

**АЗОТИРОВАНИЕ И НАНЕСЕНИЕ ОСОБО ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ В ЕДИНОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ**

Чекан Н.М., Акула И.П., Горельчик А.Н.
Физико-технический институт НАН Беларуси
ул. Купревича, 10, Минск, Беларусь
Email pec@bas-net.by

Введение

Одним из эффективных способов повышения качества металлообрабатывающего инструмента и увеличения его рабочего ресурса является разработка новых методов упрочнения и придание специальных свойств поверхности с использованием определенных приемов инженерии поверхности. Современные технологии химического и физического осаждения покрытий из паровой фазы позволяют поднять твердость поверхности инструмента до уровня (25–30) ГПа при твердости основы из высоколегированных инструментальных сталей порядка (0,8–1,0) ГПа или твердых сплавов на основе вольфрамокобальтовых керамик (16–18) ГПа. В последние годы активно исследуются композиционные покрытия, содержащие наноразмерные кристаллиты нитридов переходных металлов и их твердых растворов или интерметаллидов, окруженные матрицей аморфных материалов, нерастворимых в кристаллических нитридах или карбонитридах [1,2].

Сверхтвердые покрытия особо эффективно проявляют себя при высокоскоростной обработке закаленных сталей, никелевых сплавов и высокопрочных чугунов [3]. Существенным недостатком особо твердых и сверхтвердых покрытий является их высокая хрупкость [4]. Предпринимаются попытки создания покрытий, которые наряду с высокой твердостью могли бы обладать достаточной устойчивостью к трещинообразованию. Это относится к многослойным и композиционным покрытиям, сочетающим твердые и сравнительно мягкие слои [4]. Однако более эффективным представляется другой путь. Хрупкость твердых покрытий проявляется при существенной деформации основы в ходе эксплуатации инструментов, на которую нанесены покрытия. Слабая сопротивляемость покрытий прогибу приводит к их растрескиванию. Поэтому актуальной задачей является упрочнение приповерхностных слоев инструмента перед нанесением покрытий, одним из таких способов является азотирование сталей. Практически все установки для физического осаждения покрытий снабжены ионными источниками для очистки поверхности изделий перед нанесением покрытия, что позволяет проводить ионно-лучевое азотирование при помощи уже имеющегося оборудования в одном вакуумном цикле с нанесением покрытия.

Оборудование для азотирования, получения и исследования покрытий

Исследования по азотированию и нанесению покрытий выполнялись на вакуумной установке УВНИПА-1-001. В качестве основы использовались образцы из инструментальной стали Р18. Для эксперимента по азотированию приповерхностных слоев инструментальных сталей применялся ионный источник типа "Радикал" с ускоряющим анодным слоем, работающим по схеме ускорителя с азимутальным дрейфом электронов. В таких устройствах реализован принцип бездиссипативного ускорения ионов самосогласованным электромагнитным полем [5]. Для азотирования образцов стали Р18 был собран специальный стенд. Образцы располагались на металлическом подложкодержателе под углом 60° к оси ионного источника. Нагрев

осуществлялся при помощи инфракрасной лампы мощностью 500 Вт. Для контроля температуры использовалась градуированная термopара, находящаяся в контакте с одним из образцов. В экспериментах по азотированию варьировались ускоряющее напряжение, ионный ток, напряжение смещения, температура, время, состав и давление газовой смеси.

Покрытие карбонитрида циркония (ZrNC) формировалось на предварительно проазотированной поверхности инструментальной стали с использованием метода катодно-дугового осаждения. Перед формированием покрытия поверхность образцов обрабатывалась ускоренными ионами аргона для удаления поверхностных загрязнений. Ионная очистка велась с использованием источника «Радикал» при следующих параметрах: давление аргона $1,1 \times 10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение 3500 В, ускоряющий ток 60 мА, время обработки 10 минут. Параметры осаждения покрытия были следующими: ток дуги 90 А, давление азота $1,8 \times 10^{-2}$ Па, напряжение смещения на основе -100 В, время осаждения 10 минут, затем в камеру дополнительно подавался ацетилен при скорости подачи $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 5 минут. Общее давление в вакуумной камере составляло $2,1 \times 10^{-2}$ Па. Толщина осажденного покрытия 1,0-1,5 мкм.

