

# Легирование конструкционной стали молибденом и титаном при воздействии компрессионной плазмы

Н. С. Тарасюк, В. В. Углов, Н. Н. Черенда, В. А. Ухов

---

Нанесение на низкоуглеродистую сталь покрытия из Ti и Mo и последующая обработка компрессионными потоками (КПП) азотной плазмы привели к глубокому легированию стали (до 10 мкм) материалами покрытия и плазмообразующим веществом (азотом), изменению элементного и структурно-фазового составов (формирование твердых растворов на основе железа и (Ti, Mo)N) и, следовательно, изменению свойств обработанной поверхности.

Ключевые слова: легирование, компрессионные плазменные потоки, сталь, титан, молибден.

---

By means of sputtering Ti and Mo on low-carbon steel and consequent treatment with compressed plasma flows has lead to deep alloying (up to 10 mm) of steel with materials of coating and working gas (nitrogen), element and structure-phase composition changing (formation of Fe-based solid solutions and (Ti, Mo)N) and therefore to properties changes of treated surface.

Keywords: alloying, compressed plasma flows, steel, titanium, molybdenum.

---

## Введение

Согласно последним тенденциям в обработке материалов и получении поверхностей с заданными свойствами, для этих целей может использоваться комбинированная обработка, включающая предварительное нанесение покрытия и последующее воздействие высокоэнергетическими потоками [1, 2]. В результате быстрого плавления, перемешивания и рекристаллизации поверхностного слоя формируется соединение нанесённого материала с базовым. Толщина проплавленного слоя может существенно превышать толщину нанесённого покрытия. Вследствие высокой скорости охлаждения расплавленного слоя возможно образование соединений, которые в обычных (равновесных) условиях не образуются. Механические свойства сформированного сплава часто существенно выше, чем у базового материала изделия.

Предыдущие эксперименты показали хорошие результаты для систем “сталь – однокомпонентное покрытие”, обработанных КПП [3, 4]. Таким образом, интерес представляют системы “сталь – двухкомпонентное покрытие”, где в качестве покрытия выбраны элементы, образующие непрерывный ряд твердых

растворов друг с другом. Если в качестве элемента подложки взять недорогую сталь с незначительным содержанием легирующих элементов, то проводя таким образом многокомпонентное легирование, можно создать в приповерхностном слое высоколегированную сталь с заданными свойствами.

Цель данной работы — изучение возможности такого многокомпонентного легирования элементами покрытия и плазмообразующим веществом низколегированной конструкционной стали.

## Методика

Объекты исследования — стальные образцы марки Ст3 с составом в вес. %: 0,2 C; 0,2 Si; 0,5 Mn. На них методом вакуумно-дугового осаждения одновременно наносили покрытие титана и молибдена так, что была сформирована система сталь – титан – молибден.

Титан, молибден и азот специфически влияют на структуру и свойства легируемой стали. Молибден увеличивает статическую, динамическую и усталостную прочность стали, устраняет склонность к внутреннему окислению. Титан вводится для снижения склонности к межкристаллитной коррозии, он

связывает практически весь азот (углерод) в термически устойчивые нитриды (карбиды). При азотировании активный азот диффундирует в поверхностный слой и вместе с легирующими элементами и железом образует высокотвердые химические соединения — нитриды. По сродству к азоту (углероду), прочности и стойкости нитридов (карбидов), их устойчивости к распаду можно привести следующий убывающий ряд Hf, Zr, **Ti**, Ta, Nb, V, W, **Mo**, Cr, Mn, **Fe**, то есть из выбранных элементов титан обладает большей, чем молибден, склонностью к нитридообразованию. Однако результат комплексного введения этих элементов будет определяться многими факторами.

В эксперименте использовали следующие параметры нанесения покрытия: ток горения дуги 100 А, отрицательное напряжение смещения 120 В, время нанесения для всех образцов составляло 10 мин, при этом толщина покрытия не превышала 2 мкм.

