

УДК 621.785

В.Г. Хижняк, Н.А. Курило, І.В. Летвицька,
О.Т. Сердитов

АЗОТОТИТАНУВАННЯ СТАЛЕЙ І ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

Вступ

Підвищення контактних навантажень, швидкостей роботи деталей машин та інструментів як актуальної задачі потребують збереження або навіть зростання терміну їх експлуатації. Руйнування поверхневих шарів виробів, яке відбувається через абразивне, окиснювально-дифузійне, ерозійне зношування, корозію тощо, значно знижується при нанесенні високотвердих покриттів на основі карбідів, нітридів та боридів перехідних металів IV–VI груп періодичної системи [1–3]. Зараз ця задача успішно розв'язується методами фізичного і хімічного осадження покриттів з парової фази, а також методами хіміко-термічної обробки [1, 2, 4–6]. За допомогою методу фізичного осадження отримуються покриття при температурах підкладки не вище 500–560°C. Відносно невисокі температури насичення дозволяють зберегти ефект від попередньої зміцнювальної термічної обробки. Знайшли своє промислове використання методи хімічного осадження з парової фази, які дають можливість отримувати одно- і багатошарові покриття типу TiC, TiC–TiN, TiC–TiN–Al₂O₃. Порівняно з одношаровими покриттями багатошарові показали вищі експлуатаційні характеристики в умовах різання багатогранними твердосплавними пластинами з механічним кріпленням.

Відомі одно- і багатошарові покриття на основі карбідів та інтерметалідів перехідних металів IV–VI груп періодичної системи на сталях і твердих сплавах, які отримуються методами хіміко-термічної обробки [1, 4, 7, 8]. Це покриття типу TiC, VC–V₂C, ZrC, VC–Cr₇C₃, TiC–Ni₃Ti–NiTi. Вони відрізняються від отриманих іншими методами високою твердістю, значною адгезією з вихідним сплавом, практичною непористістю та високими експлуатаційними властивостями.

Постановка задачі

Науково-технічна інформація про формування на сталях і твердих сплавах багатошарових

карбонітридних покриттів методами дифузійної металізації має обмежений характер [9, 10]. Аналіз відомих методів хіміко-термічної обробки показав, що їх безпосереднє використання із зазначеною метою обмежене технологічними труднощами процесів. Цілком зрозуміло, що для створення нових комплексних карбонітридних покриттів на сталях і твердих сплавах доцільно використовувати дві технології. Це азотування, яке дозволить отримати у сплавах певну кількість азоту, та дифузійна металізація, завдяки якій частина азоту буде зв'язана в нітриди.

Таким чином, метою роботи є нанесення на поверхню сталей і твердих сплавів комплексних карбонітридних покриттів при наявності титану, вуглецю і азоту методами хіміко-термічної обробки, дослідження їх фазового складу, структури, товщини, мікротвердості та зносостійкості в умовах тертя ковзання без змащування.

Методика і техніка експерименту

Процес азототитанування реалізовувався у два послідовні етапи: азотування і титанування. За об'єкти дослідження було вибрано технічне залізо, сталь 20, сталь 45, У8А, 9ХС, ХВГ, Х12М, ШХ15 та тверді сплави ВК8 і Т5К10.

Азотування проводилось при температурі 540°C протягом 36 год в атмосфері аміаку при рівні дисоціації 47–55%. Титанування відбувалось при зниженому тиску за температури 1050°C протягом чотирьох годин. Як вихідні реагенти використовувався порошок титану, деревне вугілля та чотирихлористий вуглець [4]. Фазовий склад покриттів визначався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН УМ-1 в мідному монохроматизованому випромінюванні. Розшифровка дифрактограм здійснювалась за допомогою програмного забезпечення PowderCell 2.4. Металографічні досліди проводились на мікроскопі Axiovert 40 MAT. Мікротвердість і товщина покриттів вимірювались приладом ПМТ-3.