Исследование пространственного распределения ионного тока азота проводилось по методу электрических зондов Ленгмюра, в качестве зондов использовались плоские диски с диаметром 7 мм и толщиной 0,1 мм. Изучение фазового состава полученных образцов выполнялось методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы были сняты на установке ДРОН-2 с автоматическим сканированием, в интервале углов $(10-100)^\circ$, рентгеновское излучение $\text{Cu-K}\alpha$ 1,54 Å. Химический состав исходных образцов стали исследовался с помощью энергодисперсионного микронзондового анализа (Philips SEN-15). Для измерения твердости тонкого приповерхностного слоя использовался микротвердомер ПМТ-3 с индентором Кнупа при нагрузке 50 г, времени выдержки 10 с. Трибологические испытания проводились на приборе, работающем по схеме "палец-диск" с двумя контртелами: шарик из стали ШХ15 и шарик из сплава ВК6. Диаметр контртел составлял 5,5 мм, нормальная нагрузка 1 Н, радиусы вращения 5 мм для ШХ15 и 12 мм для ВК6, скорость вращения 80 об/мин, время испытания 40 минут. Профили дорожек трения исследовались при помощи профилографов мод. 254 и Taylor Hobson. Износ контртела определялся на цифровом оптическом микроскопе «OLIMPUS» по размерам площадки на изношенной стороне шарика. Оценка адгезии производилась на скрэтч-тестере модели JLST022, оснащенным оптическим микроскопом, позволяющим визуально определять момент начала образования трещин и интенсивного разрушения покрытия и соответствующую величину нагрузки. Использовался алмазный индентор Роквелла с радиусом закругления при вершине 200 мкм.

Результаты и обсуждение

Для выбора оптимальных режимов азотирования была проведена серия экспериментов по определению энергетических параметров и пространственного распределения ионного пучка. Варьируемыми параметрами являлись ускоряющее напряжение и давление рабочего газа.

В камере были расположены восемь зондов Ленгмюра с шагом 15 мм таким образом, чтобы первый зонд находился напротив геометрического центра ионного источника, а последний выходил за радиус его эффективной работы. Измерения проводились на расстояниях 50 мм, 150 мм и 200 мм от ионного источника при

различных ускоряющих напряжениях: 2 кВ, 3 кВ и 4 кВ, и давлениях азота: 6.5 мПа, 8.0 мПа и 10 мПа.

Результаты измерений представлены на рисунке 1, из которого видно, что ионный поток имеет форму конуса с минимальной интенсивностью у оси симметрии источника. По мере удаления от источника ионный поток постепенно становится более однородным, что выражается в уширении пиков плотности ионного тока, и охватывает практически весь объем вакуумной камеры, однако его интенсивность при этом сильно снижается.

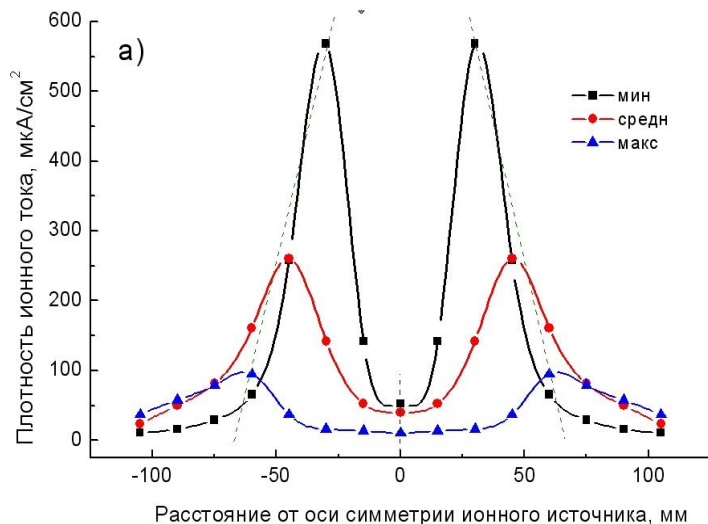


Рисунок 1 - Пространственное распределение ионного тока при ускоряющем напряжении 2 кВ и давлении азота 8.0 мПа. Расстояние до ионного источника: мин – 50 мм, средн. – 150 мм, макс. 200 мм.

сильно снижается.

Изменение давления азота в диапазоне (6,5–10) мПа при постоянном ускоряющем напряжении 2 кВ приводит к постепенно замедляющемуся росту интенсивности ионного потока на зонд. Выход на насыщение ионного тока при увеличении давления азота в пределах указанного диапазона не наблюдается, что говорит о достаточной мощности ионного источника и возможности дальнейшего увеличения интенсивности азотирования за счет повышения парциального давления рабочего газа. Повышение ускоряющего напряжения с 2 кВ до 4 кВ приводит к монотонному

увеличению интенсивности ионного потока. Приведенные выше данные позволяют рассчитать телесный угол расходимости пучка, который составляет 0,115 стерadians. Таким образом, при азотировании следует размещать обрабатываемые детали в области наиболее плотного потока на расстоянии, обеспечивающем достаточную равномерность обработки по всей площади. Планетарное движение обрабатываемой детали повышает равномерность ионной обработки поверхности.

