

¹В. Г. Хижняк, д-р техн. наук, проф.,
¹М. В. Аршук, асп.,
²О. Д. Костенко, наук. співробітник,
¹М. В. Карпець, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
¹Г. Ю. Калашніков, студ.

ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ХРОМОАЛІТОВАНОЇ СТАЛІ 12Х18Н10Т В УМОВАХ ТЕРТЯ КОВЗАННЯ БЕЗ ЗМАЩУВАННЯ

¹Національний технічний університет України «КПІ», marina351@rambler.ru,
²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ

Розглянуто структуру, фазовий та хімічний склади, мікротвердість поверхневих зон сталі 12Х18Н10Т після хромоалітування та хромоалітування з попередньо нанесеним шаром нітриду титану TiN. Встановлено мікротвердість багатошарових покриттів. Показано, що зносостійкість сталі 12Х18Н10Т в умовах тертя ковзання без змащування з захисними покриттями зростає в 1,5 – 5,6 разів в порівнянні з вихідною.

Вступ. Вимоги до сучасних деталей машин, інструментів, оснастки із сталей та твердих сплавів, які працюють в жорстких умовах дії високих виробничих швидкостей, контактних навантажень, агресивних середовищ, включають опір зносу, високу тріщиностійкість, хімічну стабільність при високих температурах, високу корозійну стійкість тощо. Маловірогідно, що однорідні за товщиною матеріали зможуть задовольнити цим вимогам. Зазначеним властивостям можуть відповідати лише покриття, окремі складові сполуки яких мають певні функції [1–3]. Цілком зрозуміло, що об'єднання таких сполук в одному покритті і створення роботоздатної композиції «покриття – основа» дозволить вирішити задачу підвищення властивостей виробів в різних умовах експлуатації.

Використання в якості покриттів карбіду та нітриду титану, оксиду алюмінію, нанесених на вироби методом хімічного осадження з газової фази, дозволило підвищити стійкість багатогранних твердосплавних пластин з механічним кріпленням при різанні в кілька разів [2; 4; 5]. Слід зазначити, що шар оксиду алюмінію Al₂O₃, розташований на зовнішній стороні покриття, за твердістю поступається шару карбіду титану TiC та нітриду титану TiN, але

суттєво зменшує взаємодію покритого виробу з зовнішнім середовищем. В якості цього середовища можуть бути повітря, контргтіло, склад якого визначається умовами експлуатації. Два внутрішніх шари покриття за участю TiN та TiC, крім того, що забезпечують високу зносостійкість, практично зводять до мінімуму проникнення елементів зовнішнього середовища в покриття та основу, а елементів основи в покриття та назовні. Таким чином виключається деградація покриття при експлуатації за рахунок перерозподілу хімічних елементів в системі зовнішнє середовище, покриття, основа.

Відповідно до класифікації структурних складових жаростійких покриттів шар Al_2O_3 – термобар’єрний шар, шари TiN, TiC – бар’єрні [3; 6; 7]. Разом з тим жаростійкість композиції TiC, TiN, Al_2O_3 порівняно невелика внаслідок незначної товщини шару Al_2O_3 , відсутності додаткового джерела алюмінію, невисокої жаростійкості шарів TiC, TiN.

Нове покоління покриттів повинно мати значну твердість і жаростійкість не нижчу за 800 °C [5; 7; 8]. Кількість матеріалів з високою твердістю та необхідними властивостями обмежена. Аморфний карбід бору з твердістю 50,0 ГПа досить крихкий і інтенсивно окислюється вже при температурі 460 °C. Кубінічний нітрид бору, полікристалічні алмазні плівки теж мають високу твердість, але метастабільні і досить легко окислюються. Доцільність використання багатошарових покриттів за участю наноструктурних та аморфних матеріалів потребує подальшого підтвердження промисловими випробуваннями [8; 9].

Очевидно, що можливість отримання тих чи інших композицій покриття – основа з необхідними складом, структурою, властивостями обмежена в першу чергу технологічними особливостями методів.

