

УДК 621.793:621.785.532

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ
АЗОТА ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ,
НАПЫЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНОГО ГОРЮЧЕГО ГАЗА***М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ¹, доктор техн. наук, доцент
А.Н. ГРИГОРЧИК¹, канд. техн. наук**В.А. КУКАРЕКО¹, доктор физ.-мат. наук, профессор
В.М. КОНСТАНТИНОВ², доктор техн. наук, профессор
(¹ Объединенный институт машиностроения
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь**² Белорусский национальный технический университет
г. Минск, Беларусь)*

Кукареко В.А. – 220072, г. Минск, ул. Академическая, 12
Государственное научное учреждение "Объединенный институт машиностроения
Национальной академии наук Беларуси",
e-mail: v_kukareko@mail.ru

Проведено сравнительное исследование структурно-фазового состояния и микротвердости модифицированных ионами азота высокохромистых проволочных сталей 40X13, Lastifil 812, 02X17H11M2 и напыленных из этих сталей с использованием горючего газа МАФ газотермических покрытий. Показано, что повышенная глубина азотированных слоев в газотермических покрытиях из высокохромистых сталей связана с ускорением диффузии азота в покрытиях из этих сталей вследствие пониженного содержания в них хрома, а также с высокой дефектностью кристаллических решеток матричных фаз покрытий.

Ключевые слова: газотермические покрытия, ионно-плазменное азотирование, глубина азотированного слоя, структурно-фазовое состояние, микротвердость

Введение

Метод высокоскоростной металлизации (ВМ) с целью получения покрытий из проволочных материалов относится к экономичным аддитивным технологиям, которые основаны на распылении расплавленных капель металла продуктами сгорания горючих газов [1-2]. ВМ позволяет формировать поверхностные слои деталей машин и механизмов машиностроительного профиля с требуемыми физико-механическими характеристиками из различных токопроводящих материалов, и, в частности, проволочных сталей.

В работах [2-3] показано, что в целях формирования плотных газотермических покрытий с повышенной адгезией к основе при ВМ вместо традиционно используемого пропана целесообразно использовать высокоэнтальпийные горючие газы типа метилацетилен-алленовой фракции (МАФ), представляющей собой смесь метилацетилена и аллена с добавлением ≈ 25 об.% пропана. В частности, использование горючего газа МАФ позволяет повысить скорость полета расплавленных частиц до ≈ 500 м/с, что в свою очередь приводит к напылению покрытия с низкой остаточной пористостью не превышающей 2-4 об.%. Вместе с тем, несмотря на преимущества метода ВМ, триботехнические и дюрометрические свойства получаемых покрытий значительно ниже, чем у соответствующих монолитных материалов. В связи с этим, газотермические покрытия

подвергают различным видам упрочняющей обработки. В частности, в работах [4-6] рассмотрено влияние ионного азотирования на структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства газотермических покрытий напыленных с использованием пропана. В работах [4-6] отсутствуют данные о структуре и фазовом составе модифицированных ионами азота исходных проволочных сталей, из которых напылялись газотермические покрытия. В связи с этим, интерес представляет сопоставление данных по структурно-фазовому состоянию ионно-модифицированных проволочных материалов и соответствующих покрытий, полученных с использованием газа МАФ. Целью данной работы являлось исследование структурно-фазового состояния газотермических покрытий и исходных проволочных материалов из высокохромистых сталей, подвергнутых ионно-плазменному азотированию.

Образцы и методики исследований

Для исследований были выбраны проволочные материалы 40X13, *Lastifil* 812 и 02X17H11M2 ($d=1,2-2,0$ мм) и напыленные из них методом ВМ с помощью газа МАФ газотермические покрытия (таблица 1). Для нанесения газотермических покрытий методом ВМ использовалась установка АДМ-10, разработанная в ОИМ НАН Беларуси [2]. Скорость полета напыляемых частиц составляла > 500 м/с, размер частиц 5 – 40 мкм. С целью повышения прочности сцепления покрытий с основой наносился промежуточный слой напылением проволоки из сплава Х20Н80. Покрытия подвергались механической шлифовке с финишной обработкой на абразивной бумаге (Р320). Толщина напыленных покрытий составляла $\approx 1,0 \div 1,5$ мм.