Химический состав исходного образца стали P18 представлен следующими элементами: Fe 73,98 ат.%, W 18,1 ат.%, Cr 4,52 ат.%, V 1,32 ат.%, Mo 1,13 ат.% и Si, Cu, Ni < 1 ат.%. Фазовый состав контрольного образца из стали P18 представлен фазами α -Fe и карбида $(Fe, Me)_6C$, где Me – легирующие металлы. Для образцов, обработанных при ускоряющих напряжениях 2 кВ и 3 кВ, наблюдается незначительный рост относительных интенсивностей дифракционных пиков карбидной фазы за счет растворения в ней азота и увеличения ее содержания. Для образца, азотированного при ускоряющем напряжении 4 кВ, рост содержания фазы $(Fe, Me)_6(C, N)$ происходит интенсивнее. Наиболее интересные результаты были получены для образца, обработанного в газовой смеси азота и ацетилена при ускоряющем напряжении 4 кВ. На его дифрактограмме были обнаружены пики фаз $(Fe, Cr)_2 N_{1-x}$ и $\beta-W_2N$, при этом отмечен примерно двукратный рост карбонитридной фазы $(Fe, Me)_6(C, N)$. Добавление ацетилена привело к образованию новых нитридных фаз. Это свидетельствует о том, что ацетилен повышает восприимчивость стали P18 к азотированию, возможно за счет того, что в его составе имеется водород, который, взаимодействуя с обрабатываемой

поверхностью, восстанавливает и удаляет оксиды, тем самым способствует образованию нитридных фаз.

Твердость исходной стали составила 1,17 ГПа. Образцы, азотированные при ускоряющем напряжении 2 кВ и 3 кВ, показали твердость, сопоставимую с твердостью контрольного образца, в то время как твердость образцов, азотированных при ускоряющем напряжении 4 кВ, составила 1,56 ГПа (в атмосфере азота) и 1,51 ГПа (в атмосфере азота с ацетиленом). Очевидно, что при ускоряющем напряжении 4 кВ энергия ионов достаточно велика для внесения существенных изменений в приповерхностные слои стали и формирования новых фаз. Схожие результаты были получены в работе [6], где твердость стали Р6М5 изменялась в пределах (1,00-1,58) ГПа в зависимости от режима азотирования.

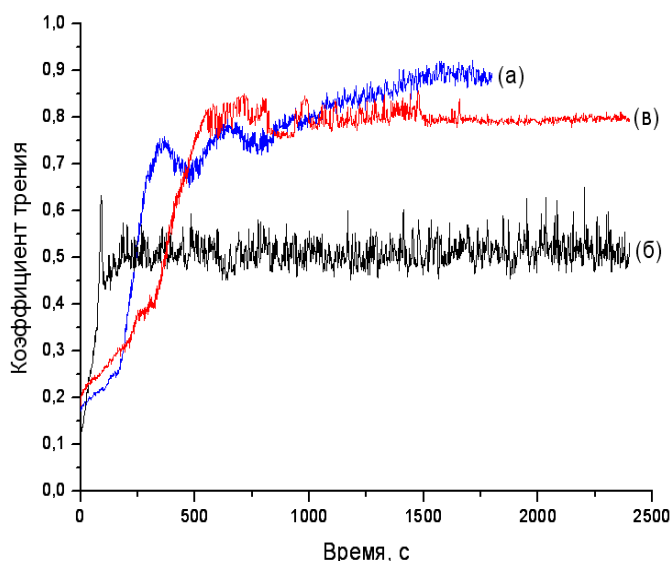


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трения от времени для исходного образца Р18 в паре с контртелом из ШХ15 (а), азотированного при ускоряющем напряжении 4 кВ в паре с контртелом из ШХ15 (б) и в паре с контртелом из сплава ВК6 (в)

Трибологические испытания показали, что для всех азотированных образцов временная зависимость коэффициента бессмазочного трения имеет примерно одинаковый вид. На рисунке 2 представлены типичные кривые коэффициента трения исходного и азотированного образцов при ускоряющем напряжении 4 кВ. При использовании контртела ШХ15 в самом начале наблюдается приработка трущихся поверхностей, после чего коэффициент трения устанавливается на уровне 0,5-0,65. При этом для контрольного образца коэффициент трения стабилизировался примерно на уровне 0,85. Износа азотированной

поверхности образца практически не наблюдается, в то время как износ контртела существенно отличается при трении с различными образцами. Так для образца, азотированного при ускоряющем напряжении 2 кВ, удельный объемный износ контртела составил $5,3 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Нм}$, а для образца, азотированного при ускоряющем напряжении 4 кВ, составил $23,0 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Нм}$, что коррелирует с результатами измерения твердости. Объемный износ этих же образцов по контртелу ВК6 составил $12,9 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$ и $1,6 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$.

