



УДК 533.59

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF CON-STRUCTION STEEL SHKH-15,
PROCESSED BY IONS OF NITROGEN AND TITANIUM****СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНСТРУК-ЦИОННОЙ СТАЛИ ШХ-15,
ОБРАБОТАННОЙ ИОНАМИ АЗОТА И ТИТАНА****Vasilenko N.A. / Василенко Н.А.***s.ph-m.s., doc. / к.ф-м.н., доц.**Institute of Chemical Technology, V.Dal' East-Ukrainian National University (m. Rubizhne),
Rubizhne, Vladimirskaya St. 31, 93009**Институт химических технологий Восточноевропейского национального университета
имени Владимира Даля (г. Рубежное), Рубежное, ул.Владимирская 31, 93009*

Аннотация. Статья посвящена исследованию изменения структуры и свойств стали ШХ-15, которые вызваны обработкой поверхностного слоя ионами азота и титана. В результате обработки поверхностного слоя твердость композиции поверхностный слой – подложка увеличивается в два раза по сравнению с твердостью основного материала и составляет 4,2 – 4,3 ГПа, энергия адгезии составила 1,89 ГПа. Оптимальное время обработки ионной имплантацией для получения стойких к истиранию нитридных покрытий составляет 50 – 60 минут. Толщина модифицированного слоя составляет 1 мкм.

Ключевые слова: ионная имплантация, модифицированный слой, корпускулярное легирование, нитриды, структура слоя, толщина слоя, твердость, адгезия.

Вступление.

Модифицированные покрытия получают различными методами: вакуумным испарением, вакуумным осаждением, реактивным распылением и т.д. Но в последние годы все большее число ученых применяют вакуумные ионно-плазменные методы для получения упрочняющих твердых покрытий. Методы упрочнения предусматривают создание потока частиц вещества и взаимодействие полученного потока с подложкой материала. Результат этого взаимодействия проявляется в конденсации вещества на поверхность и в насыщении веществом поверхностного слоя. В основной своей массе методы упрочнения используют потоки частиц атомарного размера (корпускулярный поток вещества), поэтому обычно говорят о методе корпускулярного легирования (ионной имплантации). Данный метод широко применяется в машиностроении, твердотельной микроэлектронике, для упрочнения деталей машин и станков. При его использовании получают твердые, износостойкие и коррозионностойкие покрытия.

В последнее время, в ряде отраслей техники, для упрочнения поверхностей сталей и чугунов используют нитридные модифицированные покрытия, которые обладают рядом ценных свойств [1-3]. Однако, применение этих модифицированных покрытий в различных областях машиностроения, сдерживается их низкой надежностью в процессе износа деталей, поэтому изучение структуры, прочностных характеристик покрытий и сцеплению покрытия с подложкой, полученных методом ионной имплантации (ИИ) представляет научный интерес. В предложенной статье исследуются полученные модифицированные защитные покрытия нитрида титана



вышеуказанным методом. Изучается структура поверхности, роста слоя и прочностные свойства этих покрытий, а также возможность их использования в качестве защитных покрытий на мелко- и среднеразмерном волочильном и прокатном инструменте (фильерах, небольших валах прокатных станков, роликах, кольцах подшипников).

Техника эксперимента.

Для получения защитных покрытий на мелко- и среднеразмерном волочильном и прокатном инструменте в подложку имплантировались азот и титан в распыленном виде. В качестве подложек были использованы образцы стали ШХ-15 – стали, часто используемой для изготовления деталей волочильных и прокатных станков. В качестве рабочего газа использовали азот. Ионы внедрялись в поверхность стальных подложек при температуре имплантации 50 – 70 °С и рабочем давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Па. В качестве мишени использовали титановую пластину. Образцы взвешивали перед и после процесса внедрения ионов на аналитических весах модели ВЛР-200г.

Важным критерием получения качественных покрытий является правильная доза внедряемых ионов. В источнике [4] указано, что твердость и износостойкость модифицированных покрытий максимальная при использовании дозы внедряемых ионов $D=10^{17}$ ион/см². Согласно формуле расчета дозы, предлагаемой тем же источником, она непосредственно зависит от времени имплантации. Поэтому для получения покрытий взяли образцы стали ШХ-15 в количестве 25 штук и произвели напыление при режимах: $U_p = 400$ В, $I_p = 0,75$ А, $U_m = 2$ кВ, $I_m = 55$ мА, $U_{\text{подл}} = 25$ кВ, $I_{\text{подл}} = 30$ мА. Время имплантации варьировалось от 10 до 120 минут, что способствовало наблюдать кинетику роста и измерять толщину получаемого слоя. Также варьирование времени имплантации способствовало более глубокому изучению адгезии покрытия.

