

## Дифузійне титаноалюмохромовання сталі 9ХС з бар'єрним шаром TiN

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

Т. В. Лоскутова, кандидат технічних наук

Г. Ю. Калашніков, О.В. Савчук

Національний технічний університет України «КПІ» імені І. Сікорського, Київ

*Встановлено вплив бар'єрного шару TiN на поверхні інструментальної сталі 9ХС на результати титаноалюмохромовання. Шар нітриду титану відіграє при ХТО роль бар'єру, гальмує дифузійне проникнення алюмінію в основу і, таким чином, перешкоджає формуванню під шаром TiC зони, збагаченої алюмінієм  $Fe_\alpha(Al)$ ; сприяє зменшенню концентрації заліза в шарах інтерметалідів. При цьому концентрація титану, хрому, алюмінію в зоні інтерметалідів становить відповідно 35,0 – 50,0 %; 15,0 – 24,0 %; 9,0 – 50,0 % по масі. Найбільш висока мікротвердість була встановлена для шарів TiC в титаноалюмохромованих покриттях – 33,0 – 34,0 ГПа, а також для шарів TiC, TiN – в титаноалюмохромованих з шаром TiN відповідно 29,5 – 30,6 ГПа та 20,4 ГПа. Мікроструктурно покриття виявляються в електронному мікроскопі у вигляді світлих, світло-сірих смуг, світловому – після травлення 3 % розчином  $HNO_3$  в спирті шари TiC майже білі, шари TiN – жовтувато-золоті; зона  $Fe_\alpha(Al)$  – світла, майже біла; шари інтерметалідів – сірі. Отримані покриття можуть бути використані для підвищення роботоздатності інструментів зі сталі 9ХС.*

Відомо, що дифузійне титаноалітування вуглецевих сталей супроводжується утворенням на поверхні багатшарових покриттів за участю карбіду TiC, інтерметалідів титану, алюмінію, заліза та зони на основі твердого розчину  $Fe_\alpha(Al)$ . Присутність на сталях шару сполуки TiN гальмує при ХТО проникнення алюмінію в основу і, таким чином, попереджає утворення шару  $Fe_\alpha(Al)$  [1, 2]. Композиція шарів TiC, TiN, інтерметалідів титану та алюмінію відрізняється значною зносостійкістю та жаростійкістю.

Зростання жаростійкості сплавів TiAl має місце при збільшенні в системі Ti – Al вмісту алюмінію до 60 – 70 % [3 – 5]. При цьому бінарні сплави стають надзвичайно крихкими, що обмежує їх практичне використання. Відома група сплавів Ti – Al – Cr за участю фази Лавеса та  $\tau$ -фази з високою жаростійкістю та механічними властивостями. Перш за все – це сплав  $Ti_{0,25}Al_{0,25}Cr_{0,20}$ , який містить 70 – 75 %  $\tau$ -фази та 25 – 30 % фази Лавеса [3]. Слід зазначити, що багатокомпонентні покриття за участю титану, алюмінію, хрому на сталях в науково-технічній літературі не представлені.

Метою роботи є отримання на поверхні сталі 9ХС багатокомпонентного покриття за участю титану, алюмінію, хрому. Встановлення впливу бар'єрного шару TiN на фазовий і хімічний склад, структуру, мікротвердість титаноалюмохромованих покриттів.

В якості об'єкта досліджень було вибрано леговану інструментальну сталь 9ХС, яку використовують для ріжучого інструменту, і яка відноситься до сталей глибокого прогартування. Сталь має наступний хімічний склад: С(0,9 %), Cr(1,1 %), Si(1,3 %) та Mn(0,4 % по масі), Fe – основа. Титаноалюмохромування здійснювали в сталевих контейнерах з плавким затвором в порошковій суміші наступного складу: Ti(15 %), Al(15 %), Cr(25 %),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (5 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40 % по масі) при температурі 1050 °С протягом 4 годин.

Зразки з покриттями досліджено методами сучасного фізичного матеріалознавства: металографічним, рентгенофазовим, дюротричним, мікрорентгеноспектральним.

На частину зразків перед титаноалюмохромуванням наносили методом фізичного осадження з газової фази покриття на основі нітриду TiN товщиною 4,5 – 5,0 мкм. В світловому мікроскопі шар сполуки TiN має жовтувато-золотавий колір, що свідчить про склад нітриду близький до стехіометричного. Останнє підтверджується рентгенофазовим аналізом, відповідно до якого період ГЦК ґратки сполуки TiN становить 0,4245 нм.

