

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.723

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПРОВОЛОЧНЫХ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

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

Исследовано структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных по различным технологическим режимам методом высокоскоростной металлизации с использованием высокоэнтальпийного газа МАФ, а также подвергнутых ионно-плазменному азотированию в водородсодержащей среде. Установлено, что максимальная износостойкость покрытий в исходном состоянии при сухом трении регистрируется для покрытий, напыленных при давлении воздуха 0,1 МПа; ионно-плазменное азотирование в течение 12 часов приводит к увеличению износостойкости примерно в 37...88 раз.

Ключевые слова: газотермическое покрытие, ионно-плазменное азотирование, восстановление оксидов, сухое трение, износостойкость.

Введение. Метод высокоскоростной металлизации (ВМ) – один из интенсивно развивающихся способов газотермического напыления, позволяющих с высокой производительностью формировать защитные и износостойкие покрытия на деталях различной конфигурации. Метод ВМ основан на распылении расплавленных электрической дугой проволочных материалов продуктами сгорания горючих газов. Продукты сгорания горючего газа, истекая через сопло Лавала [1] приобретают скорость 900...1500 м/с, и частицы распыляемого материала разгоняются до скоростей порядка 300...500 м/с, что позволяет формировать плотные покрытия с высокими прочностными и физико-механическими свойствами [2].

В качестве горючего газа при металлизации традиционно используется пропан [2; 3]. Вместе с тем применение горючего газа МАФ (метилацетилен-алленовая фракция) с более высокой температурой горения обеспечивает повышение таких свойств покрытий, как плотность, адгезионная прочность, износостойкость, а также уменьшает степень окисления частиц напыляемого материала [4–6]. Несмотря на это, газотермические покрытия (ГТП), полученные методом ВМ с использованием различных горючих газов, имеют физико-механические свойства ниже, чем у монолитных сталей.

Для повышения физико-механических свойств покрытий целесообразно использовать режимы напыления, приводящие к формированию покрытий с пониженным содержанием оксидов, а также применять в качестве последующей обработки современные методы инженерии поверхности. Одним из эффективных методов инженерии поверхности служит ионно-плазменное азотирование (ИПА). При ИПА в поверхностных слоях покрытий образуются нитридные фазы, существенно повышающие микротвердость и износостойкость покрытий [4]. Необходимо отметить, что ионное азотирование может проводиться при большом количестве водорода в насыщающей среде, который, в свою очередь, способен активно восстанавливать оксиды, содержащиеся в газотермических покрытиях. Таким образом, в процессе ИПА возможно одновременное восстановление оксидов в покрытиях, а также насыщение их поверхностных слоев атомами азота, что до настоящего времени не изучалось.

Цель данной работы – исследование влияния технологических параметров напыления и различных режимов ионного азотирования газотермических покрытий из высокохромистой стали 20X13, полученных методом ВМ с использованием высокоэнтальпийного горючего газа МАФ, на их структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства.

Материалы и методики испытаний. В качестве объектов исследований выбраны газотермические покрытия из проволочной высокохромистой стали 20X13, напыленные с использованием высокоэнтальпийного газа МАФ при различных давлениях воздуха в исходном состоянии и после ионно-плазменного азотирования.

Напыление газотермических покрытий методом ВМ проводилось на установке АДМ-10, разработанной в ОИМ НАН Беларуси [2]. Давление воздуха, идущего на горение горючего газа, составляло 0,1, 0,2 и 0,3 МПа. Напыленные покрытия подвергались механической шлифовке с финишной обработкой на абразивной бумаге (Р320). Толщина напыленных покрытий составляла около 1,0...1,2 мм.

Ионно-плазменное азотирование напыленных покрытий из стали 20X13 проводилось при различном количестве газа восстановителя (водорода) в насыщающей среде. Температура азотирования составляла 530 °С; время – 12 ч (через рабочую камеру печи прошло 80 л водорода), 55 ч (через рабочую камеру печи прошло 280 л водорода).

