

УДК 621.785

DOI: 10.20535/1810-0546.2016.6.84303

В.Г. Хижняк, Г.Ю. Калашніков, В.Ю. Штойка, Д.А. Побережний  
НТУУ "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ, БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТЮ ТИТАНУ, АЛЮМІНІЮ, ХРОМУ З БАР'ЄРНИМ ШАРОМ TiN НА СТАЛІ 9ХС

**Background.** Methods of alloy treatment with chloride phases have become widespread in chemical and thermal treatment. Chloride gas environments have been successfully used for titanizing, chromizing, aluminizing of metals and alloys. Diffusion saturation of the gas phase has got significant advantages over other methods: high-quality coatings, flexible process control, high performance and efficiency. Study of factors that affect the state of gas environment and directly the phase and chemical composition, structure and properties of coatings is of the great interest.

**Objective.** The aim of the work is to establish comprehensive thermodynamic conditions of 9HS steel saturation with the layer of nitride TiN by titanium, chromium and aluminum, establishment of the phase composition, structure and properties of coatings and rendering based on the studies of practical recommendations on technical parameters of saturation.

**Methods.** Multiple saturation of 9HS tool steel was realized in a powder mixture of metals Ti, Al, Cr,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  activator and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inert additives. Counterpoise was estimated in the temperature range 300–1500 K for systems involving saturating metals (Ti, Al, Cr), Cl, C, N, O, elements of base (Fe). Samples with coatings were studied by modern methods of physical material science.

**Results.** Investigation of gas and condensed state of system Ti–Al–Cr–C–N with different composition in the temperature range 300–1500 K showed a significant probability of 9HS steel saturation by titanium and aluminum, lower by chromium, and formation on surface phases of TiC, TiN. TiN barrier layer inhibits at CTT the division of chromium and aluminum in the outer zones of coatings and promotes on surface layer  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

**Conclusions.** Coatings with microhardness of separate components are formed on 9HS steel with TiN layer after titanium-aluminium chromizing: TiC – 35.6; TiN – 24.5;  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  – 18.5 GPa. Durability of titanium-aluminium chromizing 9HS steel with TiN barrier layer in terms of friction without lubrication is in 13.6 times higher than in the same steel after quenching and low tempering.

**Keywords:** 9HS steel; coating; saturation; structure; properties.

#### Вступ

Значного поширення в хіміко-термічній обробці набули методи поверхневої обробки сплавів із використанням хлоридних фаз [1, 2]. Дифузійне насичення з газової фази має суттєві переваги порівняно з іншими методами: високу якість покриттів, можливість гнучкого керування процесом, високу продуктивність та економічність. Таким чином, значний інтерес мають дослідження факторів, які впливають на стан газового середовища і безпосередньо на фазовий, хімічний склад, структуру, властивості покриттів. Хлоридні газові середовища успішно використовують для титанування, хромування, алітування тощо металів та сплавів. Відомо, що в процесі хіміко-термічної обробки нижчі хлориди дисоціюють на оброблюваній поверхні з виділенням насичувального металу й утворенням вищих хлоридів. Останні дифундують у реакційному просторі від поверхні вихідного сплаву до насичувального металу (Ti, V, Cr тощо), де згадані реакції перебі-

гають у зворотному напрямку [1, 2–4]. Термодинамічний аналіз реакційного простору дає змогу визначити принципову можливість насичення тим або іншим елементом чи групою елементів, а також коректно підійти до вибору раціональних технологічних параметрів процесу (складу вихідних реагентів, температури, тиску) [1, 2, 5].

У працях [5–9] наведені результати досліджень дифузійних покриттів за участю перехідних металів (Ti, Nb, Cr), бору, лантану тощо. Показано, що в перспективі покриття нового покоління з високими властивостями з'являються при реалізації можливості формування багатокомпонентних і багатошарових композицій з високою адгезією з основою.

Нині не втрачено наукового і практичного інтересу до багатошарових покриттів за участю карбіду TiC, нітриду TiN та оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9–12]. Технологічний процес їх нанесення складається з трьох незалежних процесів, параметри і порядок перебігу яких визначають будову покриття і властивості. Процес відомий під назвою хімічне

осадження з газової фази. Поширений такий варіант розміщення окремих сполук у покритті: на зовнішній стороні шар  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а біля основи –  $\text{TiC}$ . Для такого покриття характерні хімічна стабільність і стійкість до лункоутворення при точінні на задній поверхні різальної пластини. Слід зазначити, що отримати таку комбінацію шарів у покритті одним методом хіміко-термічної обробки (ХТО) неможливо.

Аналіз результатів робіт [4, 11, 12] показав, що композиція шарів  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$  відзначається в покриттях на твердих сплавах хорошими бар'єрними властивостями. Підвищення працездатності виробів в умовах дії високих температур зумовлене гальмуванням бар'єрним шаром дифузійного проникнення кисню, азоту повітря, елементів оброблюваного сплаву в покриття, елементів основи в покриття, оброблювальний сплав. Таким чином, бар'єрні шари попереджають різні види зношування, підвищують жаростійкість покриттів. Завдяки зменшенню наскрізної пористості при закритті пор окремими шарами можливе зростання корозійної стійкості виробів із такими покриттями.

### Постановка задачі

Аналіз літературних джерел, вказаних у роботі, показав можливість і доцільність формування на сталях і твердих сплавах покриттів за участю титану й алюмінію. Науково-технічна інформація щодо фізико-хімічних умов титаноалітування, структури та властивостей покриттів неповна. Таким чином, метою роботи є встановлення термодинамічних умов комплексного насичення титаном, хромом і алюмінієм сталі 9ХС із шаром нітриду  $\text{TiN}$ , встановлення фазового складу, структури, властивостей покриттів та надання на основі проведених досліджень практичних рекомендацій щодо технологічних параметрів процесів насичення.

### Матеріали і методика досліджень

У роботі при аналізі фізико-хімічних умов ХТО було використано термодинамічний підхід, спрямований на теоретичне визначення складу рівноважного середовища. При цьому визначали вплив концентрації в системі насичувальних компонентів ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ), активатора ( $\text{Cl}$ ), кисню, азоту повітря, вихідного сплаву, тиску, температури на склад реакційного середовища [13, 14].

В основу запропонованого в роботі методу ХТО покладено перебіг гетерогенних хімічних

транспортних реакцій. Насичувальний порошок, у розглядуваному випадку суміш порошків  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ , реагує з хлором (активатором) з утворенням хлоридів металів різної валентності, в т.ч. і низької. Останні потрапляють унаслідок різного парціального тиску до оброблюваної поверхні, де відбуваються реакції диспропорціонування, адсорбція  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$  сплавом, дифузія вищих хлоридів у порошкову суміш.