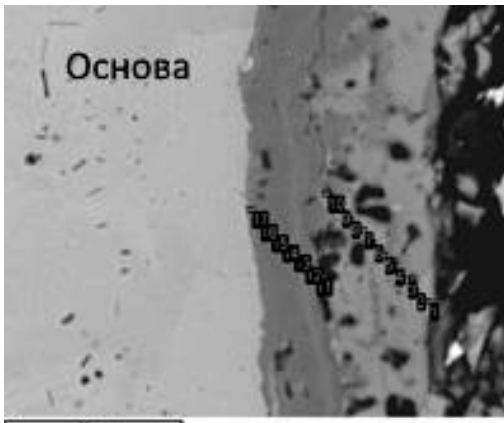
Фазова складова II покриття, розташованого між шаром I та шаром III, була ідентифікована як сполука TiAlCr з періодами ґратки:  $a=0,5006$  нм,  $c=0,8165$  нм (рис. 1). Кристалографічні характеристики фази наступні: структура – С14; прототип –  $\text{MgZn}_2$ ; симетрія – гексагональна. Титаноалюмохромоване покриття на сталі 9ХС з шаром TiN практично не відрізняється за фазовим складом від титаноалюмохромованого: сполуки:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; сполука  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{16}\text{Cr}_{50}\text{Fe}_{22}$  (зона I), титаноалюмінієва з хромом (зона II);  $\text{Ti}_{30}\text{Al}_{13}\text{Cr}_9\text{Fe}_{49}$  (зона III), Ti(N,O); TiC (зона IV), TiN (зона V).

Мікроструктури та криві розподілу хімічних елементів за товщиною покриттів наведені на рис. 1 та 2, дозволяють оцінити товщину зони легованого фериту, розташованої під шаром карбіду. Товщина зони становить для прийнятих умов ХТО 115 – 120 мкм. Ця зона утворилась при ХТО за рахунок дифузійного проникнення алюмінію в аустеніт. Відповідно до діаграми стану Fe – Al при насиченні заліза алюмінієм відбувається  $\gamma$ – $\alpha$  перетворення при досягненні концентрації алюмінію в аустеніті 1,6 % – 2,0 % за температури 1050 °С. Вуглець внаслідок незначної розчинності в фериті частково відсувається фронтом фериту до основи, частково дифундує до поверхні, де взаємодіє з титаном і утворює сполуку TiC. Форма і розташування феритних кристалів визначається напрямком підводу в покриття алюмінію, що сприяє формуванню стовпчастої будови.

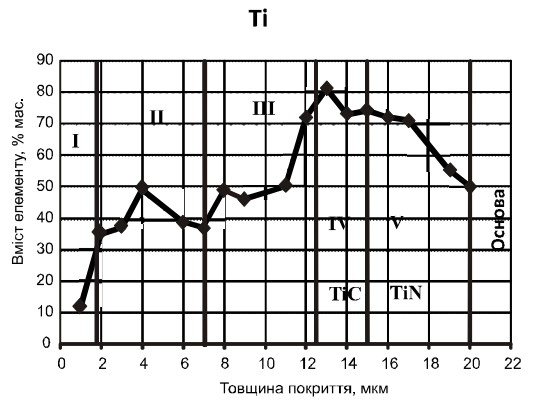
При ХТО сталі 9ХС з шаром TiN зона фериту в покритті відсутня, що зумовлено бар'єрною дією композиції шарів TiC, TiN. Крім того, в покритті зменшується вміст заліза і зростає, особливо на зовнішній поверхні, концентрація хрому (до 50 % по масі).

