

Азототитаноалітування сталей та твердих сплавів

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор
Г. Ю. Калашніков, Н. С. Лазарев

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Розглянуто вплив на фазовий і хімічний склад, структуру, мікротвердість, абразивну зносостійкість азотування з наступним титаноалітуванням конструкційних сталей (12Х18Н10Т, ШХ15), інструментальних сталей (У10А, 9ХС, 40Х13), твердих сплавів (ВК6). Встановлено, що за прийнятих умов насичення на поверхні досліджених сплавів формується багатошарове покриття, до складу яких входить бар'єрний шар TiN. Бар'єрні властивості шару TiN полягають в гальмуванні дифузійних процесів при титаноалітуванні та при експлуатації виробів. Максимальну мікротвердість мають шари карбіду титану TiC – 29,6 – 37,6 ГПа, нітриду титану TiN – 21,1 – 26,0 ГПа. Мікротвердість шарів сполук Fe₂Ti, AlCoTi₂ становить 8,2–11,1 ГПа. Стійкість сталей, твердого сплаву з покриттями зростає в порівнянні з вихідною в 1,6 – 7,0 рази.

Існує багато вимог до властивостей покриттів, які визначаються умовами їх експлуатації, та способами створення на поверхні виробів захисних покриттів [1, 2]. Різні за призначенням та областю застосування покриття можуть мати подібні або суттєво різні будову, фазовий та хімічний склад, розташування шарів окремих сполук в покритті тощо.

В роботі [3] було показано, що азототитаноалітовані покриття на аустенітній сталі 12Х18Н10Т мають жаростійкість на рівні хромоалітованих. Причиною позитивного ефекту є наявність бар'єрного шару TiN, а також хрому, концентрація якого в титаноалітованому покритті на зовнішній стороні становить 5,0 – 7,5 % по масі. Джерелом хрому є основа. В роботі [4] наведено результати досліджень сплаву Ti – Al – Cr, які підтверджують його жаростійкість вищу, ніж сплаву Ti – Al, зумовлену присутністю хрому.

Певний інтерес представляють покриття на сталях та твердих сплавах, отримані комбінованим методом: азотуванням з наступним титануванням [5]. Основні складові покриття це шар нітриду титану TiN, що примикає до основи, та шар карбіду титану TiC – зовнішній. Подальші розробки в галузі ХТО були направлені на створення методів нанесення на сплави багатошарових покриттів за участю титану, алюмінію, азоту.

В роботі наведені результати дослідження фазового хімічного складів, структури, властивостей покриттів нового покоління, отриманих шляхом поєднання азотування і наступного титаноалітування.

В якості об'єктів для нанесення покриттів були вибрані технічне залізо, конструкційні сталі ШХ15, 12Х18Н10Т, інструментальні сталі У10А, 9ХС, 40Х13, тверді сплави ВК8, ВК6. Азототитаноалітування у два етапи.

Термічна і хіміко-термічна обробка

На першому етапі сплави азотували [1] в середовищі дисоційованого аміаку при температурі 540 °С протягом 20 годин. На другому здійснювали титаноалітування в суміші порошків титану (50 %), алюмінію (10 %), оксиду алюмінію (36 %) та хлористого амонію (4 %) при температурі 1050 °С протягом 4 годин. Отримані зразки з покриттями досліджені методами сучасного фізичного матеріалознавства: рентгенофазовим, мікрорентгеноспектральним, металографічним, дюрOMETричним. Абразивну зносостійкість визначали за методикою [5], за якою в якості абразиву використовували порошок карбиду бору.

Результати досліджень наведені в табл. 1, 2, рис. 1, 2. За прийнятих умов хіміко-термічної обробки (азотування з наступним титаноалітуванням) на поверхні досліджених сплавів формується багатшарова дифузійна зона, обов'язковою складовою якої є нітрид титану TiN. Шар останнього межує безпосередньо за основою, швидкість його формування (товщина), мікротвердість залежать від будови азотованої зони та кількості в ній азоту.