Затем, полученные таким образом образцы, обрабатывали компрессионными потоками азотной плазмы с помощью магнитоплазменного компрессора компактной геометрии [5]. Плотность мощности плазменного потока составляла  $Q = 1,3 - 3,5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, число плазменных импульсов —  $n = 1 - 5$ . Исследования проводили в режиме “остаточного газа”, при котором предварительно откачанную вакуумную камеру компрессора заполняли плазмообразующим веществом — азотом — до давления 400 Па. Длительность разряда была сравнительно большой ~100 мкс.

### Методы исследования

Морфологию и элементный состав поверхности изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO1455VP с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Rontec (величина области генерации для чистого железа составляет 0,8 мкм).

Фазовый состав исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении.

Измерение твердости по Виккерсу методом микроиндентирования выполняли на приборе ПМТ-3 в диапазоне нагрузок на индентор 0,2–2,0 Н.

### Результаты и обсуждение

Согласно данным электронной микроскопии, на поверхности исходных образцов после обработки КПП образуется так называемая ячеистая структура (рис. 1). Ее формирование объясняется с помощью модели концентрационного переохлаждения, когда на

границе “расплав – твердое тело” скапливаются легирующие вещества. И вследствие того, что жидкость перед фронтом кристаллизации оказывается переохлажденной, по сравнению с остальным расплавом, в случайном порядке могут образовываться выступы, которые имеют тенденцию роста.

В нашем случае в стали присутствуют углерод (как стандартная примесь), азот (как плазмообразующее вещество), молибден и титан (как легирующие вещества). Логично предположить, что на границе фаз будет скапливаться элемент, концентрация которого максимальна. Согласно [6] растворимость Mo в  $\alpha$ -Fe составляет 23, 13 и 6 ат.% при температурах 1450, 1200 и 950°C, соответственно. Так как под

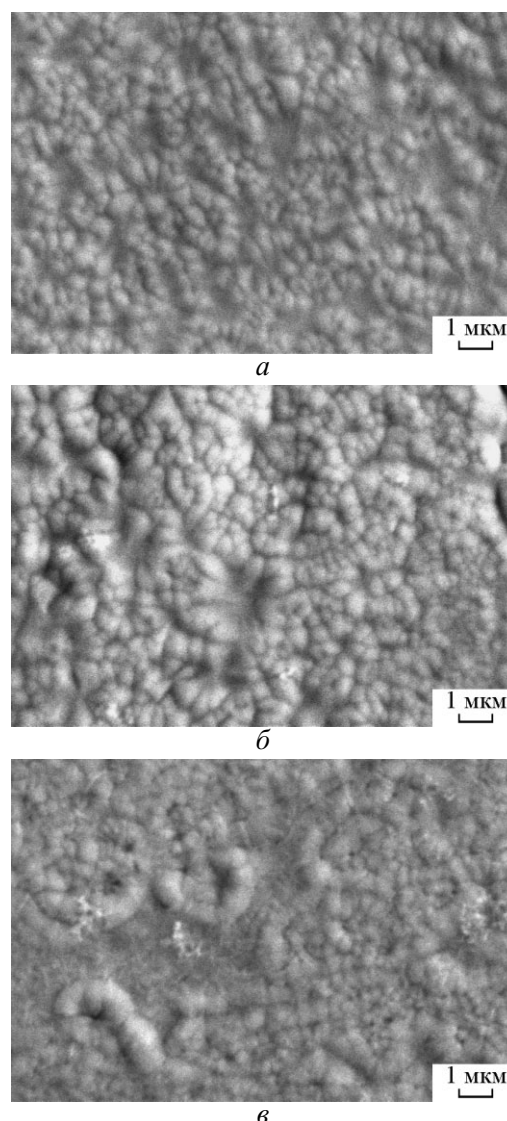


Рис. 1. Изображение поверхности образцов после обработки КПП для различных параметров обработки: а —  $Q = 1,3 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>,  $n = 5$ , б —  $Q = 2,0 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>,  $n = 1$ , в —  $Q = 3,5 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>,  $n = 1$ .

