УДК 621.793: 621.785.532

А.Н. ГРИГОРЧИК

аспирант, младший научный сотрудник Центра структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения¹

В.А. КУКАРЕКО, д-р физ.-мат. наук, доцент

начальник Центра структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения¹ E-mail: v kukareko@mail.ru

А.В. БЕЛЫЙ, д-р техн. наук, профессор

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

М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ, д-р техн. наук, доцент

заведующий лабораторией газотермических методов упрочнения деталей машин¹

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 20.01.2016.

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ ПРИ ИОННОМ АЗОТИРОВАНИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Исследовано влияние ионно-лучевого азотирования гиперзвукового газотермического покрытия из проволочной стали аустенитного класса 06X19H9T, на фазовый состав и структуру азотированного слоя. Изучено распределение атомов азота в поверхностном слое покрытия. Установлено, что напыленные частицы с относительно малой глубиной залегания оксидных прослоек характеризуются повышенной концентрацией легирующей примеси и микротвердостью. Предложена модель, связывающая концентрационную неоднородность распределения легирующей примеси в напыленных частицах покрытия с диффузионной непроницаемостью оксидных прослоек, расположенных на границах напыленных частиц.

Ключевые слова: газотермическое покрытие, ионно-лучевое азотирование, оксидные прослойки, концентрационная неоднородность

Введение. Напыление покрытий на изношенные детали машин методами газотермического напыления (ГТН) является перспективным и интенсивно развивающимся технологическим способом восстановления и защиты изделий от износа и коррозии [1]. Одним из методов ГТН, является метод гиперзвуковой металлизации, для которого характерна высокая производительность и экономичность при напылении покрытий. К отличительным особенностям гиперзвукового напыления можно отнести: высокую скорость распыляемых частиц (~600 м/с), низкую пористость получаемого покрытия (~2-5 %) и высокий коэффициент использования напыляемого материала (0,85) [2]. Размер напыляемых частиц находится ~5÷40 мкм. Однако, несмотря на доступность используемых при ГТН материалов, а также высокую плотность, адгезию и минимальную удельную стоимость проволочных покрытий [1, 2], их износостойкость существенно ниже, чем у монолитных материалов и напыленных композиционных порошковых слоев, что резко ограничивает эффективность и область применения методов ГТН. Одним из наиболее перспективных способов повышения прочности и из-

носостойкости газотермических покрытий является использование технологии низкоэнергетического ионно-лучевого азотирования поверхностных слоев [3]. Метод низкоэнергетического ионно-лучевого азотирования основан на обработке материалов пучками ионов азота с энергией ~10³ эВ и с большими плотностями ионного тока (~1÷10 мА/см²). При этом в поверхностном слое обрабатываемого материала развиваются процессы радиационно-стимулированной диффузии, обеспечивающие высокую скорость и глубину насыщения покрытий атомами азота, придающими поверхностным слоям высокую твердость и коррозионную стойкость [3-6]. В частности, ионное азотирование газотермических покрытий из высокохромистой аустенитной стали обеспечивает существенное повышение прочностных и триботехнических характеристик покрытий. Вместе с тем установлено, что на поверхности газотермических покрытий в процессе ионно-лучевой обработки образуется модифицированный слой переменной глубины [6]. В связи с этим представляло интерес подробно исследовать влияние концентрированных потоков ионов азота на структурно-фазовое состояние и распределение атомов легирующей примеси в поверхностном слое газотермического покрытия на примере типичной аустенитной стали 06X19H9T.

Материал и методики исследований. Исследования проводились на образцах, изготовленных из стали 45 (10×6×5 мм) с напыленным слоем из проволочной стали 06Х19Н9Т. Напыление гиперзвукового покрытия осуществлялось с помощью установки АДМ-10, разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси [2]. Для напыления использовалась проволока диаметром ~2,0 мм. Скорость полета напыляемых частиц составляла ~400–500 м/с, размер частиц ~5–40 мкм. Химический состав проволочной стали приведен в таблице.

