

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ

Дзюба В. Л., Кляхина Н. А., Васецкая Л. А., Костенко И. Г.

Изучена структура, фазовый состав, кинетика роста и свойства покрытий нитрида циркония, имплантированных вглубь стальных подложек методом ионной имплантации. Установлено, что при использовании циркониевой мишени образуется поверхностный слой толщиной 1,02 мкм, который имеет крупнозернистую структуру, в 2,18 раза повышенную твердость системы «композит-подложка» и высокую адгезию (5,772 ГПа). Наблюдается уменьшение износа с увеличением времени имплантации у модифицированных слоев, полученных с помощью мишени циркония. Выявлена целесообразность применения покрытий нитрида циркония как наиболее эффективных для уменьшения износа на мелкоразмерном волоочильном инструменте.

Вивчено структуру, фазовий склад, кінетику зростання і властивості покриттів нітриду цирконію, імплантованих углиб сталевих підкладок методом іонної імплантації. Встановлено, що при використанні цирконієвої мішені утворюється поверхневий шар товщиною 1,02 мкм, який має крупнозернисту структуру, в 2,18 рази підвищену твердість системи «композит-підкладка» і високу адгезію (5,772 ГПа). Спостерігається зменшення зносу зі збільшенням часу імплантації у модифікованих шарів, отриманих за допомогою мішені цирконію. Виявлено доцільність застосування покриттів нітриду цирконію як найбільш ефективних для зменшення зносу на дрібнорозмірному волоочильному інструменті.

The structure, phase composition, growth kinetics and the properties of zirconium nitride coatings, implanted deeply into steel bases by ion implantation method have been studied by the authors. When using zirconium target 1,02 micron surface layer has been found to be formed which has a large granular structure, «composite-base» system hardness 2,18 times greater and high adhesion (5,772 GPa). There is a reduction in wear with increasing time of implantation in the modified layers, obtained by the target of zirconium. The feasibility of application of coatings of zirconium nitride as the most effective to reduce wear on the small-sized drawing tool is revealed.

Дзюба В. Л.

д-р техн. наук, проф. ВНУ им. В. Даля

Кляхина Н. А.

канд. физ.-мат. наук, доц., зав. кафедрой ИХТ ВНУ им. В. Даля

klyahina@iht.lg.ua

Васецкая Л. А.

аспирант ВНУ им. В. Даля

Костенко И. Г.

ст. преп. ИХТ ВНУ им. В. Даля

ВНУ им. В. Даля – Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, г. Луганск

ИХТ ВНУ им. В. Даля – Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля, г. Рубежное

УДК 533.59

Дзюба В. Л., Кляхина Н. А., Васецкая Л. А., Костенко И. Г.

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ

Общеизвестно, что нитридные модифицированные покрытия обладают рядом ценных свойств, перспективных в различных отраслях техники [1, 2]. Однако, более широкое внедрение этих нитридов, сдерживается их невысокой надежностью в процессе эксплуатации деталей, поэтому изучение структуры, твердости, износостойкости и адгезии нитридных покрытий, полученных методом ионной имплантации (ИИ) является актуальным.

В данной статье изучаются полученные модифицированные защитные покрытия нитрида циркония методом, основанным на бомбардировке поверхности подложки ионами высоких и средних энергий. Исследуется структура, кинетика роста и механические свойства этих покрытий.

Целью данного исследования является определение эффективности использования в качестве защитных покрытий на мелкогабаритном волоочильном инструменте покрытий нитрида циркония.

Для получения защитных покрытий на мелкогабаритном волоочильном инструменте в подложку имплантировались ионы циркония и азота. В качестве подложек были использованы образцы стали ВСтЗсп. Производилась имплантация азота вглубь стальных подложек при комнатной температуре и рабочем давлении $5,32 \cdot 10^{-2}$ Па. Использовали мишень циркония. Подложки были взвешены до и после имплантации на аналитических весах модели ВЛР-200 г.

