

*М. В. Аришук, асп.,
Н. А. Курило, асп.,
В. Г. Хижняк, д-р техн. наук, проф.,
Т. В. Лоскутова, канд. техн. наук,
В. Д. Лесечко, асп.*

КОМПЛЕКСНІ ПОКРИТТЯ ЗА УЧАСТІ ТИТАНУ Й АЛЮМІНІЮ НА СТАЛІ ШХ15

Київський національний технічний університет України «КПІ»,
Kurilo_Nadezhda@meta.ua

Розглянуто структуру, фазовий та хімічний склад, мікротвердість поверхневих зон сталі ШХ15 після хіміко-термічної обробки розробленими авторами методами: азотування з наступним титануванням та азотування з наступним титаноалітуванням. Встановлено мікротвердість багат шарових покриттів. Показано, що зносостійкість сталі ШХ15 в умовах тертя ковзання без змащування з захисними покриттями зростає в 2,5 – 9,7 разу порівняно з вихідною.

Вступ. Властивості та характеристики поверхні деталей машин та інструментів після дифузійного насичення в значній мірі визначаються концентрацією та розподілом насичувальних елементів та елементів основи в покритті і перехідній зоні. Останнє залежить від особливостей технологічних прийомів обробки та закономірностей дифузії [1; 2]. Наприклад, при дифузійній металізації перехідними металами IV – VI груп періодичної системи залежно від вмісту вуглецю в оброблюваних сплавах можливе утворення покриттів на основі карбідів, інтерметалідів, відповідних твердих розчинів або багат шарових покриттів за участі цих сполук [1; 3 – 6].

Сполуки перехідних металів IV – VI груп періодичної системи (карбід титану TiC, нітрид титану TiN, борид титану TiB₂ тощо) знайшли використання як моно- та багат шарові покриття на сталях і твердих сплавах. Композиції покриття – сталь, покриття – твердий сплав поєднують високу твердість та хімічну стабільність, корозійну та зносостійкість, низький коефіцієнт тертя покриттів із в'язкістю основи. На сьогодні знайшли практичне використання

карбід титану TiC, нітрид титану TiN та оксид алюмінію Al₂O₃ [4; 5; 7; 8], які утворюють на виробах багатошарові покриття з певним розташуванням окремих фазових складових.

Постановка завдання. Методами багатокомпонентної дифузійної металізації можливе одержання на сталях комплексних покриттів за участю декількох карбідів перехідних металів [9 – 11]. В роботах [1; 9] наведені результати досліджень процесів поверхневого насичення технічного заліза і сталей титаном і алюмінієм. На вуглецевих сталях в дифузійній зоні були виявлені такі фази: карбід титану TiC, алюмінід титану Al₃Ti та твердий розчин на основі заліза. Титаноалітовані покриття на сталі У8А мають високу зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування та жаростійкість. Крім того, в роботах [5; 12] було показано, що мікротвердість покриттів на основі нітриду (Ti, Al)N виявляється набагато вищою за мікротвердість покриття TiN, отриманого за звичайною технологією.

Таким чином, у запропонованій роботі вирішується завдання отримання на сталях комплексних покриттів за участі титану та алюмінію, дослідження їх структури та властивостей.

Методика і техніка досліджень. Як об'єкт дослідження було обрано сталь ШХ15.

Комплексні титаноалітовані покриття наносили в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску [2]. Як вихідний реагент використовували порошки титану та алюмінію, деревне вугілля, чотирихлористий вуглець. Дифузійну металізацію проводили при температурі 1050 °С протягом 2-4 годин. Насичення азотом відбувалося при температурі 540 °С протягом 21 години в атмосфері аміаку при ступені дисоціації 40–45 %.

Процес комплексного насичення азотом і металами складався з двох послідовних етапів: азотування та наступної металізації (титанування, титаноалітування).

Фазовий склад покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН УМ–1 у мідному монохроматизованому випромінюванні. Металографічні дослідження проводили на мікроскопі «Neophot 21». Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ–3 при навантаженні на інденторі 0,5–1,0 Н. Рентгеноспектральний аналіз проводили за товщиною дифузійних шарів на скандувальному електронному мікроскопі фірми TOKYO BOEKI LTD Jeol моделі JSM-

6490LV.

Зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування визначали на машині тертя МТ68–М за схемою вал – вкладень за методикою [12; 13]. Як матеріал контртіла використовували сталь 65Г з твердістю HRC 51.

Експериментальні результати та їх обговорення. Мікроструктури дифузійних покриттів, їх фазовий склад, характеристики та властивості наведені на рис. 1 та в таблиці.