Исследование фазового состава покрытий осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном кобальтовом (CoK_α) излучении при напряжении 28 кВ и анодном токе 14 мА. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась с использованием программного обеспечения Crystallographica Search-Match с картотекой PDF-2.

Измерение твердости и микротвердости покрытий проводилось по методу Виккерса, на твердомере DuraScan 20 при нагрузках на индентор 25 г и 10 кг. Металлографические исследования – на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МТ с использованием программного обеспечения AltamiStudio 3.3. Пробоподготовка осуществлялась на шлифовально-полировальной станции Tegramin-25.

Сравнительные триботехнические испытания проводились в режиме сухого трения по схеме возвратно-поступательного движения призматического образца (8×6×5 мм) по пластинчатому контртелу при средней скорости взаимного перемещения $\approx 0,1$ м/с. В качестве контртела использовалась пластина (90×30×3 мм), изготовленная из закаленной углеродистой стали У8, с твердостью 700 HV 10. Номинальная удельная нагрузка испытаний P в условиях сухого трения составляла 1,5 МПа. Путь трения $L \approx 1200$ м, с промежуточными замерами массового износа.

Результаты исследований и их обсуждение. На рисунке 1 представлены характерные микроструктуры покрытий из стали 20X13, напыленных с использованием горючего газа МАФ по различным режимам.

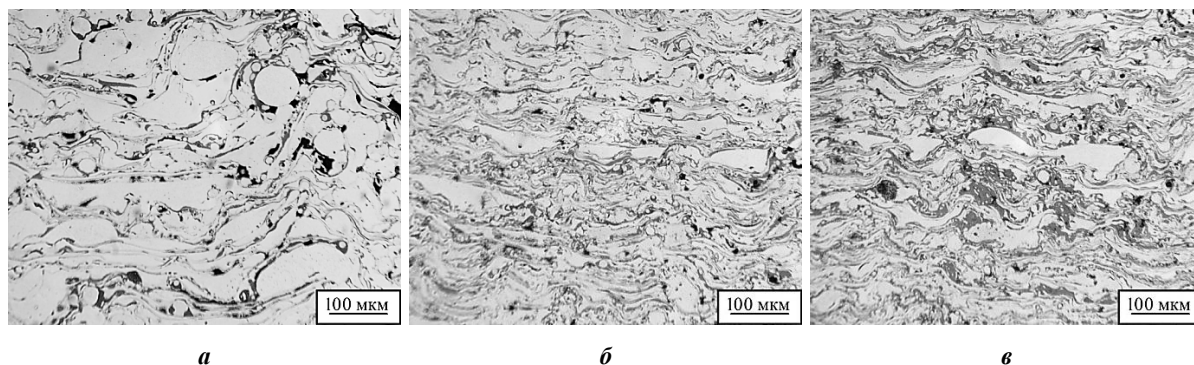


Рисунок 1. – Характерные микроструктуры газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных с использованием горючего газа МАФ при давлении воздуха 0,1 МПа (а); 0,2 МПа (б); 0,3 МПа (в)

Из рисунка 1 видно, что с увеличением давления воздуха, идущего на горение газа МАФ, в сформированных покрытиях повышается количество оксидов. В таблице 1 представлены данные, отражающие объемное содержание оксидов, а также пористость газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных по различным режимам с использованием горючего газа МАФ.

Таблица 1. – Содержание оксидов и пористость газотермических покрытий из стали 20X13, полученных при различном давлении воздуха при металлизации

Материал ГТП и давление воздуха при напылении		Содержание оксидов, об. %	Пористость, об. %
20X13	0,1 МПа	8	5
	0,2 МПа	12	3
	0,3 МПа	15	2,5

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что с увеличением давления подачи воздуха с 0,1 до 0,3 МПа количество оксидов в напыленных покрытиях примерно повышается с 8 до 15 об. %. Увеличение содержания оксидов при повышении давления воздуха в процессе напыления связано с уменьшением размера распыляемых частиц и повышением удельной площади поверхности частиц. Таким образом, диспергирование напыляемых частиц при металлизации приводит к увеличению интенсивности их окисления и, как следствие, к формированию покрытий с высоким содержанием оксидов. При этом пористость покрытий уменьшается с повышением давления воздуха, что связано с увеличением скорости потока распыляемых частиц.