Випробування зносостійкості проводилось на токарному верстаті 16К20 в умовах тертя ковзання без змащування за схемою вал–вкладка. Як контртіло використовувався циліндр діаметром 30 мм із сталі Р18 з твердістю 62HRC. Знос визначався за площиною лунки, утвореної в результаті контакту поверхні зразка і контртіла. Навантаження задавалось ричажним механізмом і змінювалось від 15 до 45 Н. Швидкість ковзання знаходилась в інтервалі 0,09–0,36 м/с, час випробування становив 120–600 с. Підготовка зразків до випробування на зносостійкість складалась

з кількох етапів. Спочатку обробкою за допомогою миючих засобів видалялись всі мастильні забруднення. Потім дрібнозернистим наждачним папером знімались всі інші забруднення. Наприкінці підготовки зразки знежирювались етиловим спиртом. Величина зносу оцінювалась зміною площини лунки зношування.

Результати роботи

Результати досліджень фазового складу, товщини і мікротвердості покриттів наведено в таблиці.

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що після азототитанування дифузійний шар на більшості досліджених у статті сплавах складається з карбіду титану TiC, розташованого на зовнішньому боці покриття, та нітриду титану TiN, який безпосередньо примикає до основи. Лише на технічному залізі формується одношарове покриття на основі TiN. Періоди кристалічної ґратки TiC і TiN у комплексному покритті становлять відповідно 0,42490–0,43409 і 0,42259–0,43058 нм і залежать від складу вихідного сплаву.

Таблиця. Фазовий склад, товщина і мікротвердість дифузійних покриттів на сплавах після азототитанування*

Матеріал основи	Хіміко-термічна обробка	Фазовий склад поверхні	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа
Технічне залізо	Азотування	Fe ₂₋₃ N	7,5	4,4
		Fe ₄ N	7,5	5,5
	Титанування Азототитанування	TiC	0,5	30
		TiN	3,0	27,4
		Fe ₂ Ti	1,5	–
		FeTi	1,0	–
Сталь У8А	Азотування	Fe ₂₋₃ N	11,0	5,6
		Fe ₄ N	10,5	7,2
		Fe ₃ O ₄	–	–
	Титанування Азототитанування	TiC	18,4	34,0
		TiC	11,0	38,4
		TiN	3,3	29,0
Сталь Х12М	Азотування	Fe ₂₋₃ N	8,0	6,3
		Fe ₄ N	8,0	13,6
		Fe ₃ O ₄	–	–
		CrN**	–	–
	Титанування Азототитанування	TiC	8,0	32,0
		TiC	6,3	36,4
		TiN	3,0	30,4
ВК8	Азототитанування	TiC	4,0	34,0
		TiN	2,3	27,2
Т5К10	Азототитанування	TiC	5,0	34,0
		TiN	2,0	27,2

* Наведено фазовий склад, товщину і мікротвердість зони сполук.

** CrN утворюється в основній зоні азотованого шару.

З літературних джерел [11] відомо, що період кристалічної ґратки нітриду титану TiN, отриманого методом порошкової металургії, в межах області гомогенності змінюється від 0,42157 до 0,42358 нм. Нітрид TiN, близький до стехіометричного складу, характеризується великою концентрацією вакантних позицій в металевій і неметалевій підґратках. Ймовірно, що нітрид титану TiN, який утворився при хіміко-термічній обробці, має меншу кількість вакансій, що зумовлено розчиненням у нітриді певної кількості вуглецю і металів основи. Внаслідок цих процесів відбувається збільшення періоду ґратки.

Встановлено, що періоди ґраток α -заліза після титанування та у вихідному стані різняться між собою і становлять 0,28691 і 0,28665 нм, відповідно. Відомо, що ефективний розмір титану в твердому розчині α -заліза більший за ефективний розмір заліза [12]. Для α -заліза з вісь-центрованою кристалічною ґраткою ефективний радіус заліза становить 0,124 нм, для титану – 0,136 нм. При утворенні твердого розчину титану в α -залізі концентрація безпосередньо за гра-

ницею розділу Fe₂Ti–Fe- α може досягати 6% за масою [13]. Мікроструктури деяких сплавів після хіміко-термічної обробки наведено на рис. 1.

Шар карбіду титану TiC, розташований з зовнішнього боку, має білий колір і практично непористий, а нітридний шар TiN – характерного жовтувато-червоного кольору. Границі TiC–TiN (TiN–основа) добре виражені. Безпосередньо під зоною сполук TiC і TiN утворюється більш травна перехідна зона.