В роботах [10; 11] наведені результати досліджень азототитаноалітованих покриттів за участю карбиду титану TiC, нітриду титану TiN, сполук за участю алюмінію, отриманих на вуглецевих сталях та твердих сплавах. Процес обробки складався з двох етапів: азотування в середовищі аміаку та наступного титаноалітування. Було показано, що проникнення титану, алюмінію в основу обмежено зоною сполук TiC, TiN. Відповідно до розглянутої вище схеми будови покриттів шари TiC, TiN виконують роль бар’єру, який гальмує дифузійне проникнення титану та алюмінію в основу, а елементів основи в покриття.

Постановка задачі. Певний інтерес, як спосіб хіміко-термічної обробки, має процес хромоалітування, який використовують переважно для підвищення жаро- та ерозійної стійкості сплавів [1; 3; 6]. Можна вважати за цілком можливе формування на сталі 12X18H10T комплексного покриття з бар'єрним та термобар'єрними шарами шляхом поєднання методу фізичного осадження з газової фази з наступним хромоалітуванням. У зв'язку з цим в роботі були вирішені наступні задачі: встановлена можливість отримання комплексних покриттів шляхом дифузійного хромоалітування сталі 12X18H10T з попередньо нанесеним методом фізичного осадження шару TiN, визначення фазового, хімічного складів, структури та деяких властивостей отриманих покриттів. Можна передбачити, що такі покриття на сталі 12X18H10T будуть поєднувати високу мікротвердість та зносостійкість з достатньо високою жаро- та корозійною стійкістю.

Методика досліджень. Комплексне насичення сталі 12X18H10T відбувається наступним чином. На першому етапі на поверхню зразків наносили нітрид титану TiN методом фізичного осадження. Для нанесення покриття використали установку ВУ1Б. Час осадження становив 20хв.; температура підложки на початку процесу була 560–600°C в кінці – 200–300°C; тиск в реакційному просторі $2,5 \times 10^{-2}$ Па; опірна напруга – 150 В; струм дуги – 100 А.

На другому етапі зразки покриті TiN хромоалітували при температурі 1050 °C на протязі 3 год в порошкових сумішах контактним методом в контейнері з плавким затвором за умов зниженого тиску. В якості вихідних реагентів використовували суміш порошків наступного складу: 46%Cr+10%Al+4%NH₄Cl+40%Al₂O₃.

Зразки з покриттями були досліджені сучасними методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгено-спектральним, мікроструктурним, дюрOMETричним.

Експериментальні результати та їх обговорення. Фазовим рентгеноструктурним аналізом покриттів показано, що методом фізичного осадження з газової фази на поверхні сталі 12X18H10T формується шар нітриду титану TiN з періодом кристалічної ґратки $a=0,4249$ нм. Період ґратки TiN залежить від вмісту атомів проникнення і досягає максимального значення для TiN_{1,0} – 0,4239–0,4241 нм. [14; 15].

Слід зазначити, що періоди ґратки фаз проникнення в покриттях звичайно більші ніж у масивних полікристалічних зразках.

Це пов'язують з залишковими напруженнями в покриттях, присутністю в нітриді титану вуглецю, джерелом якого є реакційний простір [2; 12]. Металографічним аналізом було показано, що шар нітриду титану TiN проявляється у вигляді світлої жовто – золотавої смуги, що відповідає нітриду титану близького по складу до стехіометричного. Товщина шару становить 4,5–5,5 мкм.

Встановлено, що після хромоалітування вихідної сталі 12X18H10T та сталі з покриттям TiN на поверхні зразків утворюються багатокомпонентні покриття за участю оксиду алюмінію Al₂O₃, інтерметалідних впорядкованих сполук зі структурою CsCl – Al(Fe, Cr), Al(Fe, Ni), нітриду титану та твердого розчину Fe_a(Al, Cr, Ni) (табл. 1). Аналіз сталі з покриттям нітрид титану TiN показав, що період кристалічної ґратки даної сполуки після хромоалітування зменшився в незначній мірі і становив $a=0,4244$ нм. Вірогідніше за все зменшення періоду кристалічної ґратки зумовлене розчиненням в шарі TiN нікелю, хрому, заліза, атомні розміри яких менші за атомні розміри титану. Разом з тим шар TiN залишився на шліфі світлого жовто-золотавого кольору, що свідчить про близькість складу до стехіометричного.

