

Дифузійне хромоалітування сталі 12Х18Н10Т з попередньо нанесеним шаром нітриду титану

М. В. Аршук

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

М. В. Карпець, доктор фізико – математичних наук, професор

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Показано можливість отримання на поверхні сталі 12Х18Н10Т багатошарових покриттів за участю нітриду титану, нанесеного методом фізичного осадження з газової фази, та наступним дифузійним хромоалітуванням. Визначено фазовий, хімічний склад, товщину та мікротвердість покриттів. Встановлено бар'єрні властивості шару нітриду титану TiN, який при наступному хромоалітуванні зменшує дифузійне проникнення в основу хрому та алюмінію, а елементів основи заліза та титану в покриття.

Певний інтерес, як спосіб хіміко-термічної обробки, має процес хромоалітування, який використовують переважно для підвищення жаро- та ерозійної стійкості сталей [1]. Можна вважати за цілком можливе формування на сталі 12Х18Н10Т багатошарового покриття з бар'єрною складовою шляхом поєднання методу фізичного осадження з газової фази нітриду титану TiN з наступним хромоалітуванням. У зв'язку з цим в роботі були вирішені наступні задачі: встановлена можливість отримання комплексних покриттів шляхом дифузійного хромоалітування сталі 12Х18Н10Т з попередньо нанесеним методом фізичного осадження шару TiN, визначення фазового, хімічного складів, структури та деяких властивостей отриманих покриттів. Можна передбачити, що такі покриття на сталі 12Х18Н10Т будуть поєднувати високу мікротвердість та зносостійкість з достатньо високою жаро- та корозійною стійкістю.

Комплексне насичення сталі 12Х18Н10Т відбувається наступним чином. На першому етапі на поверхню зразків наносили нітрид титану TiN методом фізичного осадження. Для нанесення покриття використали установку ВУ1Б. Час осадження становив 20 хв; температура підложки на початку процесу складала 560 – 600 °С, в кінці – 200 – 300 °С; тиск в реакційному просторі становив $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па; опірна напруга – 150 В; струм дуги – 100 А.

На наступному етапі зразки, покриті TiN, хромоалітували при температурі 1050 °С впродовж 3 годин в порошкових сумішах контактним методом в контейнері з плавким затвором за умов зниженого тиску. В якості вихідних реагентів використовували суміш порошків наступного складу: 46 % Cr + 10 % Al + 4 % NH₄Cl + 40 % Al₂O₃ (% – мас. частка).

Отримані таким чином покриття були досліджені методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, мікроструктурним, дюрOMETричним.

Фазовий рентгеноструктурний аналіз покриттів показав, що методом фізичного осадження з газової фази на поверхні сталі 12Х18Н10Т формується шар нітриду

титану TiN з періодом кристалічної ґратки $a = 0,4249$ нм. Період ґратки TiN залежить від вмісту атомів проникнення і досягає максимального значення для $TiN_{1,0} - 0,4239 - 0,4241$ нм. [2]. Слід відзначити, що періоди ґратки фаз проникнення в покриттях звичайно більші, ніж у масивних полікристалічних зразках. Це пов'язується із залишковими напруженнями в покриттях, присутністю в шарі нітриду титану вуглецю, джерелом якого є реакційний простір [2]. Металографічним аналізом було показано, що шар нітриду титану TiN проявляється у вигляді світлої жовто – золотавої смуги. Це відповідає нітриду титану близького по складу до стехіометричного. Товщина шару нітриду титану TiN становить $4,5 - 5,5$ мкм.

Встановлено, що після хромоалітування вихідної сталі 12X18H10T та сталі з покриттям TiN на поверхні зразків утворюються багатокомпонентні покриття за участю оксиду алюмінію Al_2O_3 , інтерметалідних впорядкованих сполук зі структурою CsCl – $Al(Fe, Cr)$, $Al(Fe, Ni)$, нітриду титану та твердого розчину $Fe_a(Al, Cr, Ni)$ (таблиця). Рентгеноструктурний аналіз сталі з покриттям нітриду титану TiN показав, що період кристалічної ґратки даної сполуки після хромоалітування зменшився в незначній мірі і становить $a = 0,4244$ нм. Вірогідніше за все зменшення періоду ґратки зумовлене розчиненням в шарі TiN незначної кількості нікелю, хрому, заліза, атомні розміри яких менші за атомні розміри титану. Разом з тим шар TiN залишився на шліфі світлого жовто-золотавого кольору, що свідчить про близькість складу до стехіометричного.

