

В.Л. Дзюба¹, Н.П. Кляхіна², Л.О. Васецька¹

Модифікування поверхні дрібнозернистого волоочильного інструменту іонами титану, хрому і азоту

¹ Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,
кв. Молодіжний, 20 а, м. Луганськ, 91034, Україна, e-mail: vasetskaya@iht.lg.ua

² Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне),
вул. Леніна, 31, м. Рубіжне Луганської обл., 93009, Україна, e-mail: klyahina@iht.lg.ua

Методом іонної імплантації отримані модифіковані покриття нітриду титану і хрому на підкладках конструкційних легованих сталей. Вивчені їх структура і фізичні властивості. Встановлено, що модифіковані шари, отримані при використанні титанової мішені володіють високою твердістю і адгезією, а поверхня конструкційних легованих сталей, модифікована нітридом хрому, володіє хорошими пластичними властивостями.

Ключові слова: іонна імплантація, нітрид титану, нітрид хрому, адгезія, модифіковане покриття, мікротвердість.

Стаття поступила до редакції 03.03.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Загальновідомо, що нітридні модифіковані покриття володіють низкою цінних властивостей, перспективних у ряді галузей техніки [1, 2]. Проте, ширше впровадження захисних нітридних покриттів стримується їх невисокою надійністю в процесі експлуатації деталей, тому вивчення зносостійкості, твердості і адгезії нітридних покриттів, отриманих методом іонної імплантації (ІІ) є актуальним.

У даній статті досліджуються отримані модифіковані захисні покриття нітриду титану і хрому методом іонної імплантації на підкладках конструкційних легованих сталей. Вивчається структура, кінетика зростання і властивості цих покриттів, а також їх використання як захисних покриттів на дрібнозернистому волоочильному інструменті.

I. Методика експерименту

Для отримання захисних покриттів на дрібнозернистому волоочильному інструменті в підкладку імпантувалися іони титану, хрому і азоту. Як підкладки були використані зразки сталі 40Х. Проводилася імплантація азоту углиб сталевих підкладок при кімнатній температурі і робочому тиску $5,32 \cdot 10^{-2}$ Па. Використовували мішені титану і хрому. Підкладки були зважені до і після імплантації на аналітичних вагах моделі ВЛР-200Г.

Для отримання якісних твердих і зносостійких покриттів важно підібрати правильно режим імплантації. У літературних даних [3] вказано, що зносостійкість покриттів максимальна при дозі впроваджуваних іонів $D = 10^{17}$ іон/см². Оскільки доза впроваджуваних іонів безпосередньо залежить від часу, то для імплантації нами були узяті зразки сталі 40Х в кількості 30 штук і проведено імплантацію при режимах: $U_p = 400$ В, $I_p = 0,5$ А, $U_m = 2$ кВ, $I_m = 50$ мА, $U_{\text{підкл.}} = 25$ кВ, $I_{\text{підкл.}} = 35$ мА. Час імплантації варіювався від 3 до 120 хв.

Доза іонів, упроваджених в підкладку складала $1,83 \cdot 10^{16} - 7,34 \cdot 10^{17}$ іон/см².

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1,2 показана структура сталі 40Х до і після імплантації нітриду титану. Перед імплантацією зразки протравлювалися розчином 4 % HNO₃ в етиловому спирті.

Візуально видно, що в процесі модифікації зерно зменшується і структура сталі стає більш дрібнозернистою, із збільшенням часу процесу модифікації поверхні (20 хв, рис. 1) видно утворення на поверхні сталі нітридної плівки. Далі при імплантації спостерігається структура сталі, але із збільшенням часу імплантації (60 хв., рис. 2), знову чітко видно нітридну плівку, що утворилася. Цей цикл повторюється із збільшенням часу імплантації.

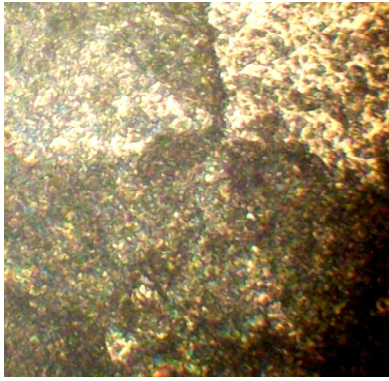


Рис. 1,а. Структура сталі 40Х до імплантації х 1320.

