

УДК 621.785

В.Г. Хижняк, М.В. Аршук, О.Е. Дацюк

**ДИФУЗІЙНІ ПОКРИТТЯ ЗА УЧАСТЮ ТИТАНУ, АЛЮМІНІЮ ТА КРЕМНІЮ
НА СТАЛІ 12Х18Н10Т**

Patterns of forming a multilayered diffusion coatings after complex saturation of titanium, aluminum and silicon to steel to improve heat resistance 12Cr18Ni10Ti were obtained and studied. The possibility of obtaining titanium-aluminum-silicon layers on steel 12Cr18Ni10Ti powder in containers with a gate in unpressurized conditions at temperature 1050 °C and with duration 4 hours was studied. As initial components powders of titanium, aluminum, silicon, aluminum oxide, ammonium chloride were used. The phase and chemical composition, structure and microhardness of the obtained coatings were investigated. For titanation and titanium-calorizing, coating phase composition consists of compounds zone Ti_4Fe_2O , Fe_2Ti , TiS , the transition zone and for titanium-aluminum-silicon: $Ti_3(Al,Fe)$, $(Fe,Al,Ni)_2Ti$, $(Fe,Al,Ni)Ti$, $Ti(C,N,O)$ and the transition zone. In titanium-aluminum-silicon content in the coating zone Fe_2Ti compounds in the layer is 1,5 % by weight, and in the transition zone at the boundary with the zone of connection – 1,2 % by weight. During oxidation of obtained coatings, degradation carries out in phase composition and structure. Heat-resistance of steel 12Cr18Ni10Ti with titanium aluminum siliconized coating increases 4,0 times in comparison with steel without coating.

Keywords: steel 12Cr18Ni10Ti, powder method, diffusion coatings, titanation, titanium calorizing, titanium-aluminum-silicon, microhardness, heat resistance, porosity.

Вступ

Підвищення експлуатаційних характеристик виробів зі сталі 12Х18Н10Т можливе при хіміко-термічній обробці (ХТО), внаслідок якої змінюються фазовий, хімічний склад, структура та властивості поверхневих зон [1–3]. Сталь 12Х18Н10Т знайшла широке використання в промисловості, для неї характерні помірна міцність, високі корозійна стійкість і пластичність [4].

Вибір методу ХТО, насичувального елемента чи групи насичувальних елементів визначає властивості сталі з покриттями. Нині відомі методи одно- та багатокомпонентного насичення нержавіючих сталей феритного, аустенітного, мартенситного класів неметалами і металами [1, 5–7]. Азотування високохромистих сталей супроводжується значним зростанням мікротвердості внаслідок формування в дифузійній зоні дисперсних виділень нітриду хрому CrN . В той же час жаростійкість і корозійна стійкість азотованих сталей знижуються внаслідок зменшення вмісту хрому в аустеніті при формуванні сполуки CrN [1, 6]. Дифузійне титанування сталі 12Х18Н10Т приводить до зростання мікротвердості, зносостійкості в умовах тертя ковзання без змашування, ерозійної та абразивної стійкості, дифузійне алітування – до жаростійкості, дифузійне хромування – до корозійної стійкості та жаростійкості [1].

Становлять інтерес багатошарові та багатокомпонентні покриття, для окремих шарів яких характерні певні властивості, а їх комбінація із основою створює композицію покриття–основа з найбільш високими властивостями. На практиці знайшли використання на інструментальних сталях і твердих сплавах багатошарові покриття за участю сполук TiC , TiN , Al_2O_3 [8–11]. Зростання експлуатаційних властивостей інструментальних матеріалів з покриттями зумовлене високою мікротвердістю шарів на основі сполук TiC , TiN , їх стабільністю при високих температурах у зоні контактної взаємодії з оброблюваним матеріалом, бар'єрними властивостями шарів сполук TiC , TiN , Al_2O_3 [2]. Бар'єрні шари гальмують дифузійне проникнення елементів основи до поверхні та далі в контактуюче з покриттям середовище, і навпаки.

