

## СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ МОДИФІКОВАНИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ РЕАКТИВНИМ РОЗПИЛЕННЯМ МІШЕНЕЙ ТИТАНУ І ХРОМУ НА ПІДКЛАДКАХ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СТАЛЕЙ

Василенко Н. П., Васецька Л. О., Костенко І. Г.

Вивчення структури, кінетики зростання і властивості покриттів нітриду титану і хрому, імплантованих углиб сталевих підкладок методом іонної імплантації. Встановлено, що при використанні мішені титану утворюється поверхневий шар, який має в 2,2 рази підвищену твердість системи «композит – підкладка», а при використанні хромової мішені – високу адгезію (2,156 ГПа). Застосування іонно-плазмової обробки дозволяє отримати сталі з модифікованими захисними покриттями на дрібнорозмірний сталевий інструмент.

Изучение структуры, кинетики роста и свойства покрытий нитрида титана и хрома, имплантированных вглубь стальных подложек методом ионной имплантации. Установлено, что при использовании мишени титана образуется поверхностный слой, который имеет в 2,2 раза повышенную твердость системы «композит-подложка», а при использовании хромовой мишени – высокую адгезию (2,156 ГПа). Применение ионно-плазменной обработки позволяет получить стали с модифицированными защитными покрытиями на мелкогабаритный стальной инструмент.

The structure, growth kinetics of and the properties of titanium and chromium nitride coatings, implanted deep into steel bases by ion implantation method have been studied by the authors. When using titanium target surface layer has been found to be formed which has a «composite-base» system hardness 2.2 times greater and when using chromium target – high adhesion (2.156 GPa). The use of ion-plasma processing enables to get steel with modified protective coatings on the fine-size steel tool.

Василенко Н. А.

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

Васецкая Л. А.

канд. техн. наук, ст. преп. ИХТ ВНУ им. В. Даля,  
[VasLa@i.ua](mailto:VasLa@i.ua)

Костенко И. Г.

ст. преп. ВНУ им. В. Даля

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

УДК 533.59.

Василенко Н. П., Васецька Л. О., Костенко І. Г.

## СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ МОДИФІКОВАНИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ РЕАКТИВНИМ РОЗПИЛЕННЯМ МІШЕНЕЙ ТИТАНУ І ХРОМУ НА ПІДКЛАДКАХ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СТАЛЕЙ

У практиці отримання зміцнюючих покриттів різних хімічних сполук широкого поширення набув метод реактивного розпилення. Різновиди цього методу застосовують [1] при виготовленні покриттів нітриду деяких елементів, що володіють низкою цінних властивостей, перспективних в приладовому машинобудуванні: зміцнюючі, зносо- і корозійностійкі покриття, емітери електронів і матеріал катодів термоелектронних перетворювачів і т. д.

Проте нерідко сполуки, що наносяться, не мають необхідних механічних, фізичних і електрохімічних властивостей і володіють низькою адгезією [2, 3]. Для поліпшення властивостей покриттів, що наносяться, використовують різновид методу реактивного розпилення – метод іонної імплантації, заснований на бомбардуванні поверхні підкладки іонами високих і середніх енергій [4, 5].

Основною метою статті є дослідження впливу іонної імплантації на властивості поверхні інструментальних сталей та виявлення можливостей використання отриманих модифікованих покриттів в якості захисних на робочих поверхнях дрібнорозмірного інструменту.

Для отримання захисних покриттів на дрібнорозмірному волочильному інструменті в підкладку одночасно імплантувалися іони робочого газу азоту і легуючого матеріалу мішені. Як підкладки були використані зразки сталей ХВГ і Р18. Проводилася імплантація азоту углиб сталевих підкладок при кімнатній температурі і робочому тиску газу  $5,32 \cdot 10^{-2}$  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 важливо підібрати правильно режим імплантації. У літературних даних [6] вказано, що зносостійкість покриттів максимальна при дозі впроваджуваних іонів  $D = 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup>. Оскільки доза впроваджуваних іонів безпосередньо залежить від часу, то для імплантації нами були узяті зразки сталей ХВГ і Р18 в кількості 21 штук і було проведено імплантацію при режимах:  $U_{розряду} = 400$  В,  $I_{розряду} = 0,5$  А,  $U_{мішені} = 2$  кВ,  $I_{мішені} = 50$  мА,  $U_{підкл.} = 25$  кВ,  $I_{підкл.} = 35$  мА. Час імплантації варіювався від 10 до 110 хв.

