

УДК 621.793:621.785.793

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАПЫЛЕНИЯ И ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ 95X18

**А.Н. ГРИГОРЧИК; д-р физ.-мат. наук, доц. В.А. КУКАРЕКО;
д-р техн. наук, доц. М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск);
д-р техн. наук, проф. А.В. БЕЛЫЙ
(Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск)**

Исследуется влияние параметров напыления и ионно-лучевого азотирования на структурно-фазовое состояние, дюрометрические и триботехнические характеристики газотермического покрытия из высокохромистой стали 95X18. Показано, что в результате ионной обработки при 670...890 К на поверхности покрытия формируются модифицированные азотом слои глубиной от 3...5 до 15...20 мкм. Ионная обработка приводит к образованию на поверхности покрытия твердого раствора γ'_N -(Fe, Cr) и выделению частиц CrN. В процессе триботехнических испытаний в условиях сухого трения в поверхностных слоях газотермического покрытия происходит деформационно-активированное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение, приводящее к значительному возрастанию износостойкости и микротвердости покрытия. Показано, что в результате ионно-лучевого азотирования микротвердость покрытий из стали 95X18 возрастает в 1,7...2,5 раза, а износостойкость в 2,3...4,6 раза по сравнению с необработанным покрытием.

Ключевые слова: газотермическое покрытие, метастабильный аустенит, ионно-лучевое азотирование, сухое трение, деформационно-активированное превращение.

Введение. Требования к функциональным свойствам узлов трения современных машин постоянно возрастают. В связи с этим возникает необходимость в повышении триботехнических и дюрометрических характеристик материалов используемых в узлах трения.

Одними из перспективных материалов для изготовления пар трения, являются газотермические покрытия. В частности, современный метод гиперзвуковой металлизации обеспечивает высокую производительность напыления и низкую пористость получаемого покрытия (~ 2...5%) [1]. Вместе с тем высокие прочностные характеристики гиперзвуковых газотермических покрытий не позволяют использовать их в высоконагруженных узлах трения. В целях повышения триботехнических свойств и противозадирной стойкости, гиперзвуковых газотермических покрытий, целесообразно использовать методы инженерии поверхности и, в частности, метод ионно-лучевого азотирования, придающий поверхностным слоям высокую микротвердость и износостойкость. Однако до настоящего времени нет систематизированных данных о структурно-фазовых превращениях и триботехнических характеристиках гиперзвуковых газотермических покрытий из высокохромистых проволочных сталей, содержащих большое количество метастабильного аустенита [2]. Ввиду этого задачей настоящей работы выступает исследование структурно-фазового состояния, а также дюрометрических и триботехнических характеристик покрытий из высокохромистой стали 95X18, полученных с использованием различных режимов напыления и подвергнутых ионно-лучевому азотированию.

Методики проведения исследований. Исследовалось газотермическое покрытие из проволочной стали 95X18 (табл. 1), нанесенное методом гиперзвуковой металлизации по различным режимам (табл. 2). Для получения газотермического покрытия использовалась установка АДМ-10, разработанная в ОИМ НАН Беларуси [1]. Скорость полета напыляемых частиц составляла 400...500 м/с, размер частиц 5...40 мкм.

Таблица 1 – Химический состав распрыскиваемой проволоки из стали 95X18

Марка проволочной стали	Концентрация элементов, мас. %									
	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	P	S	Cu	Fe
95X18	0,9...1,0	17,0...19,0	0,60	0,20	0,80	0,80	0,030	0,025	0,30	основа

Таблица 2 – Режимы гиперзвукового напыления покрытия из стали 95X18

Режим напыления	Сила сварочного тока, А
Режим 1	95
Режим 2	165
Режим 3	210
Режим 4	265

Ионно-лучевое азотирование образцов покрытий осуществлялась на экспериментальной установке ФТИ НАН Беларуси с помощью ионного источника УВН-2М с замкнутым дрейфом электронов [2]. Пучок содержал около 70% ионов молекулярного азота и 30% ионов атомарного азота. Для однородного распределения ионного пучка по обрабатываемой поверхности применялась система механического сканирования узла крепления образцов, которая обеспечивала равномерность дозы облучения не менее 93 %. Имплантация проводилась в течение 2-х часов при энергии ионов 1...3 кэВ и плотности ионного тока 2 мА/см². Флюенс легирования образцов покрытий составлял ~ 3·10¹⁹ см⁻². Температура азотирования образцов гиперзвуковых газотермических покрытий составляла 670, 770 и 890 К. Контроль температуры осуществляется с помощью термопары ТПП.