Ионно-лучевая обработка осуществлялась на экспериментальной установке Физико-технического института НАН Беларуси с помощью ионного источника УВН-2М. Температура азотирования образцов покрытия — 870 К. Обработка проводилась ионной смесью, содержащей 30% N⁺ + 70% N₂⁺ с энергией ионов 1-3 кэВ. Плотность тока ионного пучка составляла — 2 мА/см², время обработки — 3 ч. Флюенс имплантированных ионов составлял $D \approx 3.10^{19} \text{ см}^{-2}$. Рентгеновская съемка образцов проводилась на дифрактометре «ДРОН-3» в монохроматизированном СоК_а излучении. Запись линий осуществлялась в режиме сканирования. Шаг сканирования — $0,1^{\circ}$, время набора импульсов в точке 10 с. Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МТ и сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMH. Микроанализ проводился с помощью энергодисперсионного спектрометра X-Мах 150 производства Oxford Instruments с программным обеспечением AZtec Automated. Точность определения химического состава составляла ±0,05-0,1 мас. %. Измерения микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan 20 при нагрузке на индентор $P = 25 \, \Gamma \, (0, 24 \, \text{H}).$

Результаты исследований и их обсуждение. Толщина напыленного покрытия из стали 06Х19Н9Т составляла ~0,8 мм. Структура гиперзвукового газотермического покрытия характеризуется высокой плотностью (остаточная пористость не превышала ~5 % об. %), а также относительно повышенным содержанием оксидов (до 25–30 об. %), располагающихся на границах напыленных частиц [7]. Следует отметить, что газотермическое покрытие представляет собой слои напыленных металличес-



Рисунок 1 — Микроструктура газотермического покрытия из стали 06X19H9T: *a* — исходное состояние; *б* — ионно-лучевое азотирование при 870 К (3 ч)

ких частиц с оксидными прослойками. Оксидные прослойки содержат участки микросварки, обеспечивающие непосредственную металлическую связь между соприкасающимися частицами. На рисунке 1 *а* представлена характерная микроструктура напыленного покрытия из аустенитной стали 06Х19Н9Т в исходном состоянии. Можно видеть, что на границах напыленных частиц метала, располагаются оксидные прослойки. В результате ионно-лучевой обработки при 870 К в покрытии формируется неравномерный по глубине модифицированный азотом слой толщиной от ≈ 10 до ≈ 25 мкм (см. рисунок 1 *б*). При этом азотированный слой повторяет рельеф располагающихся вблизи поверхности напыленных частиц.

Фазовый состав покрытия из аустенитной стали 06Х19Н9Т включает в себя: γ -(Fe, Cr), α -(Fe, Cr), Fe₃O₄ и небольшое количество FeO (рисунок 2 *a*). Микротвердость покрытия после механической шлифовки составляет ~350 HV 0,025. Фазовый состав азотированного слоя после обработки при 870 К включает в себя: γ -(Fe, Cr), α -(Fe, Cr), CrN, Fe₃O₄ (см. рисунок 2 δ). Можно видеть, что в процессе ионно-лучевого азотирования при 870 К в модифицированном азотом слое регистрируется образование нитрида CrN и растворение оксида FeO. В то же время в слое сохраняется оксид Fe₃O₄, имеющий высокую теплоту образования (-265 ккал/моль) [8].

Как уже отмечалось ранее, в случае ионного азотирования напыленных газотермических покрытий формируется азотированный слой, который характеризуется существенной неоднородностью по глубине. При этом границы азотированного слоя совпадают с границами напыленных частиц, что указывает на присутствие между напыленными частицами барьера, препятствующего диффузионному переносу атомов азота в глубокие подповерх-

Таблица — Химический состав проволоки из стали 06Х19Н9Т

Марка проволочной стали .	Концентрация элементов, мас. %						
	С	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	Fe
06X19H9T	0,06	19,50	10,0	0,60	2,00	0,80	основа