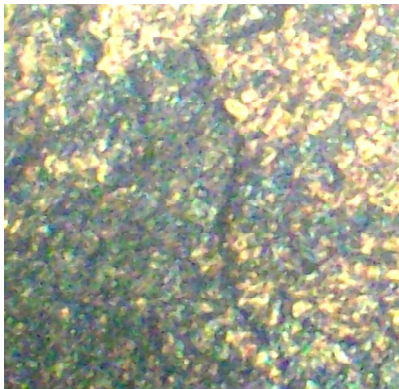


Рис. 1,б. Структура сталі 40Х після 20 хв. імплантації х 1320.

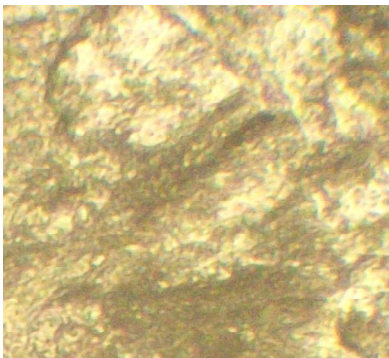


Рис. 2, а. Структура сталі 40Х до імплантації х 1320.

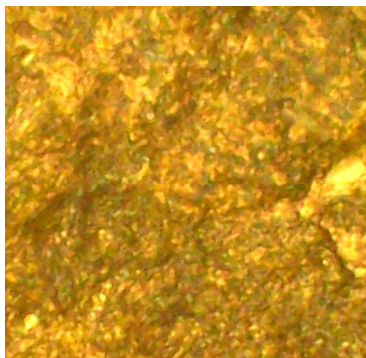


Рис. 2, б. Структура сталі 40Х після 60 хв. імплантації х 1320.

На нашу думку це пов'язано з наступними ефектами. На початкових етапах імплантації при енергії 25 кВ іони Ti і N проникають углиб сталі на певну глибину і дроблять зерно сталі - спостерігається дрібнозерниста структура. Із збільшенням часу імплантації, коли глибина проникнення углиб сталі цих іонів стає максимальною, вони починають взаємодіяти один з одним і утворюють нітрид титану на поверхні зразка. Далі за рахунок термічної і радіаційно-стимулюючої дифузії нітрид титану дифундує углиб сталевій підкладки, на поверхні з'являються зерна сталі і весь процес відбувається наново, з приходом нових атомів знову відбувається глибинна дифузія.

З переходом нових атомів (до 120 хв. імплантації) цей процес циклічно повторюється.

При використанні хромової мішені на конструкційних легованих сталевих підкладках (сталь 40Х) відбувається зростання фази нітриду хрому і в даному випадку зерно укрупнюється (рис.3, 4). Проте укрупнення зерна в даному випадку не призводить до зниження твердості, зносостійкості і адгезії, оскільки у авторів [4] відмічено, що фаза нітриду хрому має високу твердість.

Як показали вимірювання товщини модифікованих покриттів, кінетика зростання покриття на підкладці 40Х описується лінійним

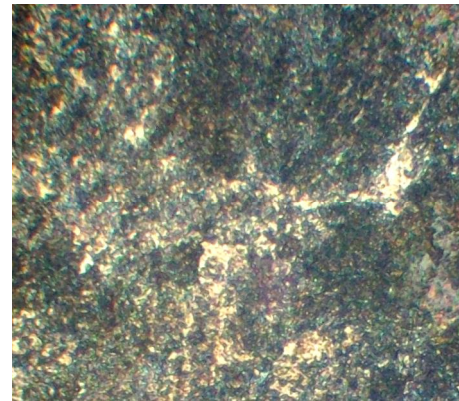


Рис. 3, а. Структура сталі 40Х після 10 хв. імплантації х 500.

