

ГИБРИДНОЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ P18

А.Н. Горельчик, Н.М. Чекан, И.П. Акула

Физико-технический институт НАН Беларуси
г. Минск, Республика Беларусь

Представлены результаты комплексного упрочнения поверхности инструментальной стали с использованием ионно-лучевого азотирования и формирования покрытий карбонитридной керамики. Показано, что предварительная обработка поверхности азотом способствует повышению механических характеристик осажденного покрытия. Установлено присутствие фаз $(Fe, Cr)_2N_{x-1}$ и $\beta-W_2N$ в азотированном слое стали. Определено, что твердость модифицированной поверхности возрастает до 1560 кгс/мм². Азотирование способствует повышению адгезии покрытия ZrNC к основе и снижает вероятность трещинообразования в осаждаемых тонкопленочных конденсатах.

Ключевые слова: ионно-лучевое азотирование, карбонитрид циркония, твердость, адгезия, трещинообразование, коэффициент трения

HYBRID ION-PLASMA HARDENING TOOL STEEL P18

A. N. Gorelchik, N.M. Chekan, I.P. Akula

Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, Republic of Belarus

The results of complex hardening of the tool steel surface using ion-beam nitriding and the formation of carbonitride ceramic coatings are presented. It is shown that preliminary treatment of the surface with nitrogen enhances the mechanical characteristics of the deposited coating. The presence of phases $(Fe, Cr)_2N_{x-1}$ and $\beta-W_2N$ in the nitrided layer of steel is specified. It is determined that the hardness of the modified surface increases to 1560 kgf / mm². Nitriding improves the adhesion of the ZrNC coating to the substrate and reduces the chance of cracking in the deposited thin-film condensates.

Keywords: ion beam nitriding, zirconium carbonitride, hardness, adhesion, cracking, friction coefficient

E-mail: pec@bas-net.by

1 Введение

В настоящее время для различных областей металлообработки и машиностроения разработан и успешно применяется целый ряд покрытий, позволяющих значи-

тельно улучшить эксплуатационные свойства инструмента, деталей машин и механизмов. Такие покрытия в зависимости от цели их применения могут обладать высокой твердостью, низким трением, хорошей ударной вязкостью, термостойкостью или сочетанием этих свойств. Нанокпозиционные покрытия нитридов и карбонитридов переходных металлов с аморфными межзеренными слоями нитрида кремния и бора или алмазоподобного углерода обеспечивают сверхвысокую (более 40 ГПа) твердость и термическую стабильность до 900 °С [1,2]. В то же время потенциал таких покрытий часто реализуется не полностью из-за проблем поверхностного слоя самого инструментального материала, к которым относится, главным образом, сравнительно низкая твердость, а также фазовая неоднородность, напряженное состояние, неравномерное распределение легирующих элементов, наличие большого количества оксидов в приповерхностном слое. Все это может приводить к неудовлетворительной работе покрытия на инструменте. Для решения этой проблемы 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 [3]. 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 поверхностных слоев инструментов перед нанесением покрытий. Одним из способов упрочнения приповерхностных слоев сталей является азотирование. В данной статье приводятся результаты исследований гибридного процесса упрочнения инструментальной стали Р18 путем нанесения нанокпозиционных покрытий нитридной керамики карбонитрида циркония (ZrCN) на предварительно упрочненную ионно-лучевым азотированием поверхность в едином технологическом цикле.