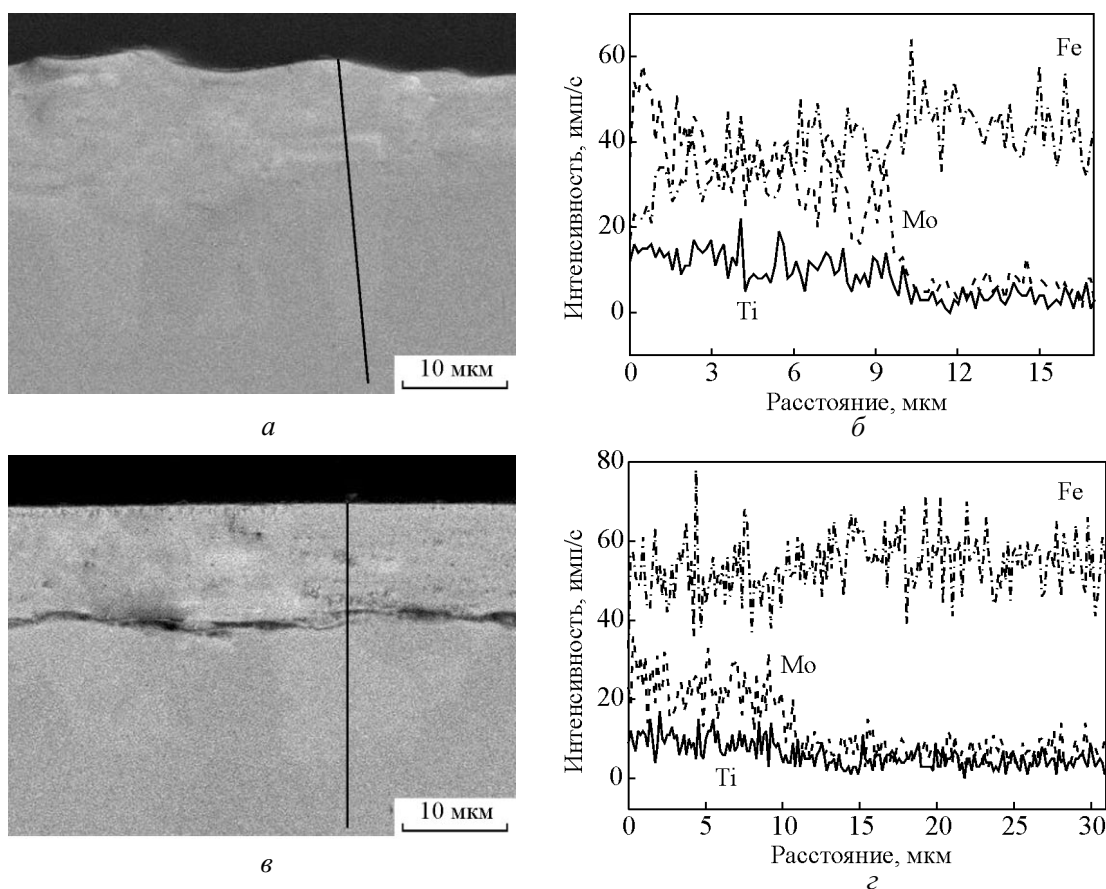


Рис. 2. РЭМ изображения поперечного сечения (а, в) и распределения интенсивностей линий характеристического рентгеновского излучения  $K_{\alpha 1}$  Fe, Ti, и  $L_{\alpha 1}$  Mo (б, д), подвергнутого воздействию КПП ( $Q = 1,3 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>). а, б –  $n = 1$ ; в, д –  $n = 5$ .

действием КПП формируется слой с концентрацией 6 – 15 ат. % Mo (в зависимости от параметров обработки), равной концентрации в жидкой фазе, то вытеснения избытка этого легирующего металла на движущейся границе раздела “расплав – кристалл” не происходит. Это обеспечивает отсутствие сегрегации молибдена у поверхности в отличие от титана, обладающего более низкой растворимостью в твердом состоянии железа (максимальная растворимость Ti в  $\alpha$ -Fe 8,0 – 13,7 ат. % и составляет 2,9 ат. % при 500°C).