Образцы для структурно-фазовых исследований (10×6×5 мм) вырезались из пластин (100×50×6 мм), изготовленных из стали 45 с напыленным слоем из проволочной стали 95X18. Перед рентгеновской съемкой и измерением твердости проводилось шлифование образцов покрытия в исходном состоянии на наждачной бумаге с размером зерна 18...24 мкм.

Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе АЛЬГАМИ МЕТ 1МТ. Травление образцов газотермического покрытия, прошедших ионно-лучевое азотирование, осуществлялось в реактиве Куррана (50 мл HCl; 10 г CuSO₄; 50 мл H₂O). Пористость газотермических покрытий определялась на нетравленной поверхности шлифа методом проведения секущих прямых при увеличении ×100.

Рентгеновская съемка осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3, в монохроматизированном CoK_α-излучении. Запись дифракционных линий осуществлялась в режиме сканирования. Шаг сканирования составлял 0,1°, время набора импульсов в точке 10 с.

Триботехнические испытания осуществлялись по схеме возвратно-поступательного передвижения контактирующих тел при средней скорости взаимного перемещения 0,1 м/с в режиме трения без смазочного материала (удельная нагрузка испытаний составляла $p = 1,5$ МПа). При испытаниях использовалось контртело с размерами 90×40×5 мм, изготовленное из закаленной стали У8 (800 HV 10). Измерение величины износа призматических образцов осуществлялось весовым методом с использованием аналитических весов АДВ-200М. Погрешность измерения массы образца составляла 0,05 мг. Путь трения составлял ≈ 1200 м.

Измерения твердости по Виккерсу проводились на твердомере ТП при нагрузке на индентор $P = 30$ кг. Измерение микротвердости проводились на твердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор $P = 25$ г.

Результаты исследований. Напыленное покрытие имело толщину ~0,8...1,0 мм. Гиперзвуковая металлизация, для которой характерна сверхзвуковая скорость полета расплавленных частиц (~500 м/с), приводит к формированию плотного покрытия с остаточной пористостью, не превышающей ~3...5%, и высоким содержанием оксидов на границах напыленных частиц.

На основании данных рентгеноструктурного анализа было рассчитано содержание метастабильного остаточного аустенита в покрытии после механической шлифовки, а также после электрополировки для каждого режима напыления (табл. 3). Глубина электрополировки составляла ~ 0,1 мм.

Таблица 3 – Содержание остаточного аустенита и дюрометрические характеристики покрытия из высоколегированной стали 95X18 после различных режимов газотермического напыления

Режим напыления покрытия из стали 95X18	Содержание остаточного аустенита V_{γ} , %		Твердость, HV 30	Микротвердость, HV 0,025
	механическая шлифовка	электрополировка		
Режим 1	35	54	350	580
Режим 2	68	71	315	450
Режим 3	55	65	320	510
Режим 4	60	68	320	500

Из данных рентгеноструктурного анализа можно видеть, что при различных режимах напыления в покрытии из высоколегированной стали 95X18 содержится разное количество γ -фазы. В частности, при напылении по режиму 1 (95 А) в покрытии содержится минимальное количество остаточного аустенита (54 об. %), при этом твердость покрытия составляет 350 HV 30 (см. табл. 3). Увеличение силы сварочного тока при напылении до 165-265 А (режимы 2, 3 и 4) приводит к формированию покрытий с 65...71 об. % остаточного аустенита (см. табл. 3). При этом твердость покрытий составляет 315-320 HV 30.

Таким образом, увеличение силы сварочного тока при напылении до 165...265 А приводит к увеличению содержания в газотермическом покрытии метастабильного остаточного аустенита и снижению его твердости, о чем свидетельствуют данные таблицы 3. Минимальное содержание аустенита в покрытии достигается при силе сварочного тока 95 А.