Структура і склад поверхні, які формуються під час азотування, після наступного титанування істотно змінюються. Зникає зона нітридів Fe₂₋₃N і Fe₄N. Частина азоту дифундує до поверхні з утворенням нітриду титану TiN, частина – в центральні зони основи. При цьому відбувається зміна структури перехідної зони під шаром карбіду і нітриду. Так, у структурі перехідної зони сталі X12M після азототитанування можна розрізнити світлі зерна карбідів і нітридів на темному фоні перліту. Характерна сітка нітридів, яка утворилася після азотування, зникає.

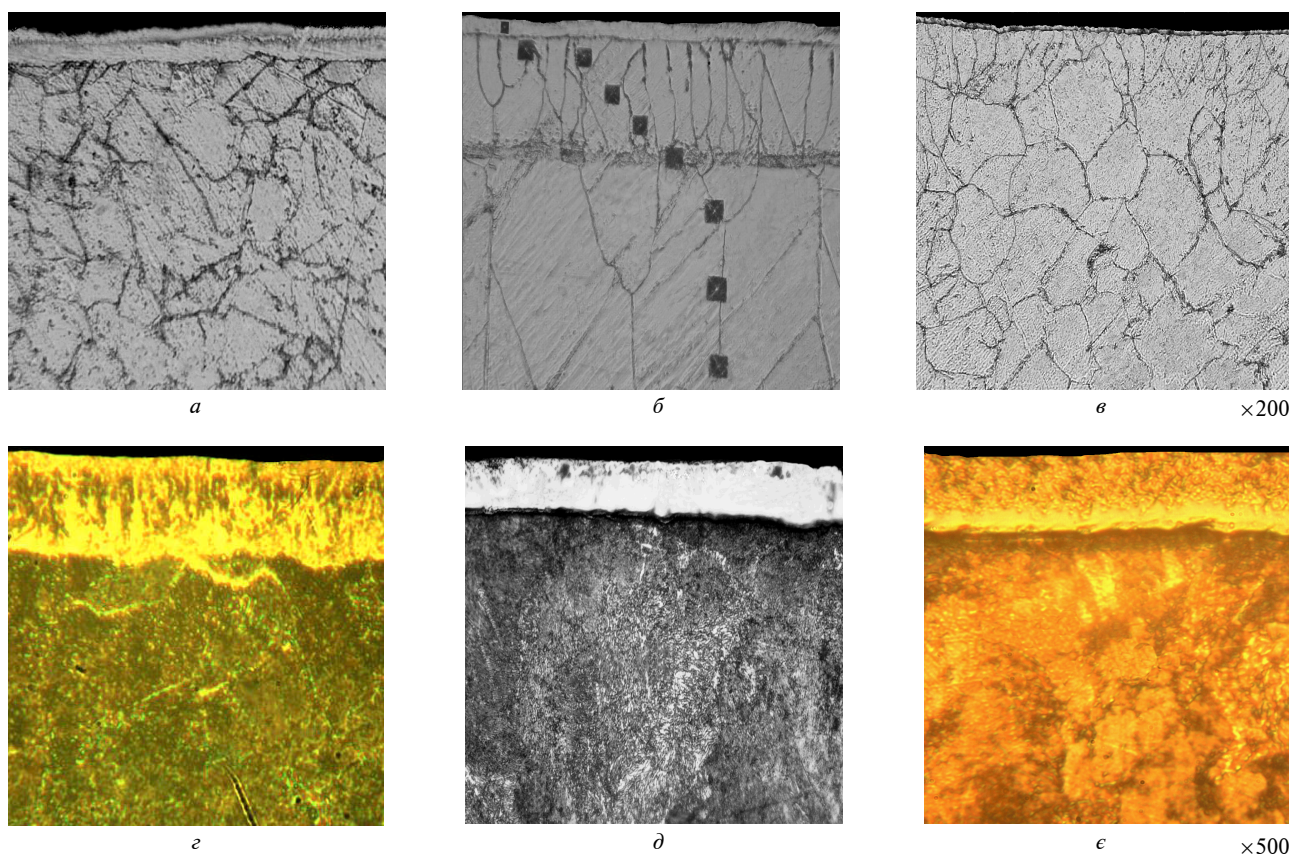


Рис. 1. Структура технічного заліза (а, б, в) і сталі У8А (з, д, е) після: а, з – азотування ($T = 540^\circ\text{C}$, $\tau = 36$ год); б, д – титанування ($T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ год); в, е – азототитанування (азотування – $T = 540^\circ\text{C}$, $\tau = 36$ год, титанування – $T = 1050^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ год), $\times 200$, зменшено в чотири рази

Карбідна складова дифузійної зони формується переважно завдяки вуглецю основи. Це пояснює той факт, що максимальний за товщиною шар TiC утворюється на сталі У8А і становить 11,0 мкм, а мінімальний на твердих сплавах – 4,0–5,0 мкм (рис. 2).

