

ДИFUЗІЙНА МЕТАЛІЗАЦІЯ ТИТАНОМ ТА АЛЮМІНІЄМ СТАЛІ 12Х18Н10Т ПІСЛЯ АЗОТУВАННЯ

Исследованы фазовый и химический составы, структура, микротвердость стали 12Х18Н10Т после комплексной химико-термической обработки: азотированию при 540°С в течении 20 часов в среде аммиака с последующим титаноалитированием при температуре 1050°С в течении 0,5-6 часов. Установлено, что при комплексном насыщении формируется покрытие на основе соединений с участием Fe₂Ti, Ti₄Fe₂O, Al₂O₃, TiN, CrN. Показано, что слой нитрида титана TiN выполняет роль барьера существенно замедляющего диффузионное проникновение титана и алюминия в основу, а элементов основы в покрытие.

The phase and chemical composition, structure, microhardness 12Х18Н10Т steel after the complex chemical and heat treatment: nitriding at 540°С for 20 hours in a medium of ammonia followed tитаноалитированием at 1050°С within 0,5-6 hours. Found that when the complex is saturated coating is formed on the basis of compounds containing Fe₂Ti, Ti₄Fe₂O, Al₂O₃, TiN, CrN. It is shown that a layer of titanium nitride TiN acts as a barrier, significantly slows the diffusion penetration of titanium and aluminum in the framework and elements of the framework in the coating.

Вступ. В теперішній час в масовому виробництві знайшла широке використання сталь 12Х18Н10Т, яка відзначається високою пластичністю, помірною міцністю, хорошою корозійною стійкістю в кислих середовищах та жаростійкістю [1, 2]. Підвищення комплексу властивостей даної сталі має актуальний науковий і практичний інтерес.

Руйнування деталей машин при дії високих температур та агресивних середовищ в більшості випадків починається з поверхні, до властивостей якої висувають високі вимоги. Тому в останні роки все більшу увагу дослідників привертають різні методи поверхневого зміцнення [3 -5]. Один з основних методів поверхневого зміцнення є хіміко-термічна обробка.

Найбільш високі захисні властивості при окисленні на повітрі мають оксидні плівки алюмінію, хрому та кремнію. Тому в якості жаростійких використовують покриття, основними складовими яких будуть сполуки за їх участю. Для деталей енергетичних машин важливі ерозійна та кавітаційна стійкість. Таким чином сучасне покриття повинно мати комплекс властивостей: високу твердість, достатньо хорошу адгезію з основою в поєднанні з необхідною жаростійкістю.

Постановка задачі. Відомо [4, 5], що жаростійкість покриттів за участю алюмінію визначається процесами при високих температурах, які приводять до зменшення в них вмісту алюмінію при його окисленні, дифузійного відводу до основи, а також за рахунок підводу в покриття елементів основи.

Одним із шляхів створення жаростійких покриттів з високим комплексом властивостей є формування в його структурі бар'єрних шарів, які, як відомо [6, 7], запобігають або уповільнюють небажану взаємодію покриття з контактним середовищем або основою.

В роботах [8, 9] запропоновано в якості дифузійного бар'єру у покриттях використовувати двошарову композицію карбиду титану та нітриду титану TiC-TiN, яка формується на вуглецевих сталях в процесі азототитаноалітування. Алюміній і титан в згаданих покриттях зосереджені на зовнішній стороні покриття у вигляді оксидів, інтерметалідів і відділені від основи двома шарами карбиду титану TiC та нітриду титану TiN. Основні бар'єрні функції виконує шар нітриду титану TiN, що підтверджується фазовим складом, структурою, розподілом хімічних елементів по товщині титаноалітованої сталі У8А з попередньо нанесеним на поверхню методом PVD шаром нітриду титану TiN.

Можна вважати, що подальші пошуки жаростійких матеріалів з широким комплексом властивостей повинні йти, в першу чергу, по шляху створення нових багатокомпонентних покриттів, які поєднували б високу жаростійкість, твердість одних шарів з бар'єрними властивостями інших.