Для получения качественных твердых и износостойких покрытий важно подобрать правильно режим имплантации. В литературных данных [3] указано, что износостойкость покрытий максимальная при дозе внедряемых ионов $D = 10^{17}$ ион/см². Так как доза внедряемых ионов непосредственно зависит от времени, то для напыления нами были взяты образцы стали ВСтЗсп в количестве 25 штук и произведено напыление при режимах: $U_p = 410$ В, $I_p = 0,3$ А, $U_m = 2,1$ кВ, $I_m = 40$ мА, $U_{подл} = 25$ кВ, $I_{подл} = 35$ мА. Время имплантации варьировалось от 10 до 90 мин. Доза ионов, внедренных в подложку составляла $6,69 \cdot 10^{16} - 6,02 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Дифрактометрические исследования модифицированных покрытий проводились на рентгеновской установке ДРОН-4. На рис. 1 представлены дифрактограммы, полученные после 30 и 80 мин имплантации. Из анализа дифрактограмм следует, что линии железа при малых временах имплантации (30 мин) смещены в сторону больших брегговских углов (примерно на 1°), что свидетельствует о сжатии кристаллической решетки на 0,8 %, т. е. на начальных временах имплантации происходит интенсивный вылет атомов железа из подложки в камеру. При 80 мин имплантации линии не смещаются, но изменяют свою интенсивность (примерно в 2 раза). С увеличением дозы облучения увеличивается доля нитридов мишени ZrN и уменьшается доля нитридов материала подложки Fe₂N и Fe₄N. Полученные покрытия являются многофазными.

Оптические исследования модифицированных покрытий проводились на металлографическом микроскопе МИМ-7. В работе произведен анализ результатов исследований структуры поверхности образцов до и после имплантации с использованием мишени циркония. Перед модификацией поверхности образцы протравливались раствором 4 % HNO₃ в этиловом спирте [4]. На начальных временах имплантации ионов циркония и азота в подложку конструкционной стали ВСтЗсп наблюдается уменьшение размера зерна (рис. 2). Однако уже при 40 мин имплантации наблюдается укрупнение зерна новообразовавшейся фазы (рис. 3).