Таблица 1

Химический состав распрыляемых проволочных материалов

Марка проволочной стали	Содержание элементов, масс, %						
	C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	Fe
40X13	0,42	13,20	-	0,60	0,35	0,40	основа
<i>Lastifil</i> 812	0,40	17,50	1,10	0,50	0,40	0,40	основа
02X17H11M2	0,025	16,20	1,65	11,30	0,40	0,45	основа

Ионно-плазменное азотирование (ИПА) образцов исходных проволок и напыленных из них покрытий проводилось в среде 15% N₂ + 80% Ar + 5% CH₄. Параметры ИПА: V=395 В, I=7,4 А, температура 740 К, время обработки – 8 часов.

Исследование фазового состава проволочных материалов и газотермических покрытий из высокохромистых сталей в исходном состоянии и после ИПА осуществлялось на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном кобальтовом (CoK_α) излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 15 мА. Расшифровка рентгенограмм осуществлялось при помощи программного обеспечения *Crystallographica Search-Match* с картотекой PDF-2.

Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МТ и сканирующем электронном микроскопе *TESCAN VEGA 3 LMH*. Для проведения микроанализа использовался энергодисперсионный спектрометр *X-Max 150* производства *Oxford Instruments* с программным обеспечением *AZtec Automated*. Точность определения химического состава составляла $\pm 0,05 \div 0,1$ % масс. Травление образцов проволок и покрытий после ионно-плазменного азотирования осуществлялось в 4%-ом спиртовом растворе пикриновой кислоты.

Результаты исследований и их обсуждение

Напыление проволочных материалов методом высокоскоростной металлизации приводит к формированию плотного покрытия с пористостью не превышающей $\approx 2-4$ об.%. Содержание оксидов в покрытии составляет ≈ 25 об.%. Характерные микроструктуры покрытий, напыленных из проволочных сталей 40X13, *Lastifil* 812, 02X17H11M2, представлены на рисунке 1.

В фазовый состав покрытия, напыленного из мартенситной стали 40X13, после завершающей механической шлифовки входит 58 об.% α -Fe, 18 об.% γ -Fe и 24 об.% $FeO+Fe_3O_4$ (рисунок 2, а). Твердость покрытия составляет 400 HV 10. Газотермическое покрытие из проволоки *Lastifil* 812 включает в себя 58 об.% α -Fe, 19 об.% γ -Fe и 23 об.% $FeO+Fe_3O_4$ (рисунок 2, б) и имеет твердость 375 HV 10. В покрытии из стали 02X17H11M2 содержится 7 об.% α -Fe, 66 об.% γ -Fe и 27 об.% $FeO+Fe_3O_4$ (рисунок 2, в). Твердость покрытия из стали 02X17H11M2 составляет 270 HV 10. Из данных рентгеноструктурного анализа можно видеть, что покрытия из мартенситных сталей 40X13 и *Lastifil* 812 содержат аномально высокое количество аустенитной фазы (рисунок 2). Повышенное содержание γ -фазы в покрытиях обусловлено особыми условиями их формирования, заключающимися в реализации в процессе напыления изотермической выдержки покрытия в области температур бейнитного превращения, что приводит к стабилизации γ -фазы [7].

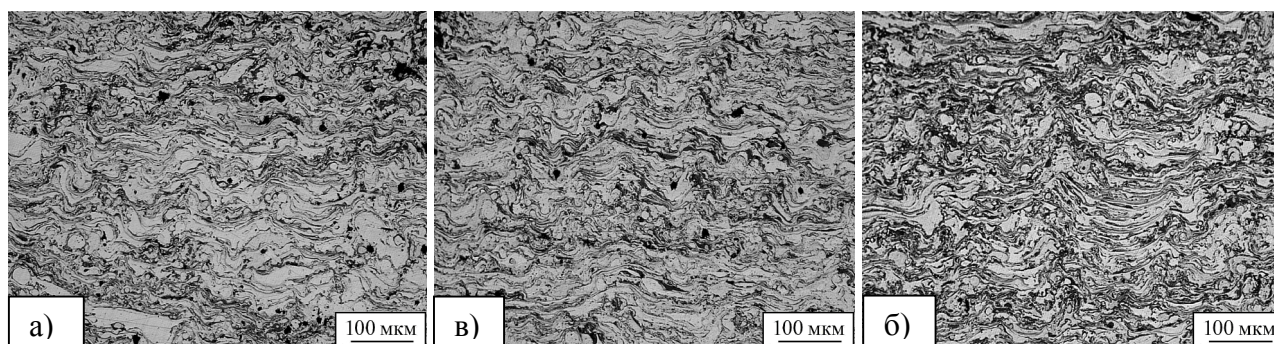


Рис.1. Характерные микроструктуры газотермических покрытий из различных сталей, полученных методом ВМ с использованием горючего газа МАФ:

а – покрытие из стали 40X13; б – покрытие из стали *Lastifil* 812; в – покрытие из стали 02X17H11M2

Характерные микроструктуры газотермических покрытий после ионно-плазменного азотирования представлены на рисунке 3.

