

В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, О.В. Хижняк, О.І. Дудка, І.І. Білик

Захисні титаноалітовані покриття на сталі 40X13

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 03056, Україна, Київ, вул. Політехнічна, 35, корп. № 9, marina351@rambler.ru

Проведені дослідження щодо нанесення на поверхню сталі 40X13 багатокомпонентних титаноалітованих покриттів в контейнерах з плавким затвором з використанням суміші порошків титану, алюмінію; гідриду титану; титаноалітування сталі 40X13 з попередньо нанесеним шаром TiN; титаноалітування попередньо азотованої сталі в середовищі аміаку. Показана можливість формування на сталі 40X13 покриттів за участю сполук Ti_4Fe_2O , FeTiAl, TiN, TiC та перехідної зони. Встановлено розподіл хімічних елементів та мікротвердості за товщиною дифузійних покриттів. Максимальна мікротвердість виявлена для шарів TiC – 31,0-34,0 ГПа; для шарів TiN – 19,5-22,5 ГПа; для зони Ti_4Fe_2O , FeTiAl – 5,0-7,0 ГПа.

Ключові слова: дифузійні покриття, титаноалітування, азотування, сталь 40X13, карбід титану, нітрид титану, нітрид хрому, карбонітрид, мікротвердість.

Стаття постуила до редакції 27.12.2014; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Мартенситна сталь 40X13 має хорошу корозійну стійкість в атмосферних умовах, в низько агресивних середовищах (в слабких розчинах солей, кислот) і відрізняється високими механічними властивостями [1]. В основному сталь 40X13 використовують для виробів, які експлуатують в умовах зношування, в якості ріжучого інструменту, для пружних елементів і конструкцій в харчовій промисловості. Крім того таку сталь використовують для виготовлення форм пресування полімерних матеріалів [1, 2].

Сталь 40X13 знайшла використання після гартування та відпуску. Завдяки невеликій критичній швидкості охолодження сталь можна гартувати на мартенсит на повітрі. Гартування виробів проводять від температури 1050 °С. При цій температурі відбувається розчинення карбиду $Cr_{23}C_6$ в аустеніті. Після гартування сталь має твердість HRC 56-58, після гартування та відпуску при 200-300 °С HRC 50, а після відпуску при 600 °С HRC 32-34 [1, 2].

В теперішній час відомі кілька способів поверхневої обробки сталі 40X13 для підвищення рівня її властивостей [3, 4]. В роботах [4, 6] наведені результати досліджень фазового складу, будови азотованих шарів на великій групі неіржавіючих сталей. Було показано, що при температурі азотування 540 °С дифузійний шар на сталі 40X13 складається з зони сполук – фази Fe_2N , Fe_4N та зони внутрішнього азотування. Висока твердість азотованого шару, яка становить 12,0 - 14,0 ГПа, зумовлена присутністю в дифузійній зоні

карбонітриду $(Cr,Fe)_2(NC)$ та нітриду хрому CrN в дисперсному стані. Слід зазначити, що зростання поверхневої твердості при азотуванні супроводжується падінням корозійних властивостей сталей. Останнє зумовлено зменшенням після азотування концентрації хрому в фериті основи, при утворенні нітридів хрому та формуванні, таким чином, гетерогенної структури.

В роботах [7, 8] запропоновано комплексну обробку сталей, при якій азотування є першим етапом. Після азотування відбувається титаноалітування з утворенням багатошарових покриттів до складу яких входять нітрид TiN, інтерметаліди титану, алюмінію, нікелю, заліза. Структуру, подібну за фазовим складом та будовою можна отримати шляхом титаноалітування сталей з шаром TiN. Шар TiN має високу твердість, а також виконує бар'єрні функції. При титаноалітуванні бар'єрний шар TiN сприяє зростанню на поверхні концентрації алюмінію, зменшенню вірогідності проникнення алюмінію, титану в основу, а елементів основи в покриття. В процесі експлуатації при високих температурах бар'єрні шари гальмують деградацію покриття і таким чином сприяють зростанню жаростійкості.

Певний інтерес в останні роки проявили дослідники до водню, використання якого при ХТО може певним чином вплинути на будову та склад покриттів.