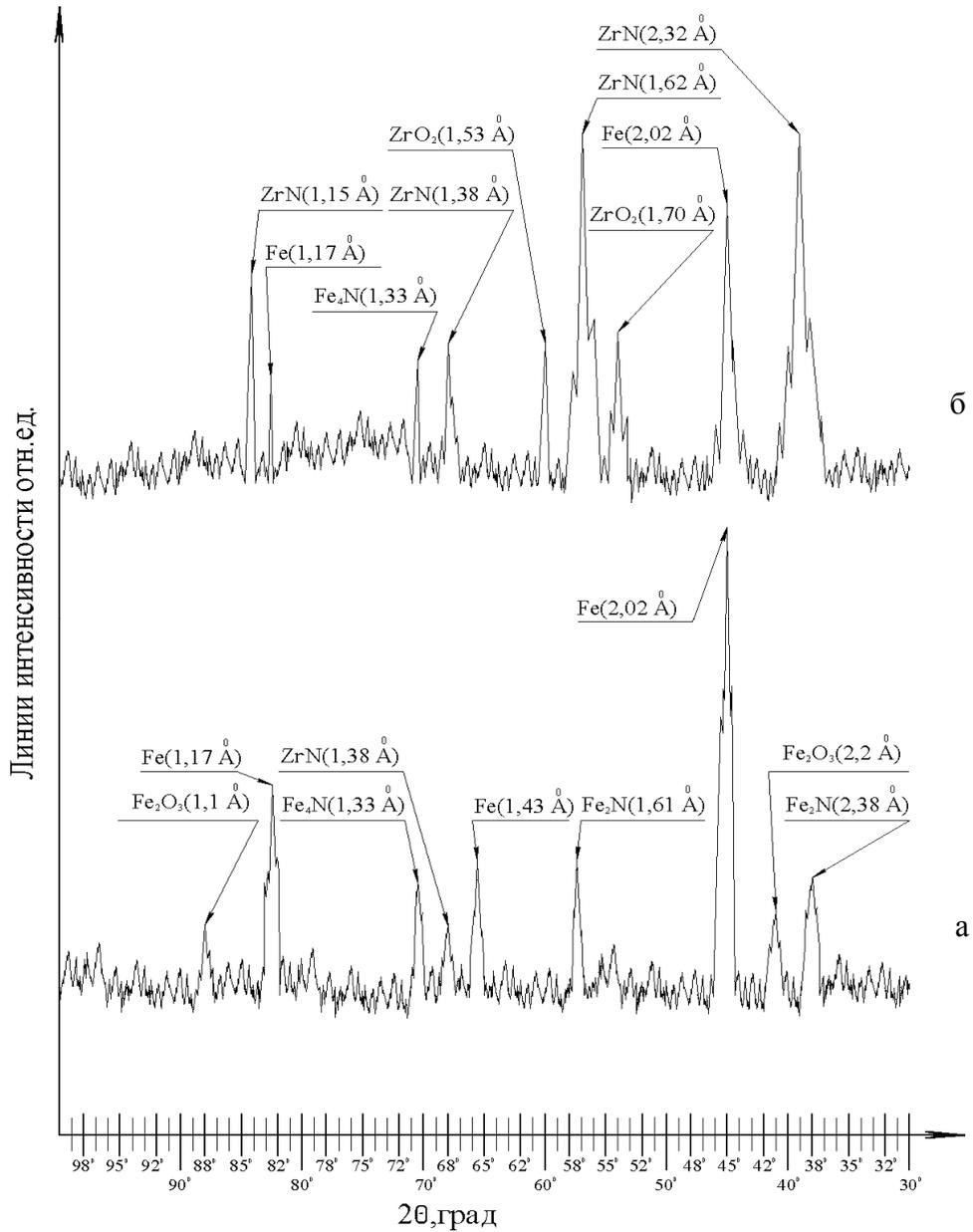


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий, полученных на подложке ВСтЗсп при: а – 30 мин; б – 80 мин имплантации нитрида циркония

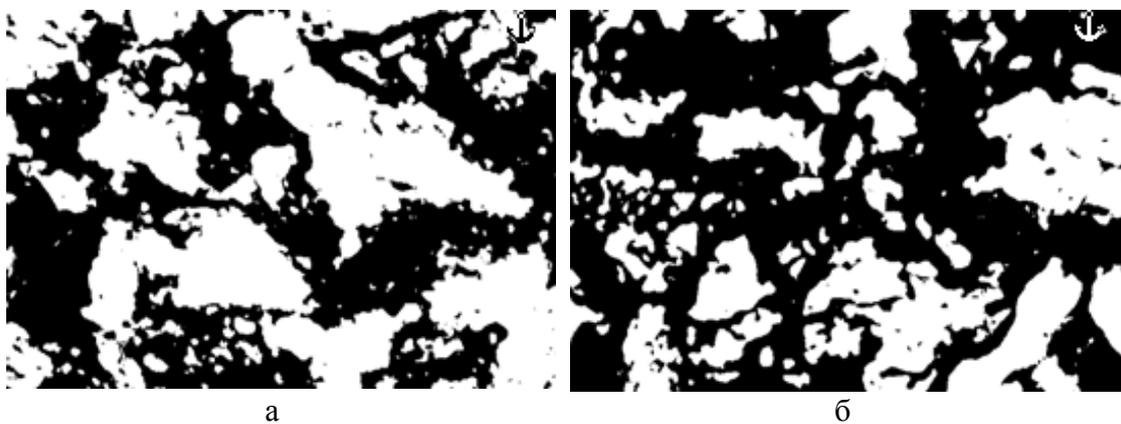


Рис. 2. Структура стали ВСтЗсп: а – до имплантации; б – при 10 мин имплантации, $\times 1320$

