

В. Г. Хижняк, М. В. Аршук, Т. В. Лоскутова, И. И. Бильк

Влияние покрытия TiN на насыщение титаном и алюминием стали 12X18H10T

Резюме

Показана возможность получения на поверхности стали 12X18H10T комплексных покрытий с участием нитрида титана, нанесенного методом физического осаждения из газовой фазы и последующим диффузионным титаноалитированием. Определены фазовый и химический составы покрытий. Установлены барьерные свойства слоя нитрида титана TiN, который при последующем титаноалитировании уменьшает диффузное проникновение в основу титана и алюминия, а элементов основы железа, хрома и никеля в покрытие.

V. G. Khyzhnyak, M. V. Arshuk, T. V. Loskutova, I. I. Bilyk

Influence of TiN coating on titanium and aluminum saturation of 12X18H10T steel

Summary

The possibility of obtaining surface 12X18H10T steel complex coating with titanium nitride applied by physical vapor deposition and subsequent diffusion aluminizing by titanium. The phase chemical compositions of coatings are determined. The barrier layer of titanium nitride TiN, which then aluminizing by titanium reduces diffuse penetration of titanium and aluminum elements on iron, chromium and nickel in the coating.

УДК 621.785

*Дифузійне насичення сплаву ВТ6 азотом,
вуглецем, киснем*

М. М. Бобіна, кандидат технічних наук
І. Я. Смокович, О. М. Соловар
Т. В. Лоскутова, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Розглянуто можливість отримання нітридних, оксикарбонітридних та оксидних покриттів на титановому сплаві ВТ6 електронно-променевим азотуванням та цементациєю. Насичення проводили за умови зниженого тиску при температурах 850 – 1050 °С впродовж 2 – 10 годин. Визначено фазовий та хімічний склад отриманих покриттів, їх товщина та мікротвердість.

Проблема підвищення механічних властивостей та робоздатності конструкційних титанових сплавів на цей час є однією з найактуальніших проблем авіа- та моторобудування. Особливо важливе питання збереження високої пластичності та ударної в'язкості та одночасне підвищення міцності, зносостійкості та стійкості проти

термічної втоми поверхні, трибологічні властивості. Це привело до необхідності розвивати технології зміцнення та захисту поверхонь виробів різного роду покриттями.

Найбільше поширення в зв'язку з цим одержали сполуки карбиду та нітриду титану, які наносять на поверхню виробів електронно-променевим методом, методами фізичного осадження. Певний інтерес як матеріал для захисних покриттів мають оксиди, оксикарбонітриди перехідних металів IV – VI груп періодичної системи [1].

За даними робіт [1, 2] присутність кисню підвищує твердість карбиду $TiC_{0,98}$ на 5 ГПа, а $TiC_{0,80}$ – на 11 ГПа. В той же час твердість оксикарбиду титану $Ti(C_{0,86}O_{14})_{1,04}$, отриманого іонно-променевим методом, складає 28,2 ГПа, яка на 10,8 ГПа менша за твердість карбиду $TiC_{0,83}$, отриманого за технологією хімічного осадження [2]. Для правильної оцінки та порівняння наведених даних слід враховувати, що твердість та інші характеристики оксикарбідів, оксикарбонітридів перехідних металів суттєво залежать від технології отримання. Доцільність утворення на поверхні титанових сплавів оксидних сполук титану була показана в роботі [2]. Якщо при терті на поверхні титанового сплаву чи покриття на основі сполук титану утворюються тонкі шари TiO та TiO_2 , які ізолюють робочі поверхні від металу пари тертя. Зчепленню оксидних плівок з основою сприяє утворення твердого розчину $TiC - TiO$, $TiN - TiO$ [2]. Можна вважати, що використання покриттів карбиду, нітриду, оксидів титану, зокрема багатошарових, на титанових сплавах може мати великі перспективи за умови розробки достатньо простої та надійної технології їх нанесення.