2 Методики формирования и исследования покрытия

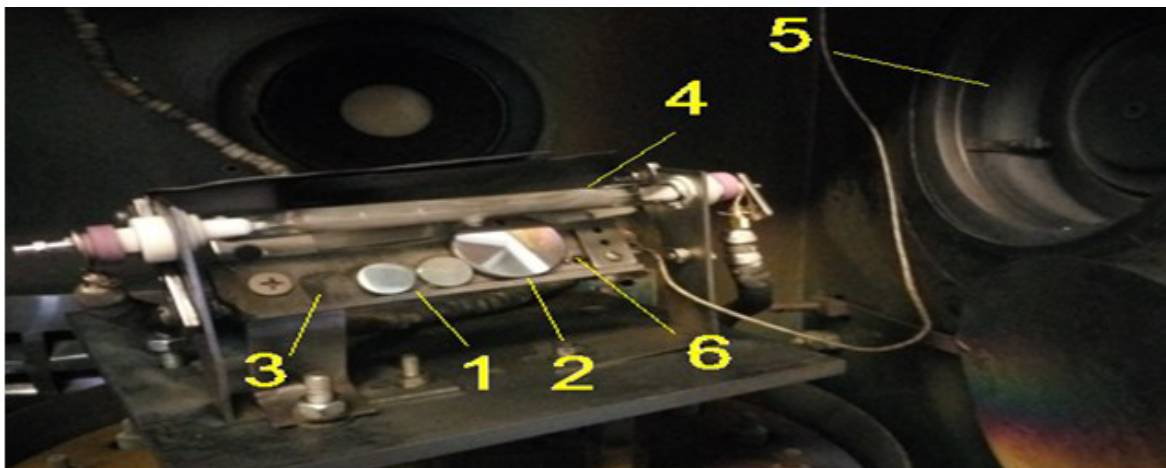


Рис. 1. Схема станда для азотирования стали (станд развернут на угол 90° относительно рабочего положения)

Работы по азотированию и нанесению покрытий выполнялись на вакуумной установке УВНИПА-1-001, оборудованной источником ионов и системой катодно-дугового осаждения покрытий. 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 электро-

нов на принципе бездиссипативного ускорения ионов самосогласованным электромагнитным полем [4]. Для азотирования образцов стали P18 был собран специальный стенд (рис. 1). Образцы (1 и 2) располагались на металлическом подложкодержателе (3) под углом 60° к оси ионного источника (5). Нагрев выполнялся при помощи инфракрасной лампы (4) мощностью 500 Вт. Для контроля температуры использовалась градуированная термopара (6), контактирующая с одним из образцов. В экспериментах по азотированию варьировались ускоряющее напряжение U_{ex} , ионный ток I_p , напряжение смещения U_b , подаваемое на обрабатываемые детали, температура T_s , время t , состав и давление газовой смеси P_g (табл. 1).

Табл. 1

Условия экспериментов по азотированию поверхности стали P18

№ эксп.	T_s , °C	P_g , Па	U_{ex} , В	I_p , мА	t , мин	Состав газов
1	480	$8,7 \times 10^{-3}$	2000	60	120	N_2
2	480	$8,7 \times 10^{-3}$	3000	80	120	N_2
3	485	$8,7 \times 10^{-3}$	4000	100	120	N_2
4	475	$1,3 \times 10^{-2}$	3000	150	120	N_2
5	490	$1,5 \times 10^{-2}$	3000	110	120	N_2
6	475	$7,5 \times 10^{-3}$	4000	100	120	N_2 и C_2H_2

Покрытие карбонитрида циркония (ZrNC) формировалось на предварительно азотированной поверхности инструментальной стали с использованием метода катодно-дугового осаждения. Параметры осаждения покрытия были следующими: ток дуги 90 А, давление азота $1,8 \times 10^{-2}$ Па, напряжение смещения на основе минус 100 В, время осаждения 10 минут, затем в камеру дополнительно подавался ацетилен при скорости подачи 10 см³/мин в течение 5 минут. Общее давление при этом в вакуумной камере составляло $2,1 \times 10^{-2}$ Па. Толщина осажденного покрытия составила (1,0–1,5) мкм.

Изучение фазового состава полученных образцов выполнялось методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы были сняты на установке ДРОН-2 с автоматическим сканированием, в интервале углов (10–100)°, рентгеновское излучение Cu-K α 1,54 Å. Химический состав исходных образцов стали исследовался с помощью энергодисперсионного микроспектрального анализа (Philips SEN-15). Для измерения твердости тонкого приповерхностного слоя использовался прибор 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 одинакового диаметра 5,5 мм при нормальной нагрузке 1 Н. Радиус вращения составлял 5 мм для ШХ15 и 12 мм для ВК6, скорость вращения – 80 об/мин. Трибологические испытания проводились в течение 40 минут. Профили дорожек трения исследовались при помощи профилографов модели 254 и Taylor Hobson. Адгезия определялась методами скреж-тестирования на адгезиметре J&L Tech, оснащенном оптическим устройством панорамной визуализации трека скрабирования и датчиком акустической эмиссии, позволяющем определять момент начала образования трещин и интенсивного разрушения покрытия при пороговой нагрузке. За величину адгезии принималась нагрузка на алмазный индентор Роквелла Ø400 мкм, начиная с которой покрытие полностью отсутствует на треке скрабирования.

