

УДК 621.785

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

## ДИFUЗИЙНІ ПОКРИТТЯ ЗА УЧАСТЮ ТИТАНУ І АЛЮМІНІЮ НА АЗОТОВАНІЙ СТАЛІ 12X18H10T

### Вступ

Нині в масовому виробництві знайшла широке використання сталь 12X18H10T, яка відзначається високою пластичністю, помірною міцністю, задовільною корозійною стійкістю в кислих середовищах та жаростійкістю [1, 2]. Покращення комплексу властивостей даної сталі має актуальний науковий і практичний інтерес.

Руйнування деталей машин при дії високих температур та агресивних середовищ у 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], серед яких одним з основних залишається хіміко-термічна обробка.

Найбільш високі захисні властивості при окисненні на повітрі мають оксидні плівки алюмінію, хрому і кремнію. Тому як жаростійкі використовують покриття, основними складовими яких є сполуки за їх участю. Для деталей енергетичних машин важливими є ерозійна та кавітаційна стійкість. Отже, сучасне покриття повинно мати такий комплекс властивостей: високу твердість, достатньо добру адгезію з основою в поєднанні з необхідною жаро- та корозійною стійкістю.

Відомо [4, 5], що жаростійкість покриттів за участю алюмінію визначається процесами при високих температурах, які приводять до зменшення вмісту алюмінію в поверхневих шарах при його окисненні, дифузійного відведення алюмінію до основи, а також за рахунок підведення 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 сповільнюють небажану взаємодію покриття з контактним середовищем або основою.

У статтях [8, 9] запропоновано як дифузійний бар'єр в покриттях використовувати

двошарову композицію TiC-TiN, яка формується на вуглецевих сталях у процесі азотитаноалітування. Алюміній і титан у згаданих покриттях зосереджені на зовнішній стороні покриття у вигляді оксидів, інтерметалідів і відділені від основи двома шарами – карбіду титану TiC і нітриду титану TiN. Результати дослідження фазового складу, структури, розподілу хімічних елементів за товщиною титаноалітованої сталі У8А свідчать, що основні бар'єрні функції виконує шар нітриду титану TiN, нанесений на поверхню методом PVD.

### Постановка задачі

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

Таким чином, метою даної статті є дослідження фазового і хімічного складу, структури та властивостей азотитаноалітованої сталі 12X18H10T.

### Методика досліджень

Азотування сталі 12X18H10T проводилось традиційним [5] способом у середовищі аміаку при температурі 540 °C впродовж 20 год. Титаноалітування відбувалося в контейнерах з плавким затвором за умов зниженого тиску при температурі 1050 °C і тривалості насичення 0,5–6 год. Як вихідні реагенти використовували суміш порошоків такого складу (за масою): 40 %Ti + 10 %Al + 45 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 %NH<sub>4</sub>Cl.

Зразки з покриттями досліджувались за допомогою комплексу методів фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурного і мікрорентгеноспектрального аналізів, металографії та дюрометрії.

### Експериментальні результати та їх обговорення

На рентгенограмах поверхні азотованих зразків сталі 12X18H10T виявлені дифракційні піки, які відповідають нітридам заліза Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>2</sub>N, нітриду хрому CrN і γ-фазі. З наближенням до неазотованої основи фіксуються лише лінії від нітриду хрому CrN і γ-фази, левованої азотом (таблиця).

Таблиця. Фазовий склад та властивості покриттів на сталі 12Х18Н10Т

Вид обробки		Фазовий склад	Параметр кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
Азотування: 540 °С; 20 год	темна зона	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$a = 0,8385$	45,0–60,0	10,0–15,5
		Fe <sub>4</sub> N	–		
		Fe <sub>2</sub> N	$a = 0,4798$		
			$c = 0,4419$		
	світла зона	CrN	$a = 0,4152$	60,0–80,0	16,0–18,5
		Fe <sub>γ</sub> (N)	$a = 0,3618$		
Титаноалітування: 1050 °С; 3 год*	Fe <sub>2</sub> Ti	$a = 0,4825$	39,0–42,0	5,5–6,0	
		$c = 0,7840$			
	Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O	$a = 1,1267$	0,5–1,0	–	
	Fe <sub>α</sub> (Ti, Al)	–	70,0–80,0	3,5–2,0	
Азототитаноалітування: 1050 °С; 3 год*	Fe <sub>2</sub> Ti	$a = 0,4987$	7,0–8,5	9,5–10,5	
		$c = 0,8163$			
	Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O	$a = 1,1441$	5,0–7,0	20,5	
	TiN	$a = 0,4261$	50,0	2,5–4,5	
	CrN	$a = 0,4150$			