Метою роботи було дослідження можливості отримання структури, складу та властивостей нітридних, карбонітридних та оксидних покриттів на титановому сплаві ВТ6.

Азотування здійснювали в спеціально виготовленій камері на базі шахтної печі типу СШОЛ 1.1.6/12 при зниженому тиску. Зразки розміщували в реакційній камері, яка забезпечувала герметичність та необхідний ступінь розрідження. Процес проводили при температурі 850 – 1050 °С протягом 2 – 10 годин.

Під час азотування при 1050 °С на поверхні титану та титанових сплавів утворюється шар нітриду титану TiN з параметром ґратки $a = 0,4230$ нм, що має товщину 1,5 – 2,0 мкм та мікротвердість 12,0 ГПа. Під ним розташована зона твердого розчину азоту в α -титані (рис. 1).

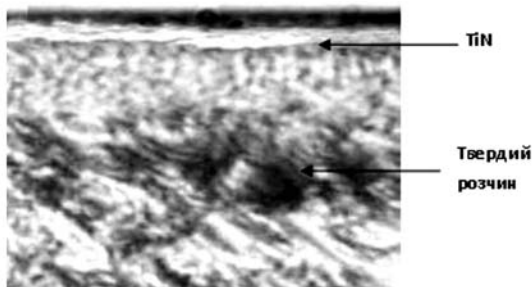


Рис. 1. Дифузійний шар, отриманий на сплаві ВТ6 після азотування ($t = 1050$ °С, $\tau = 2$ год). $\times 600$.

Мікротвердість її складає 7,9 ГПа безпосередньо під шаром нітриду і поступово зменшується до твердості основи на глибині 150 – 160 мкм (рис. 2).

Товщина шару твердого розчину зростає зі збільшенням тривалості процесу та підвищенням температури обробки. Азотування титану при 850 – 900 °С протікає дуже повільно і за 10 годин утворюється шар завтовшки в 30 – 35 мкм. При температурах 1050 °С і вище за той же час глибина

азотування перевищує 1 мм. Проте при дуже високих температурах азотування та великих витримках спостерігається ріст зерна β -фази, що приводить до різкого погіршення механічних властивостей сплаву. В той же час насичення впродовж 2 – 3 годин не призводить до значного зростання зерен навіть при температурі 1050 °С. Товщина твердого розчину азоту в α -Ti суттєво залежить від часу насичення. В той же час товщина шару нітриду титану TiN змінюється незначно – навіть при витримці

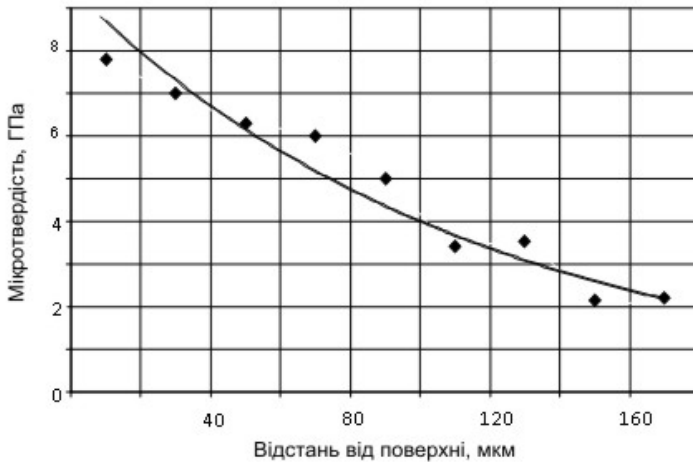


Рис. 2. Розподіл мікротвердості за товщиною твердого розчину азоту в α -титані.

10 годин вона не перевищує 3 мкм. Це можна пояснити великим коефіцієнтом дифузії азоту в титані.