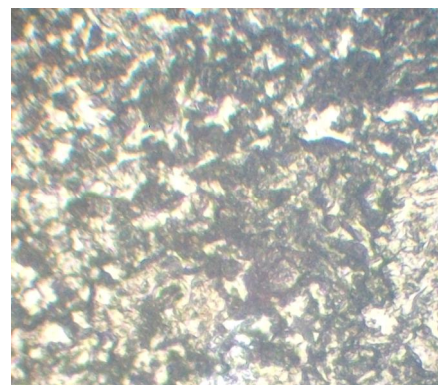


Рис. 3, б. Структура сталі 40Х після 20 хв. імплантації х 500.

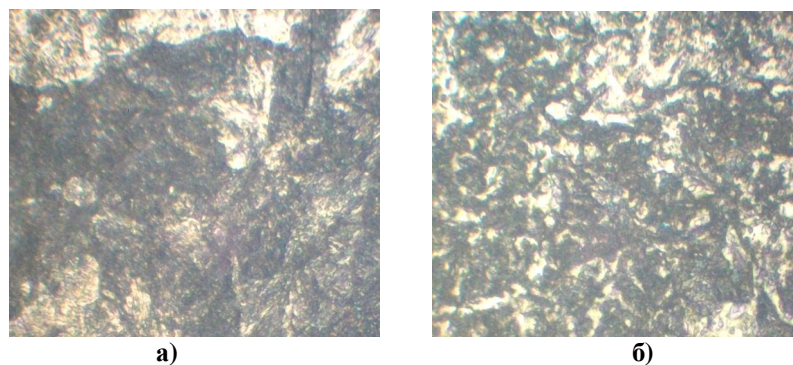


Рис. 4. Структура сталі 40X після 40 хв. (а) та після 50 хв. (б) імплантації x 500.

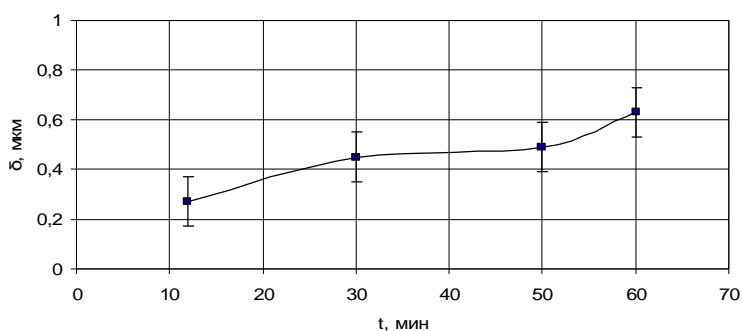
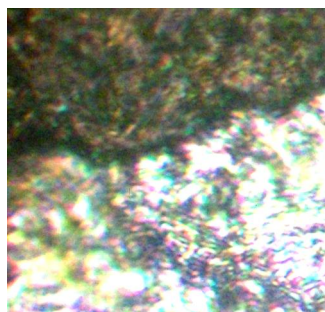
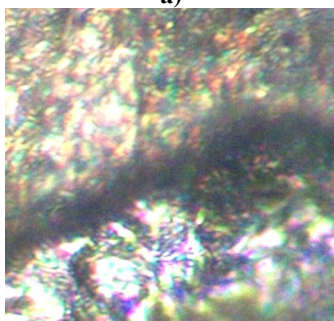


Рис. 5. Графік залежності товщини модифікованого покриття на підкладці сталі 40X від часу імплантації нітриду титану.



а)



б)

Рис. 6. Оптичний знімок поперечного зрізу модифікованого покриття на підкладці сталі 40X при 12 хв. (а) та при 60 хв. (б) імплантації x 1950.

законом до 50 хв. імплантації нітриду титану, що означає протікання на цих часах імплантації твердофазних реакцій і утворення хімічних сполук, а після 50 хв. імплантації ми спостерігаємо параболічну залежність зростання шару - фази, що утворилися, дифундують углиб сталевих ґрат (рис. 5).

Максимальний модифікований шар, отриманий на підкладках сталі 40X, складає 0,63 мкм (рис. 6), що відповідає теоретичним даним по проникненню атомів N і Ti углиб сталеві підкладки [5].