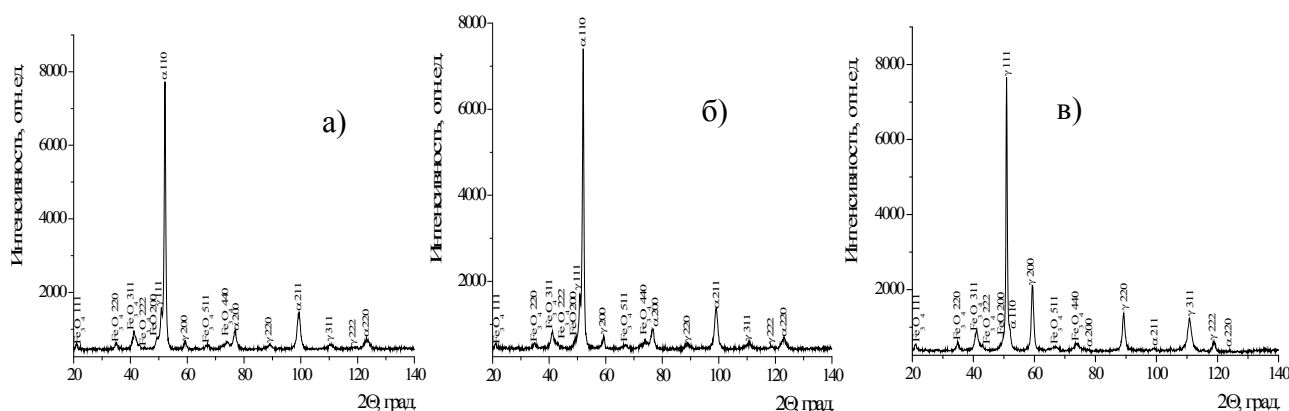


Рис.2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_{α}) от поверхностных слоев газотермических покрытий (после механической шлифовки) из различных высокохромистых сталей, полученных высокоскоростной металлизацией с использованием газа МАФ:

а – покрытие из стали 40X13; б – покрытие из стали *Lastifil* 812; в – покрытие из стали 02X17H11M2

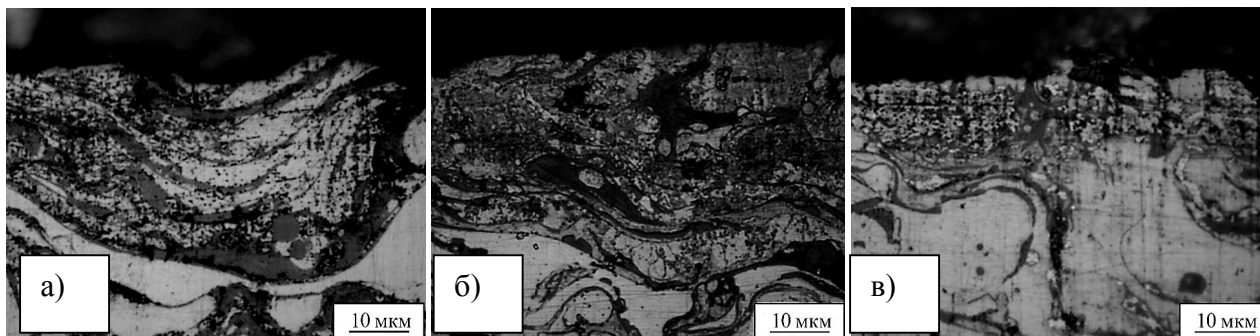


Рис. 3. Характерные микроструктуры газотермических покрытий из различных сталей, полученных методом ВМ с использованием горючего газа МАФ, прошедших ионно-плазменное азотирование при 740 К (8 часов): а – покрытие из стали 40X13;

б – покрытие из стали Lastifil 812; в – покрытие из стали 02X17H11M2

Глубина азотированных слоев в исходных проволоках и в напыленных из них газотермических покрытиях, а также микротвердость слоев приведены в таблице 2.