Таким чином, метою даної роботи є дослідження фазового та хімічного складів, структури та деяких властивостей азототитаноалітованої сталі 12Х18Н10Т.

Методика досліджень. Азотування сталі 12Х18Н10Т проводили відомим способом в середовищі аміаку при температурі 540°С впродовж 20 годин. Титаноалітування відбувалося в контейнерах з плавким затвором за умов зниженого тиску при температурі 1050°С і часі насичення 0,5-6 годин. В якості вихідних реагентів використовували суміш порошків наступного складу 40%Ti + 10%Al + 45%Al₂O₃ + 5%NH₄Cl% (мас.).

Зразки з покриттями були досліджені сучасними методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, металографічним та дюротричним.

Експериментальні результати та їх обговорення. На рентенограмі, які були зняті з поверхні азотованих зразків сталі 12Х18Н10Т, виявлені дифракційні піки нітридів заліза Fe₄N, Fe₂N, нітриду хрому CrN та γ-фази. З наближенням до неазотованої основи фіксується лише лінії від нітриду хрому CrN та γ-фази.

Травленням реактивом Марбля в структурі азотованого шару було виявлено дві зони. Перша, зовнішня, товщиною 60,0-65,0 мкм, більш травима, відповідає гетерогенній структурі за участю, Fe_3N , Fe_2N , CrN та γ -фази. Друга зона має товщину 80,0-100,0 мкм, практично не травиться і має світлий колір. Вона складається з γ -фази та нітриду хрому CrN . Остання сполука має, вірогідно, розміри на рівні наночастинок, що і зумовлює незначну травимість даної структури. Присутність в структурі нітридної сполуки CrN , окрім рентгеноструктурного аналізу, підтверджують вимірювання мікротвердості, яка досягає в центральній частині другої зони 16,5-18,1 ГПа та зменшується до мікротвердості основи на границі азотованого шару.

Пощаровими рентгеноструктурним та мікрорентгеноспектральним аналізами титаноалітованої сталі 12X18H10T у вихідному стані та після азотування показано, що в обох випадках насичення на поверхні утворюються багатозонарні покриття (табл. 1) за участю насичуючих елементів титан, алюміній, азот та елементів основи залізо, хром, нікель (табл. 1, рис. 1). Суттєвою відмінністю фазових складів титаноалітованої та азототитаноалітованої сталі 12X18H10T є присутність в останньому шару нітриду титану TiN та відсутність зони твердого розчину алюмінію в аустеніті основи. Причому, період кристалічної ґратки розчину на основі аустеніту після азототитаноалітування виявився вищим ніж після титаноалітування, що зумовлено, вірогідніше за все, присутністю в цій зоні великої кількоти азоту.

Цілком зрозуміло, що джерелом азоту для утворення шару TiN є азот, який залишився після азотування в сталі в твердому розчині в аустеніті, у нітридах заліза та хрому.

Таблиця 1

Фазовий склад та властивості покриттів на сталі 12X18H10T

Вид обробки: T, °C; год	Фазовий склад	Параметр кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа	
Азотування 540; 20	темна зона	Fe_3O_4	$a=0,8385$	45,0-60,0	10,0-15,5
		Fe_4N	-		
		Fe_2N	$a=0,4798$		
		CrN	$c=0,4419$		
	світла зона	CrN	$a=0,4149$	60,0-80,0	16,0-18,5
		$Fe\gamma(N)$	$a=0,3618$		
Титаноалітування 1050; 3*	Fe_2Ti	$a=0,4825$	39,0-42,0	5,5-6,0	
	Ti_4Fe_2O	$c=0,7840$			
	TiC	$a=1,1267$	0,5-1,0	-	
	$Fe\gamma(Ti,Al)$	$a=0,3560$	70,0-80,0	2,0-3,5	
Азототитаноалітування 1050; 3*	Fe_2Ti	$a=0,4987$	7,0-8,5	9,5-10,5	
	Ti_4Fe_2O	$c=0,8163$			
	TiN	$a=1,1441$	5,0-7,0	20,5	
	$Fe\gamma$	$a=0,3584$	50,0	2,5-4,5	
	CrN	$a=0,4150$			

*На поверхні виявлені сліди Al_2O_3 .