Доза іонів, впроваджених в підкладку складала  $5,73 \cdot 10^{16} - 6,73 \cdot 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup>.

При виявленні різних фаз в поверхневому шарі сталевих зразків використовувалася рентгенівська установка ДРОН-4, в якій використовувалася рентгенівська трубка БСВ-22 з  $CuK_{\alpha}$ -випромінюванням. Для вивчення зернистості структури зразка використовувалися вертикальний мікроскоп МИМ-7 і горизонтальний мікроскоп МИМ-8. Детальне дослідження поперечного зрізу системи «підкладка – покриття» проводилося за допомогою металографічного мікроскопа МИМ-8. Для його реалізації отримували мікрошліфи і виробляли механічну (шліфування, полірування) і хімічну обробку (травлення розчином 4 %  $HNO_3$  в етиловому спирті) поверхні мікрошліфів. Вимірювання мікротвердості та склерометричні випробування проводилися на стандартному приладі ПМТ-3 при навантаженнях на індентор від 15 до 35 г. Ширина подряпин вимірювалася за допомогою об'єкт-мікрометра ОМО з ціною поділки 0,01 мм. Всі дослідження проводилися згідно загальноприйнятих методик.

Вивчення структури імплантованих шарів.

Мішень Ті

На рис. 1 показано структуру сталі ХВГ до і після імплантації нітриду титану. Перед вивченням структури зразка протравлювалися розчином 4 %  $HNO_3$  в етиловому спирті [7]. Оптичні дослідження показали, що в процесі модифікації підкладок інструментальних сталей

іонами Ti і N відбувається утворення дрібнозернистої структури. Шари, модифіковані на інструментальних сталях, мають розмір зерна менше, ніж на конструкційних [8], що, очевидно, пов'язано з наявністю в інструментальних сталях легуючих добавок хрому, ванадію, марганцю.

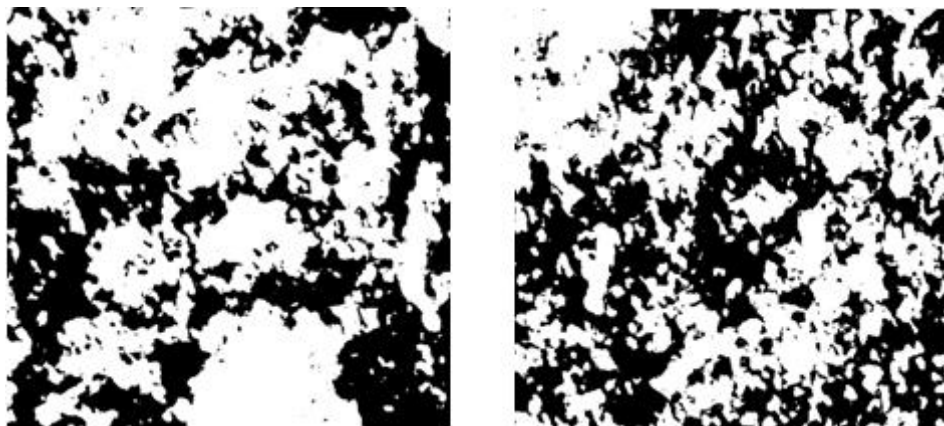


Рис. 1. Структура сталі ХВГ:  
а – до імплантації; б – після 55 хв. імплантації  $\times 1320$

#### Мішень Cr

На рис. 2 показано структуру сталі P18 до і після імплантації нітриду хрому. При використанні хромової мішені на всіх часах імплантації розмір зерна практично не змінюється, що, очевидно, пов'язано з превалюванням утворення фази нітриду хрому, оскільки цей метал знаходиться і в мішені, і у складі підкладки модифікованого покриття. Це підтверджується в результаті рентгенографічного аналізу покриття на підкладці інструментальної сталі (рис. 3).