Таблица 2

Глубина азотированных слоев в проволоке и в покрытиях, напыленных из высокохромистых проволочных сталей (в скобках указана микротвердость азотированного слоя)

Материал	Глубина азотированного слоя в покрытии, мкм	Глубина азотированного слоя в проволоке, мкм
40X13	30-40 (1050 HV 0,01)	15-20 (1100 HV 0,01)
Lastifil 812	25-35 (1000 HV 0,01)	10-20 (1050 HV 0,01)
02X17H11M2	15-20 (1100 HV 0,01)	5-10 (1150 HV 0,01)

Из данных, представленных в таблице 2, можно видеть, что глубина азотированных слоев в проволочных сталях в ≈ 2 раза меньше, чем глубина слоя в газотермических покрытиях, сформированных из этих проволок (рисунок 3, 4). При этом значения микротвердости азотированных проволок несколько превышают значения микротвердости соответствующих газотермических покрытий (таблица 2). Для объяснения указанных различий в глубине азотированных слоев и в значениях их микротвердости необходимо рассмотреть данные по фазовому составу ионно-модифицированных покрытий. Рентгеновские дифрактограммы от поверхностных слоев проволок и покрытий, подвергнутых ионно-плазменному азотированию, представлены на рисунке 5. Фазовый состав проволок и покрытий после ионно-плазменного азотирования приведен в таблице 3. Из данных рентгеноструктурного анализа можно видеть, что в процессе ионного азотирования во всех проволочных материалах наряду с нитридами железа $\epsilon-(Fe, Cr)_{2-3}N$ и $\gamma'-(Fe, Cr)_4N$ выделяется большое количество нитрида CrN , а в молибденсодержащих сталях образуется нитрид Mo_2N (таблица 3). В то же время в газотермических покрытиях из этих же сталей после азотирования образуется относительно повышенное количество легированного хромом нитрида железа $\epsilon-(Fe, Cr)_{2-3}N$, а также присутствуют нитриды CrN , Mo_2N и $\gamma'-(Fe, Cr)_4N$ (таблица 3). По-видимому, с указанным различием в фазовом составе азотированных слоев связаны относительно пониженные значения микротвердости ионно-модифицированных газотермических покрытий по сравнению с проволоками. Кроме этого, необходимо отметить, что в фазовом составе азотированной проволоки из стали 02X17H11M2 и покрытия из этой стали регистрируется твердый раствор азота в матричной γ -фазе с гексагонально искаженной ГЦК решеткой ($\gamma'_N-(Fe, Cr)$) [8]. По данным [9] указанные искажения кристаллической решетки матричной γ -фазы вызваны высокой концентрацией двойников и дефектов упаковки, генерируемых в процессе ионной обработки [10].

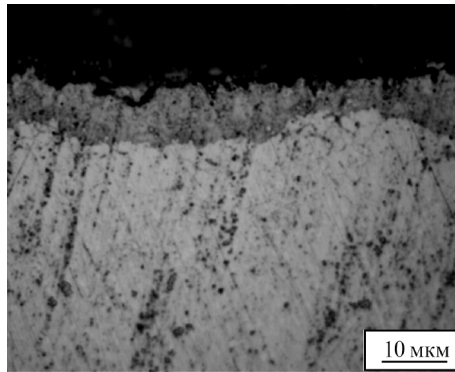


Рис. 4. Характерная микроструктура проволоки из стали 02X17N11M2, подвергнутой ионно-плазменному азотированию при 740 К (8 часов)