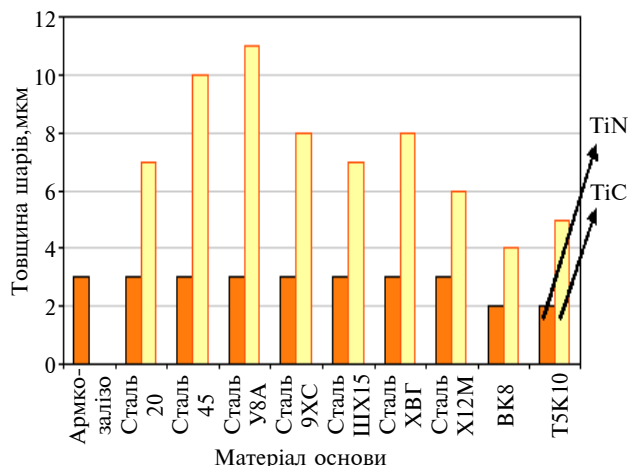
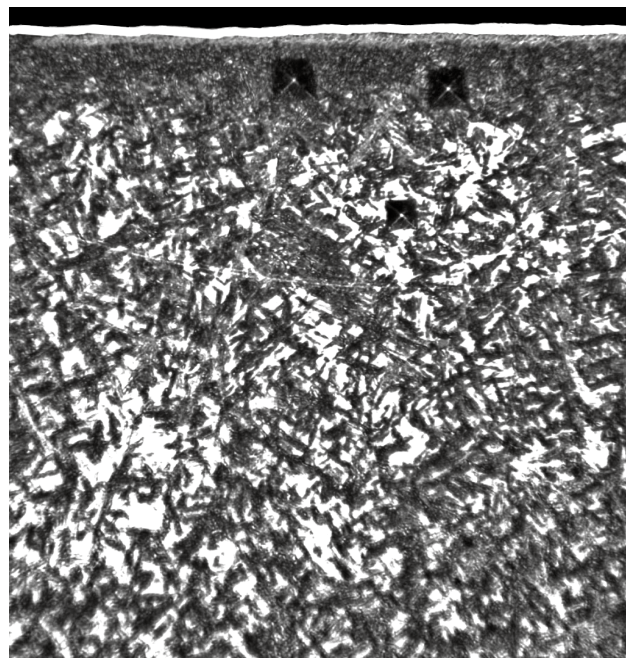


Рис. 2. Залежність товщини шарів TiC і TiN після азототитанування сталей ($T = 1050^\circ C$, $\tau = 4$ год) і твердих сплавів ($T = 1050^\circ C$, $\tau = 2$ год) від вмісту вуглецю

Після охолодження на повітрі в структурі азототитанованої сталі ХВГ безпосередньо в перехідній зоні можна виявити зону відпущеного мартенситу з мікротвердістю 8 ГПа і залишкового аустеніту (рис. 3). Це зумовлено, скоріше, наявністю великої кількості азоту, який зменшує критичну швидкість гартування і сприяє утворенню мартенситної структури.

Товщина зони TiN для вибраних умов титанування незначною мірою залежить від складу основи і становить 2,0–3,5 мкм. Азотований шар на твердих сплавах рентгеноструктурним і металографічними методами не виявляється. В той же час, після азототитанування на поверхні сплавів ВК8 і Т5К10 формується двошарове покриття TiC – TiN , що підтверджує розчинення азоту при азотуванні, скоріше, в кобальтовій зв'язці. Результати вимірювання мікротвердості комплексних покриттів наведено на рис. 4.