Вже згадані бар'єрні шари, як структурні складники, присутні в жаростійких покриттях [3]. Функціональні завдання цих бар'єрів практично не відрізняються від завдань бар'єрних шарів у композиції TiC , TiN , Al_2O_3 [2, 7]. Додатково можна зазначити, що бар'єрні шари в жаростійких покриттях гальмують дифузійне проникнення елементів покриття в основу, що в результаті приводить до зростання ресурсу роботи виробу.

Варто зазначити, що досвід насичення сталі 12Х18Н10Т титаном, титаном і алюмінієм, хромом і алюмінієм засвідчив можливість формування на поверхні покриттів з високими

корозійною стійкістю, жаростійкістю тощо. Особливий інтерес становлять покриття, які можуть бути отримані при багатокомпонентному насиченні. Систематичні дослідження фазового, хімічних складів, структури, мікротвердості багатокомпонентних покриттів на сталі 12X18H10T мають велике значення для розвитку сучасних уявлень про процеси при ХТО, створення нових покриттів.

Постановка задачі

Мета роботи – виявлення та дослідження закономірностей формувань багат шарових дифузійних покриттів за участю титану, алюмінію та кремнію на сталі 12X18H10T для підвищення жаростійкості.

Методика досліджень

Покриття наносили в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску при 1050 °С впродовж чотирьох годин з використанням порошків титану, алюмінію, кремнію, оксиду алюмінію, хлористого амонію як вихідних компонентів (таблиця). Відомо [1, 5, 6],

що титаноалітування при вмісті алюмінію в суміші понад 10 % перетворюється в процес звичайного алітування. Отже, відповідно до літературних джерел [1, 5, 6], концентрацію металевих порошків у сумішах для титаноалітування, титаноалюмосиліціювання було вибрано такою, щоб дифузійні шари були за складом багатокомпонентними. Наскрізьну пористість визначали капілярним методом таким чином: знежирені в етиловому спирті зразки притискали до фільтрувального паперу, попередньо змоченого в спеціальному реактиві з таким складом: 60 мг/л хлористого натрію, 10 мг/л червоної кров'яної солі, 60 мг/л хлористого літію, 1,0 л дистильованої води. Час витримки – 10 хв. Мікропористість оцінювали за кількістю відбитків пор на 1,0 см² поверхні покриттів. Візуальний огляд одержаних макрокартин дає змогу визначити розміщення на поверхні ділянок із підвищеною або зниженою концентрацією пор.

Отримані в роботі покриття були досліджені методами сучасного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, металографічним, дюрOMETричним.

Таблиця. Умови насичення, фазовий склад і властивості покриттів на сталі 12X18H10T

№ способу	Вид обробки і режим ХТО: T, °С; τ, год	Склад насичувальної суміші % по масі	Фазовий склад	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина шару, мкм	Мікротвердість, ГПа	Пористість, м ⁻²
1	Титанування: 1050; 4	Ti–60 Al ₂ O ₃ –36 NH ₄ Cl–4	Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1127	4,0	8,5	2,3
			Fe ₂ Ti	a = 0,4826 c = 0,7840	12,0	7,0	
			TiC	a = 0,4180	0,5–1,5	35,0	
			перехідна зона	a = 0,2871	46,0–50,0	2,6–3,9	
2	Титаноалітування: 1050; 4	Ti–50 Al–10 Al ₂ O ₃ –36 NH ₄ Cl–4	Ti ₄ Fe ₂ O	a = 1,1267	10,0	6,0	1,4
			Fe ₂ Ti	a = 0,4825 c = 0,7840	32,0	5,5	
			TiC	a = 0,4323	0,5–1,0	32,5	
			перехідна зона	a = 0,2880	70,0–80,0	2,0–3,5	
3	Титаноалюмосиліціювання: 1050; 4	Ti–50 Al–10 Si–36 Al ₂ O ₃ –36 NH ₄ Cl–4	(Al,Fe)Ti ₃	a = 0,5812 c = 0,4664	2,5–3,0	–	0,9
			FeTi	a = 0,2988	3,5–4,5	5,0	
			Fe ₂ Ti	a = 0,4830 c = 0,7846	10,5	6,5–7,0	
			Ti(C,N,O)	a = 0,4316	1,0–1,5	28,5	
			перехідна зона	a = 0,2888	32,0–34,0	4,0–2,2	

Експериментальні результати та їх обговорення

Результати досліджень фазового складу, товщини, мікротвердості, наскрізної пористості досліджених покриттів наведено в табл. 1. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що сформовані на сталі 12X18H10T покриття, після ХТО запропонованими в роботі способами, складаються із зони сполук за участю насичувальних елементів та елементів основи, перехідної зони (див. таблицю).