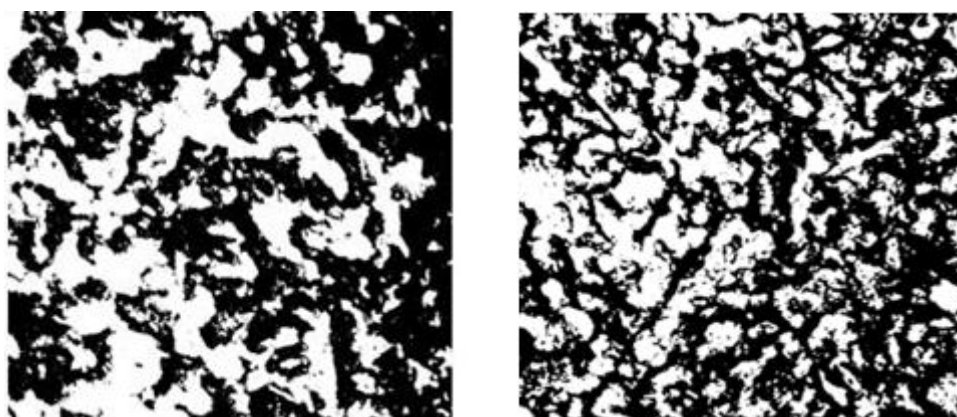


Рис. 2. Структура сталі P18:  
а – після 10 хв. імплантації; б – після 30 хв. імплантації  $\times 500$

#### Вимірювання товщини модифікованого шару.

##### Мішень Ti

Тимчасова залежність товщини модифікованого шару на підкладках інструментальних сталей має змішаний характер: до 40 хв. імплантації спостерігається лінійний закон зростання шару, а після 40 хв. – параболічний (рис. 4), що указує не тільки на утворення хімічних сполук, а також на глибинну дифузію атомів в підкладку. Максимальна товщина шару рівна 0,63 мкм (рис. 5), що на наш погляд пов'язано з тим, що в сильнолегованій сталі окрім атомів вуглецю також присутні атоми хрому, марганцю і ванадію. При опромінюванні такої сталі іонами титану і азоту утворюються різні фази. Різні твердофазні реакції, що протікають, перешкоджають протіканню глибинної дифузії, звідси і дана товщина шару.