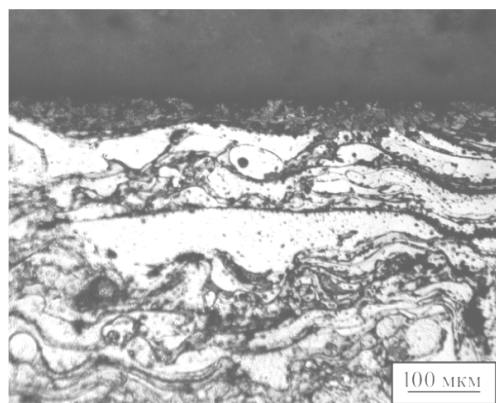
Исследование фазового состава газотермических покрытий из высокохромистой стали 20X13, напыленных с использованием горючего газа МАФ при различном давлении воздуха, показало, что во всех

покрытиях содержится преимущественно α -Fe, а также различное количество оксидов Fe_3O_4 и FeO. Твердость газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных при давлениях воздуха 0,1, 0,2 и 0,3 МПа, составляет 220, 275 и 320 HV 10 соответственно. Повышение твердости связано с большим диспергированием напыленных частиц, а также с увеличением содержания в покрытии оксидов, которые, в свою очередь, имеют повышенную твердость по сравнению с металлическими частицами.

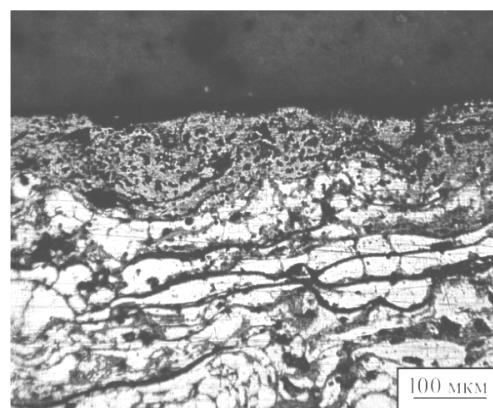
Данные таблицы 2 и рисунок 2 иллюстрируют глубину и микроструктуру азотированных слоев ГТП из стали 20X13 в водородсодержащей среде. Глубина азотированных слоев в покрытиях из стали 20X13, напыленных при давлении воздуха 0,1 и 0,3 МПа, после ИПА в течение 12 ч отличается примерно в 1,5 раза. Различие глубин модифицированных азотом слоев связано с разным содержанием на границах металлических частиц покрытий оксидных прослоек (см. таблицу 1), которые затрудняют диффузионный перенос атомов азота в более глубокие слои покрытий [7; 8]. После ИПА в течение 55 ч происходит выравнивание глубин азотированных слоев в покрытиях ($\approx 75 \dots 80$ мкм).

Таблица 2. – Глубина азотированных слоев в поверхностных слоях газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных с использованием горючего газа МАФ по различным режимам

Давление воздуха при напылении покрытий из стали 20X13, МПа	Глубина азотированного слоя после 12 ч ИПА, мкм	Глубина азотированного слоя после 55 ч ИПА, мкм
0,1	60	75
0,2	50	75
0,3	40	80



а



б

Рисунок 2. – Характерные микроструктуры газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных с использованием горючего газа МАФ при различном давлении воздуха и подвергнутых ионно-плазменному азотированию при 530 °С:

а – давление воздуха 0,1 МПа + ИПА в течение 12 ч; б – давление воздуха 0,1 МПа + ИПА в течение 55 ч

Результаты рентгеноструктурного анализа газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных по различным режимам и прошедших ИПА в водородсодержащей среде, приведены в таблице 3.