На рис. 7 приведена тимчасова залежність товщини модифікованого покриття на підкладці сталі 40X. Як і в попередніх випадках, на графіку ми спостерігаємо змішаний закон зростання шару - спочатку покриття росте по лінійному закону, а після 40 хв. імплантації спостерігається параболічний закон зростання. В даному випадку при використанні хромової мішені і імплантації іонів хрому в підкладку сталі, легованої хромом, відбувається інтенсивне зростання фази нітриду хрому, що наочно видно з дифрактограм. В результаті цього, за даних умов, у нас утворюється шар товщиною 0,9 мкм (рис. 8).

Дані по мікротвердості покриття нітриду титану свідчать про зміну фазового складу і структури покриття із збільшенням ширини модифікованого шару. Максимальна твердість покриття на підкладці сталі 40X при використанні титанової мішені досягає величини 3,58 ГПа (рис. 9).

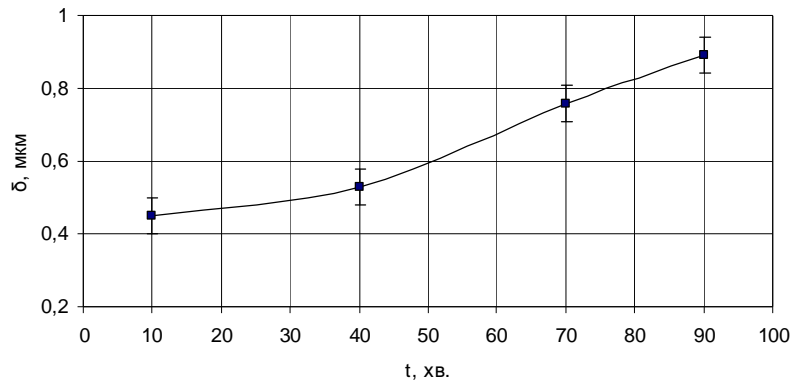
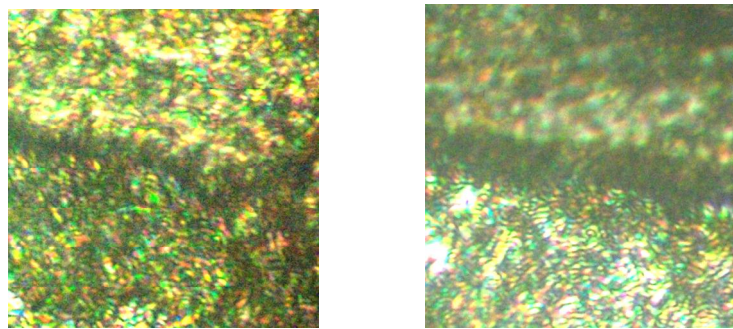


Рис. 7. Графік залежності товщини модифікованого покриття на підкладки сталі 40X від часу імплантації нітриду хрому.



а)

б)

Рис. 8. Оптичний знімок поперечного зрізу модифікованого покриття на підкладки сталі 40X при 10 хв. (а) та при 90 хв (б) імплантації x 1950.

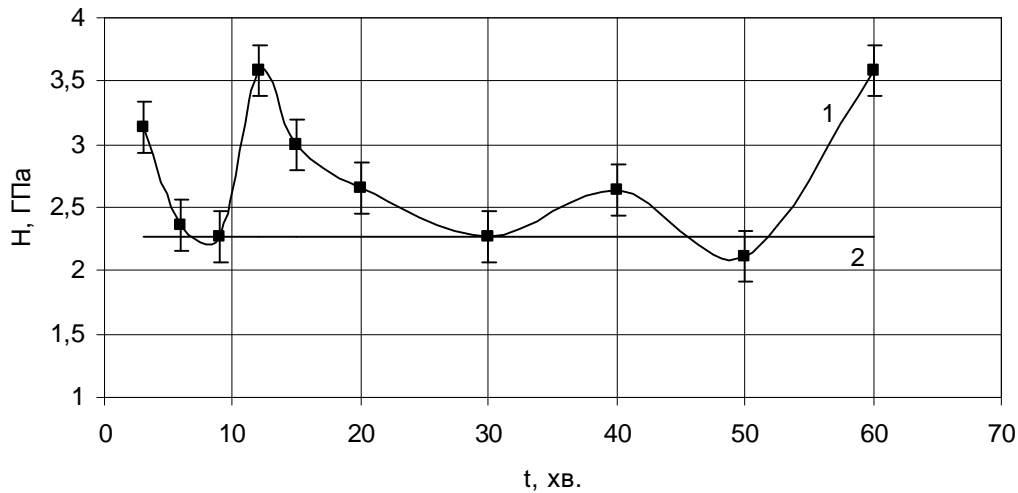


Рис. 9. Графік залежності твердості модифікованого покриття сталі 40X від часу імплантації нітриду титану: 1 - твердість композиції; 2 - твердість підкладки.