Реакційне середовище з точки зору можливості отримання багатокомпонентних покриттів має відповідати таким вимогам:

- парціальний тиск хлоридів насичувальних металів повинен бути досить високим;
- у газовій фазі мають міститися хлориди насичувальних металів різної валентності, що робить вірогідним перебіг зворотних транспортних реакцій;
- серед фаз у конденсованому стані мають міститися речовини, які відповідають покриттю;
- вміст у газовій та в конденсованій фазах у інтервалі температур насичення шкідливих речовин повинен бути мінімальним.

При багатокомпонентному насиченні можливість транспорту елементів буде визначатися парціальним тиском їх хлоридів, а фазовий склад покриття – фазовим складом речовин у конденсованому стані за температур ХТО.

Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 300–1500 К для систем за участю насичувальних металів ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ), хлору, вуглецю, азоту, кисню, елементів основи ( $\text{Fe}$ ). Зразки з покриттями досліджені сучасними методами фізичного матеріалознавства.

### Експериментальні результати

Результати досліджень реакційного середовища, фазового, хімічного складу, кінетичні криві росту, залежність параметрів кристалічної ґратки від товщини карбідних шарів, розподіл елементів за товщиною покриттів, результати випробувань на зносостійкість наведені в табл. 1, 2 і на рис. 1–6. Показано, що для газової складової системи  $\text{Al}-\text{Cl}-\text{C}=5,0-1,0-2,0$  (моль) вірогідна наявність чотирьох хлоридів алюмінію  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (табл. 1, система 1). Розрахунки показали екстремальну залежність парціального тиску хлоридів від температури: 500 К – для  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  і 1000 К – для  $\text{AlCl}_3$ , 1400 К – для  $\text{AlCl}$  та  $\text{AlCl}_2$ . Слід відзначити вміст у газовій фазі алюмінію в атомарному вигляді, парціальний тиск якого монотонно зростає з підвищенням температури.

Таблиця 1. Рівноважний склад багатокомпонентних систем за участю Ti, Al, Cr, Cl, C, N

Система	Склад системи, моль	Речовини, які входять до середовищ	
		Газова фаза	Конденсована фаза
1	Al-Cl-C = 5,0-1,0-2,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>6</sub> , Al	Al, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
2	Al-Cl-N = 5,0-2,0-1,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>6</sub> , Al	AlN, Al
3	Al-Cl-C-N = 5,0-2,0-1,0-1,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>6</sub> , Al	AlN, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , Al
4	Al-Cl-O = 5,0-1,0-1,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>6</sub>	AlN, Al
5	Al-Cl-C-O = 5,0-1,0-1,0-1,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>6</sub>	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
6	Al-Cl-C-O-N = 5,0-1,0-1,0-1,0-1,0	Al, Al <sub>2</sub> O, AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN, Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
7	Al-Cl-N-Fe = 5,0-2,0-1,0-2,0	AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , Al, Al <sub>2</sub> O, FeCl <sub>2</sub>	Al, AlN, Fe
8	Al-Ti-Cl-C = 2,5-2,5-2,0-1,0	AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlCl, Al, TiCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	Al, TiC, TiCl <sub>2</sub> , Ti
9	Al-Ti-Cl-C-N = 2,5-2,5-2,0-1,0-1,0	AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , Al, TiCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	AlN, Al, TiO, TiCl <sub>2</sub> , TiN, TiC
10	Al-Ti-Cl-C-N = 2,5-2,5-2,0-0,1-1,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	Al, TiC, TiN, TiCl <sub>2</sub> , Ti
11	Al-Ti-Cl-C-N = 2,5-2,5-2,0-1,0-0,1	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub>	Al, TiC, TiN, TiCl <sub>2</sub> , Ti
12	Al-Ti-Cl-C-Fe = 2,5-2,5-2,0-1,0-1,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub> , FeCl <sub>2</sub>	Al, TiC, Ti, TiCl <sub>2</sub> , Fe
13	Al-Ti-Cl-C-Fe-Cr = 2,5-2,5-2,0-1,0-0,5-1,0	AlCl, AlCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>2</sub> , TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>2</sub>	Al, TiC, Ti, TiCl <sub>2</sub> , Fe, Cr

Серед конденсованих фаз для цієї системи вірогідна наявність карбіду Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> і алюмінію, кількість якого зменшується з підвищенням температури.

Одночасна наявність у системі азоту й вуглецю (табл. 1, система 3) не впливає на склад газової фази сполук Al. Серед конденсованих фаз стабільно існують у дослідженому інтервалі температур нітрид AlN та карбід алюмінію Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Аналіз літературних джерел щодо питань фазового складу алітованих металів і сплавів показав можливість існування в покриттях карбідних фаз [16, 17]: Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> і Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub>.

Утворення нітриду алюмінію залишається маловірогідним як при азотуванні сталей зі значним вмістом алюмінію, так і при алітуванні азотованих сталей [1].

Розрахунки показали, що для систем за участю титану й алюмінію характерна наявність

у газовій фазі хлоридів обох металів з приблизно однаковим парціальним тиском за температур ХТО. Максимальний парціальний тиск мають хлорид титану TiCl<sub>2</sub> за температури 1400 К і хлорид алюмінію AlCl за температури 1500 К. Серед конденсованих фаз у системах 8, 9 (табл. 1) стабільно існує в широкому інтервалі температур (450–950 К) карбід титану TiC. У системі 9 (табл. 1) з азотом містяться нітриди TiN і AlN. Кількість сполуки TiN збільшується від 0,5 моля при 450 К до 1,0 моля за температури 950 К. Існування нітриду AlN обмежене температурою 800 К (рис. 1).

Цілком зрозуміло, що формування шарів сполук TiN, TiC відбувається за рахунок азоту й вуглецю основи [2, 12]. Першим у дослідженому інтервалі температур утворюється і примикає до основи шар TiN, наступним – шар TiC. Вільна енергія утворення сполуки TiN при 1000 К