Аномально высокое содержание γ -фазы в покрытии из стали 95X18 связано с термической стабилизацией аустенита за счет повышенной концентрации углерода в напыляемой стали 95X18, а также с особенностями охлаждения газотермического покрытия в процессе напыления. При этом необходимо иметь в виду, что напыление частиц многослойного покрытия происходит на разогретые частицы предыдущих слоев, имеющих температуру 100...200 °С [3]. Такие условия формирования покрытия обеспечивают замедленное его охлаждение в интервале температур повышенной устойчивости аустенита, что способствует стабилизации остаточного аустенита в напыленном слое. В связи с этим покрытие из стали 95X18 имеет сравнительно низкий уровень твердости ~ 300...350 HV 30. Пониженное количество γ -фазы после механической шлифовки (см. табл. 3) связано с деформационно-активированным $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением в поверхностном слое при шлифовании.

Для исследования влияния ионно-лучевого азотирования выбрано покрытие из стали 95X18, содержащее наибольшее количество метастабильного аустенита (см. табл. 3), а именно покрытие, полученное по режиму напыления 2.

В результате ионно-лучевого азотирования покрытия из стали 95X18 при 670...870 К на поверхности формируются модифицированные азотом слои глубиной от 3...5 до 15...20 мкм (рис. 1, табл. 4).

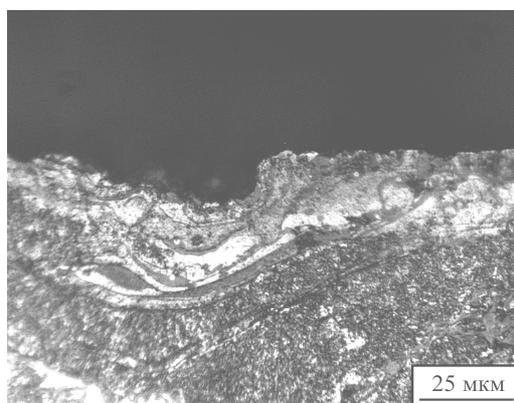


Рисунок 1 – Микроструктура газотермического покрытия из стали 95X18 после ионно-лучевого азотирования при 890 К (2 часа)

После низкотемпературной ионно-лучевой обработки покрытия из стали 95X18 при 670 К в фазовом составе регистрируются γ - и α -фазы, твердый раствор γ'_N -(Fe, Cr) и оксид Fe_3O_4 (табл. 4). Микротвердость модифицированного азотом слоя составляет 900...950 HV 0,025. Повышение дюрOMETрических характеристик покрытия связано с образованием в его поверхностном слое твердого раствора γ'_N -(Fe, Cr).

Таблица 4 – Характеристики газотермических покрытий из стали 95X18 в исходном состоянии и после ионно-лучевого азотирования

Режим обработки	Глубина слоя, мкм	Фазовый состав	Размер частиц CrN, нм	Микротвердость, HV 0,025	Твердость покрытия под азотированным слоем, HV 30
Исходное состояние	–	γ , α , Fe_3O_4 , FeO	–	440...460	350
Модифицирование азотом при 670 К в течение 2 ч	3...5	γ , α , γ'_N , Fe_3O_4	–	900...950	275
То же при 770 К	7...10	γ , α , γ'_N , CrN, Fe_3O_4	6,0	1100...1200	265
То же при 890 К	15...20	α , γ , CrN, Fe_3O_4	20,0	750...800	260

В фазовый состав покрытия из стали 95X18 после ионного азотирования при 770 К входят γ - и α -фазы, твердый раствор γ'_N -(Fe, Cr), наноразмерные частицы CrN и оксид Fe_3O_4 (см. табл. 4). При этом микротвердость обработанного покрытия составляет 1100...1200 HV 0,025. Существенный прирост микротвердости покрытия обусловлен образованием в поверхностном слое твердого раствора γ'_N -(Fe, Cr), а также выделением дисперсных частиц CrN (см. табл. 4). В результате дальнейшего повышения температуры ионно-лучевого азотирования до 890 К фазовый состав поверхностного слоя покрытия включает в себя: α - и γ -фазы, частицы CrN, оксид Fe_3O_4 (см. табл. 4). При этом в покрытии существенно возрастает содержание α -фазы. Необходимо отметить, что дифракционные линии от α -фазы имеют малую ширину по сравнению со случаем ионного азотирования при 670 и 770 К. Малое физическое уширение дифракционных линий от матричной α -фазы свидетельствует о протекании глубокого распада мартенсита, обра-

