб. материалов II Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». – Томск. – 2006. – С.17-20.
13. Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М., Колубаева Ю.А., Крысина О.В. Азотирование титана в тлеющем разряде с полым катодом // Поверхность. – 2006. – №. 8. – С. 63-69.
14. Akhmadeev Yu.H., Ivanov Yu. F., Koval N.N., Lopatin I.V., Schanin P.M. Nitriding of commercially pure VT1-0 titanium and VT6 alloy in low pressure discharges // Изв. вузов. Физика. – 2006. –№ 8. Приложение. – С. 288-291.
15. Markov A.B., Günzel R., Reuther H., Shevchenko N., Akhmadeev Yu.H., Schanin P.M., Koval N.N., Rotshtein V.P., Proskurovsky D.I. Pulsed electron-beam irradiation followed by nitriding of Ti-6Al-4V titanium alloy // Изв. вузов. Физика. – 2006. –№ 8. Приложение. – С. 276-279.