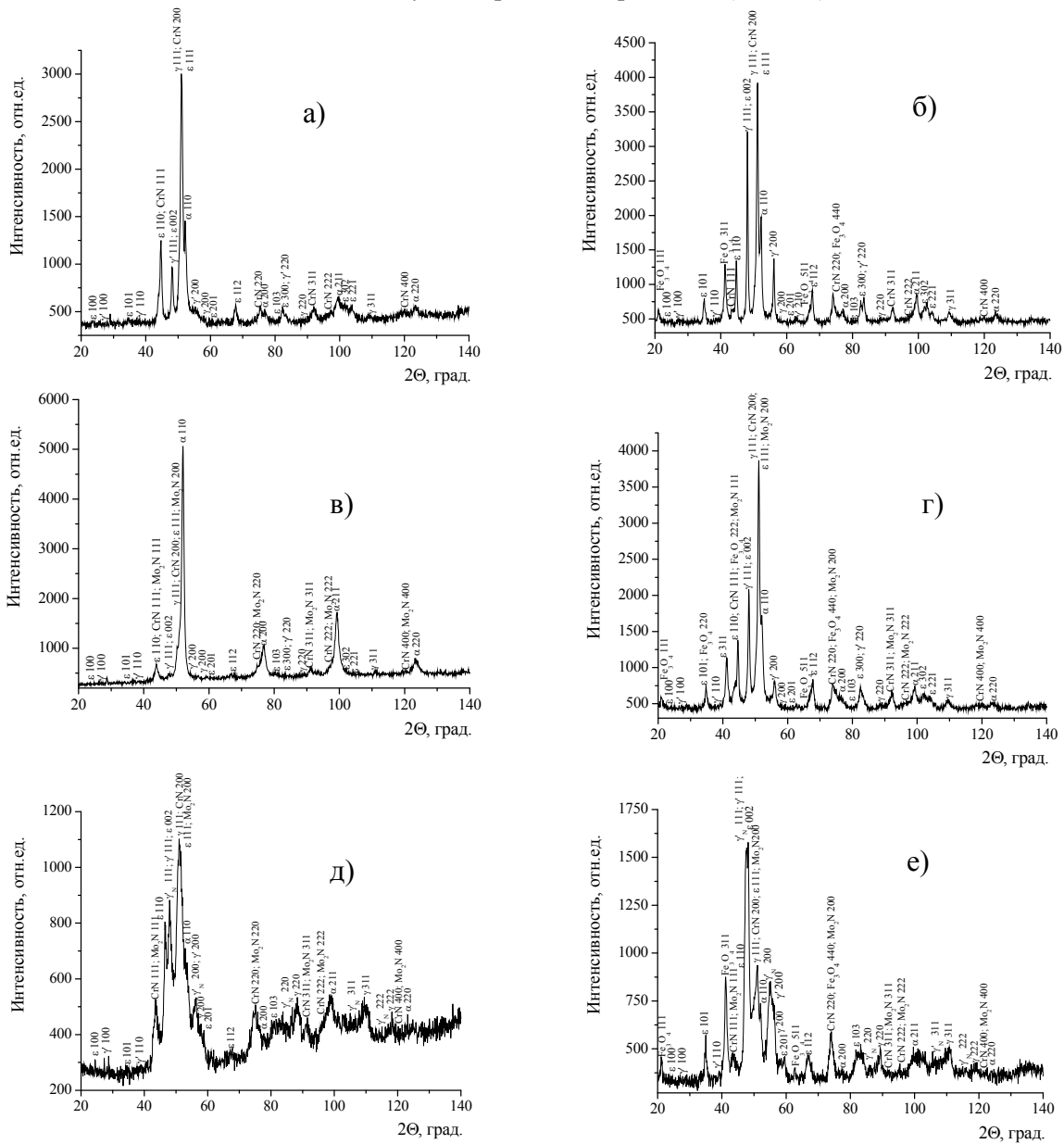


Рис.5. Фрагменты рентгеновских ($CoK\alpha$) от поверхностных слоев проволок и газотермических покрытий, подвергнутых ионно-плазменному азотированию при 740 К (8 часов):
а, в, д – проволоки из сталей 40X13, Lastifil 812, 02X17N11M2, соответственно; б, г, е – покрытия из сталей 40X13, Lastifil 812, 02X17N11M2, соответственно

Таблица 3

Фазовый состав газотермических покрытий и исходных проволочных материалов после ионно-плазменного азотирования при 740 К (8 часов)

Материал	Фазовый состав	
	Проволока	Покрытие
40X13	α -(Fe, Cr), CrN, ϵ -(Fe, Cr) ₂₋₃ N, γ' -(Fe, Cr) ₄ N, γ -(Fe, Cr)	α -(Fe, Cr), ϵ -(Fe, Cr) ₂₋₃ N, γ' -(Fe, Cr) ₄ N, CrN, γ -(Fe, Cr), Fe ₃ O ₄
Lastifil 812	α -(Fe, Cr), CrN, ϵ -(Fe, Cr) ₂₋₃ N, γ -(Fe, Cr), γ' -(Fe, Cr) ₄ N, Mo ₂ N	α -(Fe, Cr), ϵ -(Fe, Cr) ₂₋₃ N, CrN, γ' -(Fe, Cr) ₄ N, Mo ₂ N, γ -(Fe, Cr), Fe ₃ O ₄
02X17H11M2	CrN, γ'_N -(Fe, Cr), ϵ -(Fe, Cr) ₂₋₃ N, γ' -(Fe, Cr) ₄ N, γ -(Fe, Cr), α -(Fe, Cr), Mo ₂ N	ϵ -(Fe, Cr) ₂₋₃ N, γ'_N -(Fe, Cr), CrN, γ' -(Fe, Cr) ₄ N, γ -(Fe, Cr), α -(Fe, Cr), Mo ₂ N, Fe ₃ O ₄