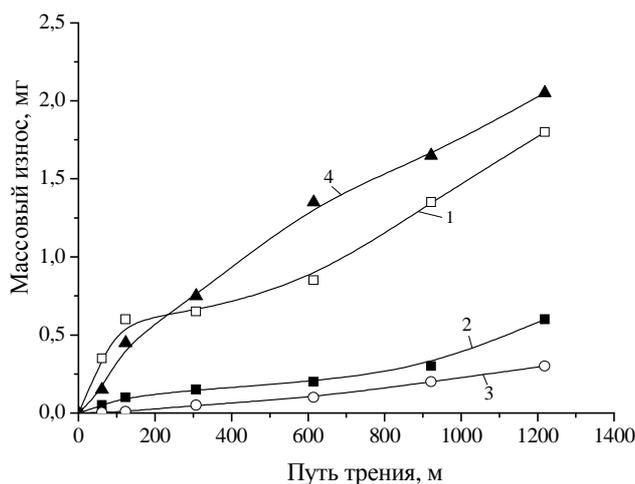
зовавшегося в результате $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в процессе высокотемпературного ионного азотирования. Микротвердость азотированного слоя покрытия после такой обработки составляет 750...800 HV 0,025; твердость подложки – 260 HV 30. Понижение микротвердости поверхностного слоя покрытия связано с отсутствием в фазовом составе твердого раствора γ'_N -(Fe, Cr) и коагуляцией частиц CrN (см. табл. 4). При сопоставлении данных по структурно-фазовому состоянию модифицированных ионами азота слоев в покрытии из стали 95X18 и стали 40X13 [4] можно заключить, что азотированные слои в покрытии из стали 95X18 характеризуются меньшей глубиной. Пониженная глубина азотированного слоя в покрытии из стали 95X18 по сравнению с покрытием из стали 40X13 [4] объясняется высоким содержанием в стали 95X18 углерода, который обладает близким к азоту значением атомного радиуса, размещается в тех же порах кристаллической решетки и таким образом препятствует диффузионному перемещению азота при ионном азотировании. Также из-за аномально высокого содержания аустенита в покрытии из стали 95X18 после ионной обработки азотом при 670...770 К в фазовом составе поверхностных слоев регистрируется твердый раствор γ'_N -(Fe, Cr), характерный для азотированных аустенитных сталей [5].

Для изучения износостойкости и противозадирных свойств газотермических покрытий из стали 95X18 в исходном состоянии и после ионно-лучевого азотирования проводились триботехнические испытания в условиях сухого трения.

Покрытие из стали 95X18 в исходном состоянии характеризуется сравнительно высокой износостойкостью. В частности, интенсивность массового изнашивания $I_q = 1,10 \cdot 10^{-3}$ мг/м (табл. 5, рис. 2). Такая высокая износостойкость покрытия из стали 95X18 достигается за счет деформационно-активированного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностном слое при трении. При этом на поверхности трения газотермического покрытия из стали 95X18 образуется тонкий слой с пониженным содержанием аустенита, характеризующийся высокой микротвердостью и износостойкостью, – содержание остаточного аустенита в поверхностном слое покрытия после трения снижается до 22 об. %, а микротвердость возрастает до 800...850 HV 0,025 [3].

Таблица 5 – Интенсивность массового изнашивания газотермических покрытий из стали 95X18 в исходном состоянии и после ионно-лучевой обработки

Режим обработки	Интенсивность массового изнашивания, I_q , 10^{-3} мг/м
Исходное состояние	1,10
Ионно-лучевое азотирование при 670 К (2 ч)	0,48
То же при 770 К	0,24
То же при 890 К	1,46



