

УДК 621.785.669.14.018.8

Жаростійкість титаноалітованої сталі 12X18H10T

М. В. Аршук

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

Т. В. Лоскутова, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Показано можливість отримання на сталі 12X18H10T жаростійких багатошарових покриттів за участю нітриду титану, нанесеного методом осадження з газової фази та наступним дифузійним титаноалітуванням. Визначено фазовий та хімічний склад, товщину та мікротвердість покриттів до та після випробувань на жаростійкість. Встановлено бар'єрні властивості шару нітриду титану, який при окисленні зменшує дифузійне проникнення кисню та алюмінію в основу при високих температурах.

Вирішення багатьох задач сучасної техніки пов'язано з використанням матеріалів з високими корозійною, зносо- та жаростійкістю. В створенні нових матеріалів з високим комплексом властивостей значну роль відіграють захисні покриття [1 – 2]. Слід зазначити, що в деяких випадках використання покриттів може бути єдиним можливим методом вирішення технічної задачі.

Високі характеристики корозійної, жаро- та зносостійкості мають комплексні покриття на основі сполук титану та алюмінію [3, 4]. Для довготривалого захисту від окислення важливим є збереження покриттям своїх властивостей. Присутність в таких покриттях бар'єрних шарів, які значно уповільнюють при високих температурах небажаний перерозподіл елементів між поверхнею та основою, покращує їх робочі характеристики [2].

В роботах [5, 6] показано можливість отримання на технічному залізі, сталях, твердих сплавах покриттів за участю карбиду титану TiC, нітриду титану TiN та сполук за участю титану та алюмінію. Високу зносостійкість та бар'єрні функції забезпечує композиція шарів TiC, TiN, жаростійкість – сполуки за участю алюмінію на зовнішній стороні покриття.

Виходячи з цього, в роботі була поставлена наступна мета: отримати на сталі 12X18H10T комплексне титаноалітоване покриття з бар'єрним шаром на основі нітриду титану TiN, визначити жаростійкість сталі з покриттями.

Дифузійному титаноалітуванню піддавали сталь 12X18H10T у вихідному стані та з попередньо нанесеним на поверхню методом осадження з газової фази шаром нітриду титану TiN. Титаноалітування проводили порошковим способом в контейнерах з плавким затвором за умов зниженого тиску [6, 7]. В якості вихідних реагентів використовували суміш порошків наступного складу: 40 % Ti + 10 % Al + 45 % Al₂O₃ + 5 % NH₄Cl (% за масою).

Жаростійкість досліджували на зразках, які витримували на повітрі при температурі 900 °C протягом 100 годин.

Встановлено, що запропоновані в роботі покриття підвищують жаростійкість сталі 12X18H10T в 1,9 – 2,1 разів. Причому жаростійкість комплексних покриттів з шаром нітриду титану TiN виявилася в 1,1 рази вищою ніж звичайних титаноалітованих.

Аналіз отриманих в роботі результатів та літературних джерел [2, 8, 9] показав, що швидкість окислення вихідної сталі 12X18H10T та з покриттями визначається наведеними (рис. 1) залежностями.

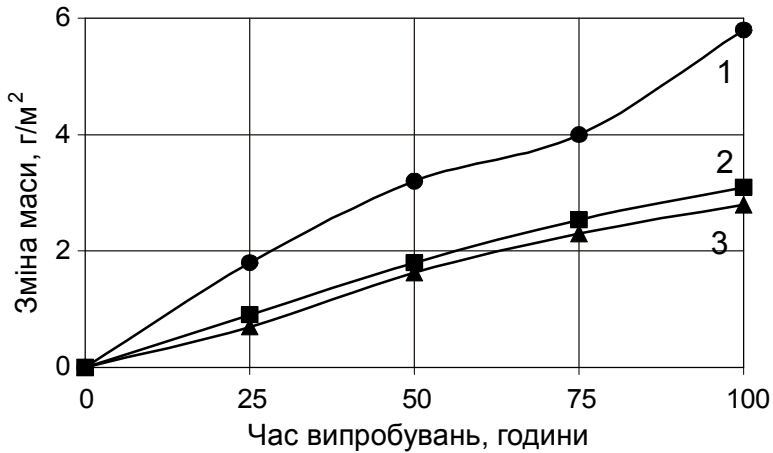


Рис. 1. Залежність зміни маси зразків від часу окислення при температурі 900 °С. 1 – сталь 12X18H10T без покриття, 2 – сталь 12X18H10T після титаноалітування, 3 – сталь 12X18H10T після титаноалітування з покриттям нітриду титану TiN.

Рентгеноструктурним аналізом виявлено присутність в окалині на вихідній сталі оксидів Cr_2O_3 та Fe_3O_4 . Отримані дані відрізняються від відомих. Результати фазового аналізу, наведені в роботах [8, 9], показали присутність в жаровині оксидів Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , $(Ni, Cr)_2O_4$, Cr_2O_3 . Автори [8, 9] вважають, що зовнішня частина жаровини складається з оксидів заліза, до основи примикають шари шпінелі та оксиду хрому Cr_2O_3 , збагачені нікелем. Відмінність фазового складу жаровини окисленої сталі 12X18H10T, отриманою в роботі, від складу, наведеного в публікації [9], зумовлена вірогідніше за все частковим відшаруванням окремих зон жаровини за рахунок виникнення напружень в процесі охолодження або експерименту. Крім шару жаровини на зовнішній стороні вихідної сталі можливе утворення зони внутрішнього окислення.

Аналіз результатів рентгеноструктурних досліджень сталі 12X18H10T з титаноалітованими покриттями до і після випробувань на жаростійкість показав, що при окисленні відбувається формування шару жаровини, зони внутрішнього окислення, перерозподіл елементів та дисоціація фаз утворених після хіміко-термічної обробки та утворення нових. До фазового складу зовнішніх зон вихідних покриттів входять сполуки Fe_2Ti , Fe_2Ti_4O . При випробуваннях за рахунок дифузійного перерозподілу елементів, та фазових перетворень утворилися жаровина, зона внутрішнього окислення, тверді розчини на основі Fe_6 (таблиця).

Крім того, в зовнішній зоні окислених зразків було виявлено сполуки, відсутні у вихідних покриттях. Після 100 годин витримки при температурі 900 °С в титаноалітованих покриттях на відстані 5,0 – 8,0 мкм від шару оксидів виявлено шар нітриду титану TiN. В комплексних покриттях за участю нітриду титану TiN на відстані 5,0 – 7,0 мкм від шару даної сполуки формується шар карбиду титану TiC.

Нові технологічні процеси і матеріали

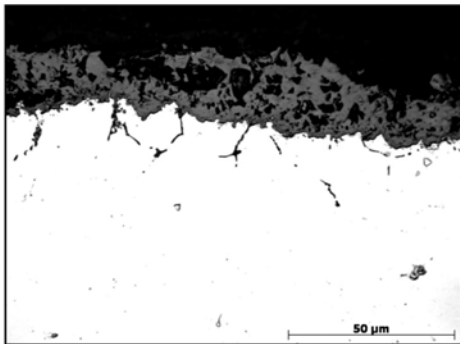
Фазовий склад та властивості покриттів на титаноалітованій сталі 12X18H10T