Основним за товщиною в зоні сполук буде шар інтерметаліду Fe_2Ti . Відповідно до результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, крім заліза та титану, до складу інтерметаліду Fe_2Ti входять нікель як елемент основи, який екстрагується з основи до поверхні під час процесу, та алюміній як насичувальний елемент.

Варто зазначити, що алюміній входить до складу покриття при титануванні (спосіб обробки 1), що зумовлено присутністю в реакційному просторі оксиду алюмінію Al_2O_3 , хлору та їх взаємодією з утворенням хлоридів алюмінію. Утворені хлориди роблять імовірним протікання хімічних транспортних реакцій з виділенням на поверхні сталі алюмінію.

Максимальний вміст алюмінію в титанованому покритті виявлено для шару Fe_2Ti і становить 6,0–8,0 % по масі. Причому характер розподілу алюмінію в дифузійних покриттях, отриманих за способами 1–3, виявився подібним: максимальна концентрація алюмінію в шарі Fe_2Ti ; монотонне падіння концентрації в перехідній зоні від поверхні до основи; незначна концентрація алюмінію в шарі карбиду титану та на поверхні.

Показано, що для отриманих у роботі покриттів максимальний вміст титану виявлено в зоні шарів TiC та інтерметалідів. Причому на зовнішній стороні покриття, яке отримане способом 3, знаходиться шар на основі сполуки $Ti_3(Al,Fe)$ з ґраткою типу Ni_3Sn із вмістом титану 80,1 % по масі.

Відомо, що найбільш висока жаростійкість при легуванні металів, сплавів, покриттів може бути досягнута при певній концентрації в виробі хрому, алюмінію, кремнію. Наприклад, легування сталі хромом до 9,0–10,0 % по масі супроводжується значним підвищенням жаро-

стійкості, яка залишається незмінною до вмісту хрому 30,0 % по масі [4]. При подальшому збільшенні концентрації хрому жаростійкість сплаву падає [4]. Для жаростійких сталей вміст кремнію обмежений 2,0 % по масі [3, 4, 11]. Значний вміст у матеріалі покриття алюмінію та кремнію сприяє небажаному падінню температури плавлення системи. Крім того, присутні в покриттях силіциди негативно впливають на механічні властивості матеріалу. Вироби з такими покриттями не рекомендовані для експлуатації в умовах значних термічних навантажень.

Варто зазначити, що кремній, незалежно від способу насичення, присутній у всіх типах досліджених покриттів. Цілком зрозуміло, що джерелом кремнію в покриттях, отриманих за способом 1, 2, буде основа. При вмісті кремнію в сталі 12X18H10T у кількості 0,4–0,45 % по масі максимальна концентрація його в зоні сполук становить 0,2–0,6 % по масі. В покриттях, отриманих за способом 3, вміст кремнію в зоні сполук в шарі Fe_2Ti досягає 1,5 % по масі, а в перехідній зоні біля границі із зоною сполук – 1,2 % по масі.

Шар покриття між зоною інтерметалідів і перехідною зоною було ідентифіковано як карбід титану TiC . Він містить азот і кисень, відповідно, 2,0 та 3,4 % по масі. Останнє впливає на його колір, який за результатами металографічного аналізу виявився сірим.