Пониженная глубина азотированных слоев в проволочных высокохромистых сталях по сравнению с глубиной слоев в газотермических покрытиях из этих сталей связана с относительно более низкой диффузионной подвижностью атомов азота в монолитных материалах. При этом повышенная скорость диффузии атомов азота в напыленных газотермических покрытиях обусловлена высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки в матричных фазах покрытий (вакансий, дислокаций), а также пониженным содержанием в них атомов хрома, который существенно снижает диффузионную подвижность атомов азота [11]. Уменьшение концентрации хрома в матричных фазах покрытий связано с окислением хрома в процессе газотермического распыления проволок [11]. В [11] показано, что напыленные металлические частицы покрытия содержат пониженную концентрацию этого легирующего элемента, а оксидные прослойки характеризуются его повышенным содержанием. В частности, на рисунке 6 представлено распределение хрома по глубине поверхностного слоя газотермического покрытия из стали 40X13, напыленного методом ВМ с использованием пропана. Можно видеть, что в тонких ($\approx 1,5-3,0$ мкм) металлических прослойках, регистрируется пониженная концентрация хрома, составляющая $\approx 10,0-12,5$ масс.% (рисунок 6). При этом, оксидные прослойки, вследствие высокого сродства хрома к кислороду, содержат относительно повышенную концентрацию хрома (до ≈ 23 масс.%), которая существенно (в ≈ 2 раза) превышает его номинальное содержание в исходном проволочном материале (таблица 1, рисунок 6). Принимая во внимание, что в процессе напыления происходит интенсивное окисление частиц распыляемой стали можно полагать, что на металлических частицах малого диаметра (до ≈ 20 мкм), которые характеризуются высокой удельной площадью поверхности (рисунок 7, а), образуется оксидный слой, составляющий до 30-80 % объема всей частицы (рисунок 7, б). Таким образом, значительная часть атомов хрома, в газотермическом покрытии, сформированном преимущественно из мелких частиц, будет находиться в оксидных прослойках, а металлические слои будут содержать относительно пониженную концентрацию хрома, что способствует ускорению диффузионного переноса азота в процессе ИПА.

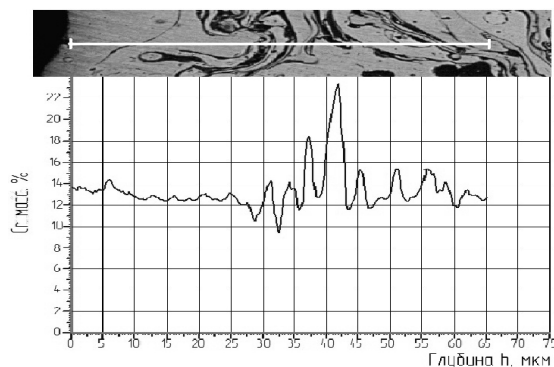


Рис. 6. Распределение хрома по глубине (h) поверхностного слоя газотермического покрытия из стали 40X13, полученного методом ВМ с использованием пропана