Загальною характеристикою отриманих в роботі покриттів є присутність зони сполук. Останні виявляються на шліфах після травлення 3 %-м розчином азотної кислоти в етиловому спирті у вигляді світлих зон з чіткою рівною межею розподілу з основою.

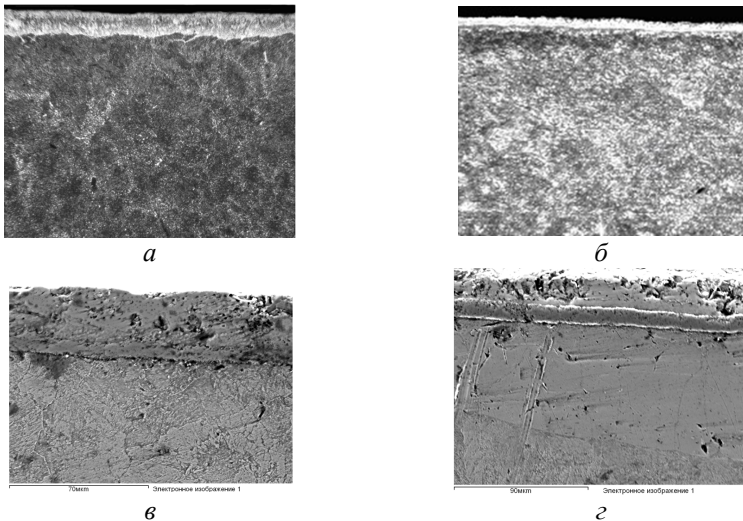


Рис. 1. Мікроструктура сталі ШХ15 після азотування (а), азотування з наступним титануванням (б), титаноалітування (в), азотування з наступним титаноалітуванням (г): а, б – оптична мікроскопія, $\times 500$; в, г – растрова електронна мікроскопія; травлення 3 %-м розчином HNO_3 в етиловому спирті з наступним поліруванням

При титаноалітуванні азотованої сталі ШХ15 безпосередньо біля основи розташований шар жовто-червоного кольору, який за цією ознакою, а також за результатами вимірювання мікротвердості та рентгеноструктурного аналізу було ідентифіковано як нітрид

титану TiN.

Хотілось би зазначити присутність під зоною сполук дифузійних покриттів перехідної зони, яка, порівняно з основою, більш травима. Перехідна зона утворилася за рахунок проникнення в основу відповідно азоту, титану, алюмінію, а також за рахунок перерозподілу елементів основи під зоною сполук. При титаноалітуванні в дифузійній зоні утворюється зона алюмінієвого фериту білого кольору, обмежена з однієї сторони шаром карбіду титану TiC, а з другої – основою.

Таблиця 1

Фазовий та хімічний склади, властивості покриттів на сталі ШХ15

Вид обробки, режим: $T, ^\circ\text{C}$; τ , год.	Фазовий склад покриття	Період гратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Хімічний склад*, % ваг		
					Ti	Al	Fe
Титанування 1050; 3,0	Fe ₂ Ti	$a=0,4791$ $c=0,7805$	1,5	7,0	31,5	–	68,0
	TiC	$a=0,4332$	16,5	38,5	47,5	–	4,0
Титаноалітування 1050; 3,0	інтерметалід	–	9,0	14,0	26,0	32,5	40,0
	TiC	$a=0,4301$	22,5	30,5	49,0	0,5	0,1
	Fe _α (Al)	$a=0,2871$	10,5	3,0–3,5	0,1	14,5	83,0
Азотування 540; 21	Fe ₂₋₃ N	$a=0,4798$ $c=0,4419$	10,0	3,5	–	–	–
	Fe ₄ N	–	11,0	10,0	–	–	–
Азотування з наступним титануванням 1050; 4,0	TiC	$a=0,4325$	6,5	38,5	49,3	–	1,5
	TiN	$a=0,4234$	5,0	27,2	49,0	–	0,3
Азотування з наступним титаноалітуванням 1050; 3,0	інтерметалід	–	9,0	17,0	52,0	22,0	15,5
	TiN	$a=0,4229$	6,5	32,0	47,0	2,5	1,0

*Хімічний склад наведено для центральних зон покриття.

Відомо, що легувальні елементи в сталі впливають на поліморфізм заліза. Алюміній належать до елементів, які розширюють область існування α – фази [14].

Під час хіміко-термічної обробки при досягненні необхідної

концентрації алюмінію аустеніт сталі ШХ15 перетворюється на ферит, розчинність вуглецю в якому незначна.

Аналіз отриманих результатів показав суттєву відмінність в структурі покриттів після титанування, титаноалітування від покриттів після комплексного насичення азотом та азотування з наступним титанування або титаноалітуванням відповідно.