Аналіз робіт [9, 10] дав можливість встановити деякі особливості участі водню у формуванні покриттів на сталях. На початку насичення водень взаємодіє з оксидними плівками на поверхні виробів.

В результаті утворюється чиста, сприятлива для ХТО поверхня сталі. На наступному етапі водень може змінювати активність насичуючого середовища. Наприклад, при азотуванні в аміаку додаткове введення водню зменшує азотний потенціал газової фази [4, 10]. Крім того, в роботах [4, 10] відзначалось, що водень знижує дифузію азоту та вуглецю в сталі відповідно при азотуванні та цементації. В той же час, відомо [1], що водень при контакті із вуглецевими сталями при підвищених температурах сприяє їх зневуглецюванню, а при розчиненні в сталях змінює їх властивості. Таким чином можна зазначити, що вплив водню на процеси дифузійної металізації сталей мартенситного класу в теоретичних і практичних аспектах в повній мірі не вивчено.

Метою роботи є отримання на поверхні сталі 40X13 титаноалітованих покриттів, дослідження впливу азотування, бар'єрного шару TiN, присутності водню в реакційному просторі на фазовий, хімічний склад, структуру, мікротвердість отриманих шарів.

I. Методика

Титаноалітування сталі 40X13 проводили з використанням сумішей порошків титану, алюмінію, гідриду титану, хлористого амонію NH_4Cl , оксиду алюмінію Al_2O_3 в контейнерах з плавким затвором при температурі 1050 °C впродовж 4 годин. Деякі зразки перед титаноалітуванням азотували відомим способом в середовищі дисоційованого аміаку при температурі 540 °C впродовж 20 годин. На частину зразків методом фізичного осадження з газової фази наносили шари нітриду титану TiN. Склади насичуючих сумішей наведені в табл. 1.

Зразки з покриттями були досліджені методами фізичного матеріалознавства. Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН УМ-1 у мідному монохроматизованому випромінюванні з обробкою результатів програмою Powder Cell 2.2. При проведенні мікрорентгеноспектрального аналізу використали електронний мікроскоп Jeol JSM-6490LV із спектрометром CamScan 4D. Визначення товщини і мікротвердості покриттів проводили на приладі ПМТ-3.

II. Результати досліджень

Результати досліджень фазового та хімічного складів, структури, мікротвердості отриманих покриттів наведено в таблиці 1, рис. 1.

Як було зазначено, на частину зразків перед титаноалітуванням було нанесено шар нітриду титану TiN. Аналіз отриманих результатів показав, що періоди кристалічної ґратки шару даної сполуки

близький до періоду ґратки стехіометричного нітриду ($a = 0,4249$ нм). Останнє підтверджується металографічними дослідженнями. В оптичному мікроскопі сформоване покриття має жовто-золотавий колір, що відповідає сполуці TiN близької по складу до стехіометричного.

В результаті азотування на сталі 40X13 утворюється дифузійний шар, який по будові та властивостям добре відповідає відомим результатам азотування нержавіючих сталей [4, 6]. На поверхні покриття розташовані сполуки Fe_2N , Fe_4N , FeCr_2O_4 , загальна товщина шару яких не перевищує 10,0-15,0 мкм, а мікротвердість досягає 13,0 - 14,5 ГПа. Наступна зона, це зона внутрішнього азотування з товщиною 85,0 - 100,0 мкм. До складу зони входять твердий розчин азоту в α -залізі $\text{Fe}_\alpha(\text{N})$ та нітрид хрому CrN. Присутність останнього в дисперсному стані зумовлює значну мікротвердість зони внутрішнього азотування – 11,0 - 12,0 ГПа. Зв'язування хрому в азотованому шарі в нітрид приводить до збільшення травимості сталі. Максимальна травимість шліфа має місце біля поверхні до центральних зон зразка травимість зменшується.

Показано, що загальною складовою будови титаноалітованих за способами № 3-6 покриттів є присутність на зовнішній стороні сполук FeTiAl , $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$, в яких розчинений в певній кількості хром (табл. 1, рис. 1). Загальна товщина зони сполук, наявність чи відсутність шару певної сполуки, будова та можливість утворення перехідної зони на основі твердого розчину $\text{Fe}_\alpha(\text{Al,Cr,Ti})$ визначаються способом насичення.