Аналіз отриманих даних показав, що шар карбіду титану TiC з максимальною мікротвердістю утворюється на сталі У8А – 38,4 ГПа, мінімальною – на сталі 20 і твердих сплавах – 32,0–34,0 ГПа. Мікротвердість шару нітриду титану TiN незначною мірою залежить від складу основи і становить 27,0–30,0 ГПа. Зміна мікротвердості у двошарових покриттях TiC і TiN від поверхні до основи порівняно з одношаровим TiC більш плавна, що буде позитивно впливати на



×200

Рис. 3. Структура сталі ХВГ після азототитанування (азотування – $T = 540^\circ C$, $\tau = 36$ год, титанування – $T = 1050^\circ C$, $\tau = 4$ год), зменшено в 2,33 раза

стійкість покриттів в умовах контактної взаємодії. Зносостійкість сталі У8А після азототитанування в умовах тертя ковзання без змащування в 1,4 раза більша, ніж після титанування, в 3,4 раза, ніж після азотування, і в 4,4 раза, ніж сталі У8А без обробки (рис. 5).

Підвищення зносостійкості сталі У8А після дифузійної металізації порівняно з необробленою можна пояснити підвищенням поверхневої мікротвердості та низьким коефіцієнтом тертя в зоні контакту. Макроаналіз поверхонь зношування сталей з покриттями показав, що за

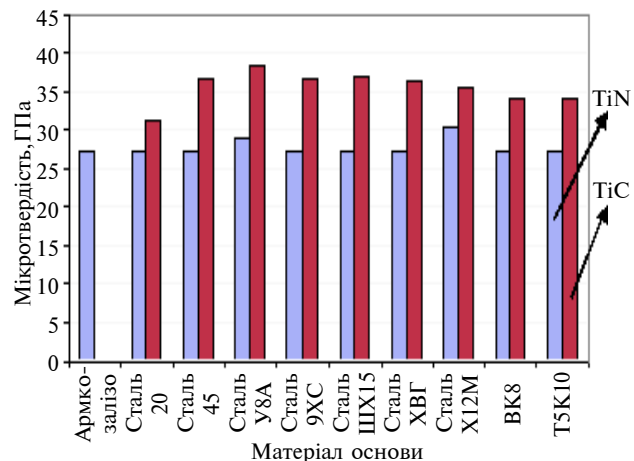


Рис. 4. Мікротвердість шарів TiC і TiN після азототитанування сталей ($T = 1050^\circ C$, $\tau = 4$ год) на сталях і твердих сплавах

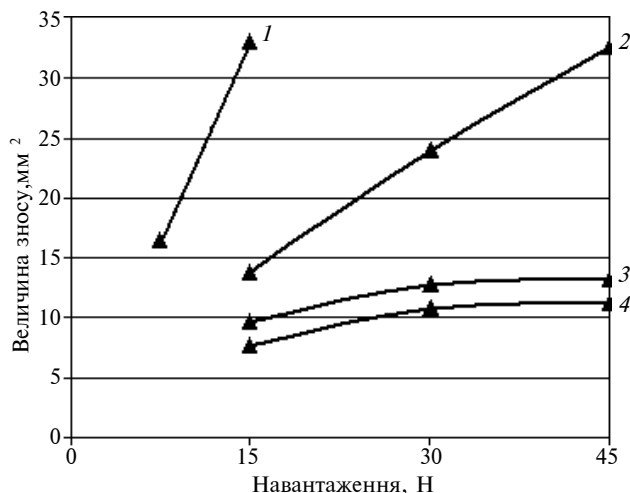


Рис. 5. Залежність величини зносу сталі У8А у вихідному стані (1), після азотування (2), титанування (3), азототитанування (4) від навантаження в умовах тертя ковзання без змащування при $\tau = 600$ с, $V = 0,36$ м/с

умов мінімальних контактних навантажень і швидкостей ковзання, вибраних у статті, спостерігаються лінії, направлені по ходу тертя. Виникнення цих ліній зумовлено дією твердих часток карбиду або нітриду титану, які відокремлюються від покриття і діють як абразивний матеріал.

Незважаючи на те, що мікротвердість шару нітриду титану в композиції TiN–TiC дещо нижча за мікротвердість карбиду титану, порівняльні результати зносу У8А після титанування і азототитанування свідчать про переваги останніх покриттів. Більш високі показники зносостійкості двошарового покриття TiC і TiN зумовлені, ско-

ріше, високими мікротвердістю та адгезією покриття з основою.

Висновки

1. Показано можливість отримання на поверхні сталей і твердих сплавів багатошарових покриттів типу карбід титану–нітрид титану послідовною реалізацією процесів азотування і дифузійного титанування.

2. Рентгеноструктурним аналізом визначено, що параметри кристалічної ґратки покриттів TiC і TiN становлять відповідно 0,42490–0,43409 і 0,42259–0,43058 нм.