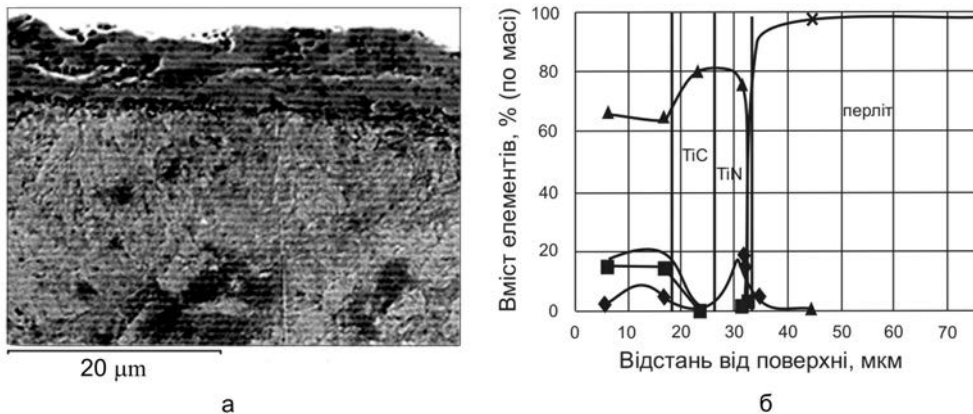


Рис. 1. Мікроструктура покриття (а), розподіл елементів в покритті на сталі У10А (б) після азоттитаноалітування. Азотування $T = 540$ °С, $\phi = 20$ год, титаноалітування $T = 1050$ °С, $\tau = 4$ год.

Мікроструктурним аналізом показана наявність в покриттях шару TiN з характерним для сполуки жовто-золотавим кольором (рис.1).

Розподіл елементів в азоттитаноалітованому покритті на сталі У10А характерний для покриттів на інших досліджених в роботі сталях: максимальна концентрація титану виявлена в шарах сполук TiN, TiC, алюмінію, елементах основи (залізі, кобальті) на зовнішній стороні покриття. Присутність азоту в сполуці Ti_4Fe_2O дає можливість представити її як сполуку Ti_4Fe_2ON (табл. 1).

Товщина шарів TiN після азоттитаноалітування на вказаних сталях практично однакова. В той же час в структурі дифузійної зони сталі 40X13 виявлено велику кількість фази Cr(N,C). Останнє зумовлено значним вмістом в сталі азоту після азотування та великою вірогідністю утворення цієї фази при титаноалітуванні. Слід зазначити, що сполука CrNC після азоттитаноалітування сталі 12X18H10T в покритті відсутня. Відомо, що легуючі елементи змінюють розчинність азоту в α -фазі, розчиняються в

Таблиця 1 Фазовий і хімічний склад азототитаноалітованих покриттів на сталях і твердому сплаві ВК6