Макроструктурним аналізом поверхні зразків після ХТО виявлена відсутність макропор, тріщин, сколів. Варто зазначити, що наскрізна мікропористість зумовлена дифузійними процесами при ХТО, а також напруженнями, які виникають у покриттях [1–3]. Природу появи наскрізної пористості донині остаточно не визначено. Металографічним аналізом виявлено структуру зони сполук і перехідної зони. Шари $Ti_3(Al,Fe)$, $(Fe,Al,Ni)_2Ti$, $(Fe,Al,Ni)Ti$ перехідної зони після легкого травлення реактивом Марбля мають світло- або темно-сірий колір з чітко вираженими границями розділу. Перехідна зона покриттів, отриманих за способами 1 і 3, має ділянки світлого або світло-сірого кольору по всій товщині. На деяких місцях перехідної зони покриття, отриманого за способом 3, світло-сіра зона примикає до шару $Ti(C,N,O)$ і має товщину 6,0–8,0 мкм (рис. 1).

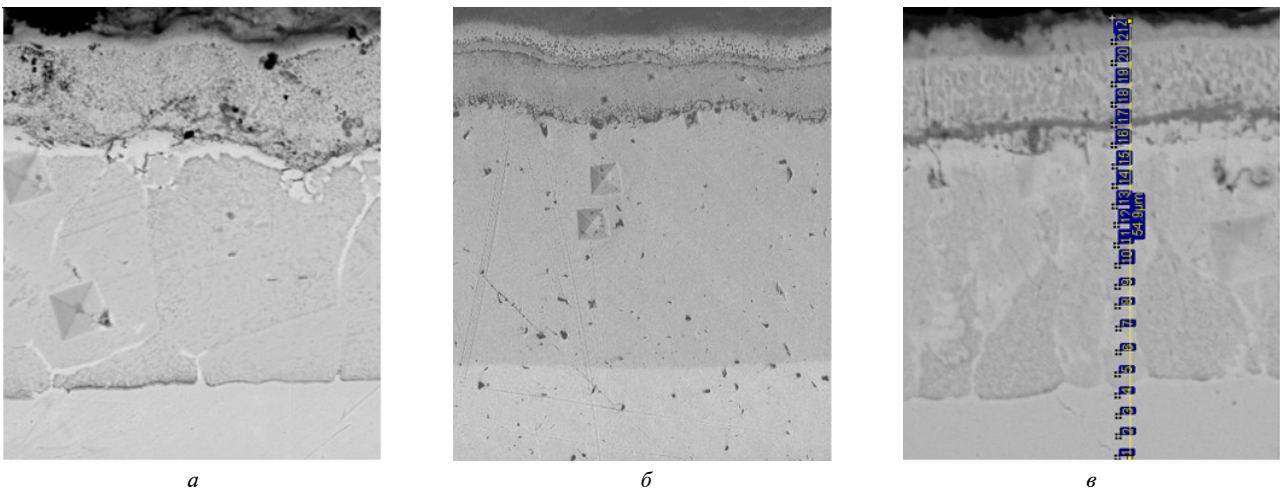


Рис. 1. Мікроструктура сталі 12X18H10T після титанування (а), титаноалітування (б), титаноалюмосиліціювання (в)

Мікротвердість шару $(\text{Fe,Al,Ni})_2\text{Ti}$ та перехідної зони після трикомпонентного насичення титаном, алюмінієм, кремнієм виявилася максимальною серед досліджених покриттів. Встановлена залежність імовірно за все зумовлена присутністю в шарах кремнію. Мікротвердість шарів на основі сполук $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$, Fe_2Ti , отриманих іншими методами, відрізняється незначною мірою. Максимальна мікротвердість у дифузійній зоні виявилася для шарів на основі TiC , $\text{Ti}(\text{C,N,O})$ (див. таблицю). Показано, що мікротвердість сполуки $\text{Ti}(\text{C,N,O})$ після титаноалюмосиліціювання нижча, ніж карбіду титану після титанування і титаноалітування. Формування цього шару розглянуто з позиції бар'єрних функцій. Як виявив аналіз, бар'єрні шари, отримані в покриттях після титанування, титаноалітування, титаноалюмосиліціювання, мають незначну товщину і їх бар'єрні функції незначні.

Жаростійкість отриманих покриттів визначали ваговим методом при температурі 900°C , впродовж 100 год (рис. 2). Доволі висока жаростійкість сталі 12X18H10T після титанування найімовірніше зумовлена присутністю в покритті алюмінію – 5,2 % по масі та хрому – 4,5 % по масі.