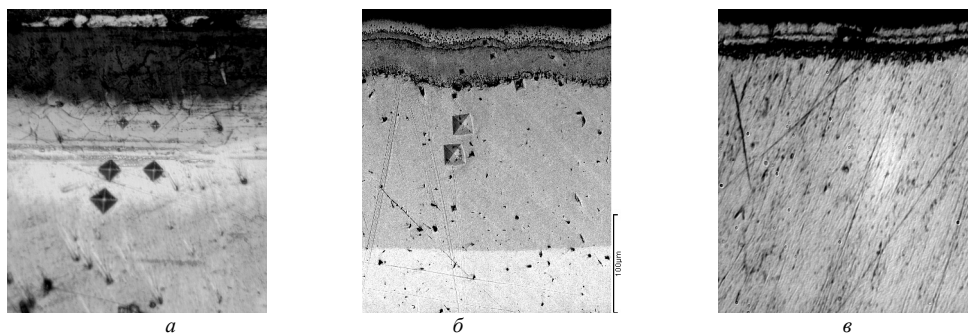


Рис. 1. Мікроструктури сталі 12X18H10T після азотування (а), титаноалітування (б), азототитаноалітування (в). Травлення реактивом «Марбля»; оптичний мікроскоп (а-х200, в-х500); електронне зображення (б)

Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що присутність титану та алюмінію в азототитаноалітованих шарах на сталі 12X18H10T обмежена зоною сполук (Ti_4Fe_2O , Fe_2Ti , TiN). В той же час товщина титаноалітованого шару для прийнятих умов насичення становить 120-140 мкм. Вміст в твердому розчині на основі аустеніту титану та алюмінію на відстані від поверхні 60,0 мкм становить відповідно 2,5 та 2,0% по масі. Тоді як, в азототитаноалітованому покритті вміст титану та алюмінію в аустеніті за границею розділу шар TiN -основа складає відповідно 0,6 та 0,3% мас.

На відстані 34,0 мкм від поверхні алюмінію в азототитаноалітованому аустеніті виявлено не було, а вміст титану відповідав концентрації у вихідному сплаві - 0,47% мас. Разом з тим, розподіл елементів в зоні сполук в обох покриттях відрізняються в незначній мірі. Аналіз отриманих даних показав, що концентрація нікелю на зовнішній

стороні покриття може досягати 13,0-15,0% мас., що вище ніж в основі, а хрому 1,0-2,2% мас., що, навпаки, набагато нижче, ніж в основі.

Таким чином, в роботі було отримано покриття, до складу якого входять шар на основі нітриду титану TiN з бар'єрними властивостями, та зона сполук за участю титану, алюмінію та елементів основи.

Мікроструктура сталі 12X18H10T після азоттитаноалітування відрізняються від мікроструктури титаноалітованої (рис. 2). За прийнятих умов насичення в структурі азоттитаноалітованої сталі виявляється шар нітриду титану TiN жовто-золотавого кольору, суцільний, товщиною 5,0-7,0 мкм. В структурі основи за границею розділу з шаром TiN після легкого травлення можна виявити пластинчаті включення темного кольору, які відповідають, за результатами рентгеноструктурного аналізу, фази CrN. В структурі поверхні титаноалітованої сталі 12X18H10T між шаром Fe₂(Ti,Al) світло сірого кольору та шаром сполук Fe₂Ti, Ti₄Fe₂O виявляється шар карбиду титану TiC товщиною 0,5-1,0 мкм.