\*На поверхні виявлені сліди Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

У структурі азотованого шару виявлено дві зони (рис. 1, а). Перша зона – зовнішня – товщиною 60,0–65,0 мкм, яка більше травиться, відповідає гетерогенній структурі, що складається з Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>2</sub>N, CrN і γ-фази. Друга зона має товщину 80,0–100,0 мкм, практично не травиться і має світлий колір. Вона складається з γ-фази і нітриду хрому CrN. Наявність у структурі нітридної сполуки CrN підтверджується, крім рентгеноструктурного аналізу, вимірюваннями мікротвердості, значення якої досягає в центральній частині другої зони 16,5–18,1 ГПа та зменшується до мікротвердості основи на границі азотованого шару.

За допомогою пошарового рентгеноструктурного і мікрорентгеноспектрального аналізів титаноалітованої сталі 12Х18Н10Т у вихідному стані та після азотування показано, що в обох випадках після насичення на поверхні утворюються багатозарові покриття (рис. 1, б, в) за участю насичувальних елементів титану, алюмінію, азоту та елементів основи – заліза, хрому, нікелю (див. таблицю).

Істотною відмінністю фазового складу титаноалітованої та азототитаноалітованої сталі 12Х18Н10Т є наявність в останньому шарі нітриду титану TiN при практичній відсутності зони твердого розчину алюмінію в аустеніті основи. При цьому період кристалічної ґратки розчину на основі аустеніту після азототитаноалітування виявився вищим, ніж після титаноалітування, що зумовлено, вірогідніше за все, наявністю в цій зоні великої кількості азоту (див. таблицю).

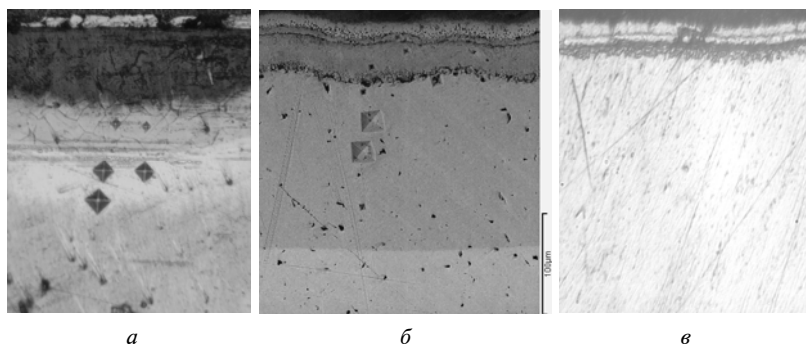


Рис. 1. Мікроструктура сталі 12Х18Н10Т після азотування (а), титаноалітування (б), азототитаноалітування (в). Травлення реактивом “Марбля”; оптична мікроскопія: а – ×320; в – ×500; електронна мікроскопія (б)

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

Застосування мікрорентгеноспектрального аналізу дало можливість визначити, що наявність титану і алюмінію в азототитаноалітованих шарах на сталі 12X18H10T обмежується

зоною сполук ( $Ti_4Fe_2O$ ,  $Fe_2Ti$ ,  $TiN$ ). В той же час, товщина титаноалітованого шару для прийнятих умов насичення становить 120–140 мкм. Вміст титану і алюмінію в твердому розчині на основі аустеніту на відстані від поверхні 60,0 мкм дорівнює відповідно 2,5 і 2,0 % (за масою). Тоді як і в азототитаноалітованому покритті вміст титану і алюмінію в аустеніті за

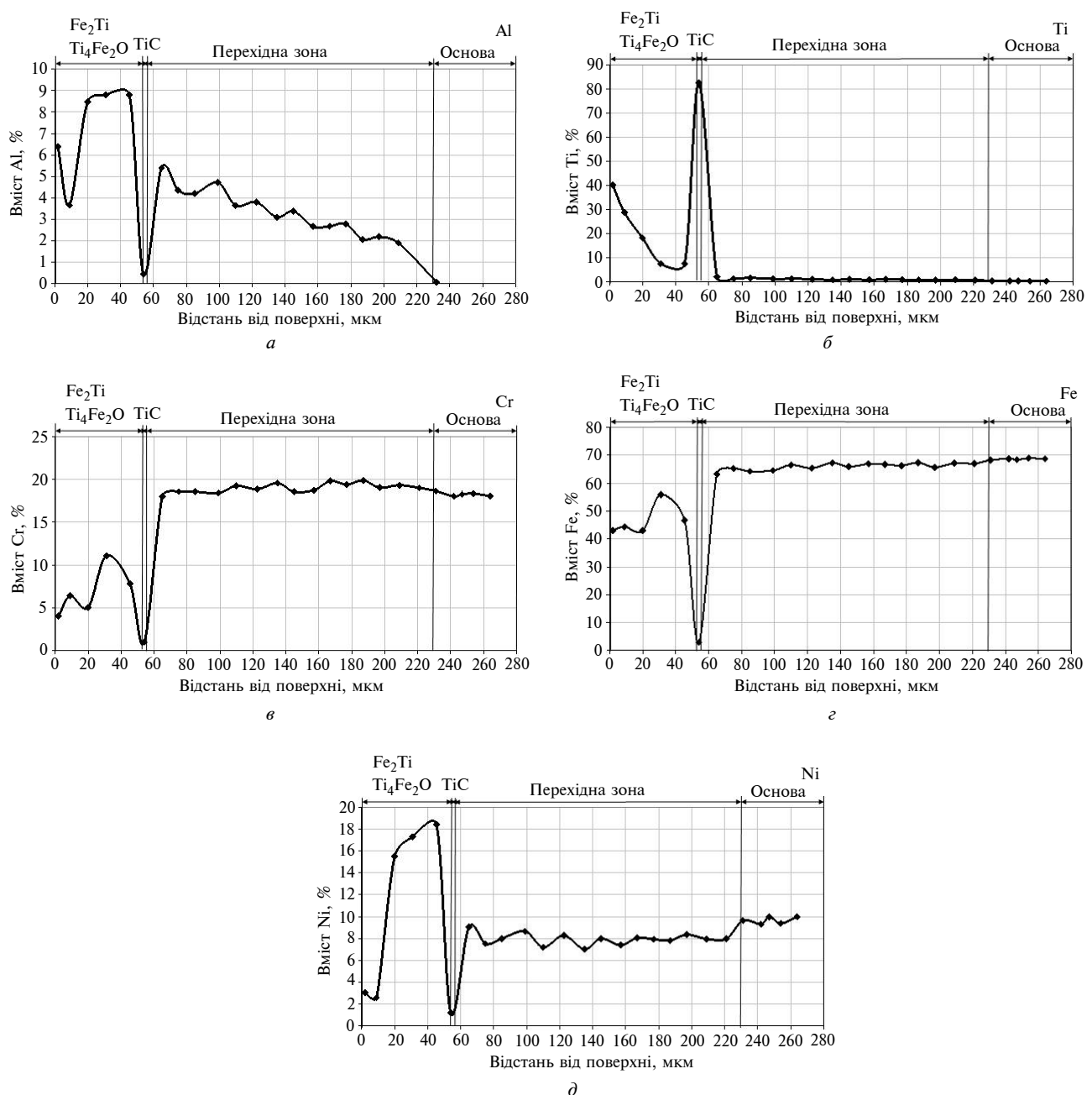


Рис. 2. Розподіл елементів по товщині покриття на сталі 12X18H10T після титаноалітування