Так шар карбіду титану TiC виявився найбільшою товщиною (6,5 мкм) для способу титаноалітування № 3, найменшої (1,5 мкм) – для способу № 5, і відсутній для способу № 6. Причини утворення шару TiC незначної товщини (спосіб № 5) або його відсутності (спосіб № 6) різні.

Можна вважати, що при титаноалітуванні з гідридом титану (спосіб № 4) водень зменшує активність титану в реакційному просторі, а також сприяє зневуглецюванню основи. Сформований за таких умов шар TiC невеликої товщини буде незначним бар'єром для дифузійного проникнення алюмінію в сталь. Відомо, що хром та алюміній стабілізують Fe_α . При досягненні в процесі ХТО необхідної концентрації хрому та алюмінію в аустеніті при температурі 1050 °C відбувається $\text{Fe}_\gamma \rightarrow \text{Fe}_\alpha$ перетворення з подальшим ростом Fe_α кристалів стовбчатої форми в основу (рис. 1). Зростання товщини шару $\text{Fe}_\alpha(\text{Al,Cr,Ti})$ супроводжується внаслідок незначної розчинності в фериті вуглецю витісненням останнього від поверхні. Цілком зрозуміло, що утворена зневуглецьована зона не гартується на мартенсит і негативно впливає на експлуатаційні характеристики сталі з покриттям.

Таблиця 1

Фазовий склад та деякі властивості сталі 40X13 з покриттями

Спосіб №	Вид обробки і режим ХТО: T, °C; τ, години	Зони покриття	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа		
1.	Азотування: 540; 20	Зона сполук	FeCr ₂ O ₄	a = 0,8321	10,0-15,0	13,0-14,5		
			Fe ₂ N	a = 0,4775 c = 0,4401				
			Fe ₄ N	a = 0,3791				
		Зона внутрішнього азотування	Fe _α (N)	a = 0,2871	95,5-100,0	11,0-12,0		
			CrN	a = 0,4147				
2.	Нанесення шару TiN(PVD): 500; 1	Зона сполук	TiN	a = 0,4246	5,0-5,5	19,5		
3.	Титаноалітування 1050; 3 50%Ti+10%Al+ +36%Al ₂ O ₃ +4%NH ₄ Cl	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2070	4,0-5,0	6,5-7,0		
			Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,3262				
			TiC	a = 0,4298			6,5	34,0
		Перехідна зона	Fe _α (Al,Ti) Cr ₂₃ C ₆	a = 0,2868	4,5-5,0	4,5		
			Fe _α (Ti)	a = 0,2868	5,0-6,0			
			Cr ₂₃ C ₆	-	-			
		Основа	Fe _α	a = 0,2860	-	3,5		
Cr ₂₃ C ₆	-		-	-				
4.	Титаноалітування з гідридом титану: 1050; 3	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2108	14,0-15,0	6,5		
			Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1385				
			TiC	a = 0,4300			2,0-2,5	31,0
		Перехідна зона	Fe _α (Al,Cr,Ti) Cr ₂₃ C ₆	a = 0,2867	10,0	2,8		
			Fe _α (Al,Cr) Cr ₂₃ C ₆	-	75,5	2,4		
		Основа	Fe _α	-	-	-		
			Cr ₂₃ C ₆	-	-	-		
5.	Титаноалітування сталі 40X13 з шаром TiN: 1050; 3 50%Ti+10%Al+ +36%Al ₂ O ₃ +4%NH ₄ Cl	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2132	7,0	6,5-6,8		
			Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1372				
			TiC	a = 0,4289			1,5	33,6
			TiN	a = 0,4238			6,0	22,5
		Перехідна зона	Fe _α (Ti,Al) Cr ₂₃ C ₆	a = 0,2868	10,0	5,5		
		Основа	Fe _α Cr ₂₃ C ₆	-	-	45,0		
		6.	Азототитаноалітування (азотування: 540; 20 з наступним титаноалітуванням: 1050; 3 50%Ti+10%Al+ +36%Al ₂ O ₃ +4%NH ₄ Cl)	Зона сполук	FeTiAl	a = 1,2140	3,5-4,0	5,0-6,5
Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1380							
TiN	a = 0,4236				6,5	24,5		
Перехідна зона	Fe _α (TiN) CrN			-	13,0-15,0	7,1-5,0		
	Fe _α (N) CrN			-	480,0-500,0	5,5-4,5		

Слід зазначити, що шар Fe_α(Al,Cr,Ti) при способах насичення № 3, 5, 6 не утворюється, що зумовлено значною товщиною шарів TiC (спосіб № 3), TiN, TiC (спосіб № 5), TiN (спосіб № 6). Перехідна зона в покриттях 3, 5, 6 з підвищеним вмістом титану і алюмінію існує, але концентрація

вказаних елементів недостатня для Fe_γ→Fe_α перетворення. Можна вважати, що формування зони Fe_α(Al,Cr,Ti) в покриттях № 4 зумовлено незначною товщиною шару TiC і його дифузійною проникністю при ХТО.

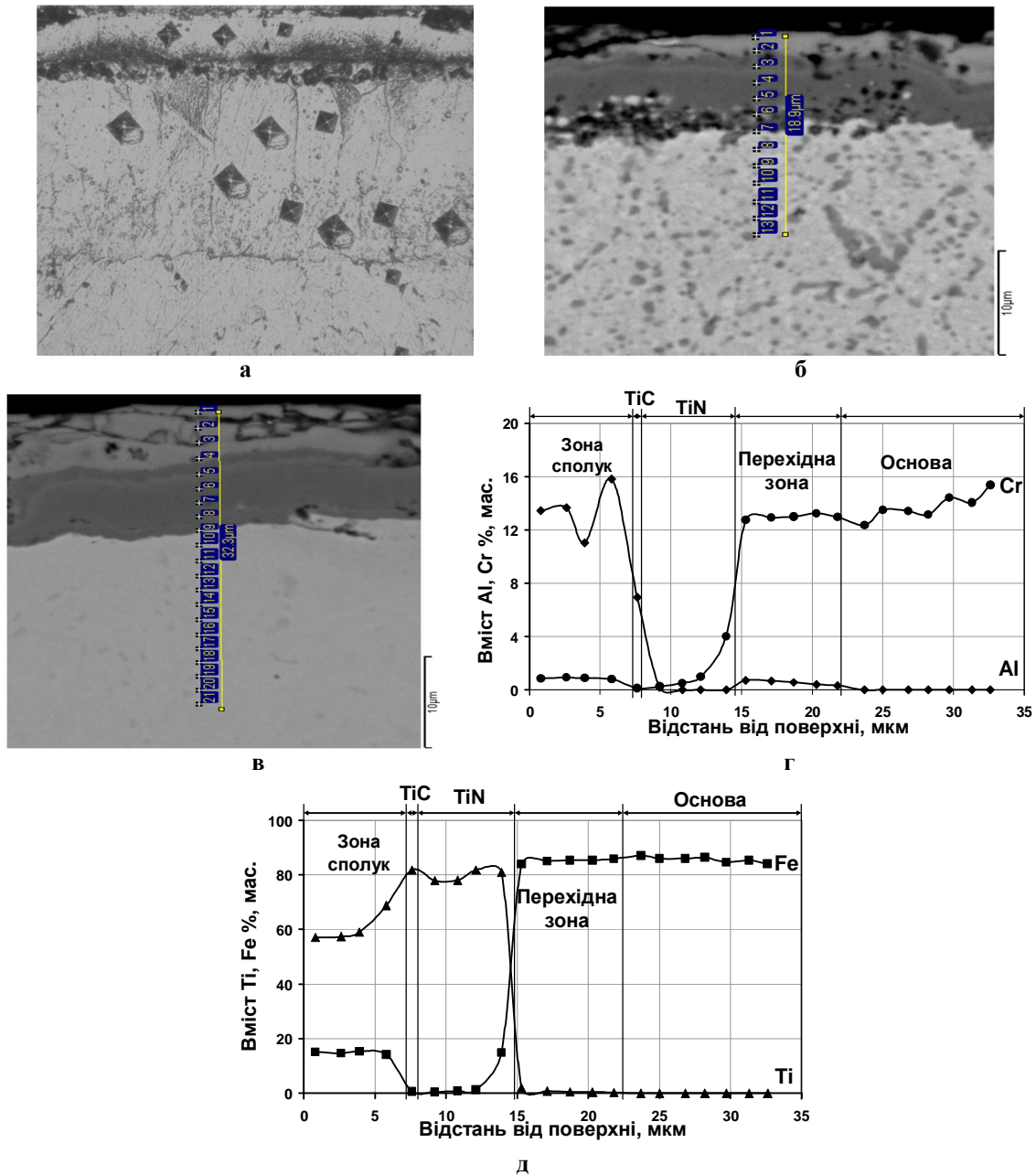


Рис. 1. Мікроструктури покриттів для сталі 40X13: титаноалітування з гідридом титану (а); азоттитаноалітування (б); титаноалітування сталі 40X13 з шаром TiN (в); розподіл хрому, алюмінію, заліза, титану за товщиною титаноалітованої сталі з шаром TiN (г, д).

Двошарова композиція TiN, TiC виявлено в покриттях № 5. Очевидно, що джерелом вуглецю для утворення шару TiC буде сталь 40X13, а його незначна товщина зумовлена бар'єрною дією шару TiN. В азоттитаноалітованих покриттях (спосіб № 6) при практичній однаковій товщині шару TiN шар TiC відсутній. Аналіз літературних джерел [3, 7, 8] показав, що можливість формування на сплаві шару карбиду титану TiC визначається кількістю вуглецю в основі, а також стабільністю сполуки, яка вміщує вуглець. При температурі 1050 °C вуглець сталі 40X13 входить, вірогідно, до твердого розчину аустеніту, а також до сполуки Cr(NC), яка слабо розчиняється в аустеніті.

Металографічно сполука Cr(NC) виявляються у

виділі сiрих включень на світлому фоні, які розташовані в деяких випадках і по границях зерен. В останньому форма цих включень співпадає з формою границь в площині шліфа, має довжину до 15,0-25,0 мкм, ширину до 0,5 - 2,5 мкм. Товщина перехідної зони з включеннями карбонітриду Cr(NC) після титаноалітування досягає 480,0 - 500,0 мкм, в вміст карбонітриду за границею TiN – перехідна зона