Рисунок 2 — Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_α) от поверхностных слоев газотермического покрытия из стали 06X19H9T: *a* — исходное состояние; *б* — ионно-лучевое азотирование при 870 К (3 ч)

ностные слои. В качестве такого барьера выступают прослойки термодинамически стабильного оксида Fe_3O_4 , располагающиеся на границах напыленных частиц. Наличие непроницаемого для диффузии азота слоя оксидов на границах частиц может способствовать образованию концентрационных неоднородностей в распределении легирующей примеси по поверхности азотированного слоя. Действительно, в поверхностном слое механически шлифованного покрытия присутствуют частицы различного размера и толщины. При этом подповерхностный объем частиц, имеющих одинаковую площадь сечения, может существенно различаться. Поскольку содержание азота в напыленных частицах определяется дозой поглощенных ионов, то в частицах с одинаковой площадью поверхности сечения и различным подповерхностным объемом концентрация азота будет неодинаковой.

Для наглядного представления процесса формирования модифицированного ионами азота слоя при ионно-лучевой обработке газотермического покрытия на рисунке 3 приведена схема поверхностного слоя с различными по размеру частицами. Представленная схема носит универсальный характер для газотермических покрытий модифицированных ионами азота при разных температурах и иллюстрирует различную концентрацию атомов азота в расположенных на поверхности частицах покрытия. В частности, частицы 1 и 3, имеющие сравнительно большой подповерхностный объем, характеризуются относительно большой глубиной залегания оксидной прослойки (рисунок 3, частица 1, 3). В то же время частицы малого подповерхностного объема (см. рисунок 3, частица 2, 4), несмотря на одинаковую с частицей 3 площадь сечения имеют близко расположенный к поверхности оксидный слой. При этом в частице 3 величина подповерхностного объема (глубина залегания оксидной прослойки) в ≈2 раза больше, чем у частицы 2 (см. рисунок 3). Поскольку накопленная при облучении доза атомов азота в частицах 2 и 3 одинакова, а объем частиц различается в 2 раза, то концентрация атомов азота в этих частицах также должна различаться в ≈2 раза. В свою очередь несполошность оксидных прослоек частиц покрытия и наличие участков микросварки между ними приводят к образованию диффузионных мостиков, соединяющих соседние частицы. Благодаря наличию указанных диффузионных мостиков азот при ионной обработке диффундирует из верхнего слоя частиц во второй и последующие нижележащие слои частиц (см. рисунок 3). Площадь мостиков диффузии для каждой частицы является относительно небольшой по сравнению с площадью ее поверхности, что значительно замедляет скорость диффузионного переноса легирующей примеси в соседние частицы и нижележащие слои в процессе азотирования. В результате, при переходе от частиц первого слоя к частицам нижележащих слоев должно регистрироваться ступенчатое понижение концентрации атомов азота. Различие в концентрации поглощенного разными частицами азота будет приводить к отличиям в структурно-фазовом состоянии этих частиц и их микротвердости. Для проверки указанного положения проводилось исследование микротвердости расположенных на поверхности напыленных частиц металла, характеризующихся различной глубиной залегания ок-



Рисунок 3 — Схема имплантированного ионами азота участка поверхностного слоя газотермического покрытия с частицами различной толщины (частицы более темного цвета имеют повышенную концентрацию атомов азота)

сидных прослоек. Результаты измерения микротвердости металлических частиц покрытия, отличающихся глубиной залегания оксидных прослоек представлены на рисунке 4. В частности, при залегании оксидной прослойки на большой глубине от поверхности покрытия микротвердость частицы составляет ~900 HV 0,01 (см. рисунок 4 δ), а микротвердость частицы покрытия в месте залегания оксидной прослойки близко к поверхности составляет ~1100 HV 0,01 (см. рисунок 4 a).