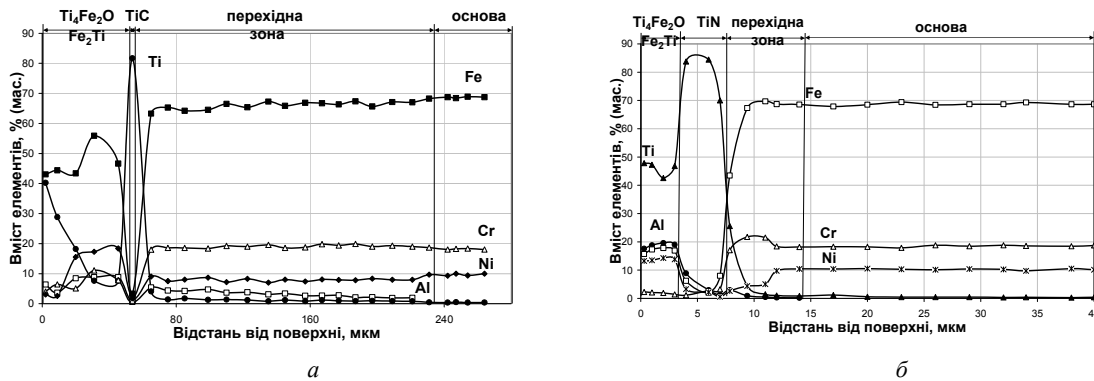


Рис. 2. Розподіл елементів по товщині покриттів на сталі 12X18H10T після титаноалітування (а) та азоттитаноалітування (б)

Як показали проведені дослідження (табл.1), максимальна мікротвердість була встановлена для шару на основі нітриду титану TiN. Слід зазначити, що зона сполук Fe₂Ti, Ti₄Fe₂O в азоттитаноалітованому шарі на сталі 12X18H10T має твердість вищу, ніж після титаноалітування, або титанування [8]. Можна вважати, що зростання мікротвердості такого покриття викликано в першу чергу азотом, який приймає участь не тільки в формуванні нітриду титану TiN, а й сполуки Fe₂Ti₄O заміщуючи в ній частину атомів кисню і утворюючи сполуку Ti₄Fe₂O_xN_{1-x}.

Висновки

Наведені результати досліджень сталі 12X18H10T після хіміко-термічної обробки, яка полягає в титаноалітуванні попередньо азотованої сталі.

Встановлено, що на оброблюваній поверхні формується багатшарове покриття за участю сполук Fe₂Ti, Ti₄Fe₂O, TiN, CrN.

Показано, що шар TiN виконує роль бар'єру, який в значній мірі гальмує взаємодію елементів покриття з основою та навпаки.

Можна вважати, що досліджені покриття за участю титану та алюмінію, азоту, титану та алюмінію за складом, будовою властивостями, присутністю в структурі бар'єрного шару TiN можуть виявитися перспективними при експлуатації в умовах дії високих температур, агресивних середовищ, жорстких умов тертя.

Список літератури

1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985.-408с.
2. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1969.-749с.
3. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Тернопіль, Лілея, 1998.-144с.
4. Коломышев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия М.: Металлургия. 1979.-272с.
5. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник /Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. – М.: Металлургия, 1981.-424с.
6. Хижняк В.Г., Курило Н.А. Будова та механічні властивості карбідних та нітридних покриттів титану, ванадію та хрому на сталі У8А. Металознавство та обробка металів-2007.-№3.-С.117-121.
7. Хижняк В.Г., Курило Н.А., Летвицька І.В., Сердитов О.Т. Азоттитанування сталей і твердих сплавів. Наукові вісті НТУУ «КПІ».-2008.-№6.-С83-88.
8. Аршук М.В., Курило Н.А., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Лесечко В.Д. Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15. Проблеми тертя та зношування. 2009. №51.-С123-131.
9. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лесечко Д.В., Лоскутова Т.В. Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі в середовищі хлору. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2009. №4.-С.92-97.