Слід відзначити, що присутність на поверхні сталі шару TiN принципово не впливає на фазовий склад отриманих покриттів. В обох випадках хромоалітування за варіантами 2 та 3 (таблиця) на зовнішній стороні дифузійної зони розташовані шари фаз Al_2O_3 , $Al(Fe, Cr)$ та $Al(Fe, Ni)$, на внутрішній – зона твердого розчину $Fe_a(Al, Cr, Ni)$. Звичайно, комплексна обробка за варіантом 3 (таблиця) супроводжується формуванням на першому етапі обробки шару TiN, який залишається як фазова складова після хромоалітування. Таким чином, шар TiN проявив термічну і хімічну стабільність, а характер розподілу хімічних елементів в дифузійній зоні, визначені товщини шарів фазових складових підтверджують його бар'єрну роль. При цьому, в комплексних хромоалітованих покриттях за участю TiN товщина зони інтерметалідів в чотири рази менша, зони твердого розчину – майже в два рази менша, ніж в хромоалітованих покриттях.

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено характер розподілу насичуючих елементів та елементів основи в отриманих покриттях. Бар'єрний шар TiN позитивно впливає на розподіл в покритті заліза, хрому та алюмінію. В порівнянні зі звичайним хромоалітуванням (варіант обробки 2) концентрація заліза в покриттях з TiN в зоні інтерметалідів $Al(Fe, Cr)$, $Al(Fe, Ni)$ зменшується майже у 1,5 рази, хрому збільшується майже у 2 рази (таблиця).

Збільшення вмісту нікелю в дифузійній зоні має місце як при хромоалітуванні (вид обробки 2), так і при хромоалітуванні сталей з шаром TiN (вид обробки 3). В останньому випадку концентрація нікелю в шарі $Al(Fe, Ni)$ досягає 38,8 %. В той же час алюміній, який проник в основу крізь шар TiN, сприяє утворенню зони твердого розчину $Fe_a(Al, Cr, Ni)$.

Можливість існування інтерметалідів за участю насичуючих елементів та елементів основи типу $Al(Fe, Cr)$, $Al(Fe, Ni)$ з близькими періодами кристалічної ґратки з упорядкованою структурою типу CsCl показано в роботах [3, 4]. Правильність інтерпретації результатів рентгеноструктурного аналізу щодо фазового складу покриттів підтверджена характером розподілу елементів за товщиною покриття, результатами металографічних і дюрOMETричних досліджень.

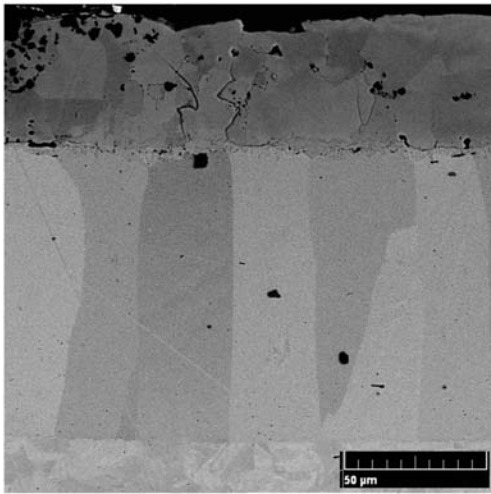
Фазовий склад та властивості покриттів на сталі 12Х18Н10Т

Варіант обробки	Вид обробки, t, °C, τ, години	Фазовий склад поверхні	Хімічний склад, % (мас. частка)					Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа	
			Al	Cr	Ti	Ni	Fe			
1	TiN (PVD)	TiN	-	-	-	-	-	a = 0,4249	4,5-5,5	21
		Fe _γ	-	18	0,7	10	71,3	a = 0,3587	основа	1,5 – 1,8
2	Хромоалітування*, 1050; 3	Al(Fe, Cr)	18,3	29,8	4,3	2,6	42,1	a = 0,2901	25	5,8 – 6,2
		Al(Fe, Ni)	21,8	17,8	2,4	10,1	47,2	a = 0,2897	27	5,6 – 5,2
3	Хромоалітування* сталі 12Х18Н10Т з шаром TiN, 1050; 3	Fe _α (Al, Cr, Ni)	8,3	21,8	-	6,9	60,8	a = 0,2931	110,5	4,6 – 2,0
		Al(Fe, Cr)	14,5	53,1	0,2	3,6	28,6	a = 0,2914	5	5,0 – 5,8
		Al(Fe, Ni)	25,6	13,7	0,8	31,2	29,4	a = 0,2916	10	6,2 – 6,8
		TiN	3,6	1,1	69,5	3,2	5,2	a = 0,4244	5,5-6,5	20,5
		Fe _α (Al, Cr, Ni)	4,1	19,7	1,2	7,3	66,4	a = 0,2933	62,5	4,2 – 2,0