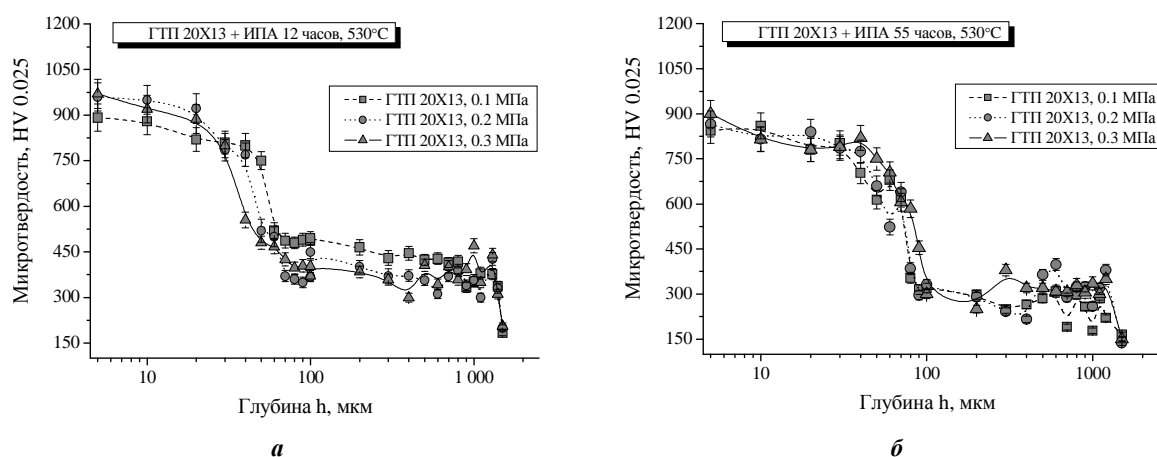
Таблица 3. – Фазовый состав газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных по различным режимам и подвергнутых ионно-плазменному азотированию

Давление воздуха при напылении и время ИПА газотермического покрытия из стали 20X13		Фазовый состав
0,1 МПа	+ ИПА 12 часов	α -Fe, Fe_4N , CrN, Fe_3N , Fe_3O_4 , FeO
	+ ИПА 55 часов	α -Fe, Fe_4N , CrN, Fe_3N , Fe_3O_4 , FeO
0,2 МПа	+ ИПА 12 часов	Fe_4N , α -Fe, CrN, Fe_3N , Fe_3O_4 , FeO
	+ ИПА 55 часов	Fe_4N , α -Fe, CrN, Fe_3N , Fe_3O_4 , FeO
0,3 МПа	+ ИПА 12 часов	Fe_4N , α -Fe, CrN, Fe_3N , Fe_3O_4 , FeO
	+ ИПА 55 часов	Fe_4N , α -Fe, CrN, Fe_3N , Fe_3O_4 , FeO

По приведенным в таблице 3 данным можно судить, о том, что поверхностные слои азотированных ГТП, напыленных при давлении воздуха 0,2 и 0,3 МПа, содержат относительно повышенное количество нитридов Fe_4N , CrN и Fe_3N .

Необходимо отметить, что поверхностные слои азотированного покрытия, напыленного при давлении воздуха 0,1 МПа, содержат относительно пониженное количество нитридных фаз. Это связано с диффузионным переносом атомов азота на большую глубину покрытия (см. таблицу 2), так как в нем содержится пониженное количество оксидных прослоек, тормозящих диффузию азота (см. таблицу 1) [7; 8]. Кроме того, в результате азотирования покрытий, напыленных при давлении воздуха 0,2 и 0,3 МПа, поверхностные слои преимущественно содержат нитриды Fe_4N и CrN .