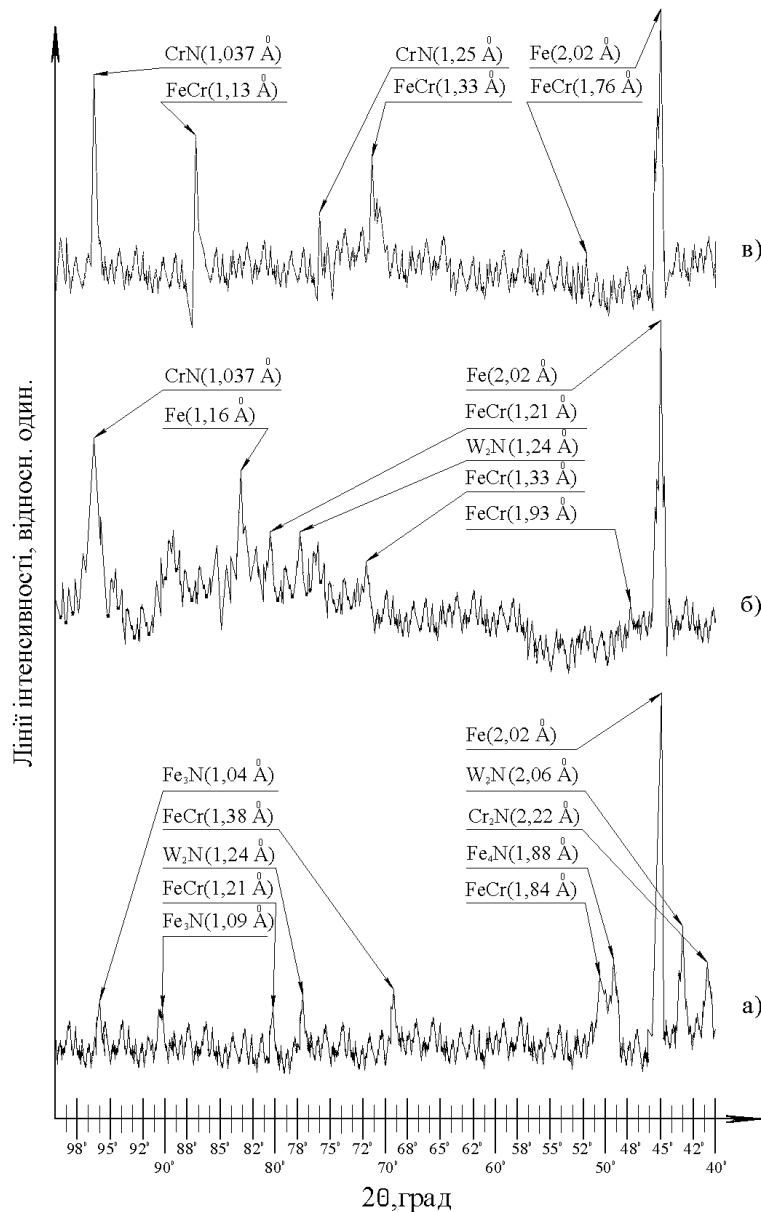


Рис. 3. Дифрактограми покриттів, отриманих на сталі P18:  
а – 20 хвилин, б – 50 хвилин, в – 90 хвилин імплантації нітриду хрому

#### Мішень Cr

При використанні мішені Cr для утворення модифікованого шару на інструментальних сталях спостерігається лінійна залежність росту покриття із збільшенням часу імплантації (рис. 6). На наш погляд, це пов'язано з інтенсивним утворенням фази CrN і  $W_2N$  (P18 – 18 % W). Утворення хімічних сполук в даному випадку превалює над глибинною дифузією, проте дифузія теж має місце. Максимальна товщина покриття 0,94 мкм (рис. 7).

Мікротвердість модифікованих нітридних покриттів.

#### Мішень Ti

Залежність мікротвердості від часу імплантації має нелінійний характер і на 30 хв. імплантації іонів титану і азоту в підкладку інструментальної сталі ХВГ досягає величини 8,45 ГПа (рис.8).

Підвищення твердості при 30 хв. імплантації пояснюється утворенням при цьому часі твердих фаз нітриду мішені і елементів підкладки. Зниження твердості із збільшенням часу імплантації пов'язане із впровадженням іонів углуб грат.

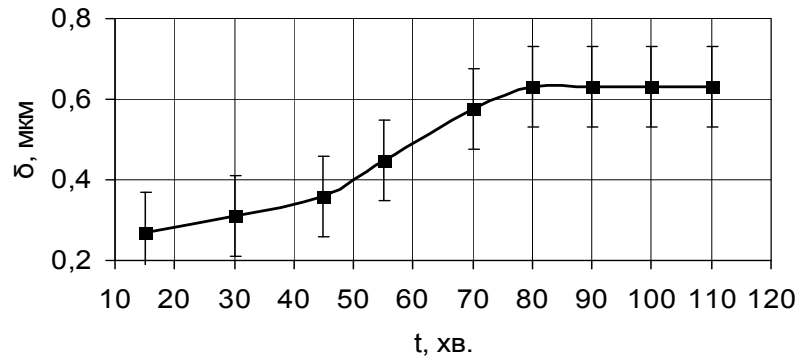


Рис. 4. Графік залежності товщини модифікованого покриття  $\delta$ , мкм на підкладки сталі ХВГ від часу імплантації нітриду титану  $t$ , хв.



Рис. 5. Оптичний знімок поперечного зрізу модифікованого покриття на підкладки сталі ХВГ при 55 хв. імплантації  $\times 1950$

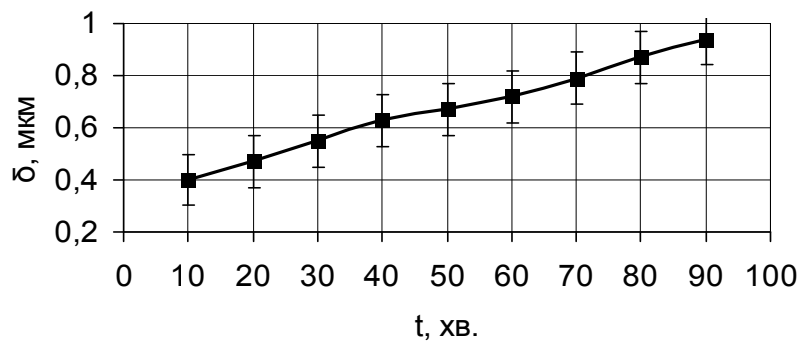


Рис. 6. Графік залежності товщини модифікованого покриття  $\delta$ , мкм на підкладки сталі Р18 від часу імплантації нітриду хрому  $t$ , хв.



