

УДК 621.793.74:669.094:54

**Д-р техн. наук В. А. Белоус, И. Г. Ермоленко, Ю. А. Заднепровский,
канд. физ.-мат. наук Н. С. Ломино**

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков

ОСАЖДЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ MoN- ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО АЗОТИРОВАНИЯ ОСНОВЫ

Проведено сравнительное исследование вакуумно-дугового осаждения покрытий состава MoN на образцы из ст.25X1MФ, поверхность которых предварительно упрочнялась различными методами термического азотирования. В качестве одного из этих методов было использовано «печное» азотирование, другого – ионное азотирование в газовом разряде. В отличие от «печного» процесса, при ионном азотировании достигнут удовлетворительный уровень адгезии осаждаемых покрытий к основе. Комплексное модифицирование (азотирование + покрытие) поверхности стали, совершаемое в едином технологическом процессе, позволяет существенно повысить служебные характеристики упрочняемых деталей.

Ключевые слова: азотирование, вакуумная дуга, покрытие, адгезия, абразивный износ.

Для проведения исследований в качестве исходного материала применена жаропрочная релаксационностойкая сталь 25X1MФ. Эта сталь используется для изготовления деталей механизмов, работающих при температурах до 540 °С. В частности, ее применяют в качестве основы для изготовления деталей, входящих в пару трения в блоке парораспределения турбины. Требование повышения эксплуатационного ресурса этих деталей приводит к необходимости создания на их поверхности слоя с повышенными служебными характеристиками. Одним из вариантов такой модификации может служить азотирование основы с последующим нанесением износостойких покрытий. Существующие технологии азотирования сталей достаточно разнообразны. Все они связаны с нагревом деталей до определенной температуры в присутствии азота. При этом в зависимости от вида используемой технологии давление азотной атмосферы может существенно различаться: высоковакуумные условия для высоковольтных источников газовых ионов [1], низковакуумные условия для тлеющего разряда [2] и атмосферные условия для так называемого «печного» азотирования [3]. Определенный диапазон давлений характерен и для азотирования поверхности сталей с помощью азотной плазмы, создаваемой двухступенчатым вакуумно-дуговым разрядом (ДВДР) [4]. Двухступенчатый разряд организуют в установках вакуумно-дугового осаждения покрытий, используя источник металлической плазмы в качестве генератора электронов, которые в свою очередь выполняют в этом разряде функцию активаторов газовой (азотной) компоненты. В таких установках после окончания процесса азотирования основы возможно

проведение дополнительного этапа модифицирования поверхности путем осаждения покрытия, удлиняющего срок службы детали.

Настоящая работа посвящена отработке процесса вакуумно-дугового осаждения высокотвердого покрытия на основе нитрида молибдена на проазотированную поверхность основы – ст.25X1MФ. В качестве процессов азотирования нами использовались два их вида: «печное» азотирование и ионное азотирование с помощью ДВДР при различных давлениях азота в диапазоне $P = (10^{-2} \div 10^{-3})$ Торр. «Печное» азотирование выполнялось в заводских условиях по вполне определенной технологии: температура ~ 600 °С, время процесса – ~10 час. Азотирование с помощью ДВДР также широко известно, но практическая реализация этого метода для деталей с определенной массой и требует дополнительных исследований, которые были проведены в этой работе. Нам предстояло выполнить упрочнение поверхности детали с условным названием «Упор», входящую в пару трения деталей блока парораспределения турбины. Вес этой детали 5 кг. Внешний вид и ее характерные размеры представлены на рис. 1.

При проведении исследований по модификации поверхности (азотирование + осаждение покрытия) с использованием локальных образцов размером 20×10×3 мм было необходимо обеспечить соответствие их температурных режимов обработки с режимами термообработки для массивного макета детали «Упор». Для этого образцы плотно закреплялись в окне, вырезанном в теле макета таким образом, чтобы их поверхность находилась заподлицо с поверхностью макета.

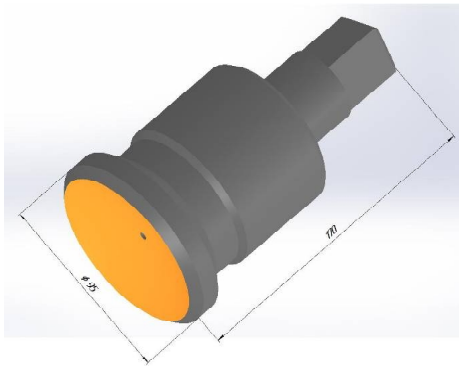


Рис. 1. Деталь «Упор» (жёлтым цветом обозначена упрочняемая поверхность)

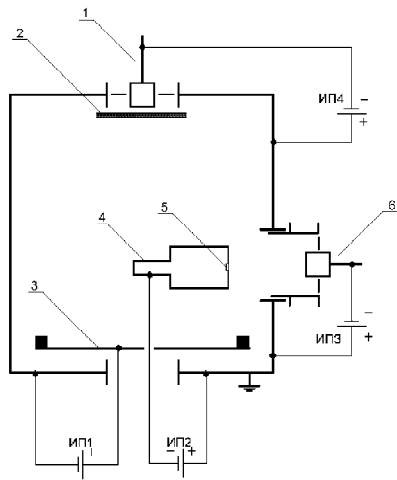


Рис. 2. Схема эксперимента. 1 – источник плазмы первой ступени, 2 – экран, 3 – дополнительный электрод, 4 – макет детали, 5 – образец, 6 – источник плазмы. ИП1 ч ИП4 источники питания различных цепей

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Для азотирования основы в плазме газового разряда включался источник металлической плазмы 1, находящийся за непрозрачным экраном 2. Экран служил преградой для проникновения ионов металла в рабочий объем камеры, но позволял это сделать электронной компоненте. Электроны, образованные в первой ступени разряда, под воздействием положительного потенциала, приложенного к дополнительному электроду 3, проникали в камеру через щель между экраном и корпусом камеры. При определенном давлении газа (аргона или азота), напускаемого в камеру, зажигался газовый разряд. В плазме этого разряда происходила очистка обрабатываемых поверхностей 4 и 5 от возможных загрязнений. Более интенсивный механизм очистки упрочняемых поверхностей также можно было задействовать при использовании бомбардировки образцов ионами металла (молибдена), прикладывая к макету высоковольтный потенциал (до 1 кВ). В этом режиме, проводимом без напуска газа, включался только источник

плазмы 6, содержащий молибденовый катод. Режим азотирования осуществлялся в газовом разряде при подаче на макет детали потенциала – 500 В. При осаждении MoN-покрытия на завершающем этапе модифицирования рабочей поверхности детали (образца) использовался источник металлической плазмы 6, и этот процесс проводили в атмосфере азота определенного давления. В целях повышения адгезии нитридного покрытия к основе на рабочую поверхность детали осаждали тонкий ~ 2 мкм молибденовый подслоя. Также перед осаждением покрытия для дополнительной активации и нагрева поверхности бомбардирующими ионами металла могли использовать кратковременную подачу на макет высокого отрицательного потенциала.

На рис. 3 представлена характерная кривая температурной зависимости от времени для образцов в процессе их модификации. Предельная температура образцов (и макета) при нагреве в плазме ДВДР определяется величиной приложенного потенциала и временем проведения данного процесса, и нами использовались режимы нагрева, не превышающие рекомендованную температуру для данной стали.

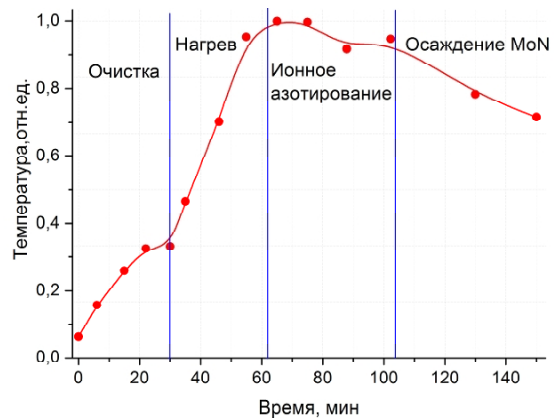


Рис. 3. Различные стадии процесса модификации поверхности образцов в координатах «температура-время»

На этапе «Очистка» образец подвергался воздействию аргоновой плазмы, создаваемой с помощью ДВДР. Необходимость этого этапа, связанного с низкоэнергетическим воздействием этой плазмы на обрабатываемую поверхность, вызвана предосторожностями против развития возможных локальных привязок разряда, приводящих к браку. Этап «Нагрев», осуществляемый при бомбардировке ионами молибдена с энергией до 3 кэВ, проходил при большей скорости подъема температуры до заданной в эксперименте величины. При этом температура не должна превышать некую критическую, выше которой про-

исходят деазотация и разупрочнение (отпуск) поверхностных слоев. На этапе «Ионное азотирование» в рабочий объем камеры напускался азот и зажигался двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд. При этом, как видно из хода кривой на рис. 3, к концу этапа имело место некоторое (в пределах 50 °С) снижение температуры обрабатываемых поверхностей. Этап «Осаждение покрытия», во время которого на проазотированную поверхность наносили пленки Mo и MoN, завершал процедуру комплексного упрочнения образца.

Нанесение покрытий на предварительно азотированные стали – известный пример комбинированного упрочнения изделий. Однако в зависимости от структуры и свойств азотированного слоя, которые в свою очередь определяются особенностями технологического процесса его создания, на границе между покрытием и основой могут реализовываться различные варианты образований: слой относительно мягкого железа, твердый раствор азота в железе или еще более твердый и хрупкий нитридный слой [5]. Наличие под осаждаемым покрытием слоя хрупких нитридов железа или мягкого слоя α -Fe может привести к существенному снижению адгезионных свойств создаваемой системы основа-покрытие. На стадии предшествующей осаждению покрытия (обработка поверхностных слоев высокоэнергетичными ионами молибдена) весьма вероятно диссоциация нитридных, оксидных и прочих возможных соединений с железом, образующихся при атмосферном («печном») азотировании, что также может приводить к ухудшению сцепления покрытия с подложкой.

Защитное покрытие из нитрида молибдена осаждалось на образцы ст. 25X1MФ, упрочненные в условиях «печного» азотирования, так и при использовании вакуумной технологии – в плазме ДВДР. На рис. 4 приведена серия фотографий поверхности трех образцов, упрочненных при «печном» азотировании, с MoN-покрытиями, осажденными в одинаковых условиях. Как видно из

рис. 4 (1), поверхность нитридной пленки покрыта множественными дефектами, образованными в результате отстрелов фрагментов осажденных покрытий. На фотографиях рис. 4 (2) и 4 (3), где представлены образцы, для которых выполнено механическое снятие проазотированного слоя сначала на глубину 150 мкм, затем – на 300 мкм, наблюдается снижение плотности обнаруженных дефектов, связанное с толщиной снятого слоя. Фотография образца, не подвергнувшегося азотированию, представлена на рис. 4 (4). Как видно, на поверхности этого образца указанные дефекты отсутствуют полностью. Таким образом, можно сделать вывод, что поверхностный слой стали, упрочненный в результате проведения процесса «печного» азотирования, оказывает влияние на качество осаждаемого покрытия из нитрида молибдена, что проявляется в виде дефектов на его поверхности.

Из этого эксперимента также следует, что при термическом «печном» азотировании возможные источники дефектообразования в осаждаемых покрытиях, локализуются не только на поверхности, но и в глубине упрочненных слоев. Глубина упрочнения была исследована на поперечных шлифах модифицированных образцов при помощи методики наноиндентирования.

На рис. 5 представлены результаты применения этой методики на различных материалах с помощью прибора Nanoindentor G200, повторенные за несколько проходов наноиндентирования. Из рисунка видно, что глубина упрочнения ст. 25X1MФ составляет немногим более 300 мкм, что совпадает с толщиной снятого в предыдущем эксперименте слоя, при которой дефекты в покрытии практически отсутствовали. На этом рисунке для сравнения приведены также результаты и по другим сталям, используемым в конструкции узла парораспределения (ст.20X1M1ФТР и ст.15XВНМНФА), упрочненным по методу «печного» азотирования. Обращает внимание большой разброс измеренных значений твердости. Вероятно, это можно объяснить повышенной де-

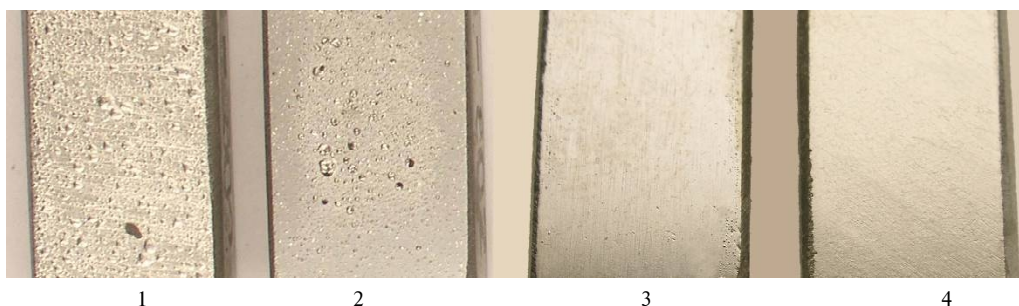


Рис. 4. Фотографии поверхностей образцов из ст. 25X1MФ с MoN- покрытием:
 1 – покрытие поверх слоя, обработанного при «печном» азотировании
 2 – покрытие на проазотированном слое, сошлифованном на глубину 150 мкм
 3 – то же, на глубину 300 мкм
 4 – покрытия на образце, не прошедшем стадию азотирования

фектностью микроструктуры этих термически азотированных сталей, а также содержанием в ней различных соединений с железом, имеющим разную твердость. Продукты диссоциации этих соединений, возникающей при ионной бомбардировке поверхности, препятствуют удовлетворительному сцеплению основы с покрытием [6] и влияют на образование дефектов в покрытиях при их осаждении.

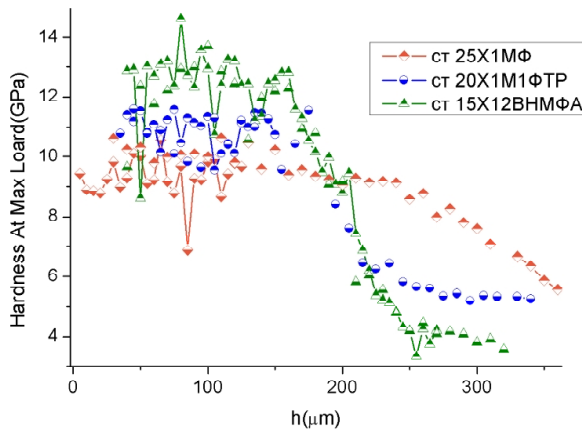


Рис. 5. Глубина упрочнения различных сталей после термического азотирования, измеренная методом наноиндентирования по поперечному шлифу

Микротвердость поверхности образцов, прошедших стадию «печного» азотирования, измеренная на микротвердомере ПМТ-3, находилась на уровне 12 ГПа. В табл. 1 представлены результаты измерения микротвердости образцов после прохождения термообработки на стадиях после ионной бомбардировки и нанесения нитридного покрытия. Для образца №1 была выдержана предельная температура ионной очистки ~ 600 °С. При этом, микротвердость поверхности, снизилась существенно, до значения $H_{\mu} = 5,8$ ГПа т.е. произошел температурный отпуск упрочненной (проазотированной в атмосферных условиях) основы, находящейся под покрытием.

Таблица 1 – Микротвердость образцов при комбинированном режиме упрочнения (азотирование + MoN- покрытие)

№ образца	t °С, при ионной обработке	H _μ , ГПа	
		Основа, ст. 25X1MФ	Покрытие
1	≤ 600°С	5,8	-
2	≤ 600°С	-	28,7
3	≤ 500°С	7,9	31,0
4	≤ 400°С	12,8	31,0

Образцы № 2, 3 и 4, представляющие основу с MoN- покрытием, на стадии ионной очистки нагревались до температур, соответственно, 600, 500 и 400 °С. Как видно из таблицы, для всех этих образцов микротвердость MoN- покрытий имеет достаточно высокие значения (вблизи 30 ГПа и выше). После проведения процедуры очистки поверхности образца № 4 при температурах до 400 °С получены покрытия с повышенными значениями микротвердости. Однако на этих покрытиях с течением времени наблюдалось развитие микротрещин. Ионная обработка, проведенная в низкотемпературных условиях (в так называемых «холодных» режимах), приводит в покрытиях к избыточным внутренним напряжениям, релаксация которых способствует развитию трещинообразования.

Качество адгезии покрытий к азотированной основе стали оценивали по характеру «хрупкого» излома образца, прошедшего комплексную обработку. Фотография излома, проведенного при температуре жидкого азота, представлена на рис. 6. Как видно из этого рисунка, при изломе не происходит отслоения покрытий ни на границе основа-подслой, ни на границе подслоя-нитрид молибдена, что свидетельствует об удовлетворительном адгезионном качестве покрытий.

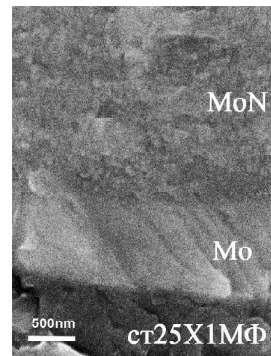


Рис. 6. Фотография излома образца стали, прошедшего комплексную обработку (азотирование основы + покрытие MoN с Mo-подслоем)

Сравнение влияния различных способов азотирования – «печного» и ионного – на служебные характеристики проазотированных образцов прослежено нами при испытаниях на абразивный износ [7], результаты которых представлены на рис. 7. Также на этом рисунке приведены результаты по абразивному износу исходной стали и стали с Mo-покрытием. Из сравнения этих результатов следует, что износ образцов после «печного» азотирования несколько меньше, чем при ионном, но нанесение на проазотированную основу MoN- покрытия увеличивает абразивную стойкость образцов на порядок величины, а по сравнению с исходной сталью – более чем на два порядка.

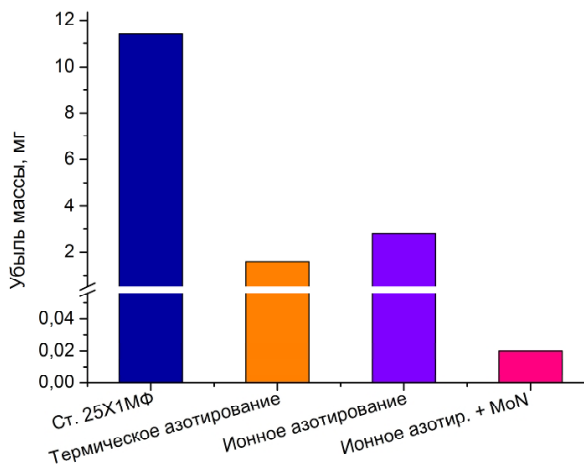


Рис. 7. Скорость убыли массы у различных образцов при абразивном износе

Выводы

1. Ионное азотирование ст.25Х1МФ, проведенное в азотной плазме двухступенчатого вакуумного дугового разряда позволило эффективно заменить процесс азотирования образцов при «печном» нагреве.
2. Характерные глубины модифицирования, достигнутые в процессе ионного азотирования, составляют ~100 мкм.
3. Замена «печного» азотирования на ионное позволила осуществить в едином технологическом цикле осаждение упрочняющих покрытий на основе соединений MoN с высоким уровнем адгезионных свойств.
4. Абразивный износ стали, упрочненной комбинированным методом обработки (ионное азо-

тирование + MoN-покрытие) уменьшился по сравнению со сталью после «печного» азотирования в 10 раз.

Список литературы

1. Риссел Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. – М. : Энергия, 1975. – 97 с.
2. Бабад-Захрянин А.А. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде / Бабад-Захрянин А. А., Кузнецов Г. Д. – М. : Атомиздат, 1975. – 175 с.
3. Теория и технология азотирования / [Ляхтин Ю. М., Коган Я. Д., Шпис Г. И. и др.]. – М. : Металлургия, 1991. – 320 с.
4. Андреев А. А. Азотирование сталей в газовом дуговом разряде низкого давления / А. А. Андреев, В. М. Шулаев, Л. П. Саблев // Физическая инженерия поверхности. – 2006. – т. 4, № 3–4. – С. 191–197.
5. Y. Sun Plasma surface engineering of low alloy steel / Y. Sun and T. Bell // Material Science and Engenering. – 1991. – Vol. A 140. – P. 419–434.
6. Y. Sun Combined Plasma Nitriding and PVD Treatments / Y. Sun and T. Bell // Transaction Inst. of Met. Finishing. – 1992. – Vol. 70(1). – P. 38–44.
7. Cavitation erosion of Ti Coatings produced by the vacuum arc method, IEEE 19th Int. Symp / [Marinin V. G., Kovalenko V. I., Zadneprovskiy Yu. A. etc.]. // On Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, China, Xian. – 2000. – Vol. 2. – С. 567–569.

Поступила в редакцию 29.02.2016

Білоус В.А., Єрмоленко І.Г., Задніпровський Ю.О., Ломіно М.С. Осадження зміцнюючих MoN- покриттів в залежності від умов попереднього азотування основи

Проведено порівняльне дослідження вакуумно-дугового осадження покриттів складу MoN на зразки із ст.25Х1МФ, поверхня яких попередньо зміцнювалась різними методами термічного азотування. В якості одного із цих методів було використано «пічне» азотування, другого – іонне азотування в газовому розряді. На відмінність від «пічного» процесу, при іонному азотуванні досягнуто задовільний рівень адгезії покриттів до основи. Комплексне модифікування (азотування + покриття) поверхні сталі, що відбувається в єдиному технологічному процесі, дозволяє значно підвищити службові характеристики деталей, які зміцнюються.

Ключові слова: азотування, вакуумна дуга, покриття, адгезія, абразивний знос.

Belous V., Ermolenko I., Zadneprovskii Yu., Lomino M. Deposition of hardening MoN-coatings vary according to conditions previously nitriding of basis

A comparative research of vacuum-arc deposition coating MoN on the samples, previously hardened by different methods of thermal nitriding. In the capacity of these methods was used «stove» nitriding and ion nitriding in gas discharge. As opposed to the «stove» process, ionic nitriding have a satisfactory level of adhesion coating to basis. Complex modification (nitriding + coating) surface of steel, committed in a single technological process, considerably improves the protective characteristics of hardenable details.

Key words: nitriding, vacuum arc, coating, adhesion, abrasive wear.