Границя між шаром TiC та шаром інтерметалідів розвинена (рис. 2). Відповідно до результатів мікрорентгеноспектрального аналізу в цій зоні присутній за рахунок дисоціації сполуки TiN азот. При цьому відбувається зменшення товщини шару TiN після ХТО – на 0,5 – 1,0 мкм. Період ґратки

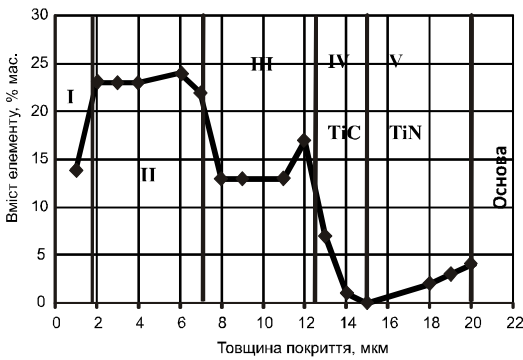
## Термічна і хіміко-термічна обробка



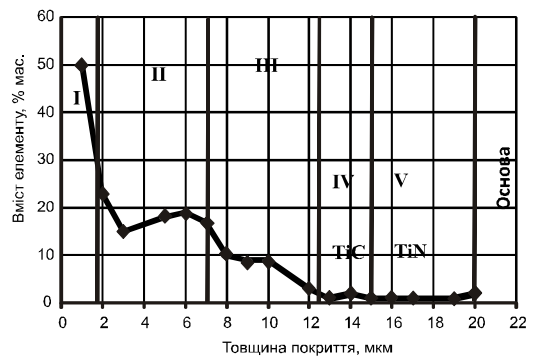
а  
Al



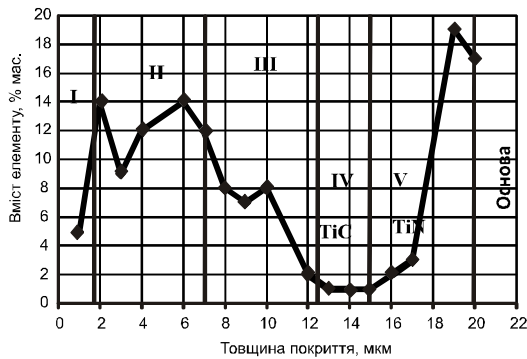
б  
Cr



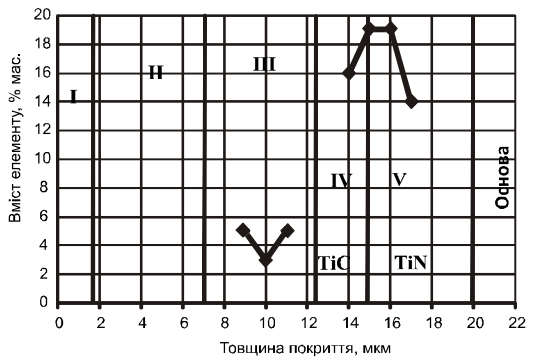
в  
Fe



г  
N



д



е

Рис. 1. Мікроструктура титаноалюмохромованої сталі 9XC з попередньо нанесеним шаром TiN (а – електронний мікроскоп) та розподіл елементів за товщиною покриття; б – Ti, в – Al, г – Cr; д – Fe; е – N. Зона I –  $Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_{22}$ ; II – TiAlCr; III –  $Ti_{30}Al_{13}Cr_9Fe_{48}$ ; IV – Ti(N,O); TiC; V – TiN.

TiN до титаноалюмохромування становив 0,4246 нм, після – 0,4241 нм. Встановлене зменшення після ХТО періоду ґратки сполуки TiN може бути викликане розпадом або деазотацією нітриду TiN. Значна кількість азоту та

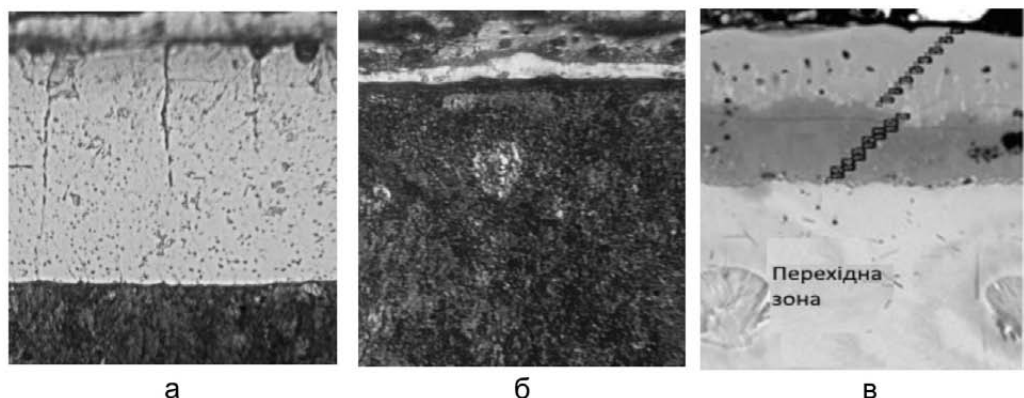


Рис. 2. Мікроструктура титаноалюмо-хромованої сталі 9XC (а,в) титаноалюмо-хромованої з шаром TiN(б); а, б – світловий мікроскоп; в – електронний мікроскоп; травник 3 % розчин  $\text{HNO}_3$  в спирті.  $\times 300$ .