3 Ионно-лучевое азотирование

Детальное изучение полученных дифрактограмм показало, что наиболее интересные результаты азотированных образцов стали P18 были получены при ускоряющем напряжении 4000 В в газовой смеси азота и ацетилена. На рентгенограмме данного образца (рис. 2) были обнаружены дифракционные пики соответствующие фазам $(Fe, Cr)_2N_{x-1}$ и β - W_2N . При этом относительная интенсивность дифракционных пиков соответствующих карбидной фазе $(Fe, Me)_6C$ выросла примерно в два раза, по сравнению с контрольным образцом.

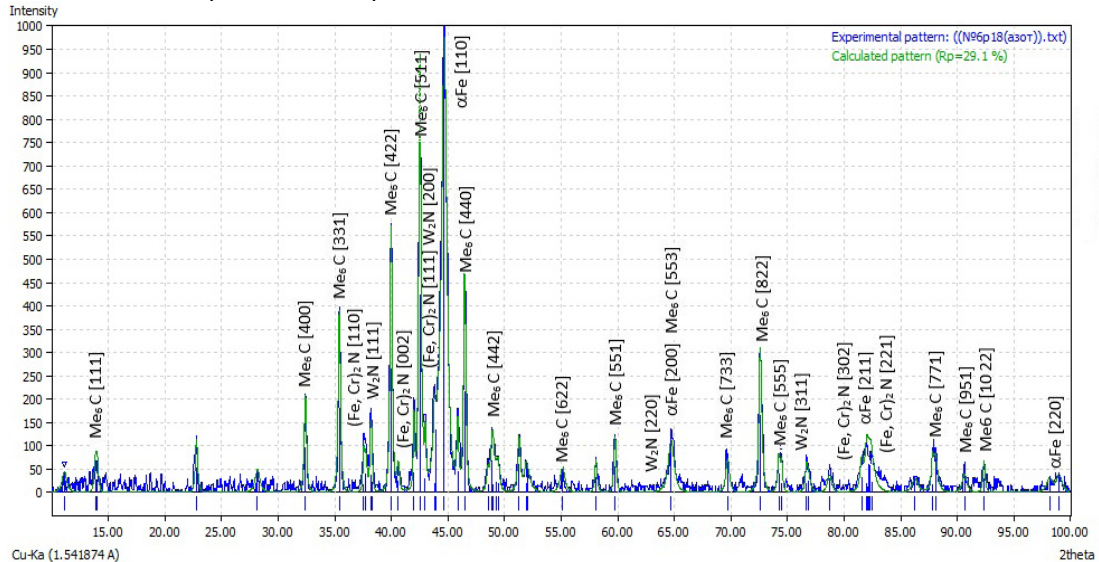


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца стали P18 азотированного при режиме N°6 (P18_6)

Можно сделать предположение, что присутствие ацетилена увеличивает восприимчивость стали к обработке азотом. Ацетилен, попадая в ионный источник, распадается на углерод и водород, водород, в свою очередь, взаимодействуя с поверхностью обрабатываемого образца, очищает ее от кислорода. Восстановленная таким образом от оксидов поверхность лучше поддается обработке азотом.

Для образцов, обработанных при ускоряющем напряжении 2000 В и 3000 В при различном давлении азота, наблюдался незначительный рост дифракционных пиков фазы $(Fe, Me)_6C$ и их дифрактограммы практически совпадают с дифрактограммой исходного образца стали P18 без азотирования.

Результаты измерения твердости, представленные в табл. 2 для стали P18, показывают, что в зависимости от условий обработки ионами азота твердость поверхности образцов возрастает от 1166 кгс/мм² для исходного материала до 1560 кгс/мм² при повышении ускоряющего напряжения до 4000 В на ионном источнике. В то же время поверхность образцов, обработанная при ускоряющем напряжении до 3000 В, показывает твердость, сравнимую с исходной твердостью основы.

Табл. 2

Твердость (НК) образцов азотированной стали P18

Сталь	Исходная твердость, кгс/мм ²	Твердость (кгс/мм ²) образца номер:					
		1	2	3	4	5	6
P18	1166,0	1077	1133,2	1561,0	916,5	1074,3	1510,5

Определяющее влияние на твердость оказывают давление газа и энергия ионов азота, бомбардирующих поверхность стали. Очевидно, что рост энергии ионов азота при увеличении ускоряющего напряжения способствует проникновению ионов в глубь материала основы и приводит к формированию более толстого поверхностного слоя. Повышение давления приводит к насыщению азотом α -фазы, что в свою очередь ведет к росту микротвердости азотированного слоя. Похожие результаты были отмечены в работе [5], когда твердость легированной стали Р6М5 изменялась в пределах (1000–1580) HV в зависимости от условий процесса азотирования.