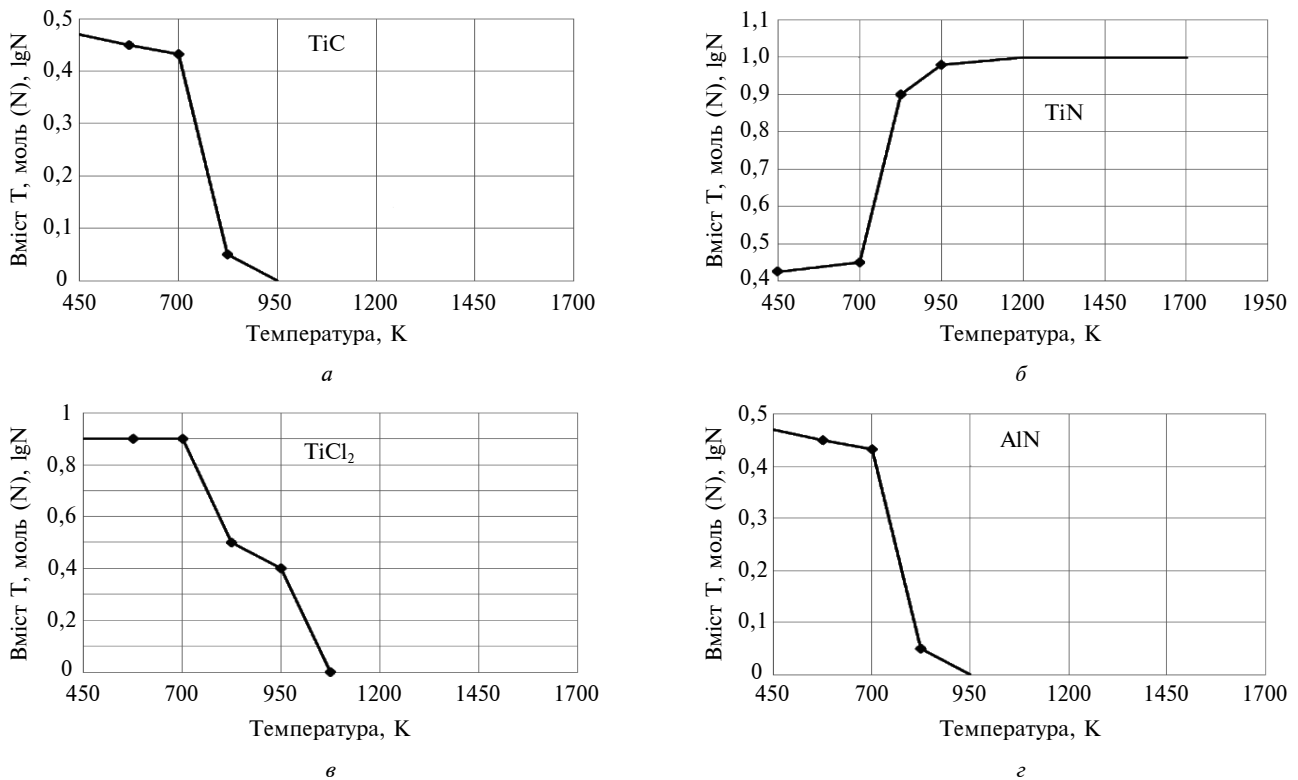


Рис. 1. Вміст речовин у конденсованому стані системи  $\text{Ti-Al-Cl-C-N} = 2,5-2,5-2,0-1,0-1,0$  (моль): а –  $\text{TiC}$ ; б –  $\text{TiN}$ ; в –  $\text{TiCl}_2$ ; г –  $\text{AlN}$

становить – 58 ккал/моль,  $\text{TiC}$  – 41 ккал/моль. Слід зазначити, що шар на основі сполуки  $\text{TiCN}$  при титаноалітуванні азотованих сталей У10А, 9ХС, ШХ15, твердих сплавів не виявлено.

На рис. 2 показані криві, які характеризують залежність товщини шару сполуки  $\text{TiC}$  від часу насичення за температур 1223, 1273 і 1323 К. Товщина шару  $\text{TiN}$  за певних умов азотититаноалітування більша за товщину  $\text{TiC}$  на 0,5–1,5 мкм. Очевидно, що при дифузійному механізмі росту транспортний підвід азоту і вуглецю до поверхні на перших етапах ХТО відбувається швидко (зразок 5). Як вже зазначалося, адсорбовані поверхнею атоми титану взаємодіють з вуглецем і азотом основи з утворенням двошарової композиції  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ . Дифузійний підвід вуглецю до зовнішньої сторони дифузійної зони в сполуку  $\text{TiC}$  гальмується шаром  $\text{TiN}$ . Останній зі збільшенням часу ХТО росте в товщині й таким чином посилює бар'єрні функції. На сталях У10А, 9ХС, ШХ15 товщина шару  $\text{TiC}$  після титанування подібним, як у запропонованій роботі, способом практично у два рази більша [12]. На зразку 4 (табл. 2) шар нітриду  $\text{TiN}$  на сталі нанесений перед процесом ХТО. При титаноалюмохромуванні утворення шару  $\text{TiC}$  відбувається за схожих, як для зразка 5 (табл. 2), умов.

Як показано в [10, 12], утворена на поверхні сплавів композиція шарів  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  виконує бар'єрні функції не тільки відносно С, N, O при ХТО, але і при експлуатації виробів з покриттями в умовах тертя ковзання, дії високих температур.

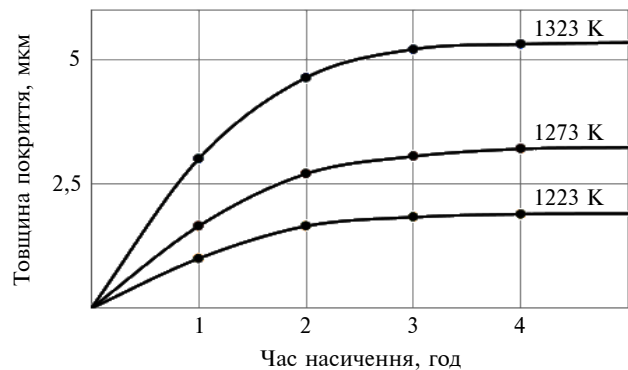


Рис. 2. Залежність товщини шару  $\text{TiC}$  на сталі 9ХС від часу насичення. Азотититаноалітування:  $\text{Ti}$  (50 %);  $\text{Al}$  (10 %);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (36 %);  $\text{NH}_4\text{HCl}$  (4 %). Попереднє азотування:  $t = 813$  К,  $\tau = 20$  год

Аналіз результатів досліджень параметрів кристалічних ґраток шарів  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$  на сталі 9ХС показав залежність від часу насичення (рис. 3). Встановлене в роботі зменшення параметра крист-