Средний размер ячеек составляет 0,3 – 0,5 мкм, причем, с увеличением  $Q$ , повышается разница между минимальным и максимальным размером ячеек (рис. 1). Следует отметить, что, согласно исследованиям поперечных шлифов, ячейки присутствуют по всей глубине проплавленного слоя.

Воздействие высоких температур 1–3 эВ [7] при обработке КПП приводит к плавлению поверхностного слоя (согласно [8] температуры плавления  $T_{Ti} = 1608^\circ\text{C}$ ,  $T_{Mo} = 2620^\circ\text{C}$ ,  $T_{Fe} = 1538^\circ\text{C}$ ) и жидко-

фазному перемешиванию с последующим застыванием. В результате процессов тепло- и массопереноса проходит легирование исходной стали элементами покрытия (таблица) и азотом, с возможностью формирования азотосодержащих фаз. Распределение легирующих металлов в поверхностных слоях стали будет определяться жидкофазным перемешиванием за время существования расплава и перераспределением во время затвердевания в условиях насыщения азотом.

Разница в относительных концентрациях титана и молибдена присутствовала еще на этапе нанесения

Таблица

Концентрации легирующих элементов согласно РМА

Режим обработки КПП	Концентрация, ат. %	
	Mo	Ti
$Q = 1,3 \cdot 10^5$ Вт/см <sup>2</sup> , $n = 1$	14,5	9,6
$Q = 1,3 \cdot 10^5$ Вт/см <sup>2</sup> , $n = 3$	11,3	8,2
$Q = 1,3 \cdot 10^5$ Вт/см <sup>2</sup> , $n = 5$	9,8	6,8
$Q = 2,0 \cdot 10^5$ Вт/см <sup>2</sup> , $n = 1$	6,9	5,2
$Q = 3,5 \cdot 10^5$ Вт/см <sup>2</sup> , $n = 1$	6,2	4,2

покрытия и обусловлена как различными физико-химическими показателями этих элементов, так и особенностями методики нанесения покрытия — формирование и движение катодных пятен Ti и Mo [9]. Уменьшение концентрации легирующих элементов с увеличением подаваемой плотности мощности при КПП связано с увеличением толщины проплавленного слоя при неизменной толщине наносимого покрытия. Уменьшение концентрации легирующих элементов с увеличением количества плазменных импульсов предположительно обусловлено незначительным увеличением толщины проплавленного покрытия, а также более однородным распределением элементов в случае  $n = 5$  (рис. 2).

Как уже было упомянуто, молибден обладает небольшой склонностью к нитридообразованию, поэтому, рассматривая систему титан – молибден – сталь, можно предположить формирование нитридных фаз преимущественно на основе титана. Пониженное, по сравнению с молибденом, содержание титана позволяет заключить, что весь он идет на формирование нитридной фазы. Известно, что титан и молибден не относятся к аустенитостабилизирующим элементам, поэтому их участие в растворе на основе  $\gamma$ -Fe маловероятно.

С точки зрения фазового состава, на поверхности образцов сформировались твердые растворы молибдена и азота на основе  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe, а также, по всей видимости, нитрид (Ti, Mo)N (рис. 3). Следует заметить, что посредством рентгеноструктурного анализа, выявление нитрида затруднено, однако, косвенным подтверждением его присутствия является золотистый цвет поверхности образцов.