Трибологические испытания стали Р18 показали, что характер процессов трения для всех азотированных образцов стали имеет примерно одинаковый вид (рис. 3). При использовании контртела из стали ШХ15 коэффициент трения устанавливается на уровне 0,55–0,65 после периода приработки контактирующих поверхностей в течение (5–10) минут. Для сравнения был проведен эксперимент по трению с неазотированной сталью Р18, который показал устойчивое значение коэффициента трения 0,8–0,85. На рис. 3 представлена поверхность контртела ШХ15 с пятном износа, в котором происходит формирование тонкой пленки, материал которой, скорее всего, представлен оксидами железа.

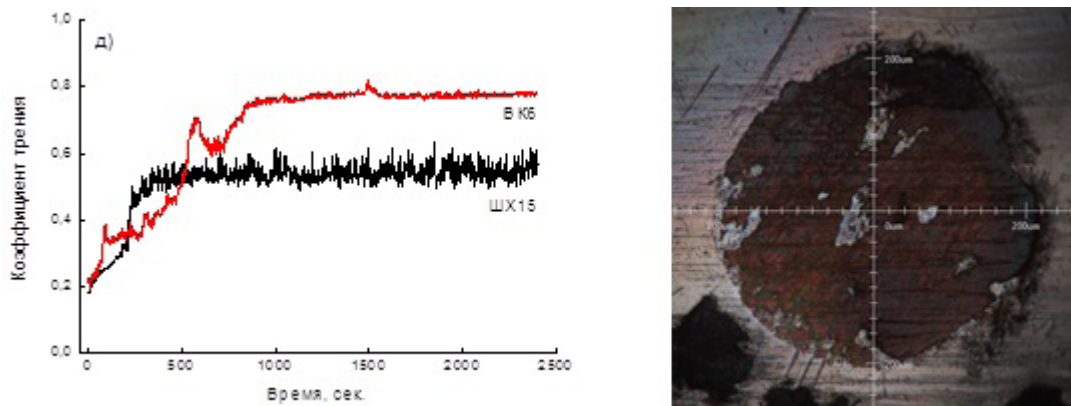


Рис. 3. Коэффициент трения азотированной поверхности стали Р18 (а) и поверхность контртела из стали ШХ15 после износа (б)

Несколько иной вид имеют графики трения для контртела ВК6. Во-первых, период приработки увеличился до 10–15 минут, а во-вторых, устойчивое значение коэффициента трения выросло до 0,65–0,75. Такое различие, скорее всего, связано со сравнительно быстрой приработкой стального контртела и появления на нем окисного трибослоя, уменьшающего коэффициент бессмазочного трения.

С помощью профилометра модели 254 был выполнен анализ дорожек трения на образцах азотированной стали Р18 сформированных при контакте с контртелом из твердого сплава ВК6. Удельный объемный износ рассчитывался по следующей формуле:

$$W_v = \frac{S \times 2\pi R}{F \times 2\pi R \times N} = \frac{S}{FN} \times 10^3, \quad (1)$$

где S – площадь поперечного сечения и R – радиус дорожки трения, N – число циклов изнашивания и F – нормальная нагрузка. В числителе первого равенства представлен объем изношенного материала, в знаменателе – полный путь контртела в процессе циклического изнашивания, умноженный на величину нормальной нагрузки. Числовой множитель во втором упрощенном равенстве формулы (1) необходим для представления величины удельного объемного износа в общепринятых единицах измерения $[\text{мм}^3/(\text{Н}\times\text{м})]$ при условии, что S измеряется в $[\text{мм}^2]$, а R – в $[\text{м}]$.