Таблиця 2. Фазовий склад і властивості покриттів на сталі 9ХС

Номер зразка	Тип покриття й умови його отримання	Зони покриття	Фазовий склад	Параметри ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа
1	TiN, нанесення методом фізичного осадження з газової фази, $t = 823$ К, $\tau = 1$ год	Зона сполук	TiN	0,4244	5,5	20,4
2	TiC, дифузійне насичення з газової фази, $t = 1323$ К, $\tau = 4$ год	Зона сполук	Fe <sub>2</sub> Ti	$a = 0,4704$ $c = 0,7668$	1,5	7,5
			TiC	0,4328	14,0	32,8
		Перехідна зона	Перліт: Fe <sub>a</sub> (Cr, Si, Ti), TiC, Fe <sub>3</sub> C	0,2889	–	2,1–1,8
		Основа	Fe <sub>a</sub> (Cr, Si), Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> C	–	–	1,8
3*	Титаноалюмохромування сталі 9ХС із шаром TiN у порошках складу: Ti (25 %), Cr (25 %), Al (10 %), NH <sub>4</sub> Cl (5 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35 %), $t = 1323$ К, $\tau = 4$ год	Зона сполук	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O	$a = 1,1354$	2,0–3,0	6,5
			TiC	0,4330	25,0–28,0	34,5
		Перехідна зона	Перліт: Fe <sub>a</sub> (Ti, Al, Cr), TiC, Fe <sub>3</sub> C, Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	0,2910 –	25,0–30,5	2,3–1,8
4*	Титаноалюмохромування в порошках складу: Ti (25 %), Cr (25 %), Al (10 %), NH <sub>4</sub> Cl (5 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35 %), $t = 1323$ К, $\tau = 4$ год  Сталі з шаром TiN	Зона сполук	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	$a = 1,118$ $b = 1,2135$ $c = 0,4509$	2,0–5,0	18,50
			TiC	$a = 0,4318$	11,5–13,0	35,6
			TiN	$a = 0,4251$	5,0–6,0	24,5
		Перехідна зона	Перліт: Fe <sub>a</sub> (Ti, Al, Cr), Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , TiC	0,2881 – –	15,0	1,9–1,8
5	Азототитаноалітування в порошках складу: Ti (35 %), Al (20 %), NH <sub>4</sub> Cl (5 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40 %), $t = 1323$ К, $\tau = 4$ год  Сталь попередньо азотована: $t = 813$ К, $\tau = 16$ год	Зона сполук	Fe <sub>2</sub> (Ti, Al) <sub>4</sub> ON	0,11293	16,5	15,5
			TiC	0,4304	5,5	34,0
			TiN	0,4253	6,0	23,8
		Перехідна зона	Перліт: Fe <sub>a</sub> (Ti, Al), Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> C	0,2883	13,0	3,6–1,8

\*У покриттях зразків 3, 4 виявлена наявність на поверхні сполуки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; зразка 3 – сполуки Fe<sub>2</sub>(Al, Ti)C<sub>14</sub>,  $a = 0,4909$ ;  $c = 0,8010$ ; зразка 4 – сполуки AlTi<sub>3</sub>,  $a = 0,5740$ ;  $c = 0,4638$  нм.

талічної ґратки сполуки TiC і зростання TiN при збільшенні часу насичення можуть бути зумовлені різними факторами. Мова йде насамперед про зміну концентрації в сполуках відповідно вуглецю або азоту, а також про склад елементів металевої підґратки. Відомо, що зменшення періоду ґратки фаз проникнення при відхиленні

складу від стехіометричного має місце як для звичайних зразків, так і для плівок [15]. Слід зазначити, що абсолютні значення періодів ґратки плівкових агрегатів більші, ніж масивних. Останнє зумовлене впливом на період ґратки залишкових напружень, розміру зерен, наявності домішок проникнення та заміщення [14, 15].

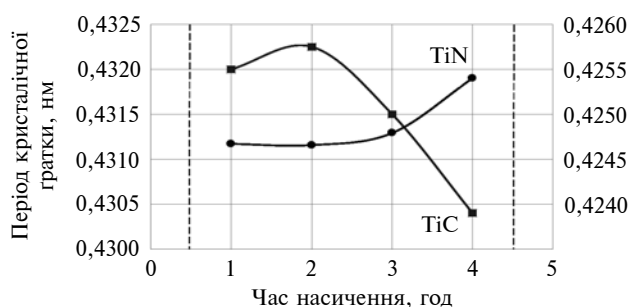
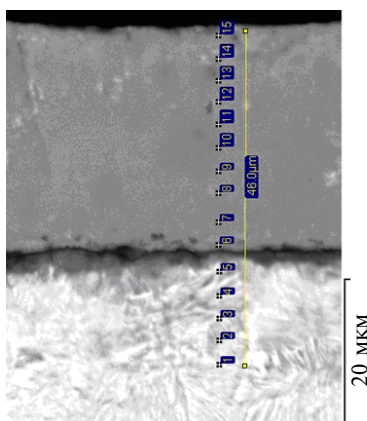
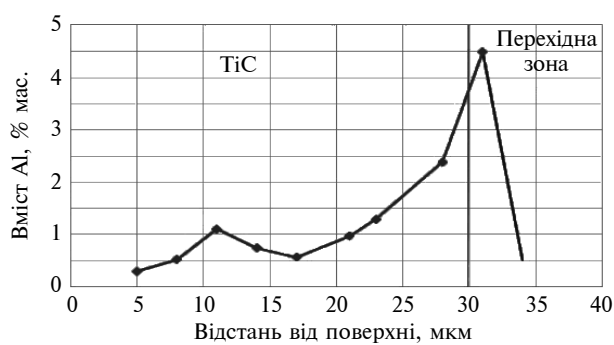


Рис. 3. Вплив часу насичення на період ґратки сполук покриття TiC і TiN; зразок 5. Температура титаноалітування 1323 К. Склад насичувальної суміші: Ti (35 %); Al (20 %); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40 %); NH<sub>4</sub>Cl (5 %). 9ХС азотована:  $t = 813$  К,  $\tau = 20$  год

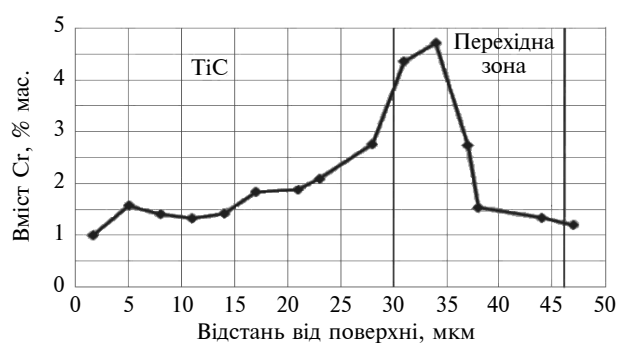
Аналіз результатів досліджень ХТО сталі 9ХС (табл. 2, зразки 2–5) показав суттєвий вплив насичувального середовища і стану поверхні на фазовий і хімічний склад покриттів. Отримані в роботі дифузійні шари після однокомпонентного титанування і титаноалюмохромування (табл. 2, зразки 2, 3) складаються із шару карбіду титану TiC і шарів на зовнішній стороні: Fe<sub>2</sub>Ti (зразок 2); Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O (табл. 2, зразок 3). Формування останніх зумовлене недостатньою кількістю вуглецю, який дифундує з основи до поверхні й утворює сполуку TiC. Позитивною особливістю будови покриття на зразку 3 є значна товщина шару TiC при збереженні високої мікротвердості, прак-