Твердость композиционного тонкопленочного материала ZrCN, нанесенного на предварительно азотированную поверхность образцов стали Р18, составляет около (28-30) ГПа [7]. При определении адгезии покрытия к основе с использованием методик скретч-тестирования алмазный индентор проходил расстояние 15 мм с монотонно возрастающей нагрузкой от 1 Н до 70 Н. Оценка адгезии производилась по таким параметрам, как появление устойчивого сигнала датчика акустической эмиссии, появление трещин в покрытии под индентором, образование сколов в покрытии рядом с царапиной, отслоение покрытия в царапине. Для всех азотированных образцов наблюдается значительное увеличение нагрузки образования сколов (30,8 Н-67,5 Н) по

сравнению с исходным образцом (21,8 Н). При этом полное удаление покрытия под индентором происходит при нагрузке 25,5 Н для контрольного образца, а на азотированных образцах при нагрузках 55,3 Н – 68,1 Н. Лучший результат показал образец, обработанный ионами азота при ускоряющем напряжении 4 кВ. Сигнал от датчика акустической эмиссии появился при нагрузке 51,2 Н (7,4 Н для исходного образца), что говорит о высокой устойчивости к трещинообразованию нанокomпозиционного покрытия ZrCN на азотированной поверхности основы.

Заключение

В ходе выполненных исследований определены оптимальные параметры ионно-лучевого азотирования поверхности инструментальной стали P18, позволяющие достичь максимальной твердости. Установлено, что при ионно-лучевом азотировании происходит формирование нитридных фаз $(\text{Fe, Cr})_2\text{N}_{1-x}$ и $\beta\text{-W}_2\text{N}$ при практически двукратном увеличении объемной доли фазы $(\text{Fe, Me})_6(\text{C, N})_{1-x}$. При этом происходит рост твердости поверхностного слоя основы приблизительно на 30%, и уменьшение коэффициента бессмазочного трения в 1,3 раза. Азотирование способствует увеличению адгезии нанокomпозиционных покрытий ZrCN к основе и повышает их устойчивость к трещинообразованию. Полученные результаты позволили разработать гибридную технологию поверхностного упрочнения инструментальной стали P18, включающую в себя нанесение покрытия ZrCN с предварительным ионно-лучевым азотированием в едином вакуумном цикле.

По данной технологии изготовлена опытная партия сверл, испытания которых в условиях производства на УП "Цветлит" (Гродно) показали увеличение срока службы в 2,1 раза по сравнению с исходным инструментом.

Список использованных источников

1. Шулаев В.М., Андреев А.А. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в ННЦ ХФТИ / ФІП ФІП PSE – 2008, – Т. 6, – С. 4–19.
2. Stan Veprek, Maritza G.J. Veprek-Heijman, Pavla Karvankova, Jan Prochazka Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / Thin Solid Films – 2005 – V.476 – P.3 –29.
3. Stan Veprek, Maritza J.G. Veprek-Heijman Industrial applications of superhard nanocomposite coatings / Surface & Coatings Technology – 2008 – V.202 P.5063–5073.
4. Малагин Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов / Физика твердого тела – 2006 – Т. 49 – С. 961-982.
5. Духопельников Д. В., Воробьев Е. В., Ивахненко С. В. Исследование и оптимизация характеристик ионного источника ИИ-200 / Наука и образование, 2011, № 10, с. 1-7
6. Каплун В. Г., Каплун П. В. Ионное азотирование в безводородных средах : монография / Хмельницький : ХНУ, 2015. – 318 с.
7. Чекан Н.М., Онысько С.Р., Акулич В.В., Акула И.П., Ладутько Е.В., Логуновская Н.В. Упрочняющие градиентные покрытия на основе карбонитридов циркония для штамповой оснастки / Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Материалы IV Международной научно-технической конференции. 19-21 октября 2009 г., Республика Беларусь, Минск, Книга 3, С. 185-190.