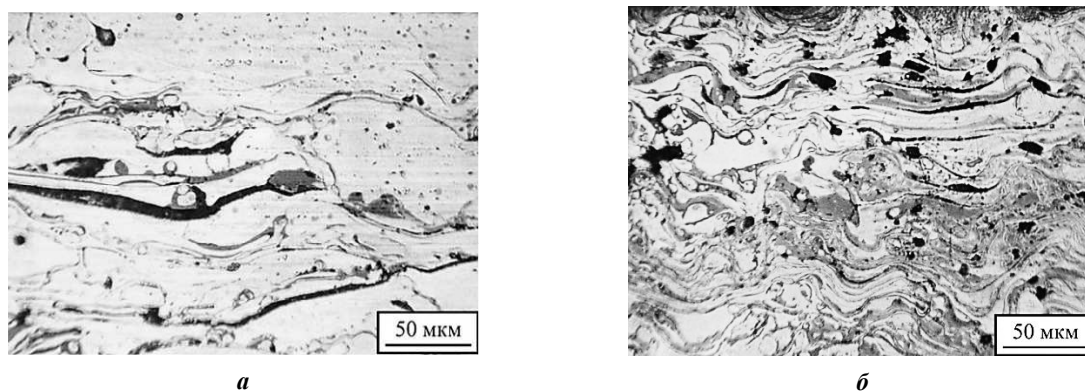
Микротвердость покрытий из стали 20X13, прошедших ионно-плазменное азотирование, существенно возрастает по сравнению с исходным состоянием (рисунок 3). В частности, микротвердость поверхностных слоев покрытий после ИПА в течение 12 часов составила $\approx 900 \dots 1000$ HV 0,025, а после ИПА в течение 55 часов – примерно $800 \dots 900$ HV 0,025 (рисунок 3). Понижение твердости поверхности азотированных слоев после ИПА в течение 55 часов связано с диффузией азота вглубь покрытий в результате длительной выдержки, что сопровождается снижением концентрации азота в поверхностных слоях покрытия.



a – ИПА в течение 12 часов (80 л водорода); *б* – ИПА в течение 55 часов (280 л водорода)

Рисунок 3. – Распределение микротвердости по глубине газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных по различным режимам и подвергнутых ионно-плазменному азотированию в водородсодержащей среде

При ИПА в водородсодержащей среде в поверхностных слоях ГТП помимо образования нитридных фаз происходит восстановление оксидов железа активным газом-восстановителем – водородом. Снижение количества оксидов в поверхностных слоях газотермических покрытий за счет их восстановления в процессе ионно-плазменного азотирования в водородсодержащей среде регистрируется как рентгеноструктурным, так и металлографическим анализом (рисунок 4).



a – давление воздуха 0,1 МПа + ИПА в течение 12 ч; *б* – давление воздуха 0,3 МПа + ИПА в течение 55 ч

Рисунок 4. – Характерные микроструктуры газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных с использованием горючего газа МАФ при различном давлении воздуха и подвергнутых ионно-плазменному азотированию при 530 °С в водородсодержащей среде (без травления)

Из рисунка 4 видно, что в составе поверхностных слоев ГТП после ИПА в водородсодержащей среде наблюдается пониженное количество оксидов между частицами по сравнению с исходным состоянием (см. рисунок 1).

Сравнительные триботехнические испытания образцов газотермических покрытий из сталей 20X13 в исходном состоянии и подвергнутых ИПА в условиях трения без смазочного проводились при удельном давлении испытаний 1,5 МПа. Результаты триботехнических испытаний отображены на рисунке 5 и в таблице 4.