Доза ионов, внедренных в подложку, составляла $1,8 \cdot 10^{16} - 7,5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Очень важно, что при использовании метода ионной имплантации, температура формирования покрытий не высокая (не выше 70 °С), что исключает коробление поверхности или растрескивание самих деталей в процессе получения покрытия/

Результаты эксперимента и их обсуждение.

На рисунке 1 показана структура стали ШХ-15 после 10 и 40 мин имплантации нитрида титана вглубь стальной подложки.

Визуально видно укрупнение зерна в течении 30 минут имплантации, при бомбардировке поверхности ионами азота и титана стали ШХ-15. В данном случае наблюдается несколько процессов при формировании слоя – вначале внедрение в подложку стали ионов азота и титана, затем нарастание фаз нитридов и оксидов титана, далее укрупнение зерна стали. Однако укрупнение зерна в данном случае не приводит к снижению прочностных характеристик и адгезии, что подтверждается исследованием механических характеристик получаемых покрытий.

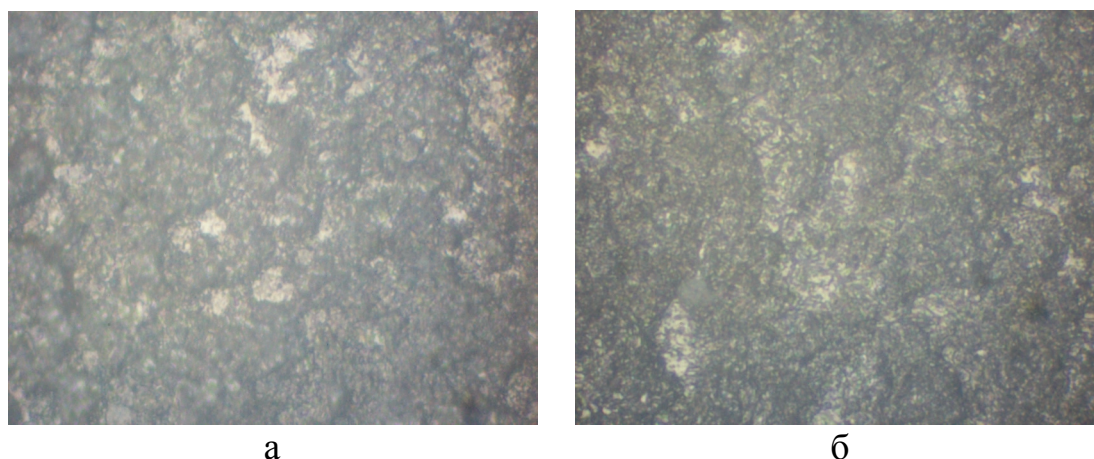


Рис. 1. Структура стали 3Х-15: а - после 10 мин имплантации ионов нитрида и титана $\times 500$; б – после 40 мин имплантации ионов нитрида и титана $\times 500$

Авторская разработка

На рис. 2 приведена временная зависимость роста модифицированного покрытия на подложке стали 3Х-15. На графике наблюдается смешанный закон роста слоя – сначала имплантация и нарастание покрытия происходит по линейному закону, а после 40 мин внедрения+напыления наблюдается рост слоя по параболе. В результате этого при данных условиях образуется слой толщиной 0,9 мкм при максимальном значении времени нанесения покрытия 90 минут (рис.3).

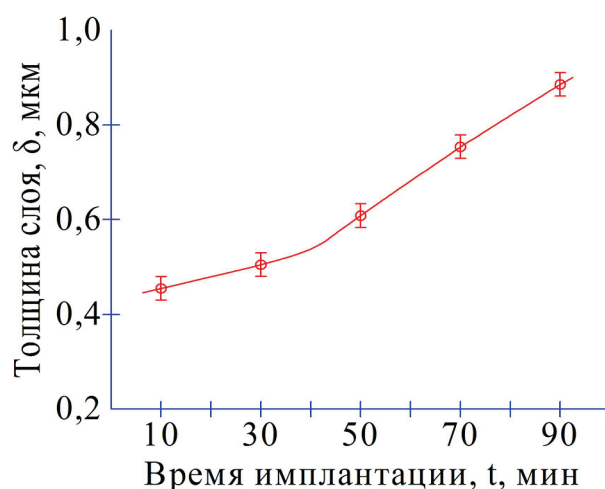


Рис. 2. График зависимости роста модифицированного покрытия на подложках стали 3Х-15 от времени имплантации ионов азота и титана