Карбоазотування титанового сплаву ВТ6 проводили при температурі 1050 °С протягом 2 год. Карбюризатор, як джерело вуглецю, в кількості 0,005 кг/м² додавали в реакційний простір під час завантаження камери. Азот (0,30 – 0,35 л/м²) [3] вводили через годину після початку ізотермічної витримки.

При карбоазотуванні в покритті утворюється три шари: внутрішній на основі карбиду ТiС товщиною 3,5 – 4,0 мкм мікротвердістю 30 ГПа з параметром ґратки $a = 0,4321$ нм, середній на основі ТiN товщиною 2,0 мкм мікротвердістю 19,5 ГПа з параметром ґратки $a = 0,4230$ нм, зовнішній товщиною приблизно 1,0 мкм на основі оксиду титану ТiO₂, мікротвердість якого дорівнює 19,5 ГПа при навантаженні на індентор 0,02 Н (рис. 3).

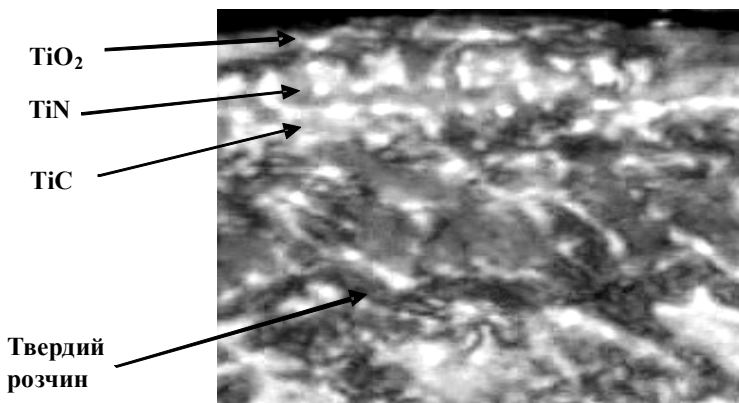


Рис. 3. Дифузійний шар, отриманий на сплаві ВТ6 після карбоазотування ($t = 1050$ °С, $\tau = 2$ год). $\times 600$.

Треба відзначити, що двошарові покриття формуються тільки при введенні азоту в реакційний простір в середині ізотермічної витримки. Введення азоту на початку ізотермічної витримки призводить до утворення одношарового покриття з карбонітриду титану Тi(N,C) товщиною 3,5 мкм з мікротвердістю 22 ГПа. Під покриттям

розташований шар твердого розчину вуглецю та азоту в α -Ті товщиною 60 – 70 мкм, мікротвердість якого плавно зменшується від 10 ГПа до мікротвердості матриці (α -фази).

Одним з основних легуючих елементів сплаву ВТ6 є ванадій, вміст якого сягає 5 %. Ванадій при прийнятих умовах насичення легко утворює карбіди, що підтверджується даними мікрорентгеноструктурного аналізу. Він зосереджується у включеннях, фазовий склад яких визначити складно через їх малі розміри. Але можна припустити, що це складні карбонітриди титану, леговані ванадієм.

Відомо [4], що легування титану та титанових сплавів киснем підвищує його механічні властивості. До цього часу киснем легували тільки губчастий титан, що дозволило збільшити його межу міцності від 330 МПа до 470 МПа з допустимим зниженням пластичності від $\delta = 26\%$ до $\delta = 20\%$. Але такі властивості отримували лише при вмісті кисню 0,05 – 0,12 %. Механічні та захисні властивості оксидів титану також неодноразово відзначали в літературі.

Досліджено також можливість оксидування титанового сплаву ВТ6 при введенні обмеженої кількості кисню в реакційний простір. Це досяглося контрольованим додаванням повітря в камеру, вакуумовану до тиску 10^4 МПа. Тиск підвищували до 10^5 МПа. Підвищений вміст кисню в реакційному просторі дозволив отримати покриття, що складалася з кількох шарів оксидів різної валентності. Пошаровим рентгеноструктурним та мікроструктурним аналізами визначили, що на поверхні зразка утворився тонкий шар на основі нітриду титану – до 1,5 мкм мікротвердістю до 21 МПа. Під ним розташований шар Ti_2O_3 товщиною 3,5 – 4,0 мкм з мікротвердістю 4,5 ГПа тригональною ґраткою (рис. 4).