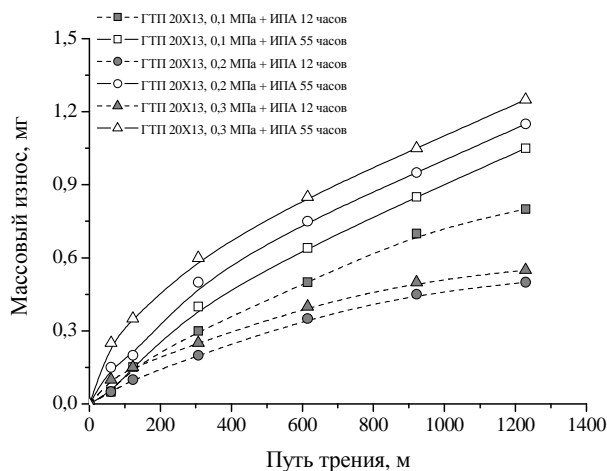


Рисунок 5. – Зависимость массового износа газотермических покрытий из стали 20X13 после ИПА в водородсодержащей среде, напыленных по различным режимам, от пути трения

Таблица 4. – Результаты триботехнических испытаний газотермических покрытий из стали 20X13, напыленных по различным режимам в исходном состоянии и после ионно-плазменного азотирования при 530 °С в водородсодержащей среде

Материал покрытия	Режим напыления и режим ионно-плазменного азотирования		Интенсивность массового изнашивания в условиях сухого трения, $I_q \cdot 10^{-3}$ мг/м
	давление воздуха при напылении	обработка покрытий	
20X13	0,1 МПа	Исходное состояние	20,2
		ИПА 12 часов	0,54
		ИПА 55 часов	0,75
	0,2 МПа	Исходное состояние	26,0
		ИПА 12 часов	0,32
		ИПА 55 часов	0,70
	0,3 МПа	Исходное состояние	28,3
		ИПА 12 часов	0,32
		ИПА 55 часов	0,70

Из данных триботехнических испытаний в условиях сухого трения видно, что с увеличением давления воздуха, используемого для горения горючего газа при напылении, интенсивность массового изнашивания (I_q) покрытий увеличивается. Это связано с повышенным содержанием оксидов, которые располагаются на границах напыленных частиц и по которым преимущественно происходит разрушение покрытия при трении в условиях жесткого адгезионного взаимодействия.

Ионно-плазменное азотирование покрытий приводит к существенному повышению их износостойкости в условиях сухого трения (см. таблицу 4). Интенсивность массового изнашивания покрытий из стали 20X13 после ИПА в течение 12 часов уменьшилась примерно в 37...88 раз, а после ИПА 55 часов – приблизительно в 27...40 раз по сравнению с исходным состоянием. Данное увеличение износостойкости покрытий связано с образованием в их поверхностных слоях нитридов Fe_4N , CrN и Fe_3N , а также с уменьшением содержания количества оксидов в покрытии за счет их восстановления в водородсодержащей среде. Более высокая износостойкость покрытий, обработанных атомами азота в течение 12 часов, обусловлена повышенным уровнем твердости модифицированного азотом слоя.

Таким образом, можно сделать вывод, что максимальной износостойкостью в исходном состоянии характеризуются газотермические покрытия из стали 20X13, напыленные при давлении воздуха 0,1 МПа. В случае ионной обработки максимальная износостойкость в условиях сухого трения регистрируется для покрытий из стали 20X13, напыленных при давлении воздуха 0,2 и 0,3 МПа и прошедших ИПА при 530 °С в водородсодержащей среде в течение 12 часов.

Заключение. В данной научной работе исследовано влияние давления воздуха, идущего на горение горючего газа и распыление расплавленных частиц, а также влияние различных режимов ионного азотирования газотермических покрытий из высокохромистой стали 20X13, полученных методом высокоскоростной металлизации с использованием высокоэнтальпийного горючего газа МАФ, на их структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства.

Установлено, что в результате ионно-плазменного азотирования в водородсодержащей среде газотермических покрытий, напыленных с использованием высокоэнтальпийного газа МАФ при различных давлениях воздуха, в поверхностных слоях образуются нитриды Fe_4N , CrN и Fe_3N , а также происходит восстановление оксидов, содержащихся в покрытии. Показано, что микротвердость поверхностных слоев покрытий повысилась примерно до 900...1000 HV 0,025 после азотирования в течение 12 часов и примерно до 800...900 HV 0,025 – после азотирования в течение 55 часов.