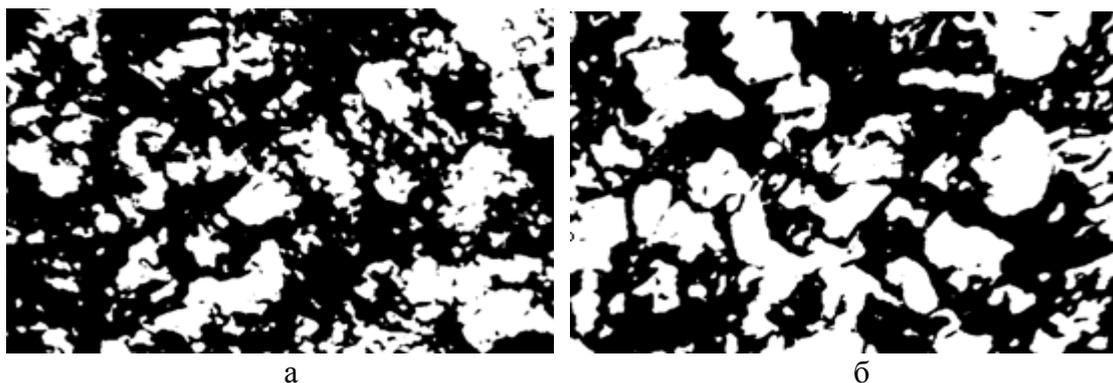


Рис. 3. Структура стали ВСт3сп:
а – до имплантации; б – при 50 мин имплантации, $\times 1320$

Детальное изучение поперечного среза системы подложка-покрытие проводилось с помощью металлографического микроскопа МИМ-7. Зависимость толщины от времени на подложках стали ВСт3сп при модификации ее поверхности ионами азота и циркония описывается линейным законом (рис. 4).

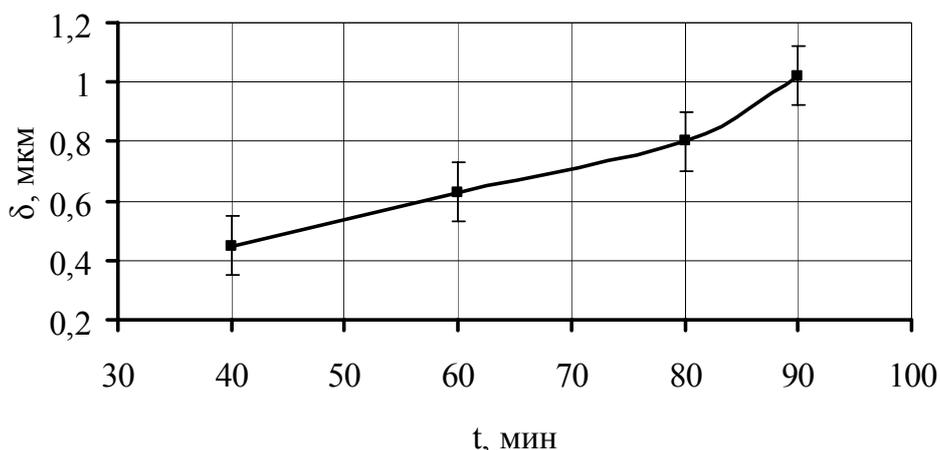


Рис. 4. График зависимости толщины модифицированного покрытия на подложке стали ВСт3сп от времени имплантации нитрида циркония

Толщина слоя увеличивается с увеличением времени имплантации, что свидетельствует о равномерном росте фазы нитрида циркония на поверхности подложки. На наш взгляд это связано с тем, что сталь ВСт3сп – конструкционная, содержит минимальное количество примесей и при имплантации ее ионами N и Zr превалирует образование соединения ZrN, которое линейно растет с увеличением времени имплантации. Максимальное значение образовавшегося слоя составляет 1,02 мкм (рис. 5).

Измерение микротвердости модифицированных нитридных покрытий осуществлялось при помощи стандартного прибора ПМТ-3, погрешность измерений которого составляет 11–14 %. На рис. 6 приведена зависимость микротвердости модифицированного защитного покрытия от времени имплантации ионами Zr и N. Данная зависимость имеет нелинейный характер. Максимальная твердость покрытия соответствует 40 мин модификации и составила 3,755 ГПа. С увеличением времени имплантации твердость снижается в результате возникающих внутренних напряжений.

Измерение адгезии модифицированных нитридных покрытий осуществлялось качественно склерометрическим методом (методом царапания). Вертикальная нагрузка на индентор составляла 10–35 г. Ширина царапин измерялась на микротвердомере ПМТ-3 по

общепринятой методике. В работе произведен анализ результатов измерений величины адгезии покрытий, полученных методом ионной имплантации с использованием различных мишеней.

