

## ФОРМУВАННЯ ТА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ КАРБОНІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ ТИТАНУ НА СТАЛЯХ

**В.Г. Хижняк**, *д-р техн. наук, професор;*

**Н.А. Курило**,

**Д.О. Костенко** \*,

**П.В. Руденко** \*\*,

*Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, м. Київ;*

*\* Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ;*

*\*\* Сумський державний університет, м. Суми*

*Досліджено процеси, що відбуваються при насиченні сталей азотом та титаном. Запропонована схема формування карбонітридних покриттів на основі титану та азоту. Вивчені хімічний та фазовий склад, будова, мікротвердість та товщина захисних карбонітридних покриттів на сталях. Наведені результати випробувань сталі У8А після обробки на знос. Зносостійкість сталі У8А після азототитанування підвищується в 1,5-2,5 рази.*

**Ключові слова:** *карбонітридні покриття, титан, азот, випробування сталі, азототитанування.*

*Исследованы процессы, которые происходят при насыщении сталей азотом и титаном. Предложена схема формирования карбонитридных покрытий на основе титана и азота. Изучены химический и фазовый состав, строение, микротвердость и толщина защитных карбонитридных покрытий на сталях. Приведены результаты У8А после обработки на износ. Установлено повышение износостойкости в 1,5-2,5 раза.*

**Ключевые слова:** *карбонитридное покрытие, азот, титан, испытание стали, износостойкость стали.*

### ВСТУП

Одним з найбільш перспективних, економічно доцільних та екологічно безпечних методів підвищення твердості, міцності, жаро- та корозійної стійкості сталей є різні методи хіміко-термічної обробки, зокрема, насичення сталей перехідними металами IV - VI груп періодичної системи елементів в середовищі хлору за умов зниженого тиску. Для більш глибокого вивчення процесів, що відбуваються в реакційній камері на межі поділу оброблюваний метал- насичуючий елемент були проведені роботи з аналізу фізико-хімічних умов дифузійних процесів [1-3].

### МЕТА РОБОТИ

Метою роботи є дослідження та розроблення схеми формування захисних покриттів в інтервалі робочих температур та часу насичення. Запропонувати модель формування покриття можна керуючись комплексними результатами металографічного, дюрOMETричного, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального методів аналізу. Випробування сталі У8А на знос в умовах тертя ковзання без змащування надасть можливість рекомендувати покриття такого типу для захисту сталевих деталей машин, інструментів тощо.

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Процес азототитанування реалізовували в два послідовні етапи: азотування та титанування. Як об'єкти дослідження було обрано сталь У8А.

Азотування проводили в шахтній печі у виробничих умовах при температурі 540 °С впродовж 36 годин в атмосфері аміаку при рівні його дисоціації 47-55 %.

Титанування проводили в установці на базі печі шахтного типу СШОЛ 1.1.6/12, основною частиною якої є реторта, виготовлена з нержавіючої сталі за умов зниженого тиску при температурі 1050 °С на протязі 4 годин. Як вихідні реагенти використовували порошок титану та деревне вугілля. З метою утворення атомарних хлоридів титану в простір вводили чотирихлористий вуглець.

Фазовий склад покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН УМ-1 у мідному монохроматизованому випромінюванні. Розшифрування дифрактограм здійснювали за допомогою програмного забезпечення PowderCell 2.4. Рентгеноспектральний аналіз реалізовували на скануючому електронному мікроскопі фірми TOKYO BOEKI LTD Jeol марки JSM-6490LV. Металографічні досліді проводили на мікроскопі Axiovert 40 MAT. Мікротвердість та товщину покриттів вимірювали на приладі ПМТ- 3. Випробування на зносостійкість при терті ковзанні без змащування по приведеному зносу проводили на машині тертя МТ-68М за схемою вал-вкладка. Як матеріалу контртіла використовували сталь Р18 твердістю HRC 61. Випробування проводили при навантаженні до 10 МПа і швидкості ковзання до 10 м/с. Величину зносу визначали ваговим методом.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На першому етапі були проведені дослідження мікроструктури сталі У8А після азотування, схематичне зображення якої наведено на рисунку 1. Встановлено, що азотований шар за взятих умов насичення, складається з поверхневої нітридної зони та дифузійного підшару - зони внутрішнього азотування. Була виявлена така мікроструктура азотованого шару після повільного охолодження (від поверхні всередину):  $\epsilon + \gamma - \gamma - \alpha_N + \gamma_{136} - \alpha$ . Нітридна зона  $\epsilon + \gamma - \gamma$  - тонка, крихка, не травиться, товщина 15,0 мкм. Перша складова - це  $\epsilon$  - фаза - твердий розчин на базі нітриду  $Fe_{2-3}N$ . Містить велику кількість пор. Структура пориста. Друга складова нітридної зони -  $\gamma$  - фаза - твердий розчин на базі нітриду  $Fe_4N$ , за структурою однорідна, рівномірна. Під шаром  $\epsilon$ - фази знаходиться зона  $\alpha$ - твердого розчину, яка складається швидше за все з нітридів та карбонітридів заліза  $Fe_4N$ ,  $Fe_3N$ ,  $Fe_3(NC)$ ,  $Fe_2N$ ,  $Fe_4(N,C)$  [4]. Дослідження показали, що загальна товщина азотованого шару на сталі У8А становить 240,5 мкм.

Після дифузійного азотування сталі нагрівають в реторті- спеціальній ємності для проведення процесу титанування (етап 2). Внаслідок цього відбувається дисоціація зони сполук. При цьому відбуваються процеси дифузії азоту за двома напрямками- до зовнішньої сторони та всередину зразка. У результаті У структурі сталей формується зона, збагачена вуглецем та азотом (етап 3).

Встановлено, що на четвертому етапі при температурах насичення 1050 °С відбуваються реакції утворення хлоридів титану різної валентності  $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ . У результаті транспортних реакцій відбувається збагачення оброблювальної поверхні зразка титаном та формування захисