

УДК 539.216.2: 536.42

## ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЕВ МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ TiN/MoN И ГЛУБИНЫ АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ 12X18H10T

**В. А. Столбовой**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 14.06.2017

В машиностроительной отрасли постоянно существуют проблемы связанные с упрочнением поверхности деталей машин и агрегатов. Упрочнение достигается за счет азотирования поверхности либо нанесения защитного износостойкого покрытия. В данной работе рассмотрена возможность нанесения многослойного покрытия TiN/MoN на предварительно азотированную поверхность в едином технологическом процессе на модернизированной вакуумно-дуговой установке типа «БУЛАТ-6».

**Ключевые слова:** азотирование, механические свойства покрытий, многослойные покрытия, нитрид молибдена, нитрид титана.

## ВПЛИВ ТОВЩИНИ ШАРІВ БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ TiN/MoN І ГЛУБИНИ АЗОТУВАННЯ НА СТРУКТУРНІ ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛІ 12X18H10T

**В. О. Столбовий**

У машинобудівній галузі постійно існують проблеми пов'язані зі зміцненням поверхні деталей машин і агрегатів. Зміцнення досягається за рахунок азотування поверхні або нанесення захисного зносостійкого покриття. У даній роботі розглянута можливість нанесення багатошарового покриття TiN/MoN на попередньо азотовану поверхню в єдиному технологічному процесі на модернізованій вакуумно-дугової установці типу «БУЛАТ-6».

**Ключові слова:** азотування, механічні властивості покриттів, багатошарові покриття, нітрид молібдену, нітрид титану.

## INFLUENCE OF THICKNESS OF LAYERS OF MULTILAYER COATING TiN/MoN AND DEPTH OF NITROGEN ON STRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF STEEL 12X18H10T

**V. A. Stolbovoy**

In the machine building industry, there are constant problems associated with hardening the surface of machine parts and aggregates. Hardening is achieved by nitriding the surface or applying a protective wear-resistant coating. In this paper, we consider the possibility of applying a multilayer coating of TiN/MoN to a previously nitrided surface in a single technological process on a modernized vacuum-arc device of the BULAT-6 type.

**Keywords:** nitriding, mechanical properties of coatings, multilayer coatings, molybdenum nitride, titanium nitride.

### ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие промышленности диктует новые требования по упрочнению и снижению степени износа деталей машин, узлов агрегатов, механизмов и инструментов. Зачастую поиск новых материалов заключается в разработке защитных износостойких покрытий на поверхности изделий. Поэтому эти покрытия должны удовлетворять жестким условиям работы и иметь

хорошую адгезию с материалом основы. Обычно ни один из используемых материалов покрытий не может удовлетворить всему комплексу выдвигаемых условий. Единственно возможный вариант решения проблемы это создание многослойных композиций, состоящих из различных элементов, позволяющих производить совершенно новые покрытия с улучшенными физико-механическими

свойствами, по сравнению с покрытиями, существующими на данный момент.

В настоящее время существуют всевозможные комбинации покрытий, но все они обладают высокими сжимающими напряжениями и большой твердостью [1]. Высокие сжимающие напряжения в покрытии приводят к появлению растягивающих напряжений в подложке, и следовательно к уменьшению ее прочности. Поэтому для улучшения физико-механических свойств системы «покрытие-подложка» необходимо снизить внутренние напряжения в покрытии при сохранении твердости отдельных его слоев и увеличить твердость подложки, т. е. ввести в поверхностных слоях сжимающие напряжения. Для этого необходимо применить методику, состоящую из определенной последовательности операций. На первом этапе производится нагрев, очистка ионной бомбардировкой и азотирование в газовой плазме вакуумно-дугового разряда, которое увеличивает твердость поверхностного слоя подложки. На втором этапе формируется многослойное нитридное покрытие из разных элементов с периодами слоев от 10 до 300 нм.

## 1. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов для исследований в работе использовались высоколегированная сталь 12Х18Н10Т аустенитного класса с содержанием хрома 17–19 ат. % и Ni от 9 до 11 мас. %. Образцы с размерами 20 × 20 × 3 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем нефрасом С2-80/120. Образцы загружались в модернизированную установку типа «БУЛАТ-6» рис. 1. Вакуумную камеру (1) откачивали до давления  $P = 1,3 \times 10^{-3}$  Па, и производили ионную очистку с активацией поверхности подложек бомбардировкой ионами азота в газовой плазме дугового разряда. Для создания газового разряда в рабочем объеме камеры необходимо включить испаритель (2), и в объеме до металлического экрана (3) будет создана газо-металлическая плазма, которая является эмиттером электронов для газового разряда в объеме рабочей

камеры (1) [1]. При подаче на корпус вакуумно-дугового испарителя 7 положительного потенциала переключателем 9 от источника питания дуги в присутствии азота при давлении 0,05–0,5 Па в рабочем объеме возникает газовый дуговой разряд. При подаче на подложку (4), а следовательно и на образцы (6) высокого отрицательного потенциала (–1000––1300 В) происходит ее разогрев за счет бомбардировки ионами азота до температуры 480–540 °С, что обеспечивает протекание процессов азотирования на поверхности образцов. Температура подложек в дальнейшем поддерживается изменением величины отрицательных потенциалов (постоянного 10 и импульсного 12). Длительность процесса азотирования зависит от требуемой толщины слоя и температуры подложки.

После процесса азотирования производится осаждение многослойных покрытий TiN/MoN. Ток дугового разряда на Ti = 100 А (8), ток дуги Мо = 125 А (13). Расстояние от катодов до образцов 500 мм. Командо-контроллером (11) регулируется длительность напыления каждого слоя, в частности, в работе она составляла 5 с на один слой

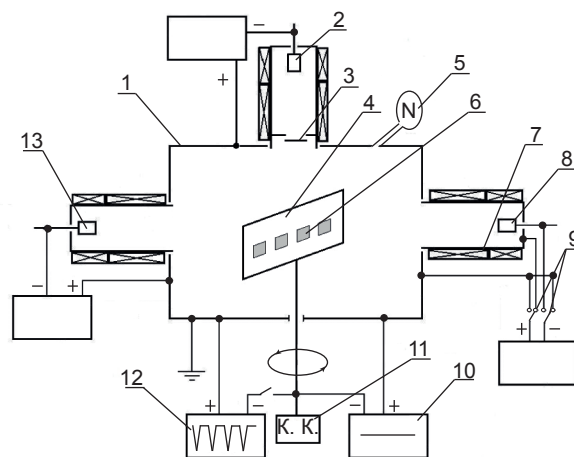


Рис. 1. Принципиальная схема вакуумно-дуговой установки типа «БУЛАТ-6» для азотирования с последующим нанесением многослойных покрытий: 1 — вакуумная камера, 2 — вакуумно-дуговой испаритель; 3 — металлический экран, не пропускающий ионы испаряемого металла, 4 — экран-держатель образцов, 5 — натекаль азота, 6 — напыляемые образцы, 7 — корпус вакуумно-дугового испарителя — анод для газового разряда, 8 — катод Ti, 9 — реле переключения, 10 — источник постоянного напряжения, 11 — командо-контроллер, 12 — источник импульсного напряжения, 13 — катод Мо

[2]. Осаждение покрытий осуществлялось при отрицательном потенциале  $-200$  В (10) и импульсном потенциале с амплитудой  $-900$  В, длительностью импульсов  $10$  мкс и частотой  $5$  кГц (12).

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении  $\text{Cu-K}_\alpha$  с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съёмка осуществлялась по точечному режиму с шагом сканирования  $\Delta(2\theta) = 0,05\text{--}0,2^\circ$  и длительностью накопления импульсов в каждой точке  $20\text{--}40$  с. Выделения дифракционных профилей в случае их наложения осуществлялось по программе разделения линий «New\_profile».

Микрофрактографии поверхности покрытий исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Анализ микроструктуры и морфологии покрытий проводился с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием растровых электронных микроскопов Quanta 600 FEG и НаноСкан 450.

Исследование элементного состава образцов проводилось методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком в растровом электронном микроскопе. Спектры снимались с помощью энерго-дисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе. Разрешение по энергии этого метода составляет  $120$  эВ, а по концентрации до  $0,1\%$  для Ag и более тяжелых элементов, порядка  $0,5\%$  для C, N и O. Съёмка спектров проводилась в тех же условиях, при которых были проведены съёмки спектров от эталонов, а именно:

1. уровень сигнала составлял порядка  $2500\text{--}3000$  импульсов в секунду,
2. мертвое время детектора составляло  $20\text{--}30\%$ .

Расчет содержания элементов в исследуемом материале проводился с помощью программы, прилагаемой к растровому электронному микроскопу.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определения фазово-структурного состояния азотированного слоя осуществлялось рентгено-дифрактометрическим методом. На рис. 2 приведен дифракционный спектр поверхности нержавеющей стали после азотирования. В образце наблюдается аустенитная  $\gamma$ -фаза, совместно с S фазой (более широкий спектр).

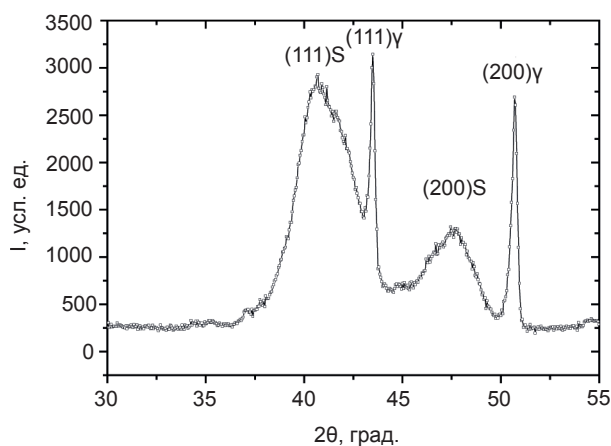


Рис. 2. Участок дифракционного спектра образца, азотированного при  $P_N = 0,5$  Па,  $U_m = -1300$  В

Исходя из зависимости периода решетки от содержания N полученный по положению максимумов рефлексов на рис. 2 период решетки S фазы  $0,381$  нм соответствует формуле  $\text{FeN}_{0,4}$ . Размер кристаллитов составил в среднем  $3,2$  нм [3].

Микротвердость нержавеющей стали составляет  $2$  ГПа, после азотирования модифицированный слой имеет микротвердость до  $9$  ГПа.

На рис. 3 показана фотография азотированного слоя стали 12X18H10T на глубину до  $20$  мкм.

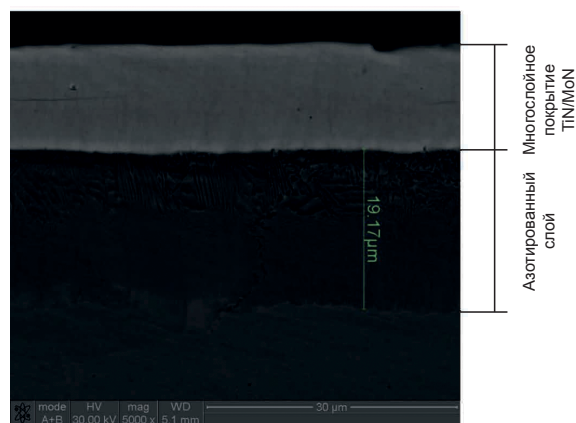


Рис. 3. Поперечный срез азотированного слоя с многослойным покрытием TiN/MoN

Для нержавеющей стали 12Х18Н10Т за время 30 минут глубина азотирования составляет 20 мкм. В нержавеющих сталях ионное азотирование значительно повышает эффективность нитридообразования с хромом, образуя фазу CrN в модифицированной области.

Затем на азотированные поверхности образцов наносили многослойное покрытие TiN/MoN. Модификация поверхности за счет азотирования позволяет осаждать сверхтвердые (до 50 ГПа) вакуумно-дуговые покрытия с толщиной до 20 мкм без сколов и растрескивания. Азотированный слой является переходной зоной от мягкой нержавеющей стали к сверхтвердому покрытию.

На рис. 4 показана поверхность многослойного покрытия TiN/MoN, где видна ячеистая структура покрытия, и присутствие небольшого количества капель от титанового испарителя.

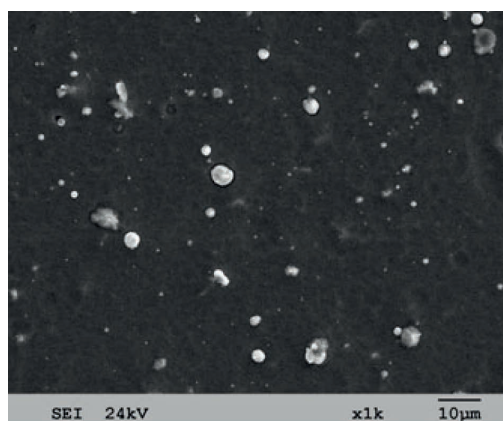


Рис. 4. Фотография поверхности многослойного TiN/MoN покрытия

Приведенный на рис. 5 энергодисперсионный спектр снятый с поверхности

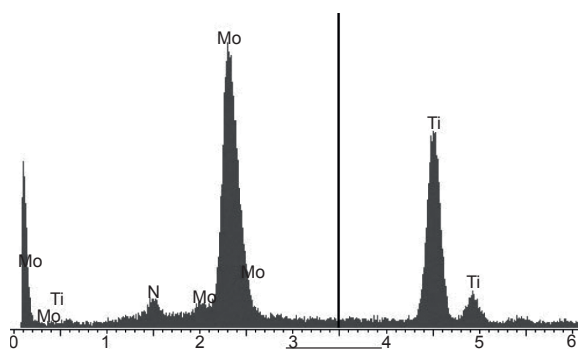


Рис. 5. Участок энергодисперсионного спектра и определенный по ним элементный состав многослойного покрытия системы TiN/MoN

покрытия, является характерным для покрытий TiN/MoN, что характеризует стехиометрию состава покрытия.

Осаждение покрытий TiN/MoN с толщиной периода 5 нм приводит к образованию двухфазного состояния  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N и TiN с кристаллической решеткой (ГЦК типа NaCl). Пример разделения дифракционных спектров представлен на рис. 6.

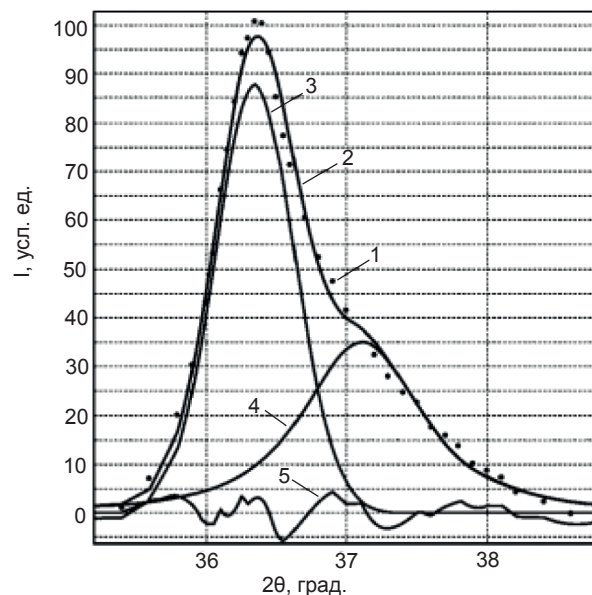


Рис. 6. Разделение дифракционных спектров на составляющие пики от двух фаз (111) TiN и (111)  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N: 1 — точки исходного массива данных; 2 — аппроксимирующая кривая; 3 — выделенный пик (111) TiN; 4 — выделенный пик (111)  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N; 5 — кривая невязки [4]

Одной из причин появления двухфазного состояния является интенсивная ионная бомбардировка за счет подачи на подложку как постоянного так и импульсного потенциала смещения (рис. 7), что способствует измельчению зеренной структуры и увеличению межфазных границ. Импульсное воздействие во время осаждения многослойного

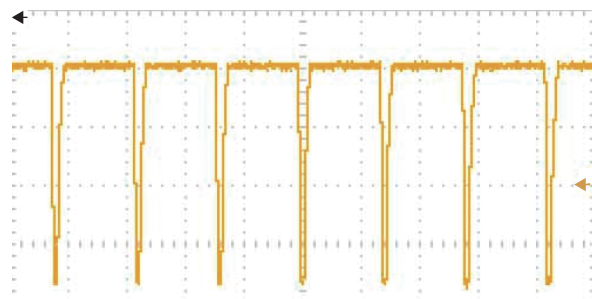


Рис. 7. Осциллограмма постоянного отрицательного потенциала 200 В и высоковольтного импульсного воздействия с амплитудой до 900 В при осаждении многослойного TiN/MoN покрытия



покрытия совместно с постоянным потенциалом приводит к снижению внутренних напряжений и росту микротвердости в покрытии.

Второй причиной образования двухфазного состояния, и она же основная является формирование роста покрытия с поочередным напылением двух разных нитридообразующих материалов TiN и MoN.

Для определения элементного состава по глубине производили поперечный срез образца рис. 8, где линией указано место вдоль которого производилась съемка.

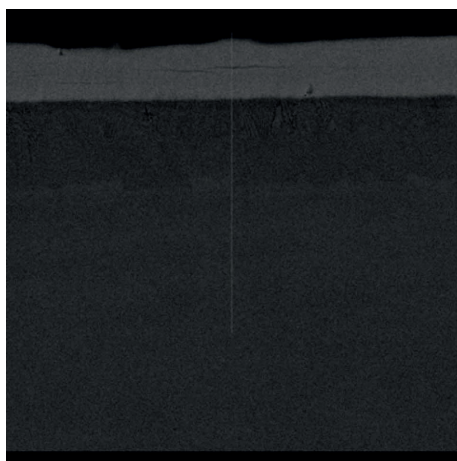


Рис. 8. Поперечный срез азотированного слоя с многослойным покрытием TiN/MoN

Было определено, что толщина многослойного покрытия составляет  $\sim 10$  мкм (рис. 9). Уменьшения Ti с Mo в покрытии и одновременный рост Cr, Fe, Ni свидетельствует о диффузионных процессах протекающих между покрытием и подложкой на глубине 11–13 мкм.