Слід зазначити, що присутність на поверхні сталі шару TiN принципово не впливає на фазовий склад хромоалітованих покриттів. В обох випадках хромоалітування за варіантами 2, 3 (табл. 1) на зовнішній стороні дифузійної зони розташовані шари фаз Al(Fe, Cr) та Al(Fe, Ni), на внутрішній зона твердого розчину Fe_a(Al, Cr, Ni). Звичайно, комплексна обробка за варіантом 3 (табл. 1) супроводжується формуванням на першому етапі шару TiN, який залишається як фаза складова після хромоалітування. Таким чином, шар TiN виявив термічну і хімічну стабільність, а характер розподілу хімічних елементів в дифузійній зоні, товщини шарів фазових складових підтверджують його бар'єрну роль. При цьому, в комплексних хромоалітованих покриттях за участю TiN товщина зони інтерметалідів в чотири рази менша, зони твердого розчину – майже в два рази менша ніж в хромоалітованих покриттях.

Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено характер розподілу насичуючих елементів та елементів основи в отриманих покриттях. Бар'єрний шар TiN позитивно впливає на розподіл в покритті заліза, хрому та алюмінію. В порівнянні зі звичайним

Фазовий склад та деякі властивості покриттів на сталі 12Х18Н10Т

Варіант обробки	Вид обробки, t, °С; t, год	Фазовий склад поверхні	Хімічний склад, % мас					Параметр кристалічної ґратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, ГПа
			Al	Cr	Ti	Ni	Fe			
1	TiN (PVD)	TiN	-	-	-	-	-	$a = 0,4249$	4,5–5,5	21,0
		Fe ₃	-	18,0	0,7	10,0	71,3	$a = 0,3587$	основа	1,5–1,8
		Al(Fe,Cr)	18,3	29,8	4,3	2,6	42,1	$a = 0,2901$	25,0	5,8–6,2
2	Хромоалітування* 1050°С; 3 год	Al(Fe,Ni)	21,8	17,8	2,4	10,1	47,2	$a = 0,2897$	27,0	5,6–5,2
		Fe ₃ (Al,Cr, Ni)	8,3	21,8	-	6,9	60,8	$a = 0,2931$	110,5	4,6–2,0
		Al(Fe,Cr)	14,5	53,1	0,2	3,6	28,6	$a = 0,2914$	5,0	5,0–5,8
3	Хромоалітування* сталі 12Х18Н10Т з шером TiN 1050°С; 3 год	Al(Fe,Ni)	25,6	13,7	0,8	31,2	29,4	$a = 0,2916$	10,0	6,2–6,8
		TiN	3,6	1,1	69,5	3,2	5,2	$a = 0,4244$	5,5–6,5	20,5
		Fe ₃ (Al,Cr, Ni)	4,1	19,7	1,2	7,3	66,4	$a = 0,2933$	62,5	4,2–2,0

*На поверхні присутній оксид алюмінію Al₂O₃; $a = 0,4745$; $c = 1,2998$ нм

хромоалітуванням (варіант обробки 2) концентрація заліза в зоні інтерметалідів Al(Fe, Cr), Al(Fe, Ni) зменшується майже у 1,5 рази, хрому збільшується майже у 2 рази (табл. 1).

Ефект підтягування нікелю з основи в дифузійну зону спостерігається як при хромоалітуванні, так і при хромоалітуванні сталей з шаром TiN. В останньому випадку концентрація нікелю в шарі Al(Fe, Ni) досягає 38,8%мас.

В той же час алюміній, який проник в основу кріз шар TiN, сприяє утворенню зони твердого розчину $Fe_0(Al, Cr, Ni)$. Слід зазначити, що дія TiN як бар'єрного шару може бути різною в відмінних насичуючих середовищах. В роботах [16; 17] показано, що при титаноалітуванні сталі 12X18H10T попередньо азотованої або з шаром TiN, алюміній до основи практично не попадає.