кисню сприяють утворенню в даній зоні сполуки  $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$  ( $a = 0,4230 \text{ nm}$ ). Слід зазначити, що азот, який утворився при деазотації (деградації) нітриду TiN, дифундує до поверхні крізь шар TiC, утворює, як зазначали, сполуку  $\text{Ti}(\text{N},\text{O})$  і, вірогідно, розчиняється в інтерметалідах. Відповідно до отриманих результатів, азот в шарі TiC практично відсутній. Особливістю дифузійних процесів при насиченні сталі 9XC з шаром TiN є умови їх протікання. Титаноалюмохромовання сталі з шаром TiN відбувається за рахунок екстракції з основи до поверхні вуглецю та заліза з утворенням карбідів та інтерметалідів. Відмінністю титаноалюмохромованих покриттів від титаноалюмохромованих з TiN є дифузія алюмінію в основу, яка супроводжується, як вже зазначали, утворенням шару  $\text{Fe}_6(\text{Al})$ .

В шарі  $\text{Fe}_6(\text{Al})$  на титаноалюмохромованих покриттях виявлено сферичні вclusions діаметром 12,0 – 15,0 мкм. Аналіз отриманих даних показав, що на поперечних шліфах при розгляді у світловому мікроскопі (рис. 2 в) ці сфери складаються з рейок, які зібрані в пакети. Останні орієнтовані один до іншого під кутом приблизно  $45^\circ$ . Товщина рейок становить 0,5 – 1,0 мкм. Мікротвердість утвореної структури досягає 9,5 – 10,1 ГПа, що дає можливість ідентифікувати утворену структуру як мартенситну або інтерметалідну.

В досліджених покриттях максимальна мікротвердість була виявлена для шарів на основі TiC – 33,0 – 34,0 ГПа після титаноалюмохромовання; шарів TiC – 29,5 – 30,6 ГПа; TiN – 20,4 ГПа в титаноалюмохромованих покриттях з TiN. Мікротвердість шарів інтерметалідів відповідно становить: на титаноалюмохромованих покриттях – 6,0 – 8,2 ГПа; на покриттях з TiN – 12,4 ГПа.

Отримані і досліджені в роботі багатшарові титаноалюмохромовані покриття за участю сполук TiN, TiC за структурою та властивостями можуть бути перспективними при експлуатації виробів зі сталі 9XC в умовах дії агресивних середовищ і високих контактних навантажень.

**Висновки** При багатокомпонентному насиченні на поверхні сталі 9XC формується багатшарове покриття за участю карбіду TiC, нітриду TiN та інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза.

Встановлено, що при ХТО сталі 9ХС із покриттям TiN відбувається часткова дисоціація даної сполуки з дифузійним перерозподілом азоту в зоні покриття.

Мікротвердість окремих шарів на сталі 9ХС наступна: шар TiC – 29,5 – 33,0 ГПа; шари інтерметалідів в титаноалюмохромованих покриттях – 6,0 – 8,2 ГПа, в покриттях з шаром TiN – 12,0 – 12,4 ГПа.

### Література

1. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Диффузионные покрытия с участием титана и алюминия на стали 12Х18Н10Т // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2011. – № 5. – С. 68 – 69.
2. Хижняк В.Г., Калашніков Г.Ю., Савчук О.В. Будова та властивості азототитаноалітованого твердого сплаву ВК8 // МОМ. – 2016 – № 4. – С. 36 – 42.
3. Fox-Rabinovich, Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C. Oxidation resistant Ti – Al – Cr alloy for protective coating application // Intermetallics. – 2006. – 14. – P. 189 – 197.
4. Barabash O.M., Milman Yu.V., Miracle D.V., Karpets M.V., Korzhova N.P., Legkaya T.N., Mordovets N.M., Podresov Yu.N. Formation of periodic microstructures involving the L<sub>1</sub><sub>2</sub> in eutectic Al – Ti – Cr alloys. // Intermetallics. – 2003. – 11. – P. 53 – 962.
5. Frolich M., Braun R., Leyens C. Ti – Al – Cr based coatings for high temperature oxidation protection of g-TiAl // Materials Science forum vols. 638 – 642(2010). – P. 1306 – 1311.