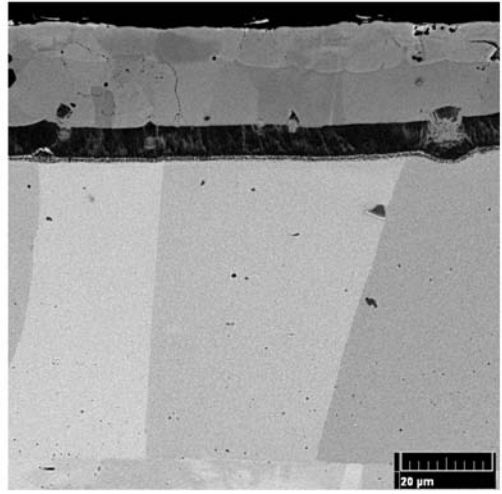
* На поверхні присутній оксид алюмінію Al₂O₃; (a = 0,4745, c = 1,2998 нм)

Термічна та хіміко-термічна обробка

Металографічно встановлено, що шари Al(Fe, Cr), Al(Fe, Ni) мають після травлення реактивом Марбля майже однаковий сірий або світло-сірий колір (рисунок).



а



б

Мікроструктура сталі 12X18H10T (електронне зображення) після хромоалітування при 1050 °С, 3 години (а), після нанесення TiN(PVD) з наступним хромоалітуванням (б).

Різниця у відтинках окремих зерен зумовлена їх різною кристалографічною орієнтацією відносно площини шліфа. Форма зерен в шарах інтерметалідів стовбчата, повздовжній розмір зерна відповідає в більшості випадків товщині шару. Поперечний розмір зерен в шарі Al(Fe, Cr) становить 11,0 – 18,0 мкм, зерен шару Al(Fe, Ni) – 16,0 – 21,0 мкм.

За даними дюрOMETричного аналізу комплексних покриттів максимальну мікротвердість виявлено для шару TiN – 20,5 – 21,0 ГПа. Мікротвердість шарів на основі сполук Al(Fe, Cr) та Al(Fe, Ni) знаходиться на рівні 5,0 – 6,8 ГПа (таблиця).

Вперше показано можливість отримання дифузійним хромоалітуванням сталі 12X18H10T з попередньо нанесеним шаром нітриду титану TiN багатшарових покриттів. Встановлено бар'єрні властивості шару TiN, який при наступному дифузійному хромоалітуванні гальмує дифузійне проникнення хрому та алюмінію в основу, а заліза та титану основи в покриття.

Можна вважати, що отримані в роботі покриття за своїм складом, структурою, властивостями можуть бути використані з метою підвищення експлуатаційних властивостей сталі 12X18H10T.

Література

1. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
2. Андриевский Р.А. Синтез и свойства фаз внедрения. // Успехи химии. – 1997. – 66, 1. – С. 57 – 77.
3. Omari I.A. Structural and Moessbauer Spectroscopic Studies of $Fe_{0,7-x}Cr_xAl_{0,3}$ Alloys. // J. Magn. Mater. – 2001. – 225. – P. 346 – 350.
4. Pauffer P., Faber I., Zahn G. X-ray Singl crystal Difraction Investigation on $Ni_{1+x}Al_{1-x}$. // Acta Crystollogr. – 1996. – A 52, C 319. – P. 324 – 329.

Одержано 08.11.11

Диффузионное хромоалитирование стали 12X18H10T с предварительно нанесенным слоем нитрида титана

Резюме

Показана возможность получения на поверхности стали 12X18H10T многослойных покрытий с участием нитрида титана, нанесенного методом физического осаждения из газовой фазы, и последующим диффузионным хромоалитированием. Определены фазовый, химический составы, толщина и микротвердость покрытий. Установлены барьерные свойства слоя нитрида титана, который при следующем хромоалитировании уменьшает диффузионное проникновение в основу хрома и алюминия, а элементов основы железа и титана в покрытие.

M. V. Arshuk, V. G. Khyzhnyak, M. V. Karpets

Diffusion chromoaluminizing 12X18H10T steel with a pre-formed layer of titanium nitride

Summary

The possibility of obtaining on the surface of 12X18H10T steel multilayer coatings with titanium nitride deposited by physical vapor deposition and subsequent diffusion chromoaluminizing is shown. Defined phase, the chemical composition, thickness and microhardness of coatings are determined. The barrier layer properties of titanium nitride TiN, which at the chromoaluminizing reduces the diffusion of chromium and aluminum, and iron-based elements and titanium to the coating are established.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2012 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 30 грн., передплата на рік – 120 грн. з урахуванням ПДВ.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

банк ГУДКСУ в м. Києві, р/р 31252272210215, МФО 820019.

*Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,
з посиланням на журнал "ММ".*

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.