Можливість існування інтерметалідів за участю насичуючих елементів та елементів основи типа Al(Fe, Cr), Al(Fe, Ni) з близькими періодами кристалічної ґратки, з упорядкованою структурою типу CsCl показано в роботах [18; 19]. Правильність інтерпретації результатів рентгеноструктурного аналізу щодо фазового складу покриттів підтверджена характером розподілу елементів за товщиною покриття, результатами металографічних і дюрOMETричних досліджень.

За даними дюрOMETричного аналізу максимальну мікротвердість виявлено для шарів TiN – 20,5–21,0 ГПа. Мікротвердість сполук Al(Fe, Cr) та Al(Fe, Ni) знаходиться на рівні 5,0–6,8 ГПа.

Випробовування на зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сталі 12X18H10T з покриттями та без покриттів виконували на машині тертя при МТ-68 по схемі вал-вкладка при навантаженні $P = 0,5-1,5$ МПа та швидкості ковзання $V=5$ м/с. В якості матеріала контртіла використовували сталь 65Г, загартовану та відпущену на твердість HRC 51-52. Величину зносу оцінювали за відношенням зміни розмірів зразка до шляху ковзання.

На поверхні тертя вихідної сталі 12X18H10T, сталі після хромоалітування, хромоалітування з попередньо нанесеним шаром нітриду титану TiN спостерігаються окремі лінії абразивного мікрорізання по напрямку тертя. Можна вважати, що в якості абразиву виступають окремі тверді частки покриття або контртіла. Відомо[20; 21], що знос при терті ковзання складається з кількох процесів. Для металів та сполук за їх участю до цих процесів можна віднести: пластичну деформацію та руйнування, адгезію та перенос матеріалу; різання абразивом тощо.

Поверхня контртіла зі сталі 65Г після випробування на знос сталі 12X18H10T з покриттями виявилася світла, гладка, риски рівномірні за глибиною. Слідів адгезійного схоплення, налипання на поверхні контртіла не виявлено, що говорить про високозахисні властивості покриттів на сталі 12X18H10T.

Аналіз отриманих результатів показав, що саму високу зносостійкість має сталь 12X18H10T з комплексним покриттям, яке формується після хромоалітування попередньо нанесеного на сталь шару нітриду титану TiN (рис. 1). Зносостійкість сталі 12X18H10T з таким покриттям зростає в 1,5–5,6 разів у порівнянні із вихідною.

Висока зносостійкість отриманих покриттів на сталі 12X18H10T зумовлена значною мікротвердістю, жаростійкістю та високою адгезією з основою.

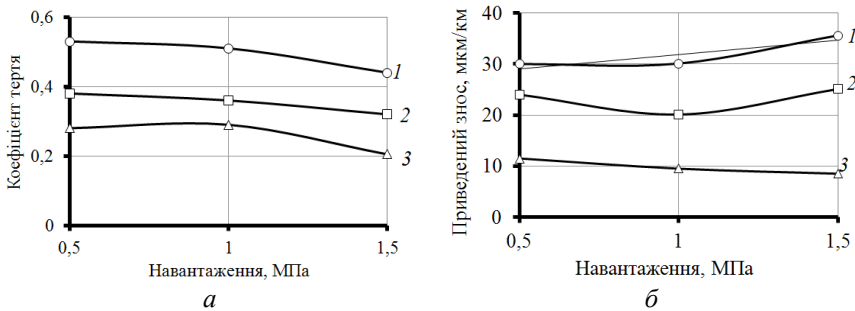


Рис. 1. Залежність коефіцієнта тертя (а) та приведенного зносу (б) від навантаження ковзання сталі 12X18H10T (1), сталі 12X18H10T після хромоалітування (2), після хромоалітування з попередньонанесеним шаром TiN (3); швидкість ковзання 5 м/с; час випробування 1с:

○ – вихідний; □ – хромоалітування, Δ – TiN з наступним хромоалітуванням

Аналіз мікроструктури та хімічного складу лунки зношування та матеріалу покриття поблизу неї дозволив виділити зони, які розрізняються особливостями будови (рис. 2, табл. 2). Це зона А – матеріал основи, світла, зі слідами різання, направлені вздовж руху контртіла, та незначною кількістю включень темного кольору неправильної форми, та зона Б – деформоване та частково зруйноване покриття, гетерогенна, складається із часток різного кольору та розміру.

Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що сполуки №1 в зоні А та №5 в зоні Б скоріше за все відповідають оксиду алюмінію Al_2O_3 . Джерелом оксиду може бути шар Al_2O_3 , отрима-

ний при хромоалітуванні, або окислений в процесі тертя алюміній. Окремі сполуки зруйнованого покриття відповідають його складовим –Al(Fe,Ni) та Al(Fe,Cr), отриманим після ХТО.

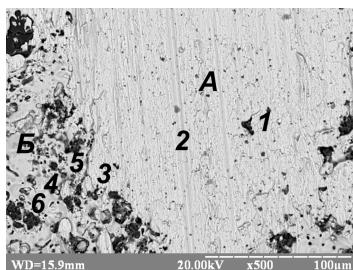


Рис. 2. Мікроструктура поверхні тертя хромоалітуваної сталі 12X18H10T. Навантаження 0,5 МПа; швидкість ковзання 5 м/с; час випробування 1 с

Таблиця 2

Розподіл хімічних елементів на поверхні зносу хромоалітуваної сталі 12X18H10T

Зона	№ спектру	Вміст елементів, %, мас.					
		Al	Cr	Fe	Ni	Ti	O
А	1(Al ₂ O ₃)	44,3	4,1	5,4	0,2	-	46,0
	2(основа)	0,3	18,1	73,8	7,6	0,2	-
	3(тв. розчин)	4,5	18,5	69,6	6,3	1,1	-
Б	4Al(Fe,Cr)	14,9	53,4	27,4	4,2	0,1	-
	5(Al ₂ O ₃)	44,8	3,5	3,8	0,1	-	47,8
	6Al(Fe,Ni)	26,4	10	27,6	35,9	0,1	-

Можна вважати, що процес зношування композиції «сталі 12X18H10T – покриття» контролюється структурою та властивостями покриття, матеріал якого присутній не тільки на поверхні, але й у вигляді окремих включень в основі, структурою та властивостями матеріалу основи (сталі 12X18H10T), а також адгезією покриття і основи.

Висновки:

1. В роботі показано можливість нанесення на поверхню сталі 12X18H10T комплексних покриттів, отриманих шляхом хромоалітування сталей з попередньо нанесеним покриттям TiN.

2. Встановлено бар'єрні функції шару TiN, який гальмує дифузійне проникнення хрому та алюмінію в основу, а заліза основи в шари сполук впорядкованих фаз Al(Fe, Cr), Al(Fe, Ni).

3. Зносостійкість сталі 12X18H10T з покриттями в умовах тертя ковзання без змащування зростає в порівнянні з вихідною у 1,5–5,6 разів.

Список літератури

1. *Похмурский В.И.*, Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий/ В.Б.Далисов, В.М. Голубец. – К.: Наук. думка. 1980.– 188с.

2. *Мацевитый В.М.* Покрyтия для режyщих инструментов. – Х.: Вища школа. Издательство при Харьковском университете, 1987.– 128 с.

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

4. *Верецака А.С.* Режyщие инструменты с износостойкими покрытиями/ А.С.Верецака, И.П.Третьяков. – М.: Машиностроение. 1986.–192 с.

5. *Bhat D.G.* Coatings for Cutting Tools/ D.G.Bhat, R.T.Woerner // Journal of Metals. V. 38, 1986.–P.68–69.

6. *Коломыйцев П.Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия/ П.Т. Коломыйцев.– М.: Металлургия, 1979.– 272 с.

7. *Besmann T.M.* Interface science of thermal barrier coatings. I. Mater. Sci, 2009, №44–P. 1661–1663.

8. *Veprek S. Reiprich S.* A concept for the design of novel superhard coatings/ S. Veprek, S.Reiprich. Thin Solid Films, 1995, 268. – P.64–71.

9. *Шпак А.П.* Механічні властивості покриттів на основі титану / О.І.Наконечна, Ю.А.Куницький, О.В. Соболев. – К.: ІМФ НАНУ, 2005.–80 с.