Рис. 7. Оптичний знімок поперечного зрізу модифікованого покриття на підкладки сталі Р18 при 60 хв. імплантації  $\times 1950$

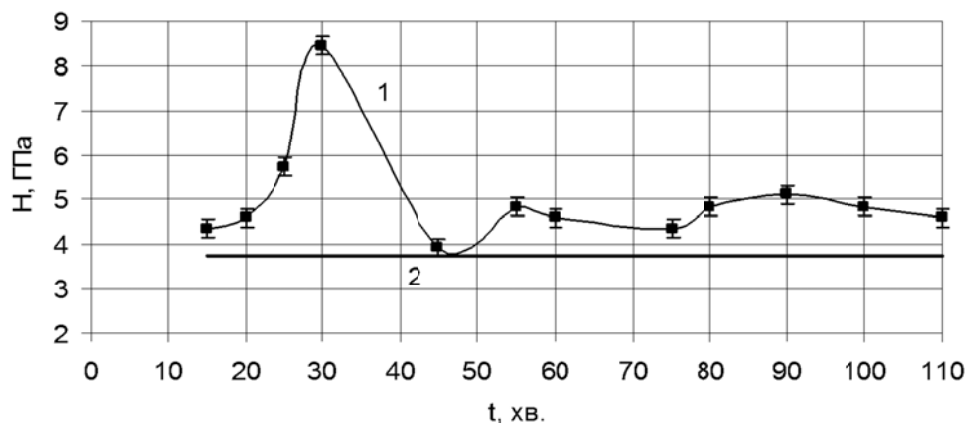


Рис. 8. Графік залежності твердості модифікованого покриття  $H$ , ГПа сталі ХВГ від часу імплантації нітриду титану  $t$ , хв.:

1 – твердість композиції; 2 – твердість підкладки

#### Мішень Cr

Отримані дані залежності мікротвердості від часу імплантації іонів хрому і азоту в підкладку інструментальної сталі показані на рис. 9. Така залежність на відміну від залежності при використанні титанової мішені пояснюється однорідністю фазового складу. Максимальне значення твердості композиції при використанні в якості підкладки інструментальної сталі P18 рівна 5,41 ГПа.

Адгезія нітридних покриттів.

#### Мішень Ti

Зчеплення основи з модифікованим покриттям (адгезія) є найважливішою якістю захисних покриттів. Вимірювання адгезії нанесених нітридних покриттів проводилося якісно, за допомогою методу клейкої стрічки (скотча). Для проведення експерименту шматочок клейкої стрічки припресовувався до зразка. По відриву клейкої стрічки якісно судили про адгезію покриття. Порівняльні характеристики адгезійних властивостей покриттів нітриду титану, що наносяться при оптимальному режимі на установці іонної імплантації, досліджувалися склерометричним методом (методом дряпання). В якості основи використовувалася інструментальна сталь ХВГ. Як індентор використовувався діамантовий конус Роквеллу з кутом при вершині  $120^\circ$ , що пересувається по поверхні покриттів із швидкістю 3 см/хв. Вертикальне навантаження на індентор збільшувалося до тих пір, поки не досягалася його критична величина, і складала 10–35 г.

Для оцінки адгезії покриттів були узяті зразки при  $t = 15, 30, 60$  і  $110$  хв. імплантації, дані приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Оцінка величини адгезії модифікованих нітридних покриттів  $H$ , ГПа сталі ХВГ, навантаження 15 г

Підкладка $H$ , ГПа	Час імплантації, хв.			
	15	30	60	110
Сталь ХВГ	4,850	5,772	5,772	5,772

У разі підкладки інструментальної сталі ХВГ зчеплення модифікованого шару з основою від 30 до 110 хв. імплантації однакове (рис. 10). На наш погляд це пов'язано з наявністю в сталевій підкладці легуючих елементів, які утворюють різні хімічні сполуки нітриду. Нітридні шари, у свою чергу, грають роль дифузійних бар'єрів, що перешкоджають глибинній дифузії. Величина енергії адгезії складає 5,77 ГПа.