3. Встановлено, що шар TiC – суцільний, однорідний за структурою, розташований з зовнішнього боку покриття. Шар TiN – тонкий жовтувато-золотистого кольору, міститься під шаром TiC. Проаналізовано залежність товщини шарів покриття від складу основи. На товщину шару TiC значний вплив має вуглець матриці. Максимальну товщину шару карбиду титану зафіксовано на сталі У8А – 11 мкм, мінімальну – на ВК8 – 4 мкм. Товщина шару TiN – 2–3 мкм.

4. Мікротвердість покриттів TiN становить 27,0–30,5 ГПа, TiC – 32,0–38,5 ГПа.

5. Зносостійкість сталі У8А з покриттям типу TiN і TiC виявилася вищою за зносостійкість сталі У8А у вихідному стані в 4,4 раза.

Для аналізу покриття важливе значення має не лише якісна, але й кількісна оцінка його пористості та адгезії з основою, які й будуть визначатися авторами в наступних дослідженнях.

В.Г. Хижняк, Н.А. Курило, І.В. Летвицкая,
А.Т. Сердитов

АЗОТОТИТАНИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Изучены фазовый состав, строение, микротвердость, толщина и износостойкость защитных карбонитридных покрытий при участии азота, углерода и титана на сталях и твердых сплавах. Показано, что на поверхности сталей и твердых сплавов образуется двухслойное покрытие нитрид титана–карбид титана. Износостойкость стали У8А с карбонитридными покрытиями выросла по сравнению с исходной в три–четыре раза.

V.G. Khizhniak, N.A. Kurilo, I.V. Letvitska,
O.T. Serditov

NITROGENITANING OF STEELS AND FIRM ALLOYS

The research described in this paper considers the phase structure, structure, microhardness, thickness and wear resistance of protective carbide and nitride coverings, involving carbon and titan on steels and firm alloys. The research results demonstrate that the two-layer covering nitride of the titan–carbide of titan is formed on a surface of steels and firm alloys. Furthermore, our research results indicate that wear resistance of steel U8A with the carbide and nitride coverings has increased in comparison with the initial one by 3–4 times.

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. *Самсонов Г.В., Эпик А.П.* Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
3. *Ляхович Л.С., Ворошин А.Г.* Борирование стали. – М.: Металлургия, 1967. – 120 с.
4. *Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В.* Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника, 1991. – 168 с.
5. *Шпак А.П., Наконечко О.І., Куницкий Ю.А., Соболев О.В.* Механічні властивості покриттів на основі титану. – К.: ІМФ НАН України, 2005. – 80 с.
6. *Dellacorte C., Sliney H.* The effect of atmosphere on the Tribological Properties of a Chromium Carbide Based Coating for use to 760 °C // *Lubrication Eng.* – 1987. – 44. – P. 338–343.
7. *Хижняк В.Г., Помарин Ю.М., Курило Н.А., Медова І.Ю.* Диффузионные покрытия на основе карбидов Ti, V и Cr на стали У8А // *Современная электрометаллургия.* – 2007. – № 4. – С. 30–33.
8. *Хижняк В.Г., Карпець М.В., Долгих В.Ю.* Нанесение защитных покрытий на безвольфрамовые твердые сплавы // *Порошковая металлургия.* – 2003. – № 9/10. – С. 118–123.
9. *Сігова В.І., Хижняк В.Г., Курило Н.А.* Азоттитанування конструкційних та інструментальних сталей // *Вісник Сумського держ. ун-ту.* – 2007. – № 2. – С. 73–79.
10. *Яськів О.І., Погрелюк І.Н., Федирко В.Н.* Фазовый состав поверхностного слоя на титане, образующийся при взаимодействии с углерод-азотсодержащей средой // *МИТОМ.* – 2006. – № 3. – С. 35–37.
11. *Тот Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 296 с.
12. *Специальные стали: Учебник для вузов / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер.* – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
13. *Диаграмма* состояния двойных систем на основе железа: Справ. изд. / О. Кубашевски; Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
14. *Киндрачук М.В., Кульгавый Э.А.* Трибологические процессы в гетерогенных системах // *Пробл. тертя та зношування.* – К., 2007. – Вип. 48. – С. 39–54.

Рекомендована Радою інженерно-фізичного факультету НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
11 вересня 2008 року