Для более подробного изучения барьерного эффекта, создаваемого оксидными прослойками, проводилось исследование распределения азота по глубине покрытия в различных его участках. Распределение химических элементов (% масс.) по глубине обработанного ионами азота при 870 К газотермического покрытия из стали 06Х19Н9Т приведено на рисунке 5. Из рисунка 5 можно видеть, что концентрация азота в напыленных частицах различного размера существенно отличается. В частности, в частицах небольшого размера при наличии оксидной прослойки, расположенной вблизи поверхности покрытия (см. рисунок 5 a), достигается очень высокая концентрация атомов азота (С_N), составляющая ≈7 масс. % (≈22-25 ат. %). При этом высокое содержание азота сохраняется по всей глубине напыленной частицы (до ≈6 мкм). Далее происходит ступенчатое снижение концентрации атомов азота до $C_N \approx 4$ масс. % ($\approx 12-13$ ат. %) связанное с переходом ко второму слою частиц через тонкую оксидную прослойку (см. рисунок 5 а). На глубине 8-9 мкм в зоне толстого оксидного слоя содержание N падает до нуля (см. рисунок 5 a). Значительное снижение С_N, связано с блокированием диффузионного переноса через оксидную прослойку, находящуюся между металлическими частицами. В частице третьего слоя на глубине ≈9 мкм концентрация атомов азота снова возрастает до 3 масс. % (≈9-10 ат. %) и сохраняется до глубины ≈11 мкм, где регистрируется снижение С_N до нуля (см. рисунок 5 а) в зоне следующей оксидной прослойки. В частицах четвертого и последующих слоев концентрация азота приближается к нулю. Повторное увеличение концентрации атомов азота на



Рисунок 4 — Микроструктуры обработанного ионами азота (T = 870 K, 3 ч) газотермического покрытия с нанесенными отпечатками Виккерса: a — оксидная прослойка залегает на малой глубине; б — оксидная прослойка залегает на большой глубине



Рисунок 5 — Изменение концентрации (С) азота и хрома по глубине (*L*) газотермического покрытия из стали 06Х19Н9Т, прошедшего ионно-лучевую обработку при 870 К (З ч): *a* — напыленная частица малого размера (оксидная пленка располагается на глубине ≈6 мкм от поверхности покрытия); *б* — напыленная частица большого размера (оксидная пленка располагается на глубине ≈40 мкм от поверхности покрытия)

глубине 9–11 мкм (частицы третьего слоя) обусловлено несплошностью оксидных прослоек и наличием участков микросваривания между соседними частицами (см. рисунок 3). Как уже отмечалось ранее, присутствие участков микросварки (диффузионных мостиков) между напыленными частицами обеспечивает диффузионный перенос азота в нижележащие слои частиц при азотировании. Вместе с тем, вследствие относительно небольшой площади мостиков сварки между напыленными частицами содержание азота в частицах расположенных на глубинах 6–7 и 9–11 мкм снижается в ≈1,75 и 2,33 раза по сравнению с частицей первого слоя (см. рисунок 5 *a*).

При больших размерах напыленной частицы (в случае прохождения электронного зонда через



Рисунок 6 — Микроструктуры обработанного ионами азота при 770 К слоя на газотермических покрытиях из стали 40Х13: *a* — газопламенное напыление; *б* — активированная дуговая металлизация [6]

частицы, не содержащие прослоек оксидов) диффузия атомов азота протекает также на всю глубину частицы ≈ 40 мкм, однако, концентрация азота в ней находится в пределах от 4 до 2 масс. % ($\approx 1-6$ ат. %). Далее в зоне оксидной прослойки регистрируется резкое понижение концентрации атомов азота до значений близких к нулю (см. рисунок 5 δ).

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что прослойки оксидов Fe₃O₄, содержащиеся в газотермическом покрытии, выступают в качестве эффективных барьеров для диффузии атомов азота (см. рисунок 3). При этом содержание легирующей примеси в поверхностном слое может изменяться от частицы к частице и поверхность газотермического покрытия после ионно-лучевого азотирования является пятнистой по концентрации атомов азота. Диффузионный перенос во второй и последующие нижележащие слои покрытия осуществляется через мостики сварки, соединяющие соседние напыленные частицы. Поскольку площадь таких мостиков, обеспечивающих диффузионный перенос в сопряженные частицы невелика, то скорость диффузии в подповерхностные слои существенно снижается, что приводит к уменьшению в них концентрации азота (см. рисунок 5 а).