Полученные данные позволили определить удельный объемный износ стали P18 при различных условиях азотирования ее поверхности. Результаты представлены в табл. 3. Для стали P18 наибольший износ наблюдается при ускоряющем напряжении ионного источника 2000 В. Минимальный износ зафиксирован для образца №3, полученного при ускоряющем напряжении 4000 В. Разница между значениями минимального и максимального изнашивания составляет 8 раз. Можно отметить хороший результат для образца №6, полученного в среде азота и ацетилена, для которого удельный объемный износ составил $3,9 \times 10^{-5}$ мм³/Нм. Вероятно этот результат связан с формированием в поверхностном слое карбидных фаз.

Табл. 3

Изнашивание стали P18

№ образца	Площадь сечения дорожки износа, мм ² ×10 ⁻⁷	Объем изношенного материала, мм ³ ×10 ⁻⁵	Объем изношенного материала за 1 цикл, мм ³ ×10 ⁻⁷	Удельный объемный износ мм ³ /Нм×10 ⁻⁵
1	417	1048	32,3	12,9
2	293	736	22,7	9,0
3	52	131	4,0	1,6
4	473	1188	36,7	14,6
5	241	605	18,7	7,4
6	127	319	9,8	3,9

4 Покрытие ZrNC на азотированной стали

После азотирования поверхности стали P18 при различных режимах на образцы осаждалось покрытие карбонитрида циркония в одном технологическом цикле. По окончании формирования покрытия проводилось определение адгезии покрытия к основе, твердости и коэффициента трения.

Адгезия оценивалась по нескольким параметрам:

- Lc1 – нагрузка, при которой появляется устойчивый сигнал от датчика акустической эмиссии, свидетельствующий о начале процессов интенсивного трещинообразования в покрытии без учета влияния основы, т.е. предполагается, что на начальном этапе испытаний основа не деформируется под индентором при малых нагрузках;

- Lc2 – нагрузка, при которой в поле зрения оптического микроскопа при увеличении объектива 10^x наблюдается появление крупных трещин в покрытии под индентором, вызванное сильной деформацией системы покрытие – основа;

- Lc3 – нагрузка, при которой в поле зрения оптического микроскопа начинают появляться сколы покрытия на периферии трека, вызванные сминанием металла основы;

- Lc4 – нагрузка, при которой покрытие полностью удаляется из поверхности основы.

На рис. 4 представлены результаты тестирования адгезии покрытия ZrNC к азотированной основе P18. Установлено, что рост ускоряющего напряжения ионного источника от 2000 В до 4000 В при постоянном давлении азота в вакуумной камере приводит к тому, что порог срабатывания датчика акустической эмиссии становится выше. Кроме того, скорость нарастания сигнала снижается при уменьшении его амплитуды в течение процесса скрайбирования покрытия. Вероятно, это связано с повышением твердости азотированной основы, что повышает жесткость системы пленка – подложка.

ка и препятствует деформации покрытия в условиях высоких нагрузок, которая индуцирует трещинообразование. Следует отметить тот факт, что визуальные наблюдения показали отсутствие сколь-нибудь заметных трещин в области трека скрабирования, что подтверждает эффект улучшения адгезии покрытия ZrNC на азотированной основе P18.