Як ми бачимо з графіка, модифікація шару у разі використання як підкладки конструкційних легованих сталей дає більше значення твердості, чим на конструкційних сталях [6]. Зв'язано це, на наш погляд, з утворенням фази нітриду хрому, яка має високе значення твердості. Характер кривої також є нелінійним, як і у випадках з конструкційними сталями, що пояснюється утворенням фаз нітриду

хрому на поверхні сталі, а також утворенням модифікованого шару.

Тимчасова залежність твердості модифікованого покриття сталі 40X при імплантації в її підкладку іонів хрому і азоту має максимальне значення при 10 хв. імплантації. При збільшенні часу імплантації (20 – 60 хв.) твердість покриття однакова і рівна на всіх ділянках часу ~ 4 ГПа. При подальшій

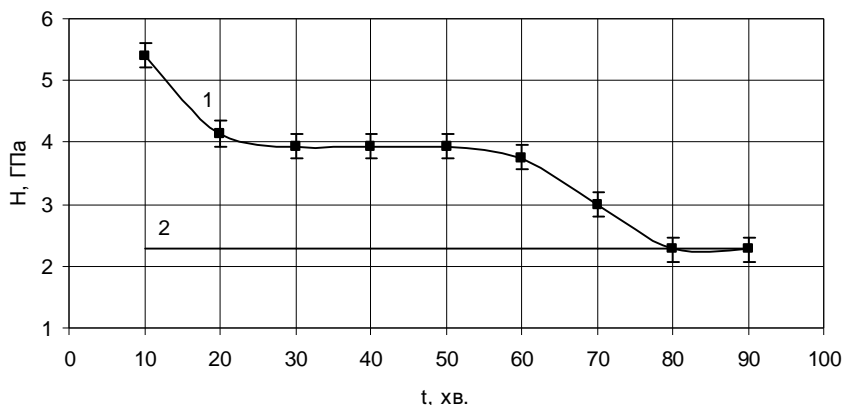


Рис. 10. Графік залежності твердості модифікованого покриття сталі 40X від часу імплантації нітриду хрому: 1 - твердість композиції; 2 - твердість підкладки.

модифікації поверхні (70 – 90 хв.) твердість системи знижується. Зв'язано це на наш погляд з тим, що із збільшенням часу опромінювання поверхні (більше 70 хв.) в поверхневому шарі виникає значна внутрішня напруга із-за безперервного надходження атомів азоту і хрому углиб підкладки. В результаті цього явища грати спотворюються, виникають внутрішні дефекти, що, у свою чергу, призводить до зниження твердості. Значення мікротвердості на 10 – 60 хв. імплантації мають в 2,4 рази більші значення, чим твердість необробленої підкладки. Максимальна твердість рівна 5,41 ГПа (рис. 10).

Вимірювання адгезії шару, модифікованого іонами азоту і титану на підкладки конструкційних легуваних сталей проводилося по загальноприйнятій методиці [7].

Для оцінки адгезії покриттів, модифікованих нітридом титану, були узяті зразки при $t = 12, 30, 50$ і 60 хв. імплантації, дані приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Оцінка величини адгезії модифікованих нітридних покриттів, ГПа, навантаження 15 г

Підкладка H, ГПа	Час імплантації, хв.			
	12	30	50	60
Сталь 40X	2,417	2,728	3,563	4,850

Для дряпання нами були взяті зразки, які мали різні значення твердості (рис. 11). З рисунка видно, що із збільшенням часу імплантації ширина канавки стає більш вузькою. Отже, величина адгезії зростає із збільшенням часу імплантації (рис. 12). Як і у разі конструкційних сталей покриття не видаляється з поверхні підкладки, що свідчить про достатньо