Авторская разработка

Временная зависимость твердости модифицированного покрытия стали 3Х-15 имеет максимальное значение при 50 мин нарастания покрытия (рис.4). При дальнейшей имплантации ионов вглубь поверхности (60-90 мин) твердость системы незначительно снижается. На мой взгляд, то связано с тем, что с увеличением толщины слоя при времени внедрения ионов более 60 мин, в поверхностном слое из-за бомбардировки ионами подложки и радиационном перемешивании, возникают внутренние напряжения из-за непрерывного



поступления атомов азота и титана вглубь подложки. В результате этого происходит искажение решетки (расширение и одной кристаллографической плоскости и сужение в другой), возникают внутренние дефекты, что, в свою очередь, приводит к снижению твердости. Значения микротвердости на 10-50 мин имплантации имеют в 2,4 раза большие значения, чем твердость необработанной подложки. Максимальная твердость равна 4,15 ГПа.

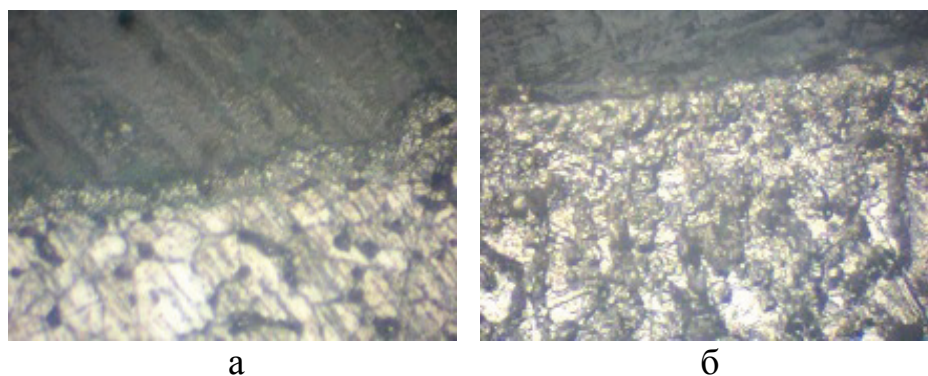


Рис. 3. Оптический снимок поперечного среза модифицированного покрытия на подложке стали ШХ-15 при: а – 50 мин имплантации; б – 90 мин имплантации x 2000

Авторская разработка

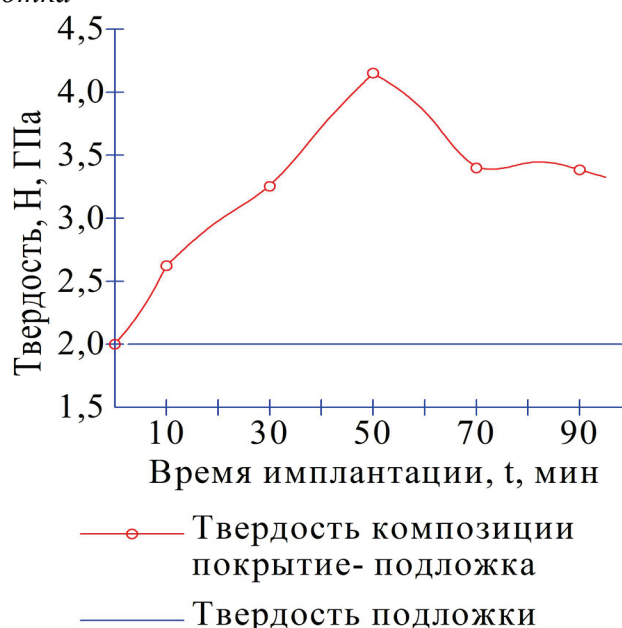


Рис. 4. График зависимости твердости модифицированного покрытия стали ШХ-15 от времени имплантации нитридом титана

Авторская разработка

Для укрепления поверхности разного вида инструмента и нанесения покрытий очень важно, чтобы покрытия плотно прилегало к покрытию. Иначе при работе волочильного или прокатного станка, покрытие с плохой адгезией быстро сотрется и не будет выполнять свою функцию – защиту инструмента. Поэтому качественное измерение адгезии и расчет энергии адгезии очень важны при оценивании механических характеристик будущего покрытия. Адгезию (сцепление) покрытия с подложкой можно оценить качественно,



методом отрыва, либо рассчитать количественно.