становить 12,5 - 15,0 % і плавно зменшується до основи. При цьому, вміст хрому в перехідній зоні виявився більший, ніж в основі, і становив 14,1-14,8 % мас. В роботі [7] показано, що титаноалітування азотованої аустенітної сталі 12X18H10T сприяє повному виведенню азоту основи в шар TiN. Фазовий, хімічний склад відповідають

сталі 12X18H10T у вихідному стані. Товщина шарів TiN в покриттях обох типів практично однакова. Велика кількість включень фази Cr(NC) в перехідній зоні покриттів, запропонованих в роботі, зумовлена вірогідніше за все значною концентрацією азоту в фериті після азотування сталі 40X13. Відомо, що легуючі елементи сталі змінюють розчинність азоту в α -фазі, розчиняються в нітридах заліза, утворюють самостійні нітриди [3, 4]. В сталі 40X13 розчинність азоту в α -фазі досягає 1,9 % [11] замість 0,11 % мас.

При титаноалітуванні за способами № 3 - 6 формуються багатшарові покриття, мікротвердість яких змінюється в широкому діапазоні від 5,0 до 33,6 ГПа. Цілком зрозуміло, що сама висока мікротвердість характерна для шарів на основі фаз проникнення. Для шарів на основі TiN (спосіб № 5, 6) мікротвердість становить 19,5-29,5 ГПа, на основі TiC (способи № 3 - 5) – 31,0 - 34,0 ГПа, зони сполук FeTiAl, Ti₄Fe₂O для всіх способів титаноалітування відрізняється в незначній мірі досягає 5,0 - 6,8 ГПа.

Відомо [1, 12], що мікротвердість фаз проникнення залежить від вмісту неметалу в області гомогенності, а також від наявності легуючих домішок заміщення. Значна мікротвердість шарів фаз TiN, TiC відповідає вмісту азоту або вуглецю близьких до стехіометричного, але не відповідає отриманим в роботі періодам кристалічної ґратки цих сполук. Менші в порівнянні з періодами ґратки стехіометричних сполук періоди ґратки шарів TiC, TiN зумовлені присутніми в покриттях алюмінію, хрому, заліза, з атомними розмірами меншими за атомні розміри титану.