Барьерное действие оксидных прослоек при ионном азотирования газотермических покрытий может быть использовано для регулирования глубины азотированного слоя и концентрации в нем атомов азота. В частности, изменяя скорость и температуру распыления материалов, можно получать модифицированные слои, сформированные из частиц различных размеров. При последующем ионном азотировании это будет приводить к формированию модифицированных слоев различной глубины и с разной концентрацией азота. Так, для увеличения глубины модифицированного ионами азота слоя, наиболее перспективны газотермические покрытия с крупными частицами, полученные, например, методом газопламенного распыления. На рисунке 6 приведены микроструктуры модифицированных ионами азота слоев на газотермических покрытиях из стали 40Х13, полученные различными методами [6].

Можно видеть, что относительно повышенная глубина азотированного слоя достигается при ионной обработке газопламенного покрытия, имеющего пониженную концентрацию оксидных прослоек и сформированного из относительно более крупных частиц [6].

Заключение. Исследован фазовый состав, структура, а также распределение азота по глубине модифицированного слоя, сформированного в результате ионно-лучевого азотирования гиперзвукового газотермического покрытия из проволочной стали аустенитного класса 06Х19Н9Т. Показано, что фазовый состав покрытия из стали 06Х19Н9Т включает в себя: γ -(Fe, Cr), α -(Fe, Cr), Fe₃O₄ и FeO. После ионно-лучевой обработки покрытия при 870 К в модифицированном слое образуется нитрид CrN, а также сохраняется оксид Fe₃O₄.

Обнаружена существенная концентрационная неоднородность распределения азота в напыленных частицах в зависимости от их размера. Установлено, что напыленные частицы с относительно малой глубиной залегания оксидных прослоек характеризуются повышенной концентрацией легирующей примеси и микротвердостью. Предложена модель, связывающая концентрационную неоднородность распределения легирующей примеси в напыленных частицах покрытия с диффузионной непроницаемостью оксидных прослоек, расположенных на границах напыленных частиц.

Список литературы

- Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь [и др.]. — Минск: Беларус. навука, 1998. — 583 с.
- Повышение ресурса трибосопряжений активированными методами инженерии поверхности / П.А. Витязь [и др.]. — Минск: Беларус. навука, 2012. — 452 с.
- Формирование и свойства наноструктурных поверхностных слоев в аустенитных сталях подвергнутых ионно-лучевому азотированию / А.В. Белый [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. №7. С. 100–106.
- Kukareko, V.A. Dose rate and microstructure of nitrogen ionimplanted chromium steels / V.A. Kukareko, A.V. Byeli // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 127, No. 2–3. – Pp. 174–178.
- Структурные превращения и аморфизация сплава Fe-Zr при облучении интенсивными потоками ионов азота / А.В. Белый [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, нейтронные и синхротронные исследования. — 2008. — № 5. — С. 13–16.
- Белый, А.В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота / А.В. Белый, В.А. Кукареко, А. Патеюк. — Минск: Белорус. наука, 2007. — 244 с.
- Структура и триботехнические характеристики газотермического покрытия из проволочной стали 06Х19Н9Т обработанного ионами азота / А.Н. Григорчик [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. № 2. С. 61–64.
- Гольдшмидт, Х. Дж. Сплавы внедрения / Х. Дж. Гольдшмидт; под ред. Н.Т. Чеботарева. — М: Мир, 1971. — Т. 2. — С. 87–120.

GRIGORCHIK Aleksandr N.