### References

1. Khyzhnyak V.H., Arshuk M.V. Dyffuzyonnye pokrytyya s uchastyem tytana y alyumynyya na staly 12Kh18N10T. Yzv. Vuz. Chernaya metallurhyya, M.: MYSYS. - 2011. - #5. - S. 68 – 69
2. Khyzhnyak V.H., Kalashnikov H.Yu., Savchuk O.V., Budova ta vlastyivosti azototyitanoalitovanoho tverdoho slpavu VK8. –МОМ. – 2016. № 4. – S. 36 – 42.
3. Fox-Rabinovich, Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C. Oxidation resistant Ti – Al – Cr alloy for protective coating application. Intermetallics. 14(2006). – P. 189 – 197.
4. Barabash O.M., Milman Yu.V., Miracle D.V., Karpets M.V., Korzhova N.P., Legkaya T.N., Mordovets N.M., Podresov Yu.N. Formation of periodic microstructures involving the L<sub>1</sub><sub>2</sub> in eutectic Al – Ti – Cr alloys // Intermetallics. – 2003. – 11. – P. 953 – 962.
5. Frolich M., Braun R., Leyens C. Ti – Al – Cr based coatings for high temperature oxidation protection of g-TiAl. // Materials Science forum vols. 638 – 642(2010). – P. 1306 – 1311.

Одержано 21.10.17

В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова, Г. Ю. Калашников, О. В. Савчук

**Диффузионное титаноалюмохромирование стали 9ХС  
с барьерным слоем TiN**

**Резюме**

Установлено влияние барьерного слоя TiN на поверхности инструментальной стали 9ХС на результаты титаноалюмохромирования. Слой нитрида TiN играет роль барьера, который при ХТО тормозит диффузионные процессы при ХТО: препятствует формированию под слоем TiC, зоны обогащенной алюминием  $Fe_6(Al)$ , способствует уменьшению концентрации железа в слоях интерметаллидов. При этом концентрация титана, алюминия, хрома в зоне интерметаллидов составляет соответственно 35,0 – 50,0 %; 15,0 – 24,0 %; 9,0 – 50,0 % по массе. Самая высокая микротвердость была установлена для слоев TiC в титаноалюмохромированных покрытиях – 35,6 ГПа, а также для слоев TiC, TN – в титаноалюмохромированных со слоем TiN. Микроструктурные покрытия представлены в электронном микроскопе после травления 3 % раствором  $HNO_3$  в спирте: слой TiC почти белые, слой TiN – желтовато-золотые; зона  $Fe_\alpha(Al)$  – светлая, почти белая; слой интерметаллидов – серые. Полученные покрытия могут быть использованы для повышения работоспособности инструментов из стали 9ХС.

V. G. Khizhnyak, T. V. Loskutova, G. Yu. Kalashnikov, A. V. Savchuk

**Steel 9XC with diffusion barrier layer of TiN followed  
by Ti – Al – Cr**

**Summary**

The influence of TiN barrier layer on the surface of tool steel 9HS the results tytanoalyumohromuvannya. Nitride TiN layer acts as a barrier that inhibits diffusion at WHO processes in WHO: prevents the formation of a layer of TiC zone enriched with aluminum  $Fe_6(Al)$ ; kontsentratsiyayi reduces iron in the intermetallic layers. The concentration of Ti, Ai, Cr intermetallic zone respectively 35,0 – 50,0 %; 15,0 – 24,0 %; 9,0 – 50,0 % by weight. The very high microhardness was set for TiC layers in tytanoalyumohromovanyh coverage – 35.6 GPa and for layers of TiC, TN – tytanoalyumohromovanyh a layer of TiN. Coating microstructure revealed by electron microscope after etching 3 % solution  $HNO_3$  in alcohol almost white layers of TiC, TiN layers – yellow-gold; Area  $Fe_\alpha(Al)$  – light, almost white; intermetallic layers – gray. The resulting coatings can be used to enhance the operability tool steel 9HS.