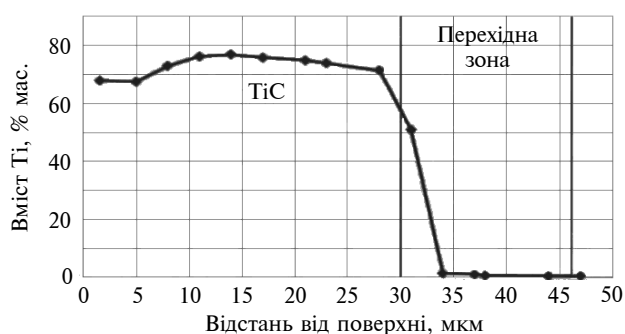
а



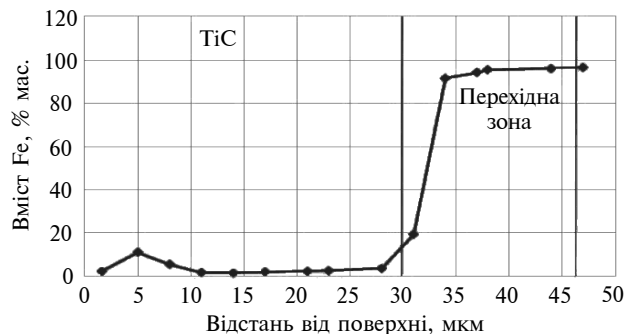
б



в



г

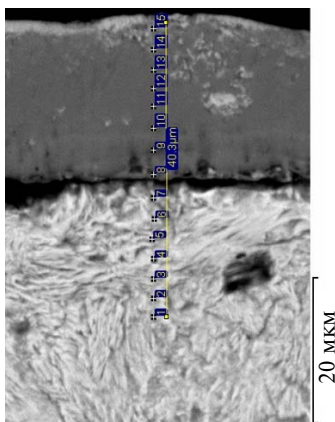


д

Рис. 4. Мікроструктура титанохромоалітованої сталі 9ХС (а), розподіл елементів за товщиною покриття титанохромоалітованої сталі 9ХС (електронний мікроскоп): алюмінію (б), хрому (в), титану (г), феруму (д);  $t = 1323$  К,  $\tau = 4$  год; склад суміші: Cr (25 %), Ti (25 %), Al (10 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36 %), NH<sub>4</sub>Cl (4 %); зразок 3.

тична безпористість, хороша адгезія з основою. Слід зазначити, що Al та Cr практично відсутні на зовнішній стороні покриття, їх концентрація досягає максимуму в перехідній зоні біля межі і становить 4,5–5,0 % мас.

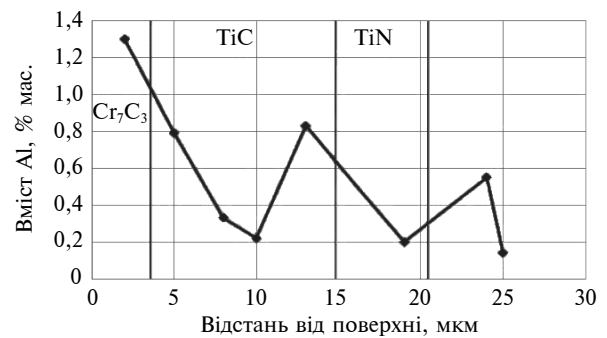
Бар'єрний шар TiN на сталі 9XC суттєво впливає на фазовий склад і характер розподілу елементів у дифузійній зоні (табл. 2, зразок 4). Шар TiN після титаноалюмохромування контактує безпосередньо з основою, а утворені шари сполук TiC, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> містяться над шаром TiN.



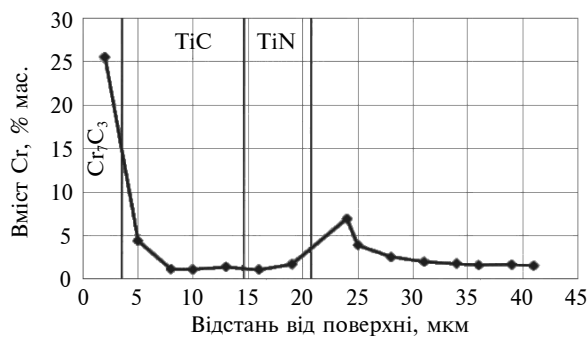
a

Формування сполук TiC, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> відбувається за рахунок екстракції вуглецю та заліза основи до поверхні титаном і хромом. При цьому Cr та Al незначною мірою розчиняються в шарах TiN, TiC (рис. 4).

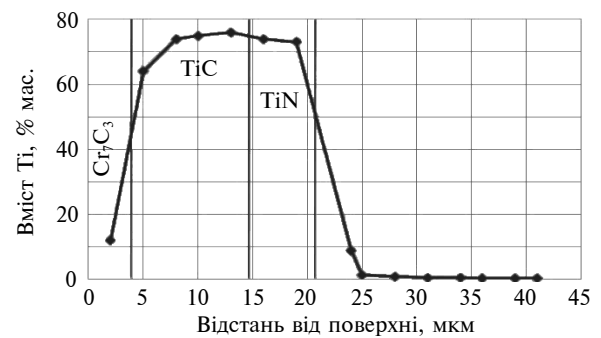
Отримані в роботі покриття виявляються на поперечних шліфах в електронному мікроскопі у вигляді світлосірих, сірих смуг з чіткою слабкорозвиненою границею з основою або з границею шарів TiN–TiC (рис. 4, 5). Як вже зазначалося, титанохромоалітоване покриття на сталі



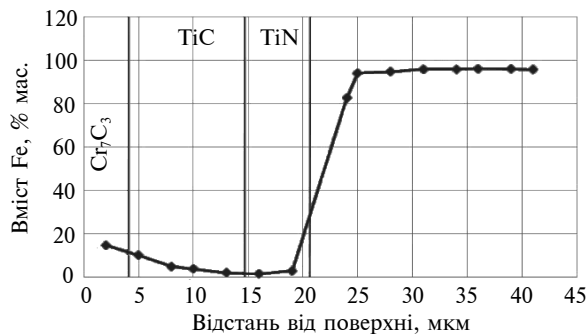
б



в



г



д



е

Рис. 5. Мікроструктура титанохромоалітованої сталі 9XC із шаром TiN (a), розподіл елементів за товщиною покриття титанохромоалітованої сталі 9XC із шаром TiN (електронний мікроскоп): алюмінію (б), хрому (в), титану (г), заліза (д), нітрогену (е);  $t = 1323 \text{ K}$ ,  $\tau = 4 \text{ год}$ , суміш: Cr (25 %), Ti (25 %), Al (10 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36 %), NH<sub>4</sub>Cl (4 %); зразок 4

9ХС (зразок 4) складається зі сполук  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ . Шар сполуки  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  розміщений на зовнішній стороні дифузійної зони, має світло-сірий колір на сірому фоні шару  $\text{TiC}$ . У деяких місцях покриття  $\text{TiC}$  виявляються окремі вclusions фази  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  розміром 0,5–4,5 мкм.