10. *Хижняк В.Г.* Структура та властивості твердого сплаву ВК8 з комплексними покриттями за участю азоту, титану та алюмінію/ М.В.Аршук, Т.В.Лоскутова, Т.Л.Пересенчук //Проблеми тертя та зношування: наук.–техн..зб.– К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип.54. –С. 106–112.

11. *Аршук М.В.*, Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15 / Н.А.Курило, В.Г.Хижняк, Т.В.Лоскутова, В.Д. Лесечко// Проблеми тертя та зношування: наук.–техн..зб.– К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2009.– Вип.51.– С.123–130.

12. *Андрієвський Р.А.* Синтез и свойства фаз внедрения / Р.А. Андрієвський / Успехи химии, 1997, 66(1).–С.57–77.

13. *Лоскутов В.Ф.*, Диффузионные карбидные покрытия/ В.Г.Хижняк, Ю.А.Куницький, М.В. Кинарачук. – К.:Техника, 1991.–168 с.

14. *Том Л.* Карбиды и нитриды переходных металлов / Л.Тот. – М.: Мир.1974. – 295с.

15. *Ivchenko V.I.*, “Study of Preparation Conditions and Certain Physical Properties of the Ternary Compound Ti_2AlN ”/ M.I.Lesnaya, V.F. Nemchenko, T.Ya. Kosolapova // Poroshk. Metall., 1976, 4. –С.60–63.

16. *В.Г. Хижняк*, Дифузійні покриття за участю титану і алюмінію на азотованій сталі 12Х18Н10Т/ М.В. Аршук, Т.В. Лоскутова, М.В. Карпець //Наукові вісті № 1(75) 2011 – С. 118–123.

17. *В.Г. Хижняк*, Вплив покриття TiN на насичення титаном та алюмінієм сталі 12Х18Н10Т/ М.В. Аршук, Т.В. Лоскутова, І.І. Білик //Металознавство та обробка металів 2’2011(58) – С. 27–31.

18. *Otari I.A.* Structural and Moessbauer Spectroscopic Studies of $Fe_{0,7-x}Cr_xAl_{0,3}$ Alloys. I. Magn. Mater. 225, 2001.–P.346–350.

19. *Paufler P.*, X-ray Singl crystal Difrakcion Investigation on $Ni_{1+x}Al_{1-x}$. *Faber I.*, *Zahn G.* Acta Crystallogr. A52, C319, 1996.–P.324–329.

20. *Кіндрачук М.В.*, Трибологія / М.В.Кіндрачук, В.Ф.Лабунець, М.І.Пашенко, Є.В.Корбут. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2009.– 392 с.

21. *Костецкий Б.И.* Трение, смазка и износ в машинах/ Б.И.Костецкий.– Киев.: Техника. 1970.– 395 с.

Хижняк В.Г., Аршук М.В., Костенко А.Д., Карпець М.В., Калашиников Г.Ю. **Износостойкость хромоалитированной стали 12Х18Н10Т в условиях трения скольжения без смазки** // Проблемы тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: НАУ, 2011. – Вип. 56. – С.196–205.

Рассмотрена структура, фазовый и химический составы, микротвердость поверхностных зон стали 12Х18Н10Т после хромоалитирования и хромоалитирования с предварительно нанесенным слоем нитрида титана TiN . Установлено микротвердость многослойных покрытий. Показано, что износостойкость стали 12Х18Н10Т в условиях трения скольжения без смазки с защитными покрытиями возрастает в 1,5–5,6 раз по сравнению с исходной.

Рис. 2, табл. 2, список лит.: 21 наим.

Khizhnyak V.G., Arshuk M.V., Kostenko A.D., Karpets M.V., Kalashnikov G.U. **Wear of steel chromoaluminized 12Х18Н10Т in friction sliding unlubricated**

The structure, phase and chemical composition, microhardness of the surface bands are 12Х18Н10Т after chromoaluminizing chromoaluminizing and pre-deposited layer of titanium nitride TiN . Established microhardness of multilayer coatings. It is shown that the wear resistance stali 12Х18Н10Т in sliding friction without lubrication with protective coatings increases by 1.5–5.6 times compared with the original.

Стаття надійшла до редакції 31.10.2011