Рентгеноструктурним аналізом показана присутність в комплексних покриттях двох фаз проникнення за участі титану (таблиця). Одна з них – нітрид титану TiN, шар, який розташований на внутрішній стороні покриття і примикає до перліту основи. Відмінність параметрів кристалічних ґраток нітриду титану TiN у покриттях, отриманих різними методами, визначається відмінним умістом азоту, а також розчиненням в покритті елементів основи (залізо-хром) та насичувального металу – алюмінію [15; 16]. Крім того, в покриття може потрапити кисень з повітря або кисень з азотованого шару сталі ШХ15. Відомо [1; 17], що в процесі азотування в середовищі аміаку в покритті може розчинитися значна кількість кисню.

Слід зазначити, що в комплексному покритті азоттитаноалітованої сталі ШХ15 під шаром нітриду TiN сполуки за участі алюмінію відсутні. При цьому над шаром TiN встановлено присутність інтерметаліду.

На відміну від покриттів, отриманих на сталі ШХ15 шляхом азотуванням із наступним титануванням, карбід титану TiC в покритті такого типу не утворюється. Можна вважати, що в цьому випадку шар нітриду титану TiN відіграє роль бар'єра на шляху вуглецю основи до зовнішньої сторони покриття та алюмінію з газової фази в основу.

Відповідно до результатів мікрорентгеноспектрального аналізу вміст алюмінію в центральних зонах шару TiN досягає 4,0 – 5,0 %, а в шарі TiC не перевищує 0,1 – 0,2 %. Найбільшу кількість заліза на зовнішній стороні дифузійної зони встановлено в титанованій сталі ШХ15 – 68 %, найменшу – азоттитанованій – 1,5 %. Крім того, в покриттях присутній ще один елемент основного сплаву – хром. Концентрація останнього в досліджених покриттях не перевищує 0,8 – 1,0 %.

Аналіз результатів вимірювання мікротвердості показав, що серед отриманих в роботі покриттів максимальну мікротвердість мають шари на основі карбіду титану TiC та нітриду титану TiN.

Значна розбіжність в значеннях мікротвердості карбиду TiC після титанування та азототитанування від карбиду TiC після титаноалітування зумовлена, насамперед умістом вуглецю в карбіді.

При цьому мікротвердість нітриду титану TiN у покриттях отриманими методами, запропонованими в роботі, виявилася суттєво вищою ніж сполуки TiN, отриманої іншими методами [1; 3; 18]. Причиною встановленого явища може бути часткова розчинність в нітриді TiN вуглецю та алюмінію в кількості 2,5 та 4,5 % відповідно.

Таким чином, можна вважати, що всі досліджені в роботі покриття мають такі властивості та характеристики, які дають змогу прогнозувати їх високу зносо- та жаростійкість.

Задля визначення впливу параметрів тертя ковзання без змащування на зносостійкість в роботі були проведені дослідження залежності коефіцієнта тертя та приведенного зносу від навантаження ковзання (рис. 2).

Аналіз зв'язку значень коефіцієнта тертя та приведенного зносу досліджених в роботі матеріалів показав, що зміна величини коефіцієнта тертя не завжди супроводжується відповідною зміною характеристик зносу. Встановлена залежність зумовлена фізико-хімічними процесами в зоні фрикційного контакту [13; 19]. В результаті утворюються вторинні структури, товщина та будова яких буде визначатися складом покриття.

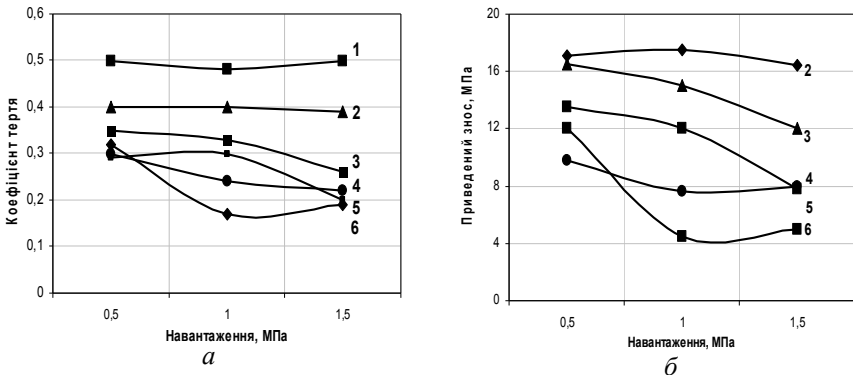


Рис. 2. Залежність коефіцієнта тертя (а) та приведенного зносу (б) від навантаження ковзання сталі ШХ15 (1), сталі ШХ15 після азотування (2), титаноалітування (3), титанування (4), азототитанування (5), азототитаноалітування (6)

Аналіз отриманих результатів дав змогу розташувати досліджені в роботі методи хіміко-термічної обробки за збільшенням зносостійкості здобутих за ними покриттями на сталі ШХ15 таким чином: азотування, титаноалітування, титанування, азототитанування, азототитаноалітування. Зносостійкість сталі ШХ15 з комплексним покриттям, отриманим азотуванням з наступним титаноалітуванням, підвищилася в 3,3 – 9,7 разу.