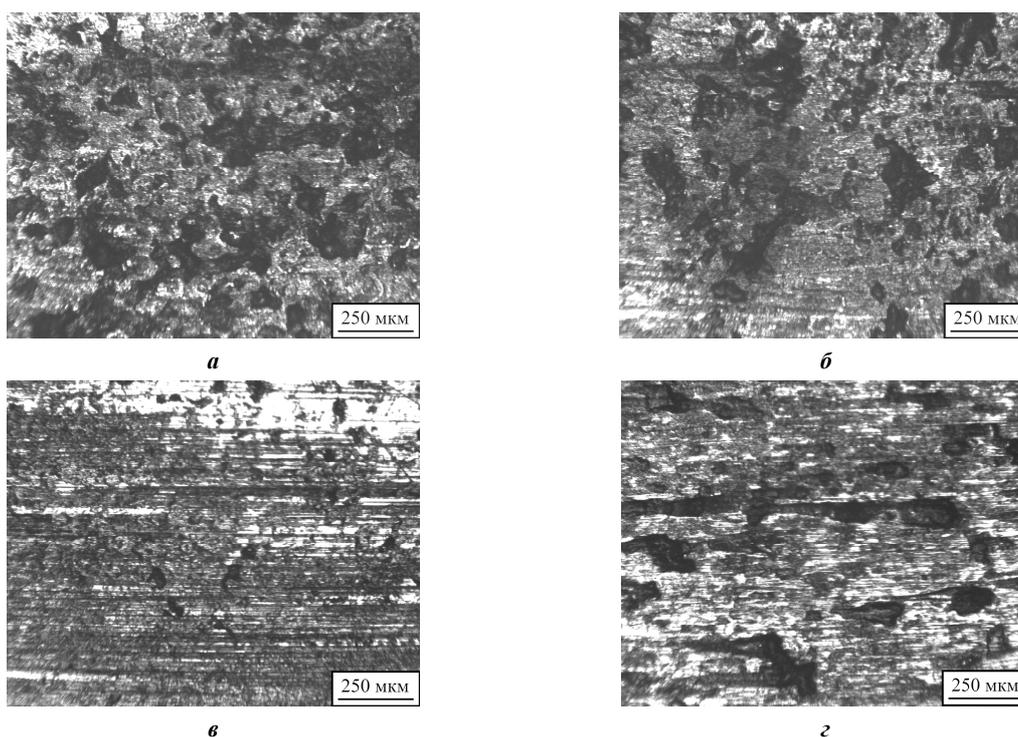
1 – исходное состояние; 2 – ионно-лучевое азотирование при 670 К; 3 – то же при 770 К; 4 – то же при 890 К

Рисунок 2 – Зависимость массового изнашивания от пути трения газотермических покрытий из стали 95X18

На поверхности исходного покрытия при трении образуются многочисленные вырывы и присутствуют следы выкрашивания, которые свидетельствуют о протекании процессов адгезионного схватывания между контактирующими телами (рис. 3, а).

В результате ионно-лучевого азотирования при 670 К износостойкость поверхностного слоя газотермического покрытия из стали 95X18 возрастает в 2,3 раза по сравнению с необработанным покрытием, и интенсивность массового изнашивания составляет $0,48 \cdot 10^{-3}$ мг/м (см. табл. 5, рис. 2). Резкое увеличение износостойкости покрытия из высокохромистой стали связано с образованием в процессе ионной обработки в поверхностном слое твердого раствора γ'_N (Fe, Cr). Увеличение износа на поздних стадиях испытаний (см. рис. 2) связано с изнашиванием модифицированного азотом слоя и выходом поверхности трения в зону неазотированной подложки. На поверхности покрытия из стали 95X18, обработанного ионами азота при 670 К, также регистрируются следы вырывов и выкрашивания (рис. 3, б).

Повышение температуры ионного модифицирования покрытия из стали 95X18 до 770 К приводит к возрастанию его износостойкости в 4,6 раза по сравнению с исходным состоянием (см. табл. 5). При этом интенсивность массового изнашивания обработанного ионами азота покрытия составляет $0,24 \cdot 10^{-3}$ мг/м (см. табл. 5, рис. 2). Увеличение износостойкости покрытия в результате ионно-лучевой обработки при 770 К связано с образованием в поверхностном слое твердого раствора γ'_N (Fe, Cr) и выделением дисперсных частиц CrN (см. табл. 4). Поверхность трения покрытия, подвергнутого ионно-лучевой обработке при 770 К, гладкая, на ней не выявляется глубоких вырывов и следов выкрашивания (рис. 3, в), что указывает на высокую задиростойкость покрытия. Высокотемпературное ионно-лучевое азотирование при 890 К приводит к снижению износостойкости покрытия и интенсивность массового изнашивания составляет $1,46 \cdot 10^{-3}$ мг/м, что примерно в 1,3 раза выше, чем величина I_q в исходном состоянии (см. табл. 5, рис. 2). Уменьшение износостойкости обработанного ионами азота при 890 К покрытия из стали 95X18 обусловлено отсутствием в поверхностном слое твердого раствора γ'_N (Fe, Cr) и коагуляцией частиц CrN (см. табл. 4), а также с термически активированным фазовым $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением и отжигом подложки в процессе высокотемпературного ионного азотирования (см. табл. 4). На микроснимке поверхности трения имплантированного при 890 К покрытия регистрируются вырывы и пластическое течение поверхностных слоев (рис. 3, г), что связано с выходом поверхности трения в зону разупрочненной подложки.