Марка сплаву, вид ХТО	Зони покриття	Фазовий склад *	Параметри кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Хімічний склад покриття				
					Ti	Al	Fe	N	
Технічне залізо, азототитаноалітування	Зона сполук	Ti ₄ Fe ₂ ON	a = 1,1291	14,0	52,8	8,4	34,1	2,6	
		Fe ₂ Ti	a = 0,4703	18,0	29,6	4,2	64,4	1,8	
			c = 0,7666						
	Fe ₂ Ti	a = 0,4795	8,5	21,9	1,9	75,5	0,7		
		c = 0,7865							
	Перехідна зона	Fe _α (Ti,Al)	a = 0,2880	0,5 – 1,5	79,4	0,2	96,4	0,4	
		TiN	a = 0,4252						
	Сталь 12Х18Н10Т	Зона сполук	Fe _α (Ti,Al)	a = 0,2877	80,0	2,0	1,3	86,7	–
			Ti ₄ Fe ₂ ON	a = 1,1267	2,0 – 2,5	42,5	17,0	20,0	1,8
	Сталь У10А	Зона сполук	Fe ₂ Ti	a = 0,4825	4,0 – 4,5	40,0	22,5	24,0	0,2
TiN			c = 0,7840						
Сталь 9ХС	Основа	TiN	a = 4261	5,0	81,5	1,5	0,5	18,1	
		Fe _γ (Cr,Ni,Ti)	a = 3584	–	0,5	0,8	62,8	–	
	Зона сполук	Ti ₄ Fe ₂ ON	a = 1,1297	16,0	62,1	16,4	20,3	2,5	
		TiC	a = 0,4306	7,5	81,0	0,5	1,0	0,4	
	Зона сполук	TiN	a = 4235	7,0	76,0	1,0	2,5	20,0	
		Ti ₄ Fe ₂ ON	a = 1,1294	20,0	64,0	14,0	23,0	1,4	
	Зона сполук	TiC	a = 0,4324	5,0	81,0	0,6	1,9	0,6	
		TiN	a = 0,4253	0,5	73	4,9	2,9	19,6	
	40Х13	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2140	3,5 – 4,0	59,5 – 75,8	14,5 – 15,9	18,0 – 18,5	1,5 – 2,5
			Ti ₄ Fe ₂ ON	a = 1,1380					
Твердий сплав ВК6	Перехідна зона	TiN	a = 0,4236	6,5	79,0 – 81,5	0,5 – 1,0	0,5	0,5	
		Fe _α (Ti)	–	13,0 – 15,0	2,0 – 1,0	2,5 – 0,5	80,0	–	
Твердий сплав ВК6	Зона сполук	CrN	–	480,0 – 500,0	1,0 – 0,5	0,5	83,0 – 82,0	–	
		Fe _α	–						
		CrN	–						
		AlCoTi ₂	a = 0,2956						
Твердий сплав ВК6	Зона сполук	TiC	a = 0,4325	4,5	80,0	0,6	–	2,0	
		TiN	a = 0,4226	4,0	79,9	0,6	–	0,1	

* На поверхні присутній тонкий шар Al₂O₃

Термічна і хіміко-термічна обробка

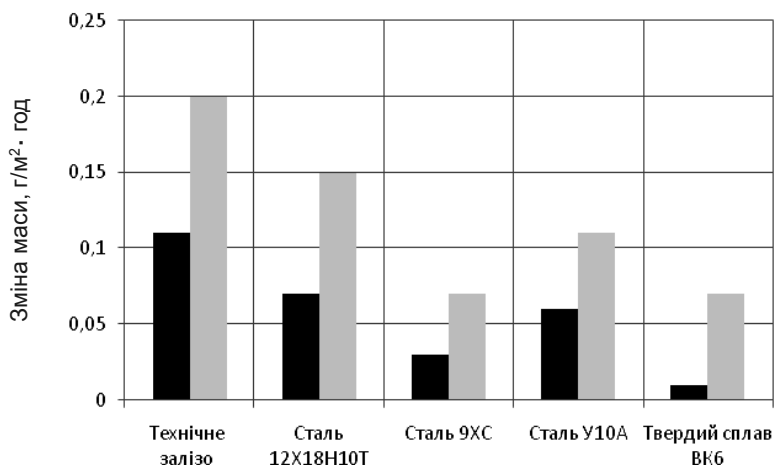


Рис. 2. Гістограма стійкості в умовах абразивного зношування технічного заліза, сталей 12X18H10T, 9XC, У10А, твердого сплаву ВК6 після азототитаноалітування (■) та у вихідному стані (▒).

Таблиця 2

Мікротвердість азототитаноалітованих покриттів на сплавах

Фазовий склад шарів	Мікротвердість шарів, ГПа					
	Технічне залізо	Сталь 12X18H10T	Сталь У10А	Сталь* 9XC, ШХ15	Сталь 40X13	Твердий сплав ВК6, ВК8
Ti ₄ Fe ₂ (O,N)	12,5 – 14,0	11,5 – 12,5	12,0 – 15,0	<u>12,0 – 13,0</u> 15,5 – 16,0	15,5	–
Fe ₂ Ti	8,2 – 9,1	–	–	–	–	–
TiC	–	–	37,6	<u>35,0 – 36,5</u> 37,8 – 39,0	37	29,6 – 30,1
TiN	24	24,2	26	<u>22,0 – 21,0</u> 24,6 – 25,1	20,9	21,1 – 22,0
AlCoTi ₂	–	–	–	–	–	11,1 – 11,5

*Над ризкою – сталь 9XC, під ризкою – ШХ15

нітридах заліза, утворюють самостійні нітриди [1, 2]. В сталі 40X13 розчинність азоту в α-фазі досягає 1,9 % замість 0,11 (% по масі). Відповідно до діаграми стану Fe – N [15].