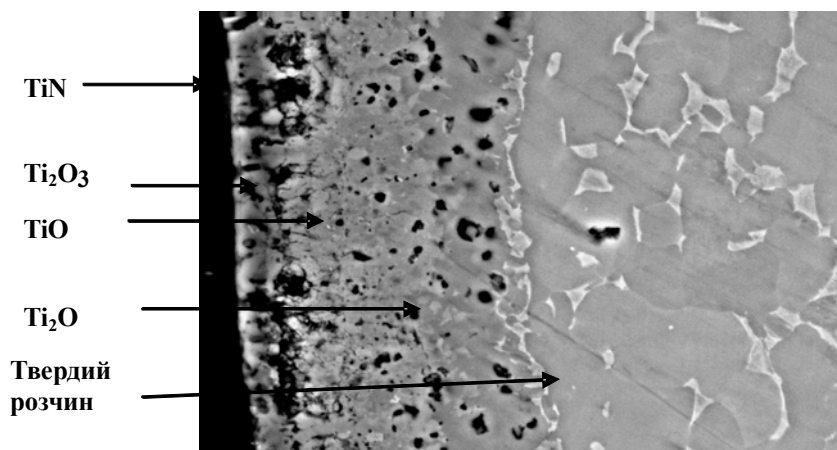


Рис. 4. Дифузійний шар на сплаві ВТ6 після оксидування. x 1000.

Параметри ґратки змінюються з товщиною від $a = 0,5151$ нм, $c = 1,3670$ нм, $c/a = 2,6538$ до $a = 0,5150$ нм, $c = 1,3646$ нм, $c/a = 2,6497$. Різницю параметрів можна пояснити зміною вмісту кисню в оксиді у відповідності до області гомогенності.

Наступний шар сформований на базі оксиду TiO . Його товщина складає 5,0 – 5,5 мкм, мікротвердість змінюється в межах від 10,0 ГПа на границях до 14,5 ГПа в середині шару. Оксид має кубічну ґратку з параметрами від $a = 0,4161$ нм до $a = 0,4159$ нм, що відповідає зміні вмісту кисню в межах області гомогенності для TiO .

Під шаром TiO розташована зона, утворена на основі оксиду Ti_2O з гексагональною ґраткою. Параметри ґратки змінюються від $a = 0,2958$ нм,

$c = 0,4837$ нм на межі з шаром TiO до $a = 0,2951$ нм, $c = 0,4787$ нм на межі з твердим розчином кисню в α -Ti. Зона має товщину до 10 мкм. Мікротвердість змінюється з товщиною в межах 6,5 – 5,5 ГПа.

Зона твердого розчину кисню в α -Ti має товщину приблизно 50 мкм, її мікротвердість спадає від 5,0 ГПа на межі розділу з фазою Ti_2O до мікротвердості матриці. Треба відзначити, що перші зерна β -фази з'являються на відстані 10 – 15 мкм від межі з покриттям. Параметри ґратки α -Ti біля межі з покриттям з оксидів складають $a = 0,2883$ нм, $c = 0,4669$ нм. Параметри ґратки α -Ti матриці $a = 0,2923$ нм, $c = 0,4660$ нм. Зміна параметрів ґратки свідчить про розчинність кисню в α -Ti. Всі покриття, отримані на поверхні титанових сплавів без тріщин, мали добре зчеплення з основою.

Таким чином показано можливість нанесення на поверхню титану та титанових сплавів покриттів за участю вуглецю, азоту і кисню. Встановлено, що залежно від методу обробки на поверхні твердих сплавів формуються шари на основі карбіду титану TiC , карбіду і нітриду титану – TiC і TiN , нітриду титану та оксидів різної валентності. Під покриттям завжди формується зона твердого розчину відповідних елементів в α -Ti.

Формування комплексних структур типу TiN – оксиди титану, TiN – $Ti(N,C)$ – TiC з високою твердістю, добрим зчепленням з основою можна вважати позитивним результатом даного дослідження і перспективним напрямком поверхневого зміцнення виробів.

Література

1. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 295 с.
2. Хижняк В.Г. Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску. // *Металознавство та обробка металів*. – 1997. – № 2. – С. 38 – 40.
3. Патент України UA43732. Комбінований спосіб нанесення дифузійних покриттів / А.Б. Бобін, М.М. Бобіна, В.С. Майборода. // *Бюл. Промислова власність*. – 2009. – № 8.
4. Скребцов А.А, Овчинников А.В. Исследование влияния повышения содержания кислорода на механические свойства, механизм разрушения и структуру в промышленных сплавах титана. // Тез. докл. 4-той Международной научно-технической конф. авиамоторостроительной отрасли (Запорожье –Алушта, 17 – 21 мая 2010 г.). – Запорожье: ОАО «Мотор Сич», 2010. – 272 с.

Одержано 02.02.11

М. М. Бобина, И. Я. Смокович, А. Н. Соловар, Т. В. Лоскутова

Диффузионное насыщение сплава ВТ6 азотом, углеродом, кислородом

Резюме

Рассмотрена возможность получения нитридных, оксидных карбонитридных и оксидных покрытий на титановом сплаве ВТ6 электронно-лучевым азотированием и цементацией. Насыщение проводили при условии пониженного давления при температурах 850 – 1050 °С в течение 2 – 10 часов. Определены фазовый и химический состав полученных покрытий, их толщина и микротвердость.

M. N. Bobina, I. I. Smokovich, O. N. Solovar, T. V. Loskutova

Diffusion saturation of VT6 alloy by nitrogen, carbon, oxygen

Summary

The possibility of a nitride, oxide-karbonitride and oxide coatings on titanium VT6 alloy by electron-beam nitriding and cementation. Saturation was performed under the conditions of reduced pressure at the temperature 850 – 1050 °C for 2 – 10 hours. Phase and chemical composition of the obtained coatings, their thickness and microhardness were defined.

УДК 621.785

Формування структури в сплавах заліза з хромом та титаном при лазерній хіміко-термічній обробці

Н. В. Франчік,

С. І. Сидоренко, доктор фізико-математичних наук, професор

Є. В. Іващенко, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України "КПІ", Київ

Наведено результати досліджень формування приповерхневих шарів в сплавах заліза з хромом та титаном при лазерній хіміко-термічній обробці в реакційноактивних середовищах різного типу для забезпечення покращених механічних властивостей (твердості, зносостійкості та корозійної стійкості).

Перспективним методом зміцнення поверхні є високоенергетична обробка, яка може мати певні переваги порівняно з традиційними методами. Таким видом високоенергетичного поверхневого зміцнення є лазерна обробка [1]. Висока густина потужності енергії лазерного випромінювання дає можливість не тільки значно підвищити продуктивність і технологічність процесу, але і отримати нові властивості приповерхневих шарів [2].

Метою дослідження було встановлення закономірностей формування структури і фазового складу приповерхневого шару при лазерній та комбінованій хіміко-термічній обробці сплавів заліза з хромом та титаном (вмістом 0,70 – 1,91 %, мас. частка), з метою забезпечення комплексу покращених механічних властивостей (твердості, зносостійкості та корозійної стійкості).

В роботі використовували мікроструктурний, мікродюрометричний, рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний аналізи, растрову та електронну мікроскопію. Для дослідження обрані модельні сплави заліза з хромом (від 1,11 – до 1,91 %), заліза з титаном (від 0,7 – до 1,02 %) та зразки технічного заліза (табл. 1). Сплави виготовляли в лабораторній електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері аргону.