Для оценки адгезии системы «покрытие-подложка» были взяты образцы при времени внедрения ионов $t = 10 - 90$ мин, данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Оценка величины адгезии модифицированных нитридных покрытий, ГПа.

Время, мин	Результат измерения, дел.			Энергия адгезии, ГПа		
	15 г.	25 г.	35 г.	15 г.	25 г.	35 г.
0	65	70	78	0,67	0,97	1,09
20	45	56	75	1,4	1,51	1,18
30	42	50	67	1,61	1,89	1,48
40	46	53	65	1,34	1,68	1,57
50	50	61	79	1,14	1,27	1,06
60	43	62	72	1,54	1,23	1,28
70	47	60	69	1,29	1,31	1,39
80	43	53	64	1,54	1,68	1,62
90	47	62	75	1,29	1,23	1,18
Максимальное значение				1,61	1,89	1,62

Авторская разработка

Зависимость величины адгезии от времени имплантации при использовании мишени титана (рис. 5) имеет линейный характер. Однако величина адгезии в 2 раз выше при использовании системы «покрытие-подложка» из стали ШХ-15 (рис. 6), чем при использовании системы «покрытие-подложка» из конструкционной стали ВСтЗсп [5]. Я считаю, что это связано с тем, что в системе «покрытие-подложка», легированной хромом при облучении образцов атомами азота интенсивно формируется фаза нитрида хрома в модифицированном слое. Ионы азота, достигая подложки, на своем пути встречают не только атомы железа, а также атомы хрома и вступают с ними во взаимодействие. В результате этого фазы нитрида железа и хрома формируются примерно одинаковый промежуток времени и с увеличением времени имплантации диффундируют вглубь стальной подложки.

Для механизмов волоочильных и прокатных станков определение степени сцепления и износостойкости покрытия можно определить качественно, методом царапания алмазной пирамидой по поверхности модифицированного покрытия. В результате царапания покрытия появляется канавка, которую четко видно под микроскопом, и измеряется ширина этой канавки в зависимости от времени внедрения ионов в поверхностный слой подложки. Результаты царапания поверхности покрытия указывают на увеличение величины адгезии – визуально видно, что происходит сужение канавки с толщиной поверхностного слоя.

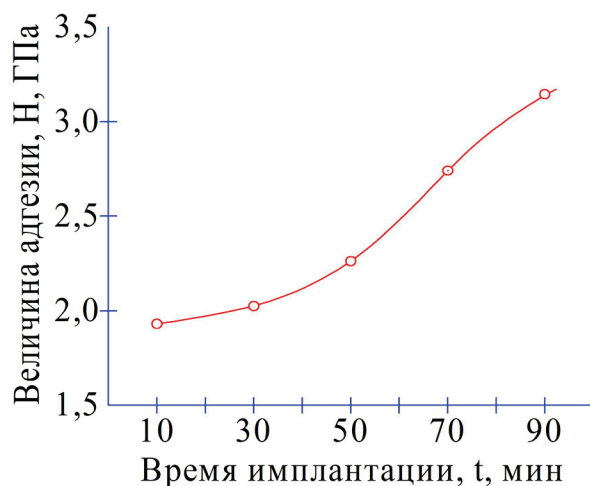


Рис. 5. График зависимости величины адгезии модифицированного покрытия нитрида титана на подложке стали ШХ-15 от времени имплантации