 $\label{eq:store} Post-Graduate\ Student,\ Junior\ Researcher\ of\ the\ Center\ of\ Structural\ Research\ and\ Tribo-Mechanical\ Test\ of\ Materials\ and\ Machine-Building\ Output^1$

KUKAREKO Vladimir A., Dr. Phys.-Math. Sc., Associate Professor Head of the Center of Structural Research and Tribo-Mechanical Test of Materials and Machine-Building Output¹ E-mail: v kukareko@mail.ru

BYELI Aleksey V., Dr. Techn. Sc., Professor

Associate Director

Physicotechnical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, The Republic of Belarus

BELOTSERKOVSKIY Marat A., Dr. Techn. Sc., Associate Professor Head of the Laboratory of Thermal Spray Methods of Machines units Managment¹

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, The Republic of Belarus

Received 20 January 2016.

SPECIAL ASPECTS OF DIFFUSIONAL TRANSFER OF THE ALLOYING ADMIXTURE DURING ION NITRIDING OF THE THERMAL-SPRAYED COATINGS

The effect of ion-beam nitriding of 09X19H9T austenitic high velocity oxygen fuel coating on phase composition and structure of nitrided layer has been investigated. The distribution of nitrogen atoms in near-surface layer has been studied. It is established that deposited particles with relatively low depth of oxide streaks have higher concentration of alloying element and microhardness. The model connecting inhomogeneous distribution of alloying element in deposited particles with diffusion impermeability of oxide streaks located on the boundaries of the deposited particles has been suggested.

Keywords: thermal coating, ion-beam nitriding, oxide streaks, concentration discontinuity

References

- 1. Vityaz P.A., Ivashko V.S., Il'jushhenko A.F. [et al.]. *Teorija i praktika nanesenija zashhitnyh pokrytij* [Theory and practice of protective coatings application]. Minsk, Belorus.navuka, 1998. 583 p.
- 2. Vityaz P.A. [et al.]. *Povyshenie resursa tribosoprjazhenij aktivirovannymi metodami inzhenerii poverhnosti* [Improving of resource of tribocoupling activated with surface engineering methods]. Minsk, Belorus. navuka, 2012. 452 p.
- Byeli A.V., Kukareko V.A., Taran I.I. [et al.]. Formirovanie i svojstva nanostrukturnyh poverhnostnyh sloev v austenitnyh staljah podvergnutyh ionno-luchevomu azotirovaniju [Formation and properties of nanostructured surface layers in austenitic steels subjected to ion-beam nitriding]. *Poverhnost. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron researches], 2006, vol. 7, pp. 100–106.
- Kukareko V.A., Byeli A.V. Dose rate and microstructure of nitrogen ion-implanted chromium steels. *Surface and coatings technology*, 2000, vol. 127, no. 2–3, pp. 174–178.
- Byeli A.V., Kukareko V.A., Kononov A.G., Bilenko Je.G. Strukturnye prevrashhenija i amorfizacija splava Fe-Zr pri obluchenii intensivnymi

potokami ionov azota [Structural transformations and amorphization of alloy Fe-Zr during irradiation with intensity flows of nitrogen ions]. *Poverhnost. Rentgenovskie, nejtronnye i sinhrotronnye issledovanija* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron researches], 2008, vol. 5, pp. 13–16.

- Byeli A.V., Kukareko V.A., Patejuk A. Inzhenerija poverhnostej konstrukcionnyh materialov koncentrirovannymi potokami ionov azota [Surface engineering of structural materials with concentrated flows of nitrogen ions]. Minsk, Belorusskaja nauka. 2007. 244 p.
- Grigorchik A.N., Kukareko V.A. [et al.]. Struktura i tribotehnicheskie harakteristiki gazotermicheskogo pokrytija iz provolochnoj stali 06H19N9T obrabotannogo ionami azota [Structure and tribological characteristics of thermal coating of wire steel 06H19N9T treated with nitrogen ions]. *Izvestija vuzov. Chernaja metallurgija* [Proceedings of universities. Ferrous metallurgy], 2014, vol. 2, pp. 61–64.
- 8. Goldshmidt H.Dzh. *Splavy vnedrenija* [Filled alloy]. Moscow, izd-vo "Mir", 1971, vol. 2, pp. 87–120.