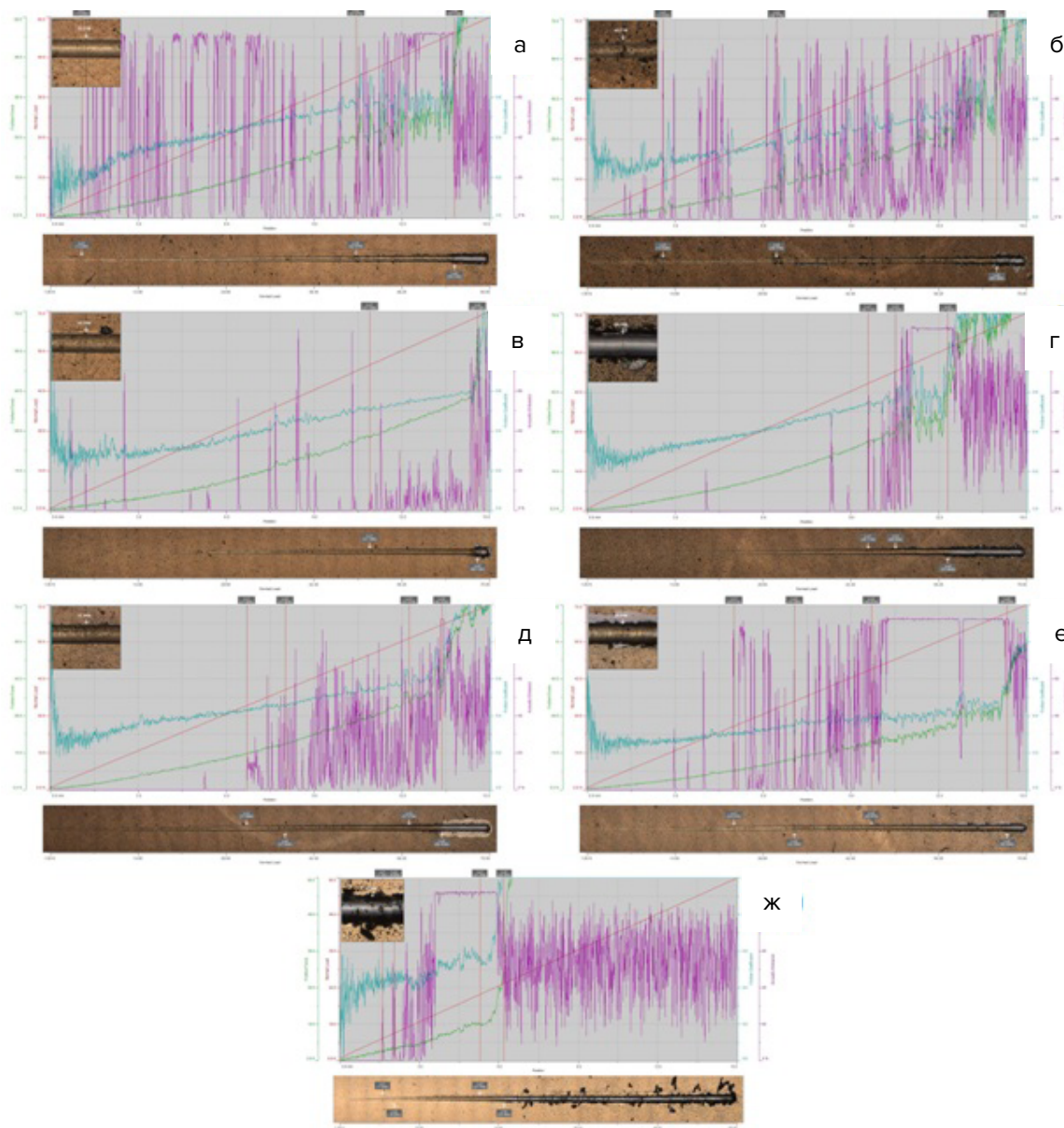


Рис. 4. Адгезия покрытия ZrCN на стали P18, азотированной при различных условиях: рост ускоряющего напряжения ионного источника (а-в), рост давления азота (г,д), добавка ацетилена (е) и без азотирования (ж)

Изображение царапины (рис. 4, а-в) демонстрирует рост нагрузки с 55 Н до 68 Н, при которой покрытие полностью удаляется с основы. Несколько другой характер принимает картина при росте давления азота в вакуумной камере с 0,011 Па до 0,015 Па. Данные показывают, что процессы трещинообразования в покрытии начнутся раньше на стали, обработанной при более высоком давлении азота – 45 Н для

$P(N_2)$ порядка 0,011 Па и 32 Н для $P(N_2)$ порядка 0,015 Па. При этом для образца на рис. 4, д при нагрузке 38 Н на треке скрабирования появляется сетка трещин. Еще одним подтверждением более напряженного состояния покрытия, осажденного на сталь, азотированную при $P(N_2)$ порядка 0,015 Па, является наличие области отслоения покрытия. В то же время покрытие на образце 5 (рис. 4, д) продемонстрировало лучшую сопротивляемость к износу по сравнению с образцом 4 (рис. 4, г) – 62 Н против 57 Н. Этот факт требует проведения дополнительных исследований. Данные по результатам адгезионных испытаний сведены в табл. 4.

Исследования адгезии покрытия на неазотированной основе показывают резкое (более чем в 2 раза) снижение величины нагрузки, при которой появляются характерные признаки неудовлетворительной адгезии. Так первые трещины появляются в покрытии уже при 9 Н, а полностью с основы оно удаляется при 25,5 Н.