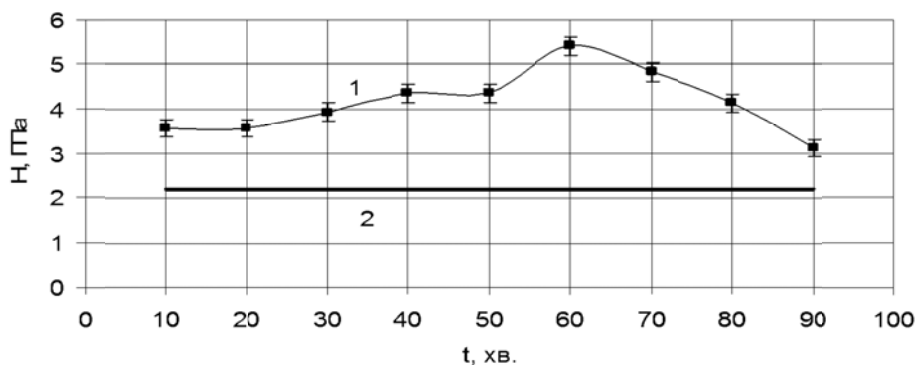


Рис. 9. Графік залежності твердості модифікованого покриття H, ГПа сталі P18 від часу імплантації нітриду хрому t, хв.:

1 – твердість композиції; 2 – твердість підкладки

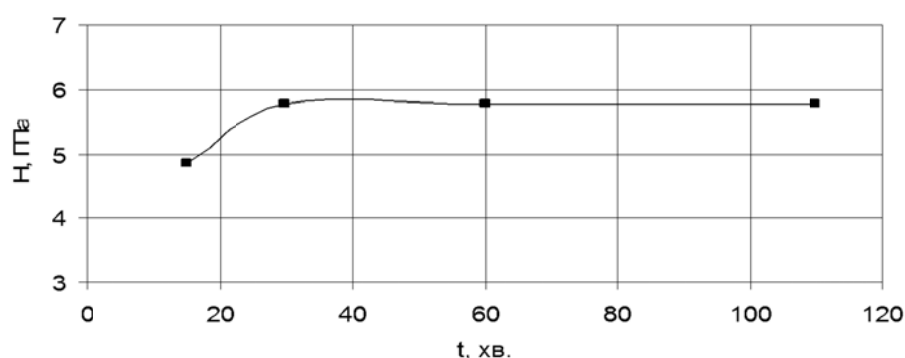


Рис. 10. Графік залежності величини адгезії модифікованого покриття H, ГПа сталі ХВГ від часу імплантації нітриду титану t, хв.

Про достатньо сильну адгезію також свідчать результати дряпання модифікованого покриття (рис. 11).

Отримані нами дані свідчать про те, що максимальна адгезія на покриттях безпосередньо пов'язана із зменшенням зерна при імплантації сталі іонами азоту і титану. Дрібнозерниста структура є щільнішою (ретикулярна щільність атомів максимальна), тому зчеплення основи з покриттям тим більше, чим дрібніше зерно. При склерометричному методі дослідження захисних покриттів візуально видно, що при будь-яких часах імплантації покриття повністю не відділяється від підкладки. Це свідчить про хороші пластичні властивості матеріалу. Звичайне підвищення твердості матеріалів приводить до їх крихкості, що погано позначається на роботі волоочильного інструменту. У нашому випадку при підвищенні твердості матеріал поверхні залишається пластичним, що продовжує термін служби волоочильного інструменту.

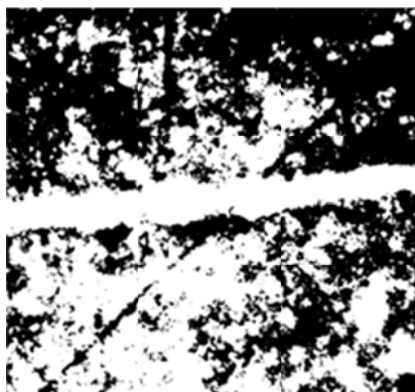


Рис. 11. Результати дряпання поверхні покриттів нітриду титану на сталі ХВГ при навантаженні на індентор 15 г після 15 хв. імплантації  $\times 800$

## Мішень Cr

При імплантації іонів хрому і азоту в підкладки інструментальних сталей, величина адгезії лінійно зростає із збільшенням часу імплантації. Це вказує не тільки на виникнення хімічних сполук, а також на активне протікання глибинної дифузії. Максимальне значення величини адгезії на підкладці сталі P18 досягає 2,156 ГПа (рис. 12). Результати дряпання поверхні модифікованих покриттів (рис. 13) свідчать про лінійне зростання величини адгезії.