а – исходное состояние; **б** – ионно-лучевое азотирование при 670 К;
в – то же при 770 К; **г** – то же при 890 К

Рисунок 3 – Поверхности трения газотермических покрытий из стали 95X18 ($L = 1200$ м; $P = 1,5$ МПа)

Таким образом, данные триботехнических испытаний показывают, что ионно-лучевое азотирование при температуре 770 К приводит к значительному повышению износостойкости и задиростойкости покрытий из высокохромистой стали 95X18.

Заключение. Исследовано структурно-фазовое состояние и дюрометрические характеристики газотермических покрытий из стали 95X18, полученных по различным режимам напыления. Установлено, что содержание остаточного аустенита в покрытиях из стали 95X18, сформированных по различ-

ным режимам напыления, находится в пределах от 54 до 71 об. %, а твердость этих покрытий составляет 300...350 HV 30. Высокая износостойкость газотермического покрытия из стали 95X18 достигается вследствие деформационно-активированного $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в поверхностных слоях при трении.

Изучено влияние ионно-лучевого азотирования на структурно-фазовое состояние, дюротметрические и триботехнические характеристики газотермических покрытий из стали 95X18. Показано, что ионно-лучевая обработка покрытия приводит к формированию модифицированных азотом слоев толщиной от 3...5 до 15...20 мкм, содержащих твердый раствор γ'_N -(Fe, Cr) и частицы CrN. Сделан вывод, что пониженная глубина азотированных слоев связана с высоким содержанием углерода в покрытии, который препятствует диффузионному перемещению азота в процессе ионно-лучевого азотирования. Установлено, что из-за аномально высокого содержания аустенита в покрытии из стали 95X18 в фазовом составе азотированных слоев в результате обработки при 670...770 К регистрируется преимущественно твердый раствор γ'_N , характерный для фазового состава азотированных аустенитных сталей. После обработки ионами азота при температурах 670...890 К микротвердость покрытия из стали 95X18 возрастает в 1,7...2,5 раза, а износостойкость в 2,3...4,6 раза по сравнению с исходным состоянием. Наиболее высокие дюротметрические и триботехнические характеристики достигаются в результате ионной имплантации при 770 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус. наука, 1998. – 583 с.
2. Белый, А.В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота / А.В. Белый, В.А. Кукареко, А. Патеюк. – Минск: Беларус. наука, 2007. – 244 с.
3. Григорчик, А.Н. Деформационно-активированное мартенситное превращение в газотермических покрытиях из высокохромистых сталей при сухом трении / А.Н. Григорчик, В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский. – Гомель: ИММС НАНБ // Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. «ПОЛИКОМТРИБ-2015», 2015. – С. 75.
4. Структурно-фазовое состояние и триботехнические свойства обработанного ионами азота газотермического покрытия из стали 40X13 / А.Н. Григорчик [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – № 2. – С. 26–30.
5. Структура и триботехнические характеристики газотермического покрытия из проволоочной стали 06X19H9T обработанного ионами азота / А.Н. Григорчик [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 2. – С. 61–64.

Поступила 20.01.2016

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF SPUTTERING AND ION NITRIDING ON MICROSTRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF GAS-THERMAL COATING OF HIGH CHROMIUM STEEL 95X18

A. GRIGORCHIK, V. KUKAREKO, M. BELOTSEKOVSKY, A. BELY

The influence of the parameters of the deposition and ion-beam nitriding on the structural-phase state, microhardness and tribological properties of gas-thermal coating development of high chromium steel 95X18 have been investigated. It is shown that as a result of ionic treatment for at 670...890 K on the surface of the coating formed modified nitrogen layers depth from 3...5 up to 15...20 microns. Ion treatment results in the formation on the surface coating of a solid solution γ'_N -(Fe, Cr) and the allocation of CrN particles. In the process of tribological tests under dry friction in the surface layers of gas-thermal coating is the deformation-activated $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation, leading to a significant increase in the wear resistance and microhardness of the coating. It is shown that as a result of ion-beam nitriding microhardness of coatings from steel 95X18 increases in 1,7...2,5 times, and the wear resistance in 2,3...4,6 times compared to untreated coating.

Keywords: gas-thermal coating, metastable austenite, ion-beam nitriding, dry friction, deformation-activated transformation.