Табл. 4

Результаты адгезионных испытаний покрытия ZrNC на стали P18

№ образца	Параметр адгезии, Н				Коэф. трения при 0,5 max нагрузки
	Lc1	Lc2	Lc3	Lc4	
1	5,2	-	42,1	55,3	0,48
2	13,0	-	30,8	65,4	0,40
3	51,2	-	67,5	68,1	0,40
4	45,1	-	49,4	57,7	0,46
5	31,9	37,9	57,4	62,4	0,45
6	24,0	33,6	45,7	67,0	0,37
Контрольный (неазотированный) образец	7,4	9,0	21,8	25,5	2,6

Данные по трибологии показывают, что коэффициент трения пары покрытие – индентор постепенно повышается с 0,2 до 0,6 по мере увеличения нагрузки до тех пор, пока покрытие под индентором не начинает разрушаться. В этот момент коэффициент трения резко повышается до 1,0 и выше. Особенно высокие значения коэффициента трения приобретает в случае испытания покрытия на неазотированной основе, когда на середине длины трека (10 мм) его значение достигает 2,5. Таким образом можно сделать заключение, что проведенное до нанесения износостойких покрытий ионно-лучевое азотирование существенно улучшает адгезионные свойства покрытий ZrNC, что позволит повысить срок службы высоконагруженного инструмента с такими покрытиями.

Результаты индентирования поверхности покрытий пирамидой Кнупа (рис. 5) показывают, что твердость покрытий, осажденных на азотированную основу, возрастает в 1,5–2 раза. Интересным является тот факт, что в некоторых случаях твердость азотированной основы практически не изменяется (образцы 1,2 и 5), или даже немного снижается (образец 4), а твердость сформированных покрытий существенно повышается с 2417 кгс/мм² до (3595–4521) кгс/мм².

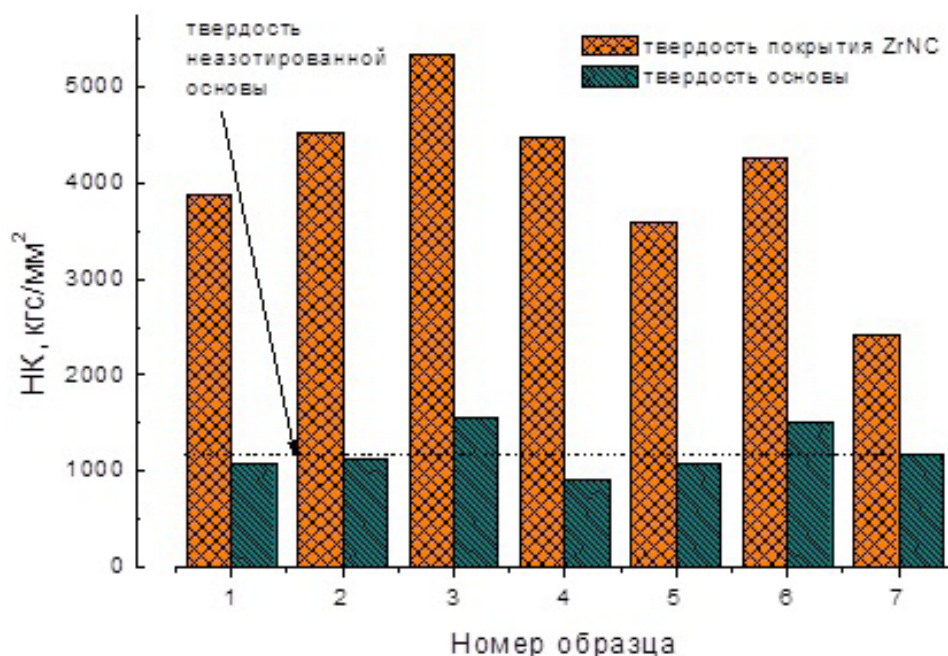


Рис. 5. Твердость покрытий ZrNC на азотированной (1–6) и неазотированной (7) стали P18

Этот факт требует дальнейшей детальной проверки. Возможно, что азот из приповерхностных слоев у стали участвует в формировании покрытия карбонитрида циркония и способствует образованию композиции нитрида, более близкой к его стехиометрическому составу. Ранее проведенные исследования показали значительный дефицит азота в таких покрытиях. Лучший результат получен для покрытия ZrNC, осажденного на основу P18, обработанную при самом высокоэнергетическом режиме облучения поверхности ионами азота. В данном случае твердость покрытия составила около 5337 кгс/мм², что с уверенностью позволяет говорить о формировании сверхтвердого покрытия.