Количество азота в вакуумно-дуговом TiN/MoN покрытии несколько выше, чем в азотированном слое нержавеющей стали 12X18H10T. Небольшое снижение

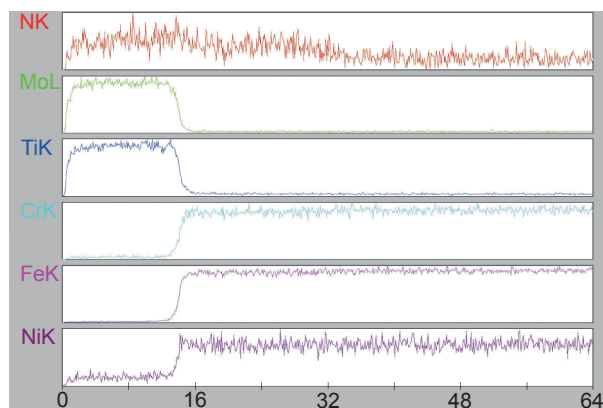


Рис. 9. Распределение элементов вдоль оси поперечного среза рис. 8

количества азота в стали происходит на уровне 35 мкм, однако реальная диффузия азота происходит и на глубину 64 мкм.

Разработка методики упрочнения поверхности за счет предварительного азотирования поверхности материала с последующим нанесением сверхтвердого многослойного покрытия позволяет повысить ресурс работы режущего инструмента и оснасток. В частности таким методом была упрочнена матрица (рис. 10) показавшая увеличение ресурса работы более чем в 10 раз.



Рис. 10. Фотография матрицы с многослойным покрытием с предварительно азотированным слоем

## ВЫВОДЫ

1. Ионное азотирование в газовой плазме дугового разряда является наиболее быстрым и перспективным процессом упрочнения стальных изделий по сравнению со стандартным ионным и термическим азотированием.

2. Обнаружено, что период многослойного покрытия TiN/MoN в 5 нм приводит к образованию двухфазного состояния  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N и TiN с твердостью до 50 ГПа.

3. Метод азотирования сталей в вакуумно-дуговом разряде с последующим нанесением многослойных износостойких вакуумно-дуговых покрытий в едином технологическом процессе позволяет получить новые виды покрытий с улучшенными механическими характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. — 318 с.

2. Руденко В. П., Столбовой В. А., Сердюк И. В., Картмазов К. Г. Система управления нанесением сверхтвердых нанослойных вакуумно-дуговых покрытий // Восточно-европейский журнал передовых технологий. — 2010. — Т. 6/1(48). — С. 66–69.
3. Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., Князев С. А., Бармин А. Е., Кривобок Н. А. Исследование влияния режимов ионного азотирования на структуру и твердость стали // Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774. — 2016. — Т. 2/5 (80). — С. 63–68.
4. Андреев А. А., Соболев О. В., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., Мамон В. В. Исследование фазового состава, структуры и свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий Ti-Mo-N // ФИП. — 2010. — Т. 8, № 1. — С. 28–35.
2. Rudenko V. P., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V., Kartmazov K. G. Sistema upravleniya naneseniyem sverhtverdyh nanoslojnyh vakuumno-dugovyh pokrytij // Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij. — 2010. — Vol. 6/1(48). — P. 66–69.
3. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoj V. A., Knyazev S. A., Barmin A. E., Krivobok N. A. Issledovanie vliyaniya rezhimov ionnogo azotirovaniya na strukturu i tverdosť stali // Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij ISSN 1729-3774. — 2016. — Vol. 2/5 (80). — P. 63–68.
4. Andreev A. A., Sobol' O. V., Gorban' V. F., Stolbovoj V. A., Mamon V. V. Issledovanie fazovogo sostava, struktury i svojstv mnogoslojnyh vakuumno-dugovyh nanokristallicheskih pokrytij Ti-Mo-N // FIP. — 2010. — Vol. 8, No. 1. — P. 28–35.

## REFERENCES

1. Andreev A. A., Sablev L. P., Grigor'ev S. N. Vakuumno-dugovye pokrytiya. — Har'kov: NNC HFTI, 2010. — 318 p.