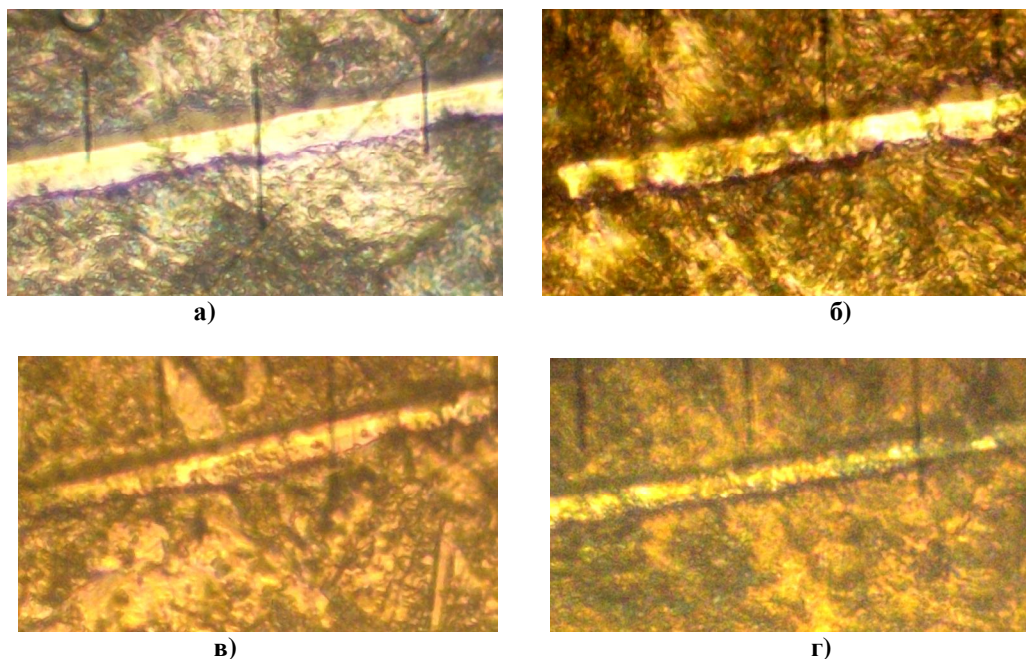


Рис. 11. Результати дряпання поверхні покриттів нітриду титану на сталі 40X при навантаженні на індентор 15 г після 12 хв. (а); після 30 хв. (б); після 50 хв. (в); після 60 хв. (г) імплантації x 800.

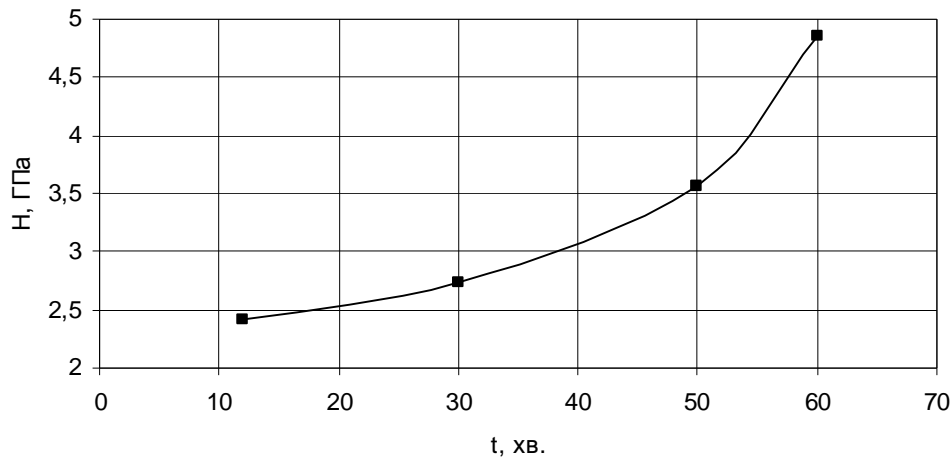


Рис. 12. Графік залежності величини адгезії модифікованого покриття сталі 40X від часу імплантації нітриду титану.