Согласно изменению элементного и фазового составов, можно ожидать повышенные механические характеристики модифицированного слоя. В соответствии с тестами по измерению твердости методом Виккерса, происходит упрочнение образцов

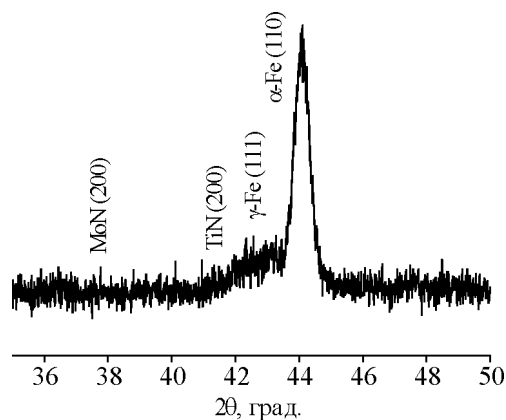


Рис. 3. Участок рентгенограммы образца после обработки КПП ( $Q = 1,3 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>,  $n = 1$ ).

после КПП до 3 раз по сравнению с исходной сталью. Полученные результаты можно объяснить с точки зрения изменений элементно-фазового состава — упрочнение обусловлено твердорастворным и закалочным (быстрый нагрев и охлаждение в процессе обработки КПП) механизмами упрочнения. Дополнительный вклад в увеличение твердости поверхностных слоев вносит формирование приповерхностного слоя, содержащего упрочняющий нитрид.

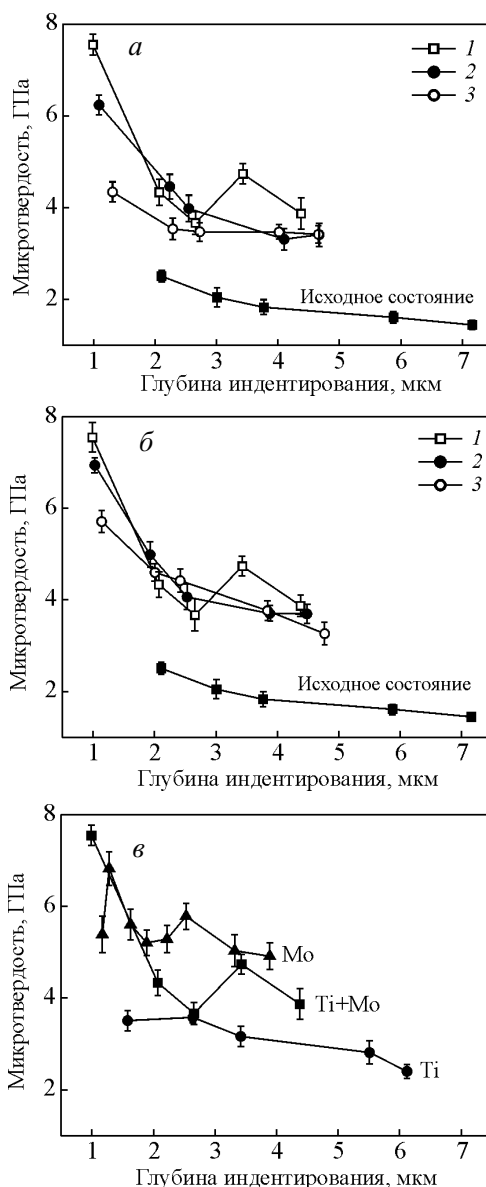


Рис. 4. Результаты измерений твердости при различной нагрузке для образцов, обработанных КПП: а — в зависимости от плотности мощности плазменного потока  $Q$ , Вт/см<sup>2</sup>: 1 —  $1,5 \cdot 10^5$ , 2 —  $2,0 \cdot 10^5$ , 3 —  $3,5 \cdot 10^5$ ; б — в зависимости от числа импульсов  $n$ : 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5; в — в сравнении с однокомпонентным покрытием.

При сравнении твердости нитрида, образованного при обработке системы титан – молибден – сталь КПП, и твердости систем титан – сталь и молибден – сталь в аналогичных экспериментах [10, 11] можно заметить, что значения твердости двойной системы выше, чем у системы титан – сталь. В системе молибден – сталь формирования высокотвердого нитрида не произошло (в отличие от системы титан – сталь, где образовался TiN). Сравнение значений твердости косвенно подтверждает гипотезу о формировании нитрида, не только на основе титана, но и молибдена — (Ti, Mo)N. Исходя из формы кривой зависимости (повышенные значения вблизи поверхности) и увеличенной концентрации азота в этой области, можно ожидать максимальную концентрацию фазы (Ti, Mo)N именно в этой области (рис. 4).

### Выводы

Нанесение на сталь покрытия титана и молибдена и последующая обработка КПП приводит:

— к глубокому легированию поверхностных слоев титаном, молибденом и азотом с образованием твердых растворов  $\alpha$ -Fe (Mo) и  $\gamma$ -Fe(N), а также (Ti, Mo)N,

— к повышению твердости поверхностного слоя до 3 раз по сравнению с необработанной сталью.

*Работа частично поддержана грантом БРФФИ № Ф09М-068.*

### Литература

1. Tereshin V., Bandura A., Byrka O., Chebotarev V., Garkusha I., Shvets O., Taran V. Coating deposition and surface modification under combined plasma processing. Vacuum, 2004, no. 73, p. 555 – 560.
2. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью

плазменных струй. Успехи физических наук, 2005, т. 175, № 5, с. 514 – 544.

3. Углов В.В., Черенда Н.Н., Стальмошенко Е.К., Тарасюк Н.С., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М., Ухов В.А. Элементный и фазовый состав системы цирконий/сталь, перемешанной воздействием компрессионных плазменных потоков. Физика и химия обработки материалов, 2007, № 1, с. 40 – 45.
4. Углов В.В., Черенда Н.Н., Стальмошенко Е.К., Кононов А.Г., Тарасюк Н.С., Асташинский В.М., Кузьмицкий А.М., Ковязо А.В. Перемешивание системы цирконий/сталь компрессионными плазменными потоками. Вакуумная техника и технология, 2006, т. 16, № 2, с. 123 – 131.
5. Асташинский В.М., Баканович Г.И., Кузьмицкий А.М., Минько Л.Я. Инженерно-физический журнал, 1992, № 62, с. 386 – 390.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник В 3 т. Под общ. ред. акад. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.
7. Асташинский В.М. и др. Интерференционно-теневые исследования процессов магнитоплазменном компрессоре. Физика плазмы, 1991, т. 17, № 9, с. 1111 – 1115.
8. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер В.Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985, 408 с.
9. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. М.: Наука, 2000, 424 с.
10. Анищик В.М., Черенда Н.Н., Стальмошенко Е.К., Дмитриев Д.В., Асташинский В.М., Orielak M. Поверхностное легирование углеродистой стали при воздействии компрессионных плазменных потоков на систему молибден – сталь. Материалы 6-ой международной конференции “Взаимодействие излучений с твердым телом”, Минск, 28 – 30 сентября 2005 г. Минск: БГУ, 2005, с. 161 – 163.
11. Uglov V.V., Anishchik V.M., Cherenda N.N., Stalmashonak A.K., Astashinski V.M., Kuzmickii A.M., Punko A.V. Compression plasma flow interaction with titanium-on-steel system: structure and mechanical properties. Journal of High Temperature Material Processes, 2004, v. 8, no. 4, p. 605 – 616.

*Тарасюк Надежда Сергеевна — Белорусский государственный университет (г. Минск), физический факультет, аспирант 3 года обучения. Специалист в области взаимодействия ионно-плазменных потоков с веществом. E-mail: Nnad@list.ru.*

*Углов Владимир Васильевич — Белорусский государственный университет (г. Минск), физический факультет, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области взаимодействия ионно-плазменных потоков с веществом, защитных покрытий и радиационного материаловедения. E-mail: Uglov@bsu.by.*

*Черенда Николай Николаевич — Белорусский государственный университет (г. Минск), физический факультет, кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области взаимодействия ионно-плазменных потоков с веществом и радиационного материаловедения. E-mail: Cherenda@bsu.by.*

*Ухов Виктор Анатольевич — НТЦ “Белмикросистемы” (г. Минск), старший научный сотрудник. Специалист в области оже-электронной спектроскопии. E-mail: felica@list.ru.*