При аналізі в оптичному мікроскопі шар  $\text{TiN}$  має характерний світлозолотавий колір, що свідчить про близькість складу  $\text{TiN}$  до стехіометричного.

Як уже зазначалося, розрахунковий фазовий склад конденсованих систем термодинамічних моделей при багатокомпонентному насиченні може відповідати фазовому експериментальному складу. В [12] показано, що титанування азотованих сталей У10А, ШХ15 супроводжується формуванням двошарового покриття  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ . Було показано, що шар  $\text{TiN}$  у композиції шарів  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  має високі бар'єрні властивості, які гіпотетично можуть бути реалізованими при титаноалітуванні азотованої сталі 9ХС або сталі 9ХС із шаром  $\text{TiN}$ , нанесеним методом фізичного осадження з газової фази.

Результати вимірювання мікротвердості досліджених покриттів на сталі 9ХС наведено в табл. 2. Аналіз отриманих даних показав, що найвищу мікротвердість серед досліджених мають шари на основі карбіду титану  $\text{TiC}$ : 32,8–35,6 ГПа. Досить висока твердість шару сполуки  $\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Al})_4\text{ON}$  зразка 5 зумовлена високим вмістом азоту, що підтверджено мікрорентгеноспектральним аналізом.

Мікротвердість шару  $\text{TiN}$  на сталі, отриманого методом фізичного осадження, становить 20,4 ГПа (зразок 1). Після титаноалюмохромування мікротвердість цього шару збільшилась і стала дорівнювати 24,5 (зразок 4). Зростання мікротвердості зумовлене легуванням шару  $\text{TiN}$  при титаноалюмохромуванні. Шар  $\text{TiN}$  формується на азотованій сталі, шар  $\text{TiC}$  – на шарі  $\text{TiN}$ , зовні розміщується оксид  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ . Цілковито зрозуміло, що при утворенні шарів  $\text{TiC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$  вуглець, залізо дифундують з основи до поверхні крізь шар  $\text{TiN}$  і, за даними спектрального аналізу, незначною мірою розчиняється в ньому, змінюючи твердість (зразок 5).

Для досліджень зносостійкості використовували сталь з однієї заготовки. Контрольні зразки гартували від температури 1120 К в олії з подальшим низьким відпуском за температури 473 К на твердість 60–62 HRC [18].

Інтенсивність зношування оцінювали за формулою

$$I = \frac{h}{V\tau} \cdot 10^{-4},$$

де  $I$  – відносний знос;  $h$  – розміри зони контакту;  $V$  – швидкість ковзання;  $\tau$  – час випробування, с.

На рис. 6 зображено графічні залежності відносного зносу сталі 9ХС з різними покриттями від швидкості ковзання в умовах тертя ковзання без змащування. Характерним для залежності зносу від швидкості ковзання для умов випробувань є зростання зносу зі збільшенням швидкості, а також наявність мінімуму на кривій 5.

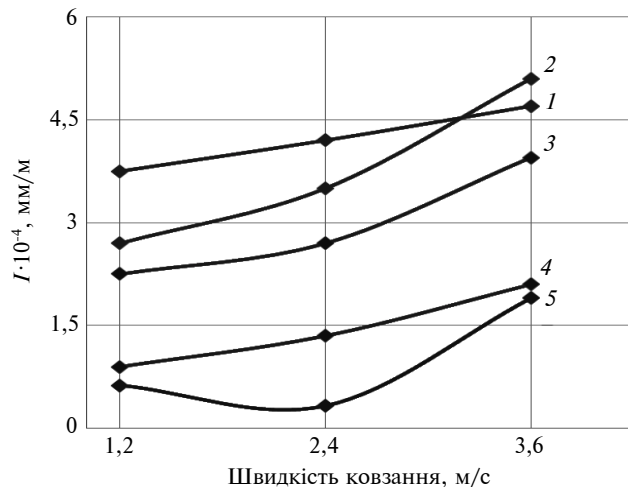


Рис. 6. Залежність відносного зносу сталі 9ХС від швидкості ковзання; навантаження – 50 Н, час – 120 с: 1 – сталь 9ХС після гартування та низького відпуску на твердість 60–62 HRC; 2 – покриття  $\text{TiN}$  (зразок 1); 3 – покриття  $\text{TiC}$  (зразок 2); 4 – покриття  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$  (зразок 5); 5 – покриття  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (зразок 4)

Вважають [19], що для залежності відносного зносу від швидкості ковзання може бути виявлена екстремальна швидкість  $V_0$ , для якої знос буде мінімальним. Отримані результати в широких діапазонах швидкостей ковзання показали, що нанесені покриття сприяють збільшенню  $V_0$  та зменшенню відносного зносу. Цілком зрозуміло, що причиною встановленої залежності є покриття з високим комплексом властивостей, наявність яких зменшує рівень контактної взаємодії та температуру в зоні тертя. В результаті змінюється механізм зношування.

Відомо [10, 12, 20], що зношування за швидкостей тертя, не набагато менших за швидкість мінімального зносу ( $V_0$ ), має адгезійний характер, за вищих – окиснювальний. Саме за швидкості тертя, близької до  $V_0$ , між покриттям і контртілом встановлюється щільний і стабільний за властивостями контакт за рахунок формування оксидної плівки, вірогідно  $\text{TiO}_2$ , з низьким коефіцієнтом тертя, високою адгезією з основою, хорошою жаростійкістю і достатньою мікро-



твердістю. В таких умовах покриття сильно знижують відносний знос виробу.

На реальних інструментах встановлення раціональних технологічних параметрів покриттів (товщина і правильне розміщення окремих шарів) є важливою задачею. Проведені в роботі дослідження дали можливість розмістити покриття за збільшенням зносостійкості сталі 9ХС у такому порядку: TiN–TiC, Fe<sub>2</sub>Ti–TiC, TiN, Fe<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O–TiN, TiC, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

### Висновки

Дослідження газового та конденсованого станів системи Ti–Al–Cr–C–N різного складу в інтервалі температур 300–1500 К показали значну вірогідність насичення сталі 9ХС титаном і алюмінієм, меншу хромом, утворення на поверхні фаз TiC, TiN.

Встановлено вплив бар'єрного шару TiN, нанесеного методом фізичного осадження на сталь

9ХС, на фазовий, хімічний склад, товщину титаноалюмохромованих покриттів. Бар'єрний шар TiN при ХТО гальмує розподіл хрому, алюмінію в зовнішніх зонах покриттів і сприяє формуванню на поверхні шару Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

На сталі 9ХС із шаром TiN після титаноалюмохромовання формуються покриття з мікротвердістю окремих складових: TiC – 35,6; TiN – 24,5; Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> – 18,5.