Заключение

В результате воздействия высокоэнергетических ионных пучков азота установлено формирование фаз $(Fe, Cr)_2N_{x-1}$ и $\beta-W_2N$. Обнаружен эффект воздействия ацетилена в газовой смеси N_2/C_2H_2 на азотирование стали, приводящий к растворению азота в фазе $(Fe, Me)_6C$, что делает данную фазу карбонитридом $(Fe, Me)_6C_{1-x}N_x$. Определены условия формирования на стали P18 модифицированного слоя с твердостью до НК 1500. Установлено, что после образования относительно устойчивого трибослоя на поверхности азотированного образца значение коэффициента трения в паре со сталью ШХ15 стабилизируется на уровне 0,55–0,65. Ионно-лучевое азотирование позволяет существенно снизить износ образцов до $(3-12) \times 10^{-4}$ мм³/Нм.

Результаты исследований позволили определить условия эффективного азотирования поверхностного слоя инструментальной стали P18. Формирование предварительно упрочненного слоя основы будет использовано при создании гибридной технологии упрочнения металлообрабатывающего инструмента, включающей в себя азотирование поверхности инструмента и нанесение упрочняющих покрытий в одном технологическом цикле. Это позволит обеспечить повышение эксплуатационных характеристик инструмента, таких как срок службы, скорость резания и подачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Musil, J. Hard Nanocomposite Coatings / J. Musil, P. Zeman, P. Baroch // Comprehensive Materials Processing, 2014, pp. 325–353.
2. Чекан, Н.М. Современные сверхтвердые покрытия для инструментов, машин и механизмов / Н.М. Чекан // Материалы Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, Беларусь 16–18 сентября 2014 г.) // ФТИ НАН Беларуси – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2014, т. 2. – С. 396–436.
3. Малагин, Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов / Г.А. Малагин // Физика твердого тела. – 2006 – Т. 49 – С. 961–982.
4. Духопельников, Д. В. Исследование и оптимизация характеристик ионного источника ИИ-200 / Д.В. Духопельников, Е.В. Воробьев, С.В. Ивахненко // Наука и образование, 2011, №10, с. 1–7
5. Каплун, В. Г. Ионное азотирование в безводородных средах: монография / В.Г. Каплун, П.В. Каплун // Хмельницкий : ХНУ, 2015. – 318 с.
6. Cavaleiro Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature / T. Polcar, N.M.G. Parreira, A. // Wear 265 (2008) 319–326
7. Warcholinski, B. Tribological properties of CrN_x coatings / B. Warcholinski, A. Gilewicz // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 2009, Vol. 37, Issue 2, P. 498–504;

REFERENCES

1. Musil J., Zeman P., Baroch P. Hard Nanocomposite Coatings // Comprehensive Materials Processing, 2014, pp. 325–353.
2. Chekan N.M. Sovremennyye sverhtverdye pokrytiya dlya instrumentov, mashin i mekhanizmov [Modern superhard coatings for tools, machines and mechanisms]. Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii «Sovremennyye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov» [Modern Methods and Technologies of Materials Creation and Processing] (Minsk, Belarus' 16–18 sentyabrya 2014 g.) // FTI NAN Belarusi – Minsk: FTI NAN Belarusi, 2014, vol. 2, pp. 396–436. (in Russian)
3. Malagin G.A. Plastichnost' i prochnost' mikro- i nanokristallicheskih materialov [Plasticity and strength of micro- and nanocrystalline materials]. Fizika tverdogo tela. 2006, vol. 49, pp. 961–982. (in Russian)
4. Duhopel'nikov D.V., Vorob'ev E.V., Ivahnenko S.V. Issledovanie i optimizaciya harakteristik ionnogo istochnika II-200 [Investigation and optimization of the characteristics of the ion source AI-200] Nauka i obrazovanie, 2011, №10, pp. 1–7. (in Russian)
5. Kaplun V.G., Kaplun P.V. Ionnoe azotirovanie v bezvodородnyh sredah: monografiya [Ionic nitridation in anhydrous media: monograph] Hmel'nic'kij : HNU, 2015, 318 p. (in Russian)
6. Cavaleiro Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature / T. Polcar, N.M.G. Parreira, A. // Wear 265 (2008) 319–326.
7. Warcholinski B., Gilewicz A. Tribological properties of CrN_x coatings // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 2009, Vol. 37, Issue 2, P. 498–504.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 02.05.18