Можна вважати, що висока зносостійкість дослідженої в роботі групи покриттів визначається, крім умов проведення випробувань групою внутрішніх факторів: високою мікротвердістю та жаростійкістю (покриття за участі алюмінію), гарною адгезією з матеріалом основи.

Швидкість ковзання – 10 м/с; приведений знос сталі ШХ15 без покриття становив при навантаженнях 0,5; 1,0; 1,5 МПа відповідно 40,0; 51,5; 39,0 мкм/км.

Висновки:

1. Показана можливість отримання на поверхні сталі ШХ15 комплексних покриттів азотуванням із наступними титануванням або титаноалітуванням в закритому реакційному просторі в середовищі хлору.

2. Встановлено, що при азототитануванні на сталі ШХ15 формується покриття з шарів карбіду титану TiC та нітриду титану TiN з мікротвердістю 38,0 – 38,5 та 27,0 – 27,2 ГПа відповідно; при азототитаноалітуванні – з нітриду титану TiN та інтерметаліду з мікротвердістю 30,0 – 30,8 та 16,5 – 17,0 ГПа відповідно.

3. Зносостійкість сталі ШХ15 в умовах тертя ковзання без змащування із захисними покриттями порівняно з вихідною зростає в 2,5 – 9,7 разу.

Список літератури

1. *Химико-термическая* обработка металлов и сплавов / Справочник // Г.В.Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Ворошнин и др. –М.: Металлургия, 1981. – 424 с.

2. *Кристал М.А., Волков А.И.* Многокомпонентная диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1985. – 176 с.

3. *Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А.* Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника, 1991. – 168 с.

4. *Bhot G., Woerner P.* Coatings for Cutting Tools. Applied technology.

1986, v. 38. – P. 68 – 69.

5. *Андреевский Р.А.* Синтез и свойства пленок фаз внедрения // Успехи химии, 1997, – № 66. – С. 57 – 77.

6. *Хижняк В.Г., Король В.И.* Состав и некоторые свойства карбидных покрытий на стали ХВГ // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2002. – № 9. – С. 67–68.

7. *Верещак А.С., Третьяков И.П.* Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.

8. *Кудинов В.В., Бобров Г.В.* Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: Металлургия, 1992. –

9. *Земсков Г.В., Коган Р.Л.* Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.

10. *Лоскутова Т.В.* Комплексне насичення вуглецевих сталей ніобієм та хромом // Металознавство та обробка металів. – 2003. – № 1. – С. 35 – 37.

11. *Хижняк В.Г., Зауличний Я.В., Хижняк О.В., Гармаш О.Ю.* Структура, електронна будова і механічні властивості покриттів карбиду титану на сталі У10А. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2001. № 3.– С. 84 – 91.

12. *Inoue S., Uchida H., Hioki A., Koterazawa K., Howson R.* Structure and composition of (Ti, Al)N films prepared by reactive sputtering. – Thin Solid Films, 1995, 271. – P. 50 – 55.

13. *Мамыкин Э.Т., Ковнак М.К., Юга А.И. и др.* комплекс машин и методика определения антифрикционных свойств материалов при трении скольжения. Порошковая металлургия. – 1973. – № 1. – С. 67 – 72.

14. *Хижняк В.Г., Костенко А.Д., Король В.И.* Износостойкость карбидных и боридных покрытий на стали У8А // Порошковая металлургия. – 2003. – № 11–12. – С. 110 – 115.

15. *Гольдшмидт Х.Д.* Сплавы внедрения. – М.: Мир. 1971. – 424 с.

16. *Тот Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир. 1974. – 294 с.

17. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.

18. *Самсонов Г.В., Виницкий И.М.* Тугоплавкие соединения (справочник). – М.: Металлургия, 1976. – 506 с.

19. *Костецкий Б.И.* Сопротивление изнашиванию деталей машин. – М.; – К.: Машгиз, 1959. – 478 с.

Стаття надійшла до редакції 26.03.09.