Зносостійкість титаноалюмохромованої сталі 9ХС з бар'єрним шаром TiN в умовах тертя ковзання без змащування в 13,6 рази вища, ніж сталі після гартування та низького відпуску.

Подальша робота буде спрямована на дослідження можливості використання розглянутих покриттів для підвищення роботоздатності інструментів зі сталі 9ХС, таких як мітчики, плашки, матриці та пуансони.

### Список літератури

1. Ворошин Л.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А. Теория и технология химико-термической обработки. – М.; Мн.: Новое знание, 2010. – 304 с.
2. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах / В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова та ін. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
3. Легирование железа через газовую хлоридную фазу / Ю.Г. Гуревич, В.Я. Буланов, Н.В. Германюк и др. – Свердловск: УРО АН СССР, 1992. – 190 с.
4. Фізико-хімічні умови нанесення, структура та властивості покриттів за участю титану і алюмінію на технічному залізі / В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, Д.В. Лесечко, Т.В. Лоскутова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – 2, № 3. – С. 717–722.
5. Boriding kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers formed on AISI 1045 steel / J. Zuno-Silva, M. Ortiz-Dominguez, M. Keddad et al. // J. Min. Metall. Sect. B-Metall. – 2014. – 50, iss. 2. – P. 101–107. doi: 10.2298/JMMB140323019Z
6. Boroaluminide coatings on ferritic-martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation / S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas // Surface and Coatings Technology. – 2008. – 202. – P. 3263–3271. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.11.034
7. Microstructures and wear resistance of chromium coatings on P110 steel fabricated by pack cementation / N. Lin, F. Xie, J. Zhou et al. // J. Cent. South Univ. Technol. – 2010. – 17. – P. 1155–1162. doi: 10.1007/s11771-010-0612-3
8. Tohru Arai, Sigeo Moriyama. Growth behavior of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by Salt immersion coating process // Thin Solid Films. – 1995. – 259. – P. 174–180. doi:10.1016/0040-6090(94)06452-0
9. Formation of titanium carbide coating with microporous structure / Y. Luo, S. Ge, Z. Jin, J. Fisher // Appl. Phys A. – 2010. – 98. – P. 765–768. doi: 10.1007/s00339-009-5495-5
10. Nick C. Coatings improve tool life, increase productivity // Manufacturing Eng. – 1986. – 96. – P. 26–31.
11. High temperature mechanical properties of physical vapour deposited titanium nitride / S.J. Bull, D.S. Rickerby, J.C. Knight, T.F. Page // Surf. Eng. – 1992. – 8, iss. 3. – P. 193–198. doi: 10.1179/sur.1992.8.3.193
12. Харченко Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І. Ультрадисперсні дифузійні карбонітридні покриття на сталях та твердих сплавах. – Суми: СОІ ППО, 2011. – 122 с.
13. Синярев Г.Б., Ватолин П.О., Трусов Б.Г. Использование ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 254 с.
14. Kanyashin Yu. The mechanism of interaction between Cl-containing gaseous phase and cemented carbides in the chemical vapour deposition process // Thin Solid Films. – 1994. – 249. – P. 174–182. doi: 10.1016/0040-6090(94)90757-9
15. Андреевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения // Успехи химии. – 1997. – № 66 (1). – С. 57–77.
16. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.
17. Танапко И.А., Богданова С.В. Исследование фазово-структурных превращений в алитированном слое сталей различного состава после термической обработки // Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – Мн.: Белорус. политехн. ин-т, 1977. – С. 51–52.

18. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – М.: Металлургия, 1968. – 568 с.
19. Influence of carbide substrates on tribological properties of chromium and chromium-nitride coatings: applications to wood machining / C. Nourean, E. Joranal, C. Deces-Petit et al. // *Wear*. – 2005. – **258**, iss. 1-4. – P. 157–165. doi: 10.1016/j.wear.2004.09.034
20. Верещака А.С., Третьяков И.Т. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.

### References

1. L. Voroshnyn *et al.*, *Theory and Technology of Chemical-Thermal Treatment*. Moscow, Russia; Minsk, Belarus: Novoe Znanie, 2012 (in Russian).
2. V. Loskutov *et al.*, *Carbide Coating on Steel and Hard Alloys*. Ternopil, Ukraine: Lileya, 1998 (in Ukrainian).
3. Yu. Gurevich *et al.*, *Doping with Iron Chloride through the Gas Phase*. Sverdlovsk, Russia: Ural Department of the USSR Academy of Sciences, 1992 (in Russian).
4. V. Hizhnyak *et al.*, “Physical-chemical conditions of application, structure and properties of coatings featuring titanium and aluminum on a technical iron”, *Fizika i Himiya Tverdogo Tila*, no. 3, pp. 717–722, 2011 (in Ukrainian).
5. J. Zuno-Silva *et al.*, “Boriding kinetics of Fe<sub>2</sub>B layers formed on AISI 1045 steel”, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall*, vol. 50, iss. 2, pp. 101–107, 2014. doi: 10.2298/JMMB140323019Z
6. S. Tsipas *et al.*, “Boroaluminide coatings on ferritic-martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 3263–3271, 2008. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.11.034
7. N. Lin *et al.*, “Microstructures and wear resistance of chromium coatings on P110 steel fabricated by pack cementation”, *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 17, pp. 1155–1162, 2010. doi: 10.1007/s11771-010-0612-3
8. Tohru Arai and Sigeo Moriyama, “Crowth behavior of chromium carbide and niobium carbide layers on steel substrate, obtained by Salt immersion coating process”, *Thin Solid Films*, vol. 259, pp. 174–180, 1995. doi:10.1016/0040-6090(94)06452-0
9. Y. Luo *et al.*, “Formation of titanium carbide coating with microporous structure”, *Appl. Phys A*, vol. 98, pp. 765–768, 2010. doi: 10.1007/s00339-009-5495-5
10. C. Nick, “Coatings improve tool life, increase productivity”, *Manufacturing Eng.*, no. 96, pp. 26–31, 1986.
11. S. Bull *et al.*, “Temperature mechanical properties of physical vapour deposited titanium nitride”, *Surf. Eng.*, vol. 8, iss. 3, pp. 193–198, 1992. doi: 10.1179/sur.1992.8.3.193
12. N. Harchenko *et al.*, *Superdispersed Carbo Nitride Diffusion Coatings on Steel and Hard Alloys*. Sumy, Ukraine: SOI PPO, 2011 (in Ukrainian).
13. H. Sinyarev *et al.*, *Using Computers for Thermodynamic Calculations of Metallurgical Processes*. Moscow, SU: Nauka, 1982 (in Russian).
14. Yu. Kanyashin, “The mechanism of interaction between Cl-containing gaseous phase and cemented carbides in the chemical vapour deposition process”, *Thin Solid Films*, vol. 249, pp. 174–182, 1994. doi: 10.1016/0040-6090(94)90757-9
15. R. Andrievskiy, “Synthesis and properties of the films implementation phase”, *Uspehi Himii*, no. 66 (1), pp. 57–77, 1997 (in Russian).
16. A. Minkevich, *Chemical Heat Treatment of Metals and Alloys*. Moscow, Russia: Mashinostroenie, 1964 (in Russian).
17. I. Tanapko and S. Bogdanova, “The research phase of structural transformations in the aluminized layer of steels of different composition after heat treatment”, in *Chemical Heat Treatment of Metals and Alloys*. Minsk, SU: Belarusian Polytechnic Institute, 1977, pp. 51–52 (in Russian).
18. Yu. Geller, *Tool Steel*. Moscow, SU: Mashinostroenie, 1968 (in Russian).
19. C. Norea *et al.*, “Influence of carbide substrates on tribological properties of chromium and chromium-nitride coatings: applications to wood machining”, *Wear*, 2005, vol. 258, iss. 1-4, pp. 157–165. doi: 10.1016/j.wear.2004.09.034
20. A. Vereschaka and I. Tretyakov, *Cutting Tools with Wear-Resistant Coatings*. Moscow, SU: Mashinostroenie, 1986 (in Russian).