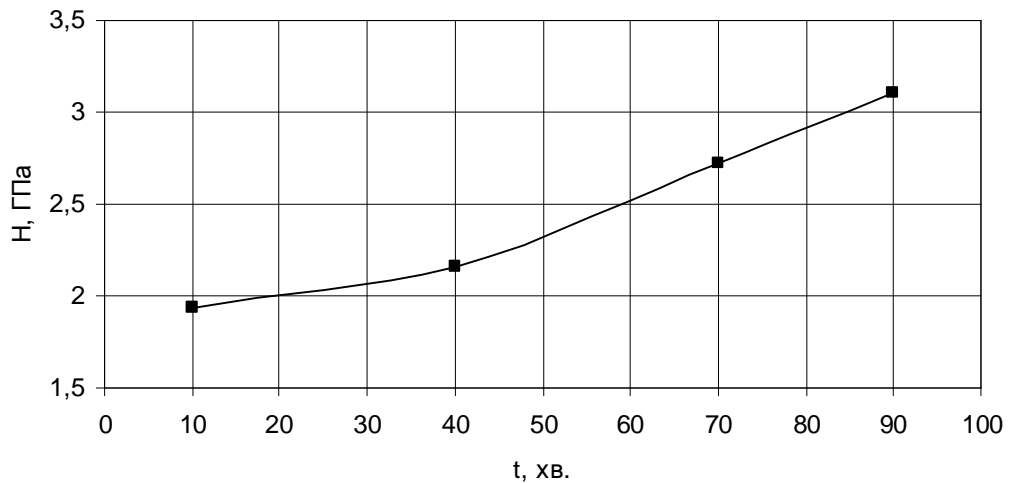


Рис. 13. Графік залежності величини адгезії модифікованого покриття сталі 40X від часу імплантації нітриду хрому.

сильну адгезію (у 6-8 разів, що перевищує адгезію у разі ВЧ-магнетронного розпилення [8]) і про хороші пластичні властивості модифікованої поверхні матеріалу.

Для оцінки адгезії покриттів, модифікованих нітридом хрому були узяті зразки при $t = 10, 40, 70$ і 90 хв. імплантації, дані приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Оцінка величини адгезії модифікованих нітридних покриттів, ГПа, навантаження 15 г

Підкладка H, ГПа	Час імплантації, хв.			
	10	40	70	90
Сталь 40X	1,935	2,156	2,728	3,104

Залежність величини адгезії від часу імплантації при використанні мішені Cr на підкладці сталі 40X нагадує залежність, отриману на підкладці сталі ВСтЗсп [6]. Проте величина адгезії в 1,75 разів вище (рис. 13) при використанні підкладки із сталі 40X. На наш погляд це пов'язано з тим, що в підкладці, легованій хромом при використанні хромової мішені інтенсивно формується фаза нітриду хрому в модифікованому шарі. Іони хрому, вибиті з мішені, досягаючи підкладки, в поверхневому шарі зустрічають не тільки атоми заліза, а також атоми хрому і вступають з ними у взаємодію. В результаті цього фази нітриду заліза і хрому формуються приблизно в однаковий проміжок часу і із збільшенням часу імплантації дифундують углиб сталевій підкладці.

Результати дряпання поверхні покриття указують на збільшення величини адгезії – візуально видно, що відбувається звуження канавки (рис.14).