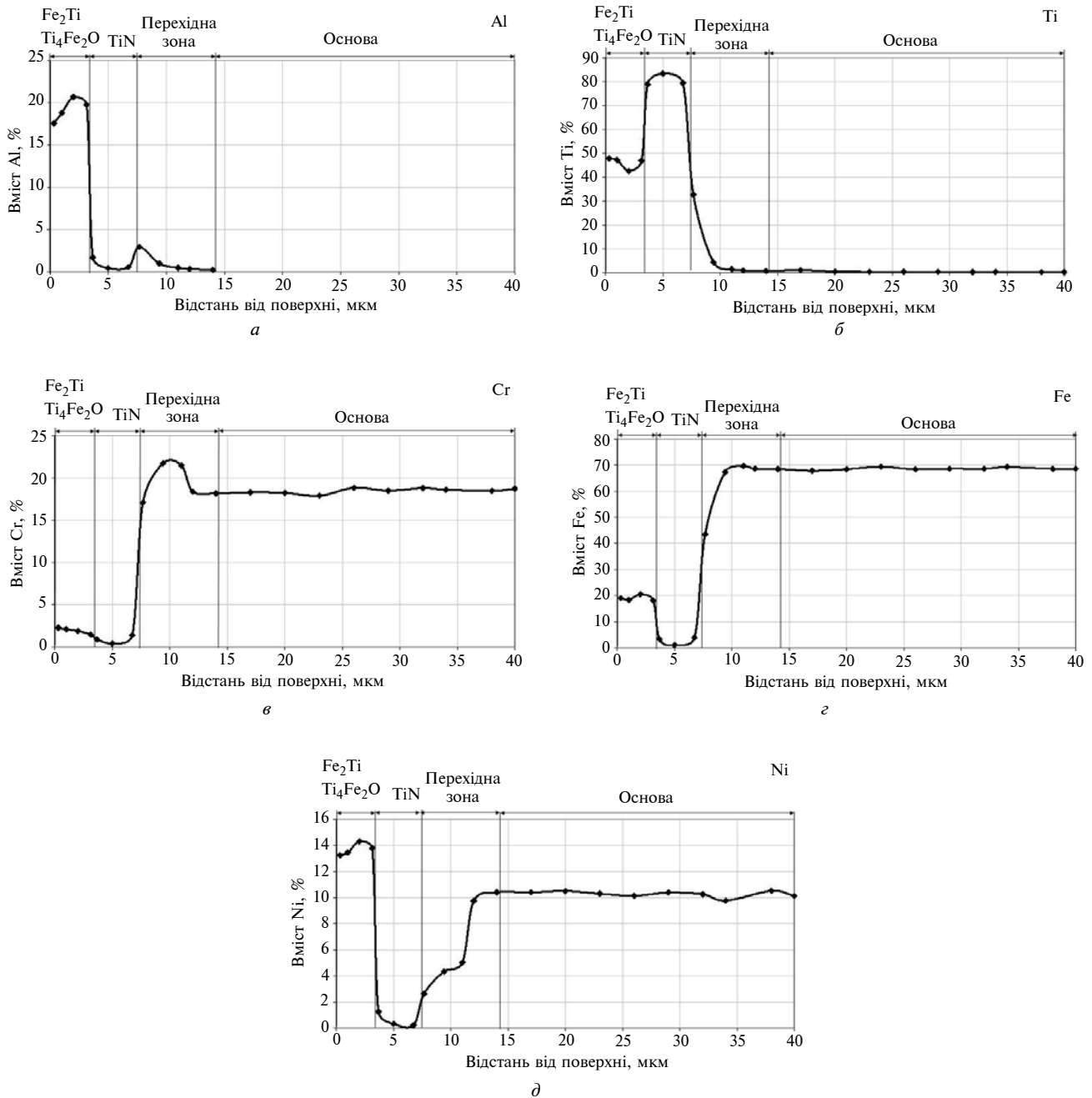


Рис. 3. Розподіл елементів по товщині покриття на сталі 12X18H10T після азоттитаноалітування

межею розділу “шар TiN-основа” становить відповідно 0,6 і 0,3 % (за масою).

На відстані 34,0 мкм від поверхні алюмінію в азоттитаноалітованому шарі виявлено не було, а масовий вміст титану відповідав його концентрації у вихідному сплаві – 0,47 %.

Разом з тим, розподіл елементів у зоні сполук у обох покриттях відрізняється в незначній мірі. Аналіз отриманих даних показав, що масова концентрація нікелю на зовнішній стороні покриття може досягати 13,0–15,0 %, що вище, ніж в основі, а хрому – 1,0–2,2 %, що, навпа-

ки, набагато нижче, ніж в основі. Разом з тим, вміст хрому та нікелю в азоттитаноалітованих покриттях виявився нижчим, ніж у титаноалітованих, що зумовлено наявністю бар'єрного шару нітриду титану TiN.

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

Мікроструктура сталі 12X18H10T після азоттитаноалітування відрізняється від мікроструктури, одержаної після титаноалітування (рис. 2, 3, *a-d*); вміст елементів – масовий.

За прийнятих умов насичення в структурі азоттитаноалітованої сталі виявляється шар нітриду титану TiN жовто-золотавого кольору, суцільний, товщиною 5,0–7,0 мкм. У структурі основи за межею розділу з шаром TiN після легкого травлення можна виявити пластинчасті включення темного кольору, які відповідають, за результатами рентгеноструктурного аналізу, фазі CrN. У структурі покриття титаноалітованої сталі 12X18H10T між шаром  $Fe_\alpha(Ti, Al)$  світло-сірого кольору та шаром сполук  $Fe_2Ti$ ,  $Ti_4Fe_2O$  виявляється шар карбіду титану TiC товщиною 0,5–1,0 мкм.

Як показали проведені дослідження (див. таблицю), максимальна мікротвердість спостерігається для шару на основі нітриду титану TiN. Слід зазначити, що зона сполук  $Fe_2Ti$ ,  $Ti_4Fe_2O$  в азоттитаноалітованому шарі на сталі

12X18H10T має твердість, вищу, ніж після титаноалітування або титанування [8, 12]. Можна вважати, що зростання мікротвердості такого покриття викликане насамперед наявністю азоту, який сприяє формуванню не тільки фази TiN, а й сполуки  $Ti_4Fe_2O_xN_{1-x}$ , заміщуючи в  $Ti_4Fe_2O$  частину атомів кисню.

### Висновки

Результати досліджень сталі 12X18H10T після хіміко-термічної обробки, яка полягала в титаноалітуванні попередньо азотованої сталі, показали, що на оброблюваній поверхні формується багатошарове покриття за участю сполук  $Fe_2Ti$ ,  $Ti_4Fe_2O$ , TiN, CrN. Шар нітриду титану TiN виконує роль бар'єра, який значною мірою гальмує взаємодію елементів покриття з основою, і навпаки.

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

У подальшому планується розробити нові способи дифузійної металізації титану і алюмінію з метою отримання жаростійких та корозійностійких покриттів.

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

ДИФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ПРИ УЧАСТИИ  
ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ НА АЗОТИРОВАННОЙ  
СТАЛИ 12X18H10T

Представлены результаты исследований комплексной обработки стали 12X18H10T. Показана возможность сочетания азотирования стали в среде аммиака при температуре 540 °С в течение 20 часов с последующим титаноалитированием порошковым методом в контейнерах с плавким затвором в условиях пониженного давления при температуре 1050 °С в течение 0,5–6 ч. Исследованы структура, фазовый и химический состав полученных покрытий. Сделаны выводы о влиянии

V.G. Khizhnyak, M.V. Arshuk, T.V. Loskutova,  
M.V. Karpets

DIFFUSION COATING WITH TITAN IN ALUMI-  
NUM AND 12X18H10T NITRATED STEEL

This study reveals the results of comprehensive treatment of 12X18H10T steel. We demonstrate the possibility of combining nitrating steel in the ammonia medium at a temperature 540 °C for 20 hours followed by titanium alumunizing relying on the powder method in containers with the consumable gate under the reduced pressure at a temperature 1050 °C for 0,5–6 hours. In addition, we examine the structure, phase and chemical composition of the obtained coatings. Finally, we describe the influence of nitrating on formation of the surface bar-

азотирования на формирование в покрытии барьерного слоя нитрида титана TiN. Можно считать, что полученные в работе покрытия будут перспективными при эксплуатации в условиях трения и износа, воздействия высоких температур и агрессивных сред.

rier layer of titanium nitride TiN. We obtain the promising coatings that can be applied under the conditions of friction, wear, high temperatures and aggressive environments.

1. *Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г.* Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
2. *Химушин Ф.Ф.* Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 748 с.
3. *Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С. та ін.* Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
4. *Коломыцев П.Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
5. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
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.* Азототитанування сталей і твердих сплавів // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2008. – № 6. – С. 83–88.
8. *Аршук М.В., Курило Н.А., Хижняк В.Г. та ін.* Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15 // Проблеми тертя та зношування. – 2009. – № 51. – С. 123–131.
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.
10. *Пермяков В.Г., Белоцкий А.В., Бильченко А.В.* Исследование высокотемпературного азотирования нержавеющей стали 1Х13 // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наук. думка, 1967. – № 1. – С. 75–80.
11. *Хижняк В.Г., Курило Н.А., Бильченко О.В.* Вплив ступеня дисоціації аміаку на структуру та властивості нержавіючих сталей // Металознавство та обробка металів. – 2009. – № 2. – С. 31–34.
12. *Хижняк В.Г., Лесечко Д.В., Кравець Т.П.* Фазовий склад комплексних азототитаноалітованих покриттів на сталях та твердих сплавах: Зб. “Матеріали для роботи в екстремальних умовах.” 2. – К.: МОН України, НТУУ “КПІ”, 2009. – С. 77–80.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
28 грудня 2010 року