В.Г. Хижняк, Г.Ю. Калашніков, В.Ю. Штойка, Д.А. Побережний

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ, БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ ЗА УЧАСТЮ ТИТАНУ, АЛЮМІНІЮ, ХРОМУ З БАР'ЄРНИМ ШАРОМ TiN НА СТАЛІ 9ХС

**Проблематика.** Значного поширення в хіміко-термічній обробці (ХТО) набули методи поверхневої обробки сплавів із використанням хлоридних фаз. Хлоридні газові середовища успішно використовуються для титанування, хромування, алітування металів та сплавів. Дифузійне насичення з газової фази має суттєві переваги порівняно з іншими методами: високу якість покриттів, можливість гнучкого керування процесом, високу продуктивність та економічність. Таким чином, значний інтерес мають дослідження факторів, які впливають на стан газового середовища і безпосередньо на фазовий, хімічний склад, структуру, властивості покриттів.

**Мета дослідження.** Метою роботи є встановлення термодинамічних умов комплексного насичення титаном, хромом і алюмінієм сталі 9ХС із шаром нітриду TiN, встановлення фазового складу, структури, властивостей покриттів та надання на основі проведених досліджень практичних рекомендацій щодо технологічних параметрів процесів насичення.

**Методика реалізації.** Комплексне насичення інструментальної сталі 9ХС проводили в порошковій суміші металів Ti, Al, Cr, активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  та інертної домішки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рівновагу оцінювали в інтервалі температур 300–1500 К для систем за участю насичувальних металів (Ti, Al, Cr), хлору, вуглецю, азоту, кисню, елементів основи (Fe). Зразки з покриттями досліджено сучасними методами фізичного матеріалознавства.

**Результати досліджень.** Дослідження газового та конденсованого станів системи Ti–Al–Cr–C–N різного складу в інтервалі температур 300–1500 К показали значну вірогідність насичення сталі 9ХС титаном та алюмінієм, меншу хромом, утворення на поверхні фаз TiC, TiN. Бар'єрний шар TiN при ХТО гальмує розподіл хрому, алюмінію в зовнішніх зонах покриттів і сприяє формуванню на поверхні шару  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

**Висновки.** На сталі 9ХС із шаром TiN після титаноалюмохромовання формуються покриття з мікротвердістю окремих складових: TiC – 35,6; TiN – 24,5;  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  – 18,5 ГПа. Зносостійкість титаноалюмохромованої сталі 9ХС з бар'єрним шаром TiN в умовах тертя ковзання без змащування в 13,6 разу вища, ніж цієї ж сталі після гартування та низького відпуску.

**Ключові слова:** сталь 9ХС; покриття; насичення; структура; властивості.

В.Г. Хижняк, Г.Ю. Калашников, В.Ю. Штойка, Д.А. Побережный

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ УЧАСТИИ ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, ХРОМА С БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ TiN НА СТАЛИ 9ХС

**Проблематика.** Широкое распространение в химико-термической обработке (ХТО) получили методы обработки сплавов с использованием хлоридных фаз. Хлоридные газовые среды успешно используются для титанирования, хромирования, али-тирования металлов и сплавов. Диффузное насыщение из газовой фазы имеет существенные преимущества по сравнению с другими методами: высокое качество покрытий, возможность гибкого управления процессом, высокую производительность и экономичность. Таким образом, значительный интерес представляют исследования факторов, влияющих на состояние газовой среды и непосредственно на фазовый, химический состав, структуру и свойства покрытий.

**Цель исследования.** Целью работы является установление термодинамических условий комплексного насыщения титаном, хромом и алюминием стали 9ХС со слоем нитрида TiN, установление фазового состава, структуры, свойств покрытий и предоставление на основе проведенных исследований практических рекомендаций по технологическим параметрам процессов насыщения.

**Методика реализации.** Комплексное насыщение инструментальной стали 9ХС проводили в порошковой смеси металлов Ti, Al, Cr, активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и инертной добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Равновесие оценивали в интервале температур 300–1500 К для систем с участием насыщающих металлов (Ti, Al, Cr), хлора, углерода, азота, кислорода, элементов основы (Fe). Образцы с покрытиями исследованы современными методами физического материаловедения.

**Результаты исследований.** Исследование газового и конденсированного состояний системы Ti–Al–Cr–C–N различного состава в интервале температур 300–1500 К показали значительную вероятность насыщения стали 9ХС титаном и алюминием, меньше хромом, образование на поверхности фаз TiC, TiN. Барьерный слой TiN при ХТО тормозит перераспределение хрома, алюминия во внешних зонах покрытий и способствует формированию на поверхности слоя  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

**Выводы.** На стали 9ХС со слоем TiN после титаноалюмохромования формируются покрытия с микротвердостью отдельных составляющих: TiC – 35,6; TiN – 24,5;  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  – 18,5 ГПа. Износостойкость титаноалюмохромованной стали 9ХС с барьерным слоем TiN в условиях трения скольжения без смазки в 13,6 раза выше, чем этой же стали после закалки и низкого отпуска.

**Ключевые слова:** сталь 9ХС; покрытия; насыщение; структура; свойства.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ "КПІ ім. І. Сікорського"

Надійшла до редакції  
05 вересня 2016 року