Вид обробки: t, °C, τ, години	Зони покриття	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікро-твердість, ГПа
Вихідний стан сталі 12X18H10T після окислення на повітрі, 900, 100	жаровина	Cr ₂ O ₃	a=0,4982, c=1,3632	15,0 – 40,0	–
		Fe ₃ O ₄	a=0,8457		
	зона внутрішнього окислення	Fe _γ (Cr, Ni)	a=0,2872	–	–
		оксиди	–	–	–
Титаноалітування сталі 12X18H10T, 1050, 2	зона сполук	Ti ₄ Fe ₂ O	a=1,1278	39,0 – 42,0	5,5 – 6,0
		Fe ₂ Ti	a=0,4825, c=0,7840		
		TiC	a=0,4180	0,5 – 0,1	35,0
	перехідна зона	Fe _α (Al, Cr, Ni)	a=0,2871	70,0 – 80,0	2,5 – 3,0
Титаноалітування сталі 12X18H10T, 1050, 3; окислення на повітрі 900, 100	жаровина	Fe ₂ O ₃	a=0,5037, c=1,3756	10,0 – 15,0	–
		Fe ₃ O ₄	a=0,8362		
		TiO ₂	a=0,4592, c=0,2964		
		Al ₂ O ₃	a=0,4688, c=1,2905		
	зона внутрішнього окислення	Fe _α (Al, Cr, Ni, Ti)	a=0,2878	5,0 – 10,0	–
		оксиди	–		
	зона сполук	Ti(N, O)	a=0,4280	5,0 – 7,0	15,0 – 17,0
	перехідна зона	Fe _α (Al, Cr, Ni)	a=0,2870	60,0 – 65,0	–
основа	Fe _γ (Cr, Ni)	a=0,3580	–	2,5 – 3,0	
Титаноалітування сталі 12X18H10T з шаром TiN, 1050, 3	зона сполук	Ti ₄ Fe ₂ O	1,1267	5,0 – 7,0	6,0 – 6,5
		Fe ₂ Ti	a=0,4825, c=0,7840		
	бар'єрний шар	TiN	a=0,4267	5,5	23,0
	перехідна зона	Fe _α (Al, Cr, Ni)	a=0,2872	2,0 – 5,0	3,5 – 5,0
Титаноалітування сталі 12X18H10T з шаром TiN, 1050, 3; окислення на повітрі 900, 100	жаровина	Fe ₂ O ₃	a=0,5048 c=1,3766	6,5 – 7,5	–
		Fe ₃ O ₄	a=0,8362		
		Al ₂ O ₃	a=0,4767 c=1,2991		
		TiO ₂	a=0,4592 c=0,2964		
	твердий розчин	Fe _α (Al, Cr, Ni)	a=0,2878	5,0 – 6,0	–
	бар'єрний шар	TiN	a=0,4274	3,0 – 5,5	21,0
	твердий розчин	Fe _α (Al, Cr, Ni)	a=0,2878	4,0 – 5,0	2,5 – 3,5
	зона сполук	TiC	a=0,4318	1,5 – 2,0	–
перехідна зона	Fe _α (Al, Cr, Ni)	a=0,2870	20,0 – 25,0	3,0 – 4,5	

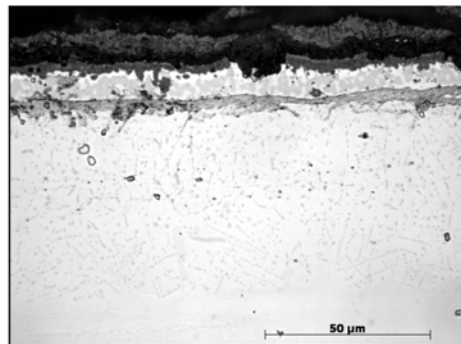
Відмінність хімічних складів шару TiN утвореного методом PVD від складу TiN сформованого при окисленні зумовлено дифузійними процесами при випробуваннях. Сталь з шаром нітриду титану TiN, нанесеним методом фізичного осадження з газової фази, титаноалітували, потім окислювали на повітрі. Аналіз результатів мікрорентгеноспектрального аналізу показав, що отриманий таким чином шар TiN практично не містить кисню та алюмінію. Концентрація кисню в шарі TiN, який був зформований при окисленні титаноалітованого покриття, досягає 6,8 – 8,1 % по масі, алюмінію – 3,0 – 4,0 % по масі, що дозволяє визначити дану сполуку як (Ti, Al) (N,O). Вміст титану в перехідній зоні в окисленому титаноалітованому покритті виявився значно більшим ніж в основі. Вірогідніше за все шар TiN утворювався шляхом зустрічної дифузії титану основи та азоту повітря.

Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що внутрішня зона жаровини для обох типів покриттів збагачена алюмінієм, містить титан, хром і нікель. Відповідно до рентгеноструктурних досліджень виявлена зона відповідає фазі Al_2O_3 . Основною складовою зовнішніх шарів жаровини є сполука TiO_2 (рутил) з незначним вмістом заліза і практичною відсутністю хрому і нікелю.

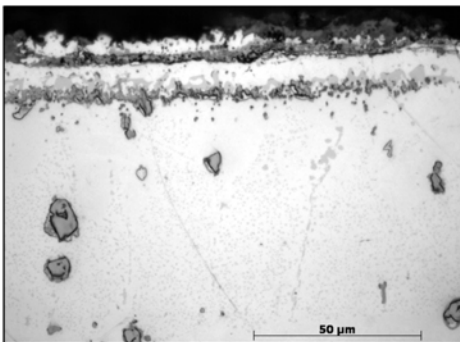
На рис. 2 наведено мікроструктури окисленої на повітрі сталі 12X18H10T титаноалітованої, титаноалітованої з шаром нітриду титану TiN. Для покриттів після 100 годин окислення характерна присутність на зовнішній стороні зразка жаровини. В багатьох випадках в цій зоні металографічно виявляються три шари, які відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу можна віднести до певних оксидів: Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .



а



б



в

Рис. 2. Мікроструктури сталі 12X18H10T. а – титаноалітована, б – титаноалітована сталь з попередньо нанесеним шаром нітриду титану TiN, в – після окислення при 900 °C протягом 100 годин.

Стабільне існування шару TiN після окислення титаноалітованої композиції з TiN дозволило визначити товщину окисленого покриття. На зразках із суцільним шаром жаровини товщиною до 15,0 – 20,0 мкм товщина окисленого покриття становила 2,0 – 4,0 мкм. На зразках без жаровини окислена зона виявилася дещо більшою і становила в цьому випадку 5,0 – 7,0 мкм.

Металографічно виявлені складові покриттів, які сформувалися в дифузійній зоні при окисленні. Шар нітриду титану TiN в титаноалітованих покриттях товщиною 5,0 – 7,0 мкм має характерний жовтий колір, і малорозвинену практично пряму лінію розділу на зовнішній стороні і розвинену на внутрішній (рис. 2, таблиця). Зона карбідів титану TiC, яка сформувалася при окисленні титаноалітованої сталі з нанесеним шаром TiN, складається з окремих продовгуватих зерен фази TiC розміром 0,5 – 1,5 мкм, орієнтованих нормально до фронту дифузії.

Таким чином показано, що дифузійне титаноалітування та титаноалітування сталі 12X18H10T з шаром нітриду титану TiN сприяє підвищенню жаростійкості в 1,9 – 2,1 разів. Встановлено закономірні зміни фазового та хімічного складів, структури поверхневих зон вихідної сталі та сталі з покриттями в процесі окислення при високих температурах. В титаноалітованих покриттях в процесі окислення формується шар нітриду титану TiN, а в комплексних покриттях за участю попередньо нанесеного шару TiN утворюється зона на основі карбиду титану TiC. Показано, що бар'єрний шар TiN в титаноалітованих покриттях на сталі 12X18H10T гальмує дифузію алюмінію з поверхневих зон в основу при високих температурах, що зумовлює підвищення жаростійкості одержаних покриттів.

Література

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – Справ. / Г.В. Борисенок, Л.А. Васильев, А.Г. Ворошнин. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
2. Коломыцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
3. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А. Диффузионные карбидные покрытия. – Киев: Техника, 1991. – 168 с.
4. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
5. Хижняк В.Г., Курило Н.А., Летвицька І.В. Азоттитанування сталей і твердих сплавів. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2008. – № 6. – С. 83 – 88.
6. Аршук М.В., Курило Н.А., Хижняк В.Г. Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15. // Проблеми тертя та зношування. – 2009. – № 51. – С. 123 – 131.
7. Аршук М.В., Микитчик А.В., Хижняк В.Г. Титаноалюминидные покрытия на стали 12X18H10T с барьерным слоем нитрида титана. // Современная электрометаллургия. – 2011. – № 2. – С. 50 – 55.
8. Мровец С., Верберт Т. Современные жаростойкие материалы. – М.: Металлургия. – 1986. – 360 с.
9. Приймак Е.Ю., Грызунов В.И., Грызунова Т.И. Кинетика газовой коррозии аустенитной стали 12X18H10T. // МиТОМ. – 2009. – № 9(651). – С. 21 – 24.

Одержано 07.09.12

М. В. Аршук, В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова

Жаростойкость титаноалитированной стали 12X18H10T

Резюме

Показана возможность получения на стали 12X18H10T жаростойких многослойных покрытий с участием нитрида титана, нанесенного методом осаждения из газовой фазы с последующим диффузионным титаноалитированием. Определены фазовый, химический составы, толщины и микротвердость покрытий до и после испытаний на жаростойкость. Установлены барьерные свойства слоя нитрида титана, который при окислении уменьшает диффузионное проникновение кислорода и алюминия в основу при высоких температурах.

M. V. Arshuk, V. G. Khyzhnyak, T. V. Loskutova

Heat resistance 12X18H10T steel, alitized by titanium

Summary

The possibility of obtaining resistant multilayer coatings with titanium nitride on 12X18H10T steel, obtained by physical vapor deposition with subsequent diffusion alitized by titanium. The phase and chemical composition, thickness and microhardness of coatings before and after the heat resistance test are determined. The barrier properties of titanium nitride layer, which reduces oxygen diffusion and penetration of aluminum in to the base at oxidation at high temperatures.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2013 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.

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

банк ГУДКСУ в м. Києві, р/р 31252272210215, код банку 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.