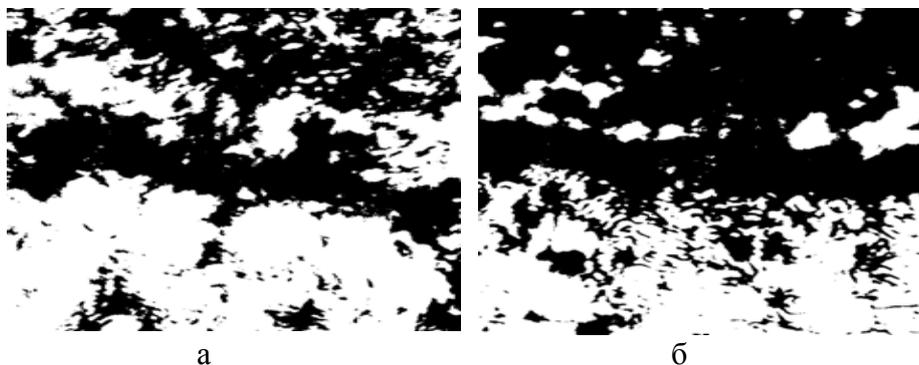


Рис. 5. Оптический снимок поперечного среза модифицированного покрытия на подложке стали ВСтЗсп при:
а – 80 мин; б – 90 мин имплантации, × 1950

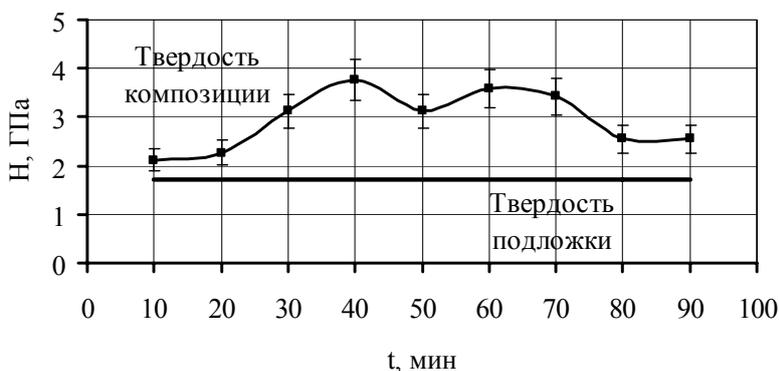


Рис. 6. График зависимости твердости модифицированного покрытия стали ВСтЗсп от времени имплантации нитрида циркония

Измерение адгезии модифицированных нитридных покрытий осуществлялось качественно склерометрическим методом (методом царапания). Вертикальная нагрузка на индентор составляла 10–35 г. Ширина царапин измерялась на микротвердомере ПМТ-3 по общепринятой методике. В работе произведен анализ результатов измерений величины адгезии покрытий, полученных методом ионной имплантации с использованием различных мишеней.

Для оценки величины адгезии покрытий были взяты образцы при $t = 10, 40, 60$ и 80 мин имплантации, данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Оценка величины адгезии модифицированных нитридных покрытий, ГПа, нагрузка 15 г

| Подложка Н, ГПа | Время имплантации, мин | | | |
|--------------------|------------------------|-------|-------|-------|
| | 10 | 40 | 60 | 80 |
| Сталь ВСтЗсп | 3,563 | 4,850 | 4,850 | 5,772 |

При имплантации конструкционной стали ионами азота и циркония происходит возрастание величины адгезии с увеличением времени имплантации с 3,56 до 5,77 ГПа (рис. 7). Покрытие не удаляется с поверхности подложки (рис. 8), что свидетельствует о хороших пластических свойствах упрочненного покрытия. Данные измерений величины адгезии,

полученные на подложках конструкционных сталей при использовании мишени Zr, имеют большие значения в сравнении с данными, полученными при измерении адгезии покрытий с использованием мишени Ti и Cr [5–7]. Это связано с тем, что атомная масса Zr имеет большее значение, нежели у Ti и Cr, т. е. атом циркония в 2 раза тяжелее и имеет большую кинетическую энергию (в 2 раза), более глубоко внедряется в подложку и усиливает адгезионные свойства получаемого покрытия.