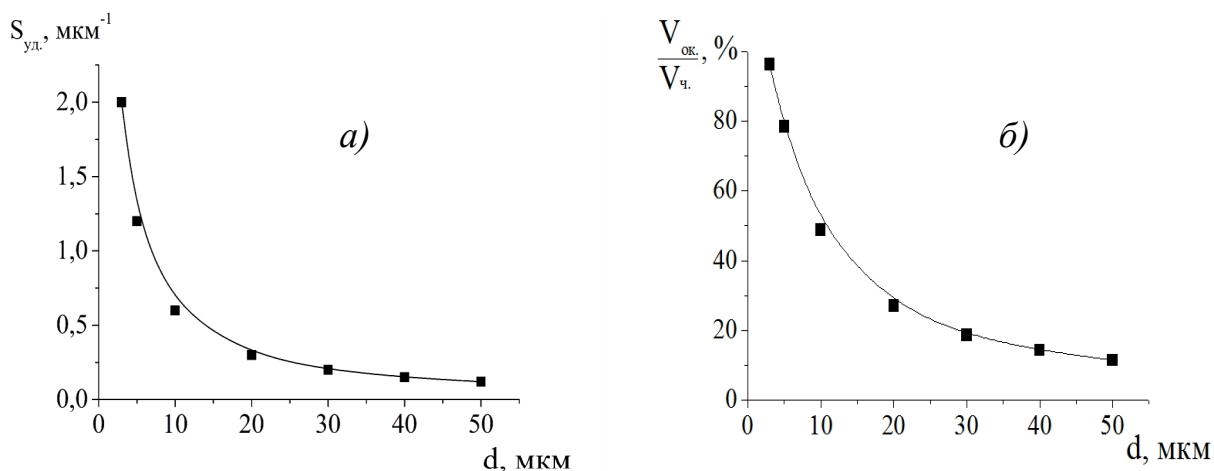


Рис. 7. Зависимость удельной площади поверхности ($S_{уд}=S_ч/V_ч$, где $S_ч$ – площадь поверхности частицы; $V_ч$ – объем частицы) (а) и удельного окисленного объема $V_{ок}/V_ч$ (б) от размера d напыляемых частиц

Кроме того, вклад в уменьшение диффузионной подвижности атомов азота в проволочных высокохромистых сталях может быть связан с явлением восходящей диффузии атомов хрома в азотированный слой в процессе ИПА [11]. При этом, общая концентрация хрома в азотированных слоях существенно повышается относительно его номинального содержания. В то же время в газотермических покрытиях процессы диффузионного переноса атомов хрома из более глубоких слоев к азотированному слою затруднены, так как между отдельными напыленными частицами покрытия находятся непроницаемые/полупроницаемые для диффузии оксидные прослойки Fe_3O_4 [12].

Таким образом, можно сделать вывод, что ионное азотирование газотермических покрытий из высокохромистых сталей будет приводить к формированию в них относительно более глубоких азотированных слоев по сравнению с монолитными проволочными сталями. Формирование более глубоких азотированных слоев в газотермических покрытиях из высокохромистых сталей связано с пониженным содержанием в них хрома относительно их концентрации в исходных проволочных сталях, наличием большого количества пор и дефектов кристаллического строения матричных фаз, а также с замедлением процессов восходящей диффузии хрома оксидными прослойками, расположенными на границах напыленных частиц.

Заключение

Исследовано структурно-фазовое состояние и дюротметрические свойства проволочных сталей 40X13, Lastifil 812, 02X17H11M2, а также газотермических покрытий, полученных методом высокоскоростной металлизации этих проволок с использованием высокоэнтальпийного горючего газа МАФ, в исходном состоянии и после ионно-плазменного азотирования при 740 К. Установлено, что напыление газотермических покрытий из мартенситных сталей 40X13 и Lastifil 812 приводит к формированию покрытий с аномально высоким содержанием γ -фазы, составляющим 18 и 19 об.%, соответственно.

Проведено ионно-плазменное азотирование газотермических покрытий из высокохромистых сталей 40X13, Lastifil 812 и 02X17H11M2, напыленных методом высокоскоростной металлизации с использованием горючего газа МАФ. Показано, что в результате ионного азотирования покрытий в их поверхностных слоях образуются модифицированные азотом слои толщиной до 40 мкм, содержащие легированные хромом нитриды железа $\varepsilon-(Fe, Cr)_{2-3}N$, $\gamma'-(Fe, Cr)_4N$, а также нитриды CrN , Mo_2N . Кроме того в

фазовом составе покрытия из аустенитной стали 02X17H11M2 регистрируется твердый раствор азота в матричной γ -фазе с гексагонально искаженной ГЦК решеткой ($\gamma'_N(Fe, Cr)$). Установлено, что глубина азотированных слоев, в газотермических покрытиях из высокохромистых сталей в ≈ 2 раза больше глубины слоев, формирующихся в аналогичных проволочных сталях. Сделано заключение, что повышенная глубина азотированных слоев в газотермических покрытиях из высокохромистых сталей связана с пониженным содержанием в них хрома, повышенной концентрацией дефектов кристаллического строения матричных фаз покрытий, а также с замедлением процессов восходящей диффузии атомов хрома оксидными прослойками, располагающимися на границах металлических напыленных частиц.