Авторская разработка

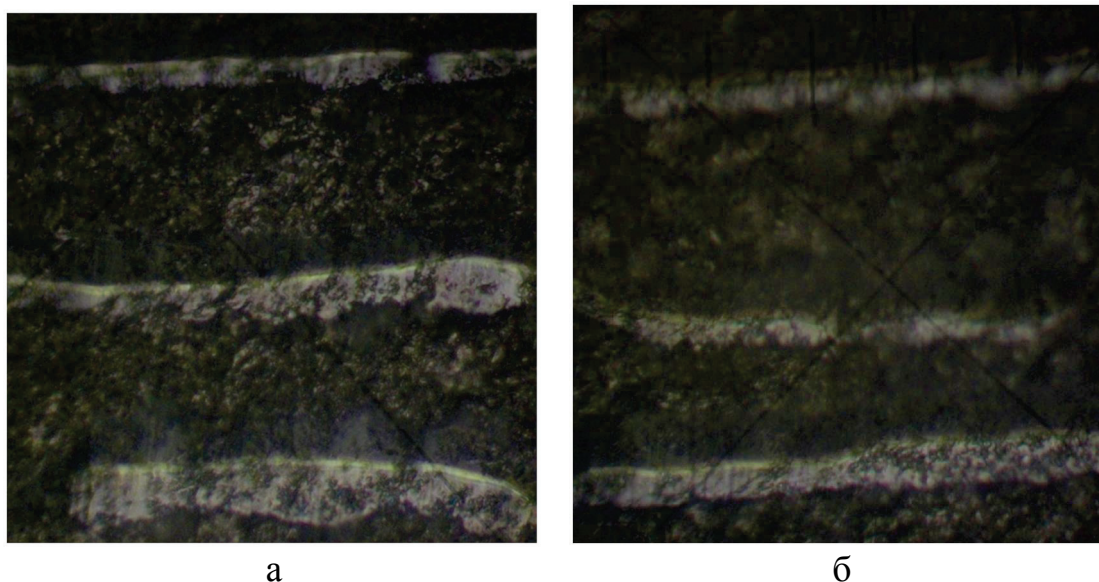


Рис. 6. Результаты царапания поверхности покрытий нитрида титана на стали ШХ-15 при нагрузке на индентор 15 г: а - время имплантации 20 мин; б - время имплантации 90 мин x 950

Авторская разработка

Заключение и выводы.

Проведенные исследования показали, что при использовании метода ионной имплантации в стальные подложки ионов азота и титана, получается модифицированный слой толщиной до 1 мкм, обладающей высокой твердостью и адгезией. Метод корпускулярного легирования повышает более чем в 2 раза адгезию нитридных покрытий. Возможность легкой смены рабочего газа и мишеней обеспечивает получение многослойных структур (карбидов, нитридов и т.д.).

**Литература:**

1. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and application / H.O. Pierson - Westwood-New Jersey: Noyes Publ.1996.
2. P. Le Clair and G.P. Verera Moodera. // Thin Solid Films. - 2000. – Vol. 376. - №1/2. – P. 9 – 15.
3. Кляхина Н.А. Зависимость адгезионных свойств нитридных пленок от способа их получения // Упрочняющие технологии и покрытия. – Москва : Изд-во «Машиностроение», 2009. - № 6 (54). - С. 19 – 22.
4. Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы [Текст] : сборник статей / Перевод с англ. под ред. д-ра физ.-мат. наук проф. В.С.Вавилова. – Москва : Мир, 1980. - 332 с.
5. Дзюба В.Л., Кляхина Н.А., Васецкая Л.А. Исследование влияния режимов имплантации ионов на физико-механические свойства стали // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – Луганськ : Вид-во СНУ ім. В.Даля, 2009. - № 5 (135). - С. 249 – 253.

Abstract. The article is devoted to the study of the change in the structure and properties of SHKH-15 steel, which are caused by the treatment of the surface layer by nitrogen and titanium ions. As a result of surface layer treatment, the hardness of the coating-substrate composition is doubled compared to the hardness of the base material and is 4.2 to 4.3 GPa, the adhesion energy is 1.89 GPa. Optimal processing time by ion implantation for obtaining abrasion resistant nitride coatings is 50 - 60 minutes. The thickness of the modified layer is 1 μm .

Key words: ion implantation, modified layer, corpuscular doping, nitrides, hardness, adhesion.

References:

1. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and application / H.O. Pierson - Westwood-New Jersey: Noyes Publ.1996.
2. P. Le Clair and G.P. Verera Moodera. // Thin Solid Films. - 2000. – Vol. 376. - №1/2. – P. 9 – 15.
3. Klyakhina N.A. Dependence of adhesion properties of nitride films on the method of their production // Hardening technologies and coatings. - Moscow: Publishing house "Mechanical Engineering", 2009. - № 6 (54). - P. 19 - 22.
4. Ion implantation in semiconductors and other materials [Text]: collection of articles / Translated from English. Ed. Doctor of Phys.-Math. Sciences of prof. VSVavilov. - Moscow: The World, 1980. - 332 p.
5. Dzyuba VL, Klyakhina NA, Vasetskaya L.A. Investigation of the influence of ion implantation regimes on the physicochemical properties of steel // Bulletin of the Volodymyr Dahl East-Ukrainian National University. - Lugansk: View of the SNU them. V. Dalya, 2009. - No. 5 (135). - P. 249 - 253.

Статья отправлена: 11.06.2018 г.

© Василенко Н.А.