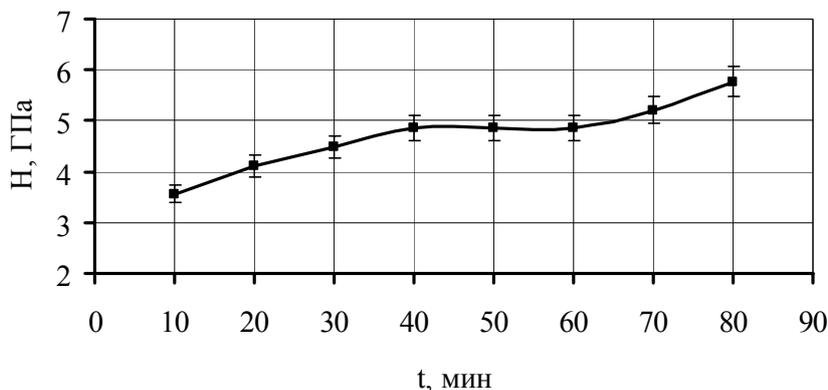


Рис. 7. График зависимости величины адгезии модифицированного покрытия стали ВСт3сп от времени имплантации нитрида циркония

Большое влияние на эксплуатацию волок оказывает качество обработки их канала. С уменьшением шероховатости поверхности уменьшается сила волочения и повышается износостойкость инструмента [8].

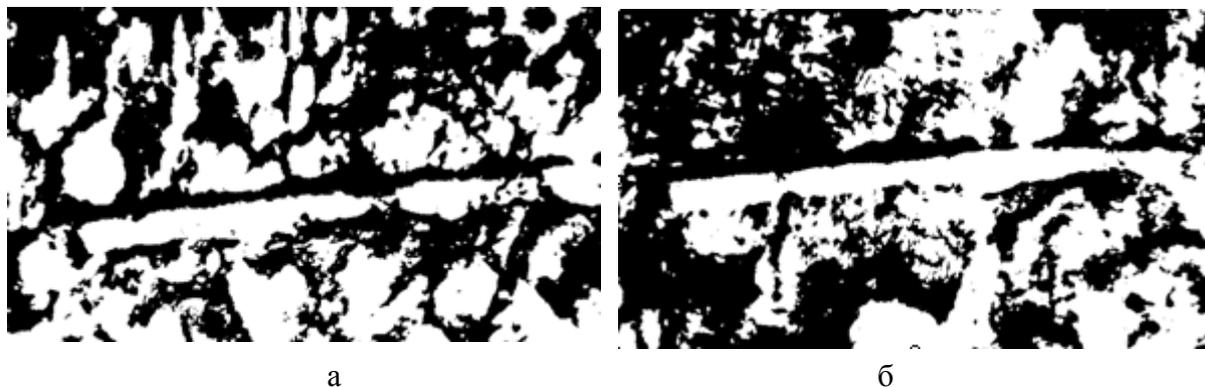


Рис. 8. Результаты склерометрических исследований поверхности покрытий нитрида циркония на стали ВСт3сп при нагрузке на индентор 15 г и времени имплантации: а – время имплантации 40 мин; б – время имплантации 80 мин, $\times 800$

Количественная оценка параметров шероховатости поверхности выполнялась бесконтактным способом с помощью микроинферометра МИИ-4 по общеизвестной методике. Для измерений использовались образцы до и после имплантации Zr и N. В результате измерений выявлено, что до ионной имплантации параметры шероховатости достигали значений $R_z = 0,18–0,2$ мкм и $R_a = 0,036–0,04$ мкм. После обработки наблюдается уменьшение параметров шероховатости до значений $R_z = 0,09–0,11$ мкм и $R_a = 0,018–0,022$ мкм, т. е. в 1,8–2 раза (улучшение ~ на 1 класс).

Исследование модифицированных нитридных покрытий на износостойкость осуществлялось при помощи машины трения АЕ-5, согласно методике определения износостойкости покрытий. Смазкой служила водная эмульсия.