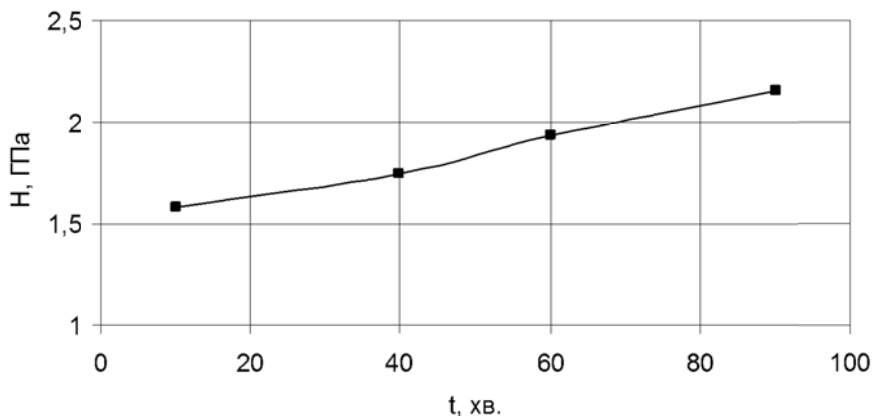


Рис. 12. Графік залежності величини адгезії модифікованого покриття H, ГПа сталі P18 від часу імплантації нітриду хрому t, хв.



Рис. 13. Результати дряпання поверхні покриттів нітриду хрому на сталі P18 при навантаженні на індентор 15 г:

а – після 40 хв.; б – після 60 хв. імплантації  $\times 800$

Для оцінки адгезії покриттів були узяті зразки при  $t = 10, 40, 60$  і  $90$  хв. імплантації, дані приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Оцінка величини адгезії модифікованих нітридних покриттів H, ГПа сталі P18, навантаження 15 г

Підкладка H, ГПа	Час імплантації, хв.			
	10	40	60	90
Сталь P18	1,584	1,746	1,935	2,156



При склерометричному методі дослідження захисних покриттів візуально видно, що при використанні хромової мішені покриття також не відділяється від підкладки, що свідчить про хороші пластичні властивості матеріалу.

### ВИСНОВКИ

При використанні мішеней титану і хрому методом іонної імплантації на підкладках інструментальних сталей виходять покриття нітриду, що зміцнюють і володіють високою твердістю та зчепленням з основою. При використанні мішені Ti на підкладках інструментальних сталей виходять твердіші покриття. Шар, отриманий при використанні хромової мішені, більш пластичний.

Отримані модифіковані шари на інструментальних сталях можуть бути використані як захисні покриття на дрібнорозмірному волочильному інструменті.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Поута Дж. М. Модифікування і легування поверхні лазерними, іонними і електронними пучками / під ред. Дж. М. Поута, Р. Фоті, Д. К. Джекобсона. – М. : Машинобудування, 1987. – 424 с.
2. Физика износостойкости поверхности металлов : сб. науч. трудов / науч. ред. В. И. Владимиров [и др.] – Л. : ФТИ, 1988. – 230 с.
3. Влияние высоких доз ионов  $N^+$ ,  $N^+ + Ni^+$ ,  $Mo^+ + W^+$  на физико-механические свойства TiNi / А. Д. Погребняк, С. Н. Братушка, Л. В. Маликов [и др.] // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – № 5. – С. 65–72.
4. Ігнатенко П.І. Структура і властивості плівок нітриду різних металів, отриманих методом іонної імплантації / П. І. Ігнатенко, Н. А. Кляхина, М. Ю. Бадекин – Неорганічні матеріали. – 2005. – 41. – № 1. – С. 40–45.
5. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б. С. Данилин – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 324 с.
6. Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы / перевод с англ. под ред. д-ра физ.-мат. наук проф. Вавилова В. С. – М. : Мир, 1980. – 332 с.
7. Способы металлографического травления. Справочное издание / перевод с нем. Беккерт М., Клемм Х. – М. : Металлургия, 1988. – 400 с.
8. Тополянский П. А. 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 / П. А. Тополянский – Материалы 7-й Международной практической конференции-выставки. – 2005. – С. 316–333.