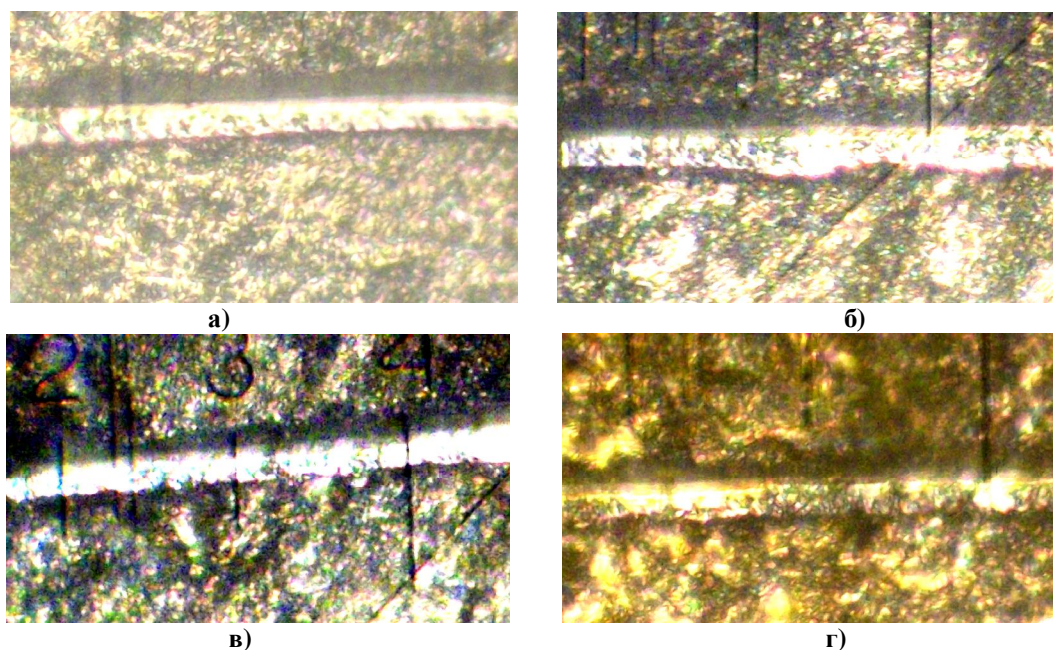


Рис. 14. Результати дряпання поверхні покриттів нітриду хрому на сталі 40Х при навантаженні на індентор 15 г після 10 хв. (а); після 40 хв (б); після 70 хв. (в); після 90 хв. (г) імплантації х 800

Дзюба В.Л. – доктор технічних наук, завідувач кафедри технології машинобудування, професор;
Кляхіна Н.П. – доцент, завідувач кафедри загальної фізики та технічної механіки Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного

університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне);
Васецька Л.О. – аспірант кафедри технології машинобудування Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

- [1] П.И. Игнатенко, Н.А. Кляхина, М.Ю. Бадекин. Структура и свойства пленок нитридов различных металлов, полученных методом ионной имплантации // *Неорганические материалы*, **41** (1), сс. 40-45 (2005).
- [2] *Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками*. Под ред. Дж.М. Поуга, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона. Машиностроение, М. 424 с. (1987).
- [3] *Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы*. Перевод с англ. под ред. д-ра физ.-мат. наук проф. В.С.Вавилова. Мир, М. 332 с. (1980).
- [4] Б.У. Асанов, В.П. Макаров. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением // *Вестник КРСУ*, (2), сс. 21-24 (2002).
- [5] А.Ф. Буренков. *Таблицы пространственных пробегов веществ*. М. 382 с. (1980).
- [6] В.Л. Дзюба, Н.А. Кляхина, Л.А. Васецкая. Исследование влияния режимов имплантации ионов на физико-механические свойства стали // *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*, (5), сс. 249-253 (2009).
- [7] П.А. Тополянский Исследование адгезионных свойств и механизма образования покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки // Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки : VII Междунар. практическая конференция-выставка, сс. 316-333 (2005).
- [8] В.А. Коновалов, Д.Н. Терпий. Кинетика нарастания и свойства наноструктурных пленок диборида гафния // *Журнал технической физики*, **79** (7), сс. 96-100 (2009).

V.L. Dzyuba¹, N.A Klyahina², L.A. Vasetskaya¹

Surface Modification Of Fine Drawing Tool By Titanium, Chromium And Nitrogen Ions

¹ East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal, 20 a Youth Blok,
Lugansk, 91034, Ukraine, e-mail: vasetskaya@iht.lg.ua.

² Rubezhnoye Institute of Chemical Technologies of the East Ukrainian National University named after Volodymyr Dal,
31 Lenin St., city Rubezhnoye, Lugansk region, 93009, Ukraine, e-mail: klyahina@iht.lg.ua.

Modified coatings of titanium nitride and chromium on structural alloy steel bases have been produced by the ion implantation method. Their structure and physical properties have been studied. Modified layers produced using a titanium target have been found to have high hardness and adhesion, the surface of structural alloy steels modified by chromium nitride having good plastic properties.

Key words: ion implantation, titanium nitride, chromium nitride, adhesion, modified coating, the microhardness.