В шарі TiC (спосіб № 5), розташованому над шаром TiN, має місце розчинення до 5,0 % мас. алюмінію і невеликої кількості заліза і хрому. Концентрація вказаних елементів в шарах TiC, отриманих за способами № 3, 4, значно менша. Така відмінність зумовлена присутністю бар'єрного шару

TiN (способи № 4, 5), який гальмує дифузійних рух елементів основи до поверхні і насичуючих елементів в основу, впливаючи таким чином на хімічний склад покриттів.

В роботі показана можливість отримання дифузійних титаноалітованих покриттів на сталі 40X13 наступними способами: титаноалітування в порошкових сумішах в контейнерах з плавким затвором; з використанням гідриду титану; з попередньо нанесеним на поверхню сталі методом осадження з газової фази шару TiN; з попереднім азотуванням в середовищі аміаку.

Можна вважати, що отримані в роботі покриття титану та алюмінію за своїм складом, структурою, властивостями можуть бути використані для попередження корозійного руйнування в агресивних середовищах, забезпечення високої зносостійкості і жаростійкості.

Можна вважати, що при температурі ХТО 1050 °С вуглець основи знаходиться у зв'язаному стані в сполуці Cr(NC). Остання практично не розчиняється в аустеніті при титаноалітуванні. Таким чином, формування в покритті шару TiC при відсутності джерела вуглецю стає маловірогідним.

Хижняк В.Г. - д.т.н., професор кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Аршук М.В. - к.т.н., асистент кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Хижняк О.В. - інженер кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Дудка О.І. - к.т.н., доцент кафедри «Металознавства та термічної обробки»;
Білик І.І. - к.т.н., доцент кафедри «Високотемпературних матеріалів і порошкової металургії».

- [1] М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер, Специальные стали (Металлургия, Москва 1985).
- [2] Ю.А.Геллер, Инструментальные стали (Металлургия, Москва 1968).
- [3] Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин, Теория и технологи химико-термической обработки (Новое знание, Минск, 2010).
- [4] Ю.М. Лахтин, Ю.Д. Коган, Азотирование стали (Машиностроение, Москва 1976).
- [5] С.А. Герасимов, Л.И. Куксенова, В.Г. Лаптева, Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва 2012).
- [6] В.Г. Хижняк, О.В. Більченко, Металознавство та обробка металів 2, 20 (2005).
- [7] В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Т.В. Лоскутова, І.І. Білик, Металознавство та обробка металів 2(58), 27 (2011).
- [8] В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Т.В. Лоскутова, М.В. Карпець, Наукові вісті НТУУ «КПІ», 1(75), 118 (2011).
- [9] В.Г. Барьяхтар, Ю.М. Буравлев, А.Г. Милославский, М.П. Кушнир, Водород в диффузионных процессах химико-термической обработки (Наукова думка, Киев, 1999).
- [10] Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шпис, Теория и технология азотирования (Металлургия, Москва, 1991).
- [11] А.В. Белоцкий, О.Г. Пахаренко, В.Г. Пермьяков, И.М. Самсонюк, Украинский физический журнал XIII(10), 1749 (1968).
- [12] Л. Тот, Карбиды и нитриды переходных металлов (Мир, Москва, 1974).

V.G. Khyzhnyak, M.V. Arshuk, O.V. Khyzhnyak, A.I. Dudka, I.I. Bilyk

Protective Coatings on Steel Tytanoalitovani 40X13

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", 03056, Ukraine, Kyiv, Av. Politechnik, 35, Bldg. Number 9, (093)-767-52-32, marina351@rambler.ru

Past studies on application to the surface of steel 40X13 multi tytanoalitovanyh coatings in containers of consumable shutter using a mixture of powders of titanium, aluminum; titanium hydride; tytanoalitivannya steel 40X13 with pre-deposited TiN layer; tytanoalitivannya pre-nitrided steel among ammonia. The possibility of forming coatings on steel 40X13 involving compounds Ti_4Fe_2O , FeTiAl, TiN, TiC and transition zone. Established distribution of chemical elements and microhardness thickness diffusion coatings. The maximum microhardness detected for layers Tees - 31,0-34,0 GPa; TiN layers for - 19,5-22,5 GPa; for the zone Ti_4Fe_2O , FeTiAl - 5,0-7,0 GPa.