Показано, що найбільш високу жаростійкість серед досліджених покриттів на сталі 12X18H10T мають покриття за участю титану, алюмінію і кремнію. Жаростійкість зростає порівняно зі сталлю без покриття за прийнятих умов випробувань у чотири рази.

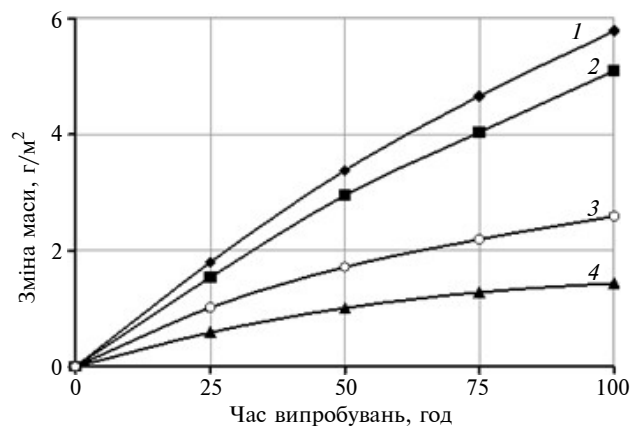


Рис. 2. Залежність зміни маси зразків сталі 12X18H10T від часу окислення при температурі 900°C , впродовж 100 год: 1 – 12X18H10T; 2 – Ti; 3 – Ti-Al; 4 – Ti-Al-Si

Жаростійкість отриманих у роботі титаноалюмосиліційованих покриттів зумовлена меншою наскрізною мікропористістю, а також вмістом кремнію в покриттях. Відомо [1–3], що у випадку наскрізної пористості можлива дифузія кисню крізь зону сполук до зони твердого розчину з подальшим утворенням зони внутрішнього окислення. Цілком зрозуміло, що незначна пористість титаноалюмосиліційованих покриттів, а також присутність кремнію, і зумовлюють їх високу жаростійкість. Мінімальна мікропористість характерна для покриттів, отриманих за способом 3.

Таким чином, отримані та досліджені покриття на сталі 12X18H10T за структурою, фазовим і хімічним складом можуть виявитися перспективними при використанні в умовах дії високих температур й агресивних середовищ.

Висновки

Встановлено можливість отримання на поверхні сталі 12X18H10T багат шарових покриттів за участю титану, алюмінію, кремнію. Визначено фазовий і хімічний склади, структуру покриттів.

Жаростійкість сталі 12X18H10T після титаноалюмосиліціювання зростає в чотири рази

Список літератури

1. *Химико-термическая* обработка металлов и сплавов. Справочник / Г.В. Борисенко, Л.А. Васильев, Л.Г. Волошин и др. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
2. *Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С. та ін.* Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 144 с.
3. *Коломыцев П.Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
4. *Химушин Ф.Ф.* Нержавеющие стали. – М.: Металлургия, 1976. – 798 с.
5. *Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В.* Жаростійкість титаноалітованої сталі 12X18H10T // *Металознавство та обробка металів.* – К., 2012. – № 3. – С. 44–49.
6. *Аршук М.В., Хижняк О.В., Лоскутова Т.В.* Газова корозія хромоалітованої сталі 12X18H10T // *Наук. вісті НТУУ "КПІ".* – 2012. – № 6. – С. 110–114.
7. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.
8. *Верещака А.С., Третьяков И.П.* Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с.
9. *Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В. та ін.* Структура та властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями за участю азоту, титану та алюмінію // *Пробл. тертя та зношування.* – К.: Вид. Нац. авіац. ун-ту "НАУ-друк", 2010. – Вип. 54. – С. 106–112.
10. *R. Schmid-Fetzer, Al–Ti (Aluminium–Titanium) (Equi/Diagram, Assessment, 86), MSJT Evaluation Program & In MSJT Stuttgart, 2002.*
11. *Гудремон Э.* Специальные стали. Т. 1. – М.: Металлургия, 1966. – 736 с.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
20 січня 2014 року