Список литературы

1. Белоцерковский М.А., Прядко А.С. Активированное газопламенное и электродуговое напыление покрытий проволочными материалами // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 12 – С. 17–23.
2. Белоцерковский М.А. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий. – Минск: Технопринт, 2004. – 200 с.
3. Белоцерковский М.А., Прядко А.С., Черепко А.Е. Методы и оборудование для формирования высокоэнергетических двухфазных потоков // Физика плазмы и плазменные технологии. – Минск, 1997. – Т. 4. – С. 670–673.
4. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурно-фазовое состояние и триботехнические свойства экономичных газотермических покрытий из проволочных сталей различных классов / В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский, А.В. Белый, А.Н. Григорчик // Трение и износ. – 2013. – Т. 34, № 6. – С. 621–627.
5. Григорчик А.Н., Кукареко В.А., Белоцерковский М.А. Износостойкость гиперзвуковых газотермических покрытий из сталей различных классов, подвергнутых ионно-плазменному азотированию // Вестник Белорусского государственного университета транспорта. – 2016. – № 1. – С. 308–311.
6. Структурно-фазовое состояние и износостойкость в условиях граничного трения обработанных ионами азота газотермических покрытий из сталей различных классов / В.А. Кукареко, А.В. Белый, М.А. Белоцерковский, А.Н. Григорчик // Трение и износ. – 2015. – Т. 36, № 6. – С. 661–670.
7. О природе формирования метастабильной аустенитной структуры при газотермическом напылении высокохромистой стали мартенситного класса 95X18 / В.А. Кукареко, А.Н. Григорчик, М.А. Белоцерковский, А.В. Сосновский // Упрочняющие технологии и покрытия. – М., 2017. – Т. 13, № 7 (151). – С. 318–322.
8. Белый А.В., Кукарек В.А., Патюк А. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 244 с.
9. Формирование и свойства наноструктурных поверхностных слоев в аустенитных сталях подвергнутых ионно-лучевому азотированию / А.В. Белый, В.А. Кукареко, И.И. Таран, С.К. Ших, С.Г. Сандомирский // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 7. – С. 100–106.
10. Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P. Wear resistance after low-energy high-flux nitrogen implantation of AISI 304L stainless steel // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 158–159. – P. 647–652.
11. Закономерности диффузии азота в процессе ионно-лучевого азотирования газотермического покрытия из аустенитной стали 06X19H9T / А.Н. Григорчик, В.А.

Кукареко, А.В. Белый, М.А. Белоцерковский, Б.Б. Хина // Механика машин, механизмов и материалов. – 2016. – № 2. – С. 75–80.

12. Особенности формирования модифицированного азотом слоя при ионно-лучевой обработке гиперзвукового газотермического покрытия из аустенитной стали / А.Н. Григорчик, В.А. Кукареко, А.В. Белый, М.А. Белоцерковский // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 7. – С. 41–46.

STRUCTURAL-PHASE STATE OF THERMAL SPRAYED COATINGS FROM HIGH-CHROMIUM STEELS DEPOSITED USING HIGH-ENTHALPY COMBUSTIBLE GAS

Belotserkovskii M.A.¹, D.Sc. (Engineering), Associate Professor, e-mail: mbelotser@gmail.com

Grigorchik A.N.¹, Ph.D. (Engineering), e-mail: Grigorchik_a_n@mail.ru

Kukareko V.A.¹, D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, e-mail: v_kukareko@mail.ru

Konstantinov V.M.² D.Sc. (Engineering), Professor, e-mail: v_m_konst@mail.ru

¹ The State Scientific Institution “Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus”, 12 Akademicheskaya str., Minsk, 220072, Republic of Belarus

² Belorussian national technical university, 65 Nezavisimosty Avenue, Minsk, 220137, Republic of Belarus

Abstract

Comparative study of the structural-phase state and microhardness of modified nitrogen ions wire steel and thermal sprayed coatings deposited using combustible gas MAF from high-chromium steel 40Cr13, Lastifil 812, 02Cr17Ni11Mo2 was conducted. It is shown that the increased depth of nitride layers in thermal sprayed coatings from high-chromium steel is associated with the acceleration of nitrogen diffusion in coatings of these steel due to a lower content of chromium in them and high defectiveness of crystal of matrix coating phases.

Keywords

thermal spray coating, ion-plasma nitriding, depth of nitrated layer, structural-phase state, microhardness