В покриттях на сталях і сплавах У10А, ШХ15, 9XC, ВК6, ВК8 виявлена після азототитаноалітування двошарова композиція із сполук TiN, TiC. Очевидно, що джерелом вуглецю для формування шару TiC є основа, а його товщина, менша, ніж при звичайному титануванні [1, 2], зумовлена бар'єрною дією шару TiN.

Відповідно до сучасних уявлень [6] формування покриттів на основі фаз проникнення відбувається на поверхні зразка шляхом хемосорбційної фіксації перехідного металу (титан, цирконій, ванадій тощо), хімічно екстрагованими з основи азотом або вуглецем. Швидкість росту шарів TiN, TiC становить кілька нанометрів за секунду. Сформована таким чином композиція шарів TiN, TiC перешкоджає проникненню при ХТО в сталеву основу другого насичуючого металу – алюмінію, і, таким чином, виключає

утворення на сталях зони $Fe_6(Ti,Al)$, а на твердих сплавах зони з підвищеним вмістом алюмінію та кисню. Наявність таких зон в покриттях негативно впливає на їх властивості.

Бар'єрні властивості шар TiN проявляє не тільки при ХТО, але й при випробовуваннях на жаро-, зносо-, корозійну стійкість. При експлуатаційних випробовуваннях твердих сплавів виключається дифузійна взаємодія оброблюваного матеріалу і основи, схоплювання, проникнення азоту, кисню в основу. При випробовуваннях на жаростійкість азототитаноалітованої сталі 12X18H10T бар'єрний шар TiN гальмує дифузію алюмінію в основу, виключає проникнення кисню, азоту в покриття [3].

Мікротвердість азототитаноалітованих покриттів на досліджених в роботі сплавах наведено в табл. 2. Найвищу мікротвердість мають шари на основі карбіду титану TiC – 29,6 – 37,8 ГПа та нітриду титану TiN – 20,9 – 26,0 ГПа. В той же час мікротвердість полікристалічних монолітних об'єктів нітриду титану TiN , карбіду титану TiC виявилась меншою за твердість плівкових агрегатів [5, 17]. Вважають [5, 17], що значна мікротвердість покриттів зумовлена високою дефектністю структури, наявністю мікронапружень та аксиальної кристалографічної текстури.

На рис. 2 наведені результати визначення абразивної зносостійкості сплавів з покриттями.

Отримані результати підтверджують дані літератури щодо позитивного впливу карбідних та нітридних покриттів на зносостійкість сплавів. В порядку підвищення зносостійкості досліджені сплави можна розташувати в ряд: технічне залізо, сталь У10А, сталь 12X18H10Т, сталь 9ХС, твердий сплав ВК6. Як вже зазначали в результаті нанесення покриттів на сплавах формується багатошарова структура з високою мікротвердістю, хорошою адгезією з основою, стабільністю властивостей при високих температурах. Показано, що мікротвердість і товщина отриманих в роботі покриттів не збільшуються в наведеному вище ряду. Високі показники зносостійкості покриттів на сплаві ВК6 зумовлені, вірогідніше за все, властивостями композиції покриття-основа.

Отримані на сталях та твердому сплаві покриття за своїм складом, структурою можна вважати перспективними, щодо підвищення працездатності виробів в умовах абразивного зношування, тертя ковзання без змащування, дії високих температур, агресивних середовищ.

Висновки Показана можливість отримання на сталях і твердому сплаві ВК6 багатошарових покриттів шляхом поєднання двох методів ХТО: азотування в середовищі аміаку з наступним титаноалітуванням за умов зниженого тиску в порошковій суміші титану, алюмінію, хлористого амонію, оксиду алюмінію.