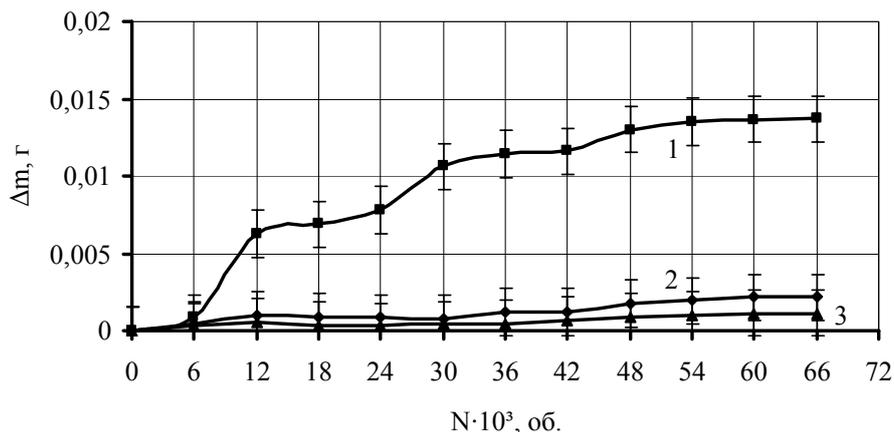


Рис. 9. Результаты исследований износостойкости поверхности:
1 – без покрытия; 2 – при 40 мин имплантации ZrN; 3 – при 80 мин имплантации ZrN

На этих зависимостях можно выделить две стадии: приработки и стабильного изнашивания. На стадии изнашивания скорости потери веса незначительны для образцов до и после имплантации. Основное отличие наблюдается на стадии приработки. Здесь величины износа для поверхностей с покрытиями уменьшаются в сравнении с поверхностью без покрытия (в 6,28–12,02 раза). Время имплантации влияет не только на величину, но и на скорость изнашивания. В результате исследований наблюдается снижение скорости изнашивания с увеличением времени имплантации. Установлено, что наименьшие величина и скорость износа среди нанесенных покрытий на подложку конструкционной стали ВСтЗсп у покрытия ZrN. Таким образом, ионная имплантация приводит к уменьшению износа на стадии приработки и наиболее эффективным является покрытие нитрида циркония.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при имплантации нитридов циркония в поверхность конструкционных сталей, получается модифицированный слой толщиной до 1 мкм, обладающей высокой твердостью, адгезией и износостойкостью. Выявлена целесообразность применения покрытий нитрида циркония как наиболее эффективных для уменьшения износа на мелкогабаритном волоочильном инструменте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионная имплантация и лучевые технологии / [под. ред. Дж. С. Вильямса, Дж. М. Поута]. – К. : Наукова думка, 1988. – 360 с.
2. Поут Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Поут Дж., Ту К., Мейер Дж.; пер. с англ. под ред. В. Ф. Киселева, В. В. Поспелова. – М. : Мир, 1982. – 576 с.
3. Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы : сб. статей / Науч. ред. Е. Куранский и др.]. – М. : Мир, 1980. – 332 с.
4. Способы металлографического травления / [пер. с нем. М. Беккерт, Х. Клемм]. – [2-е изд.]. – М. : Металлургия, 1988. – 400 с.
5. Применение высокодозовой ионной имплантации для упрочнения волоочильного инструмента / В. Л. Дзюба, Н. А. Кляхина, Л. А. Васецкая, А. В. Зема // Высокие технологии в машиностроении : всероссийская науч.-техн. интернет-конф. с междунар. уч., 20–23 окт., 2009 г. : тезисы докл. – Самара, 2009. – С. 13–14.
6. Механические свойства конструкционных сталей, обработанных в низкотемпературной плазме / В. Л. Дзюба, Н. А. Кляхина, Л. А. Васецкая, А. В. Зема // Развитие научных исследований 2009 : V междунар. науч.-практ. конф., 23-25 листоп. 2009 р. : тези доп. – Полтава, 2009. – С. 33–35.
7. Дзюба В. Л. Структура, кинетика роста и свойства нитридных покрытий хрома, полученных методом ионной имплантации на подложках конструкционных легированных сталей [Электронный ресурс] / В. Л. Дзюба, Н. А. Кляхина, Л. А. Васецкая // Научный Вестник ДГМА. – 2009. – № 1 (4Е). – С. 54–57. – Режим доступа : http://www.dgma.donetsk.ua/publish/2009/2009_1/article/09DVLBII.pdf
8. Красильников Л. А. Волоочильщик проволоки / Л. А. Красильников, С. А. Красильников. – М. : Металлургия, 1977. – 240 с.