Результаты триботехнических испытаний в условиях сухого трения показали, что интенсивность массового изнашивания покрытий из стали 20X13 после ИПА в течение 12 часов уменьшилась примерно в 37...88 раз, а после обработки в течение 55 часов – в 27...40 раз по сравнению с исходным состоянием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоцерковский, М.А. Активированное газопламенное и электродуговое напыление покрытий проволочными материалами / М.А. Белоцерковский, А.С. Прядко // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 12. – С. 17–23.
2. Белоцерковский, М.А. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий / М.А. Белоцерковский. – Минск : Технопринт, 2004. – 200 с.
3. Белоцерковский, М.А. Методы и оборудование для формирования высокоэнергетических двухфазных потоков / М.А. Белоцерковский, А.С. Прядко, А.Е. Черепко // Физика плазмы и плазменные технологии. – Минск, 1997. – Т. 4. – С. 670–673.
4. Триботехнические свойства модифицированных ионами азота покрытий из высокохромистых сталей, напыленных с использованием высокоэнтальпийного газа / М.А. Белоцерковский [и др.] // Беларусь – место интеграции запада и востока. Будущее развитие промышленного потенциала республики : междунар. симп. «Технологии. Оборудование. Качество», Минск, 29 мая – 1 июня 2018 г. : сб. докл. / Белорус. нац. техн. ун-т ; редкол.: С.В. Харитончик [и др.]. – Минск : БНТУ, 2018. – С. 98–102.
5. Структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства обработанных ионами азота газотермических покрытий из высоколегированных сталей, напыленных с использованием высокоэнтальпийного газа / Е.В. Астрашаб [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр. : в 3 кн. ; редкол.: А.В. Белый (гл. ред.) [и др.]. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2018. – Кн. 2 : Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – С. 6–17.
6. Григорчик, А.Н. Структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства газотермического покрытия из высокохромистой стали 40X13, напыленного с использованием высокоэнтальпийного газа МАФ / А.Н. Григорчик, Е.В. Астрашаб // Металлургия : респ. межведомств. сб. науч. тр. – Минск : БНТУ, 2017. – Вып. 38. – С. 157–166.
7. Особенности формирования модифицированного азотом слоя при ионно-лучевой обработке гиперзвукового газотермического покрытия из аустенитной стали / А.Н. Григорчик [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 7. – С. 41–46.
8. Закономерности диффузии азота в процессе ионно-лучевого азотирования газотермического покрытия из аустенитной стали 06X19H9T / А.Н. Григорчик [и др.] // Механика машин, механизмов и материалов. – 2016. – № 2. – С. 75–80.

Поступила 22.02.2018

EFFECT OF ION-PLASMA NITROGENING TIME IN HYDROGEN-CONTAINING MEDIUM ON TRIBOTECHNICAL PROPERTIES OF GASOTHERMIC COATINGS FROM WIRE HIGH CHROME STEELS

*E. ASTRASHAB, A. GRIGORCHIK, V. KUKAREKO,
M. BELOTSERKOVSKIY, A. SOSNOVSKIY*

The structural-phase state and tribomechanical properties of gas-thermal coatings from steel 20X13, sprayed on various technological modes by high-speed metallization using high-enthalpy gas MAF, as well as subjected to ion-plasma nitriding in a hydrogen-containing medium were investigated. It was established that the maximum wear resistance of coatings in the initial state under dry friction is recorded for coatings sprayed at air pressure 0,1 MPa. Ion-plasma nitriding for 12 hours leads to an increase in wear resistance \approx 37...88 times.

Keywords: *gas-thermal coating, ion-plasma nitriding, oxide reduction, dry friction, wear resistance.*