За прийнятих умов насичення на поверхні технічного заліза, конструкційних сталей 12X18H10Т інструментальних сталей У10А, 40X13, 9ХС, твердих сплавів ВК6, ВК8 формується покриття, до складу якого входить бар'єрний шар нітриду титану TiN . Крім того, до складу покриттів на сталях входять сполуки Ti_4Fe_2ON , Fe_2Ti ; на твердих сплавах сполука $AlCoTi_2$; шар TiC присутній на всіх сплавах, крім технічного заліза та сталі

12X18H10T. Бар'єрні властивості шару TiN полягають в гальмуванні при ХТО дифузійного проникнення титану та алюмінію в основу, а елементів основи в покриття.

Література

1. Ворошнин Л.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А. Теория и технология химико – термической обработки. – М.: Новое знание, 2010. – 304 с.
2. Химико- термическая обработка металлов и сплавов.Справ. / Т.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
3. Хижняк В.Г., Аршук М.В. Диффузионные покрытия с участием титана и алюминия на стали 12X19H10T // Изв. Вузов. Черн. металлургия, 2011. – N 5. – С. 68 – 69.
4. Fox-Rabinovich G.S., Wilkinson D.S., Veldhuis S.C. Oxidation resistant Ti – Al – Cr alloy for protective coating applications. // Intermetallics. 2006. – 14. – P. 189 – 197.
5. Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І. Ультрадисперсні карбонітридні покриття на сталях і твердих сплавах. – Суми: СОТПО. – 112 с.
6. Федосеев Д.В., Чужко Р.К., Гривцов А.Г. Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы. Вопросы кинетики и численное моделирование. – М: Наука, 1978. – 100 с.

Одержано 19.04.16

В. Г. Хижняк, Г. Ю. Калашников, Н. С. Лазарев

Азототитаноалитирование сталей и твердых сплавов

Резюме

Рассмотрено влияние на фазовый и химический состав, структуру, микротвердость, абразивную износостойкость азотирования с последующим титаноалитированием конструкционных сталей 12X18H10T, ШХ15, инструментальных сталей (У10А, 9ХС, 40Х13, твердых сплавов ВК6, ВК8. Установлено, что при принятых условиях насыщения на поверхности исследованных сплавов формируется многофазные покрытия, в состав которых входит барьерный слой TiN. Барьерные свойства этого слоя заключаются в торможении диффузных процессов при титаноалитировании и при эксплуатации изделий. Максимальную микротвердость имеют слои карбида титана TiC – 29,6 – 37,6 ГПа, нитрида титана TiN – 21,1 – 26,0 ГПа. Значительная микротвердость слоя Ti_4Fe_2 (O, N) обусловлена присутствием азота. Микротвердость слоев соединений Fe_2Ti , $AlCoTi_2$ составляет 8,2 – 11,1 ГПа. Стойкость сталей, твердого сплава с покрытиями выросла по сравнению с исходной в 1,6 – 7,0 раза.

V. G. Khizhnyak, G. Yu. Kalashnikov, N. S. Lazarev

N – Ti – Al coatings on steels and hard alloys

Summary

The influence of nitriding followed Ti – Al coatings on steels 12X18H10T, ШХ15, У10А, 9ХС, 40Х13, carbide ВК6, ВК8 to the chemical composition, structure, microhardness, abrasive wear resistance, is considered. It is established that at the saturation conditions on the surface of the investigated alloys multiphase coating comprising a barrier layer of TiN is formed. TiN barrier layer properties are as inhibitor of diffusion processes in Ti – Al coatings on steels and products. The maximum microhardness is found for layers of TiC – 29,6 – 37,6 GPa, TiN – 21,1 – 26,0 GPa. Microhardness of layers of compounds Fe_2Ti , $AlCoTi_2$ is 8,2 – 11,1 GPa. Resistance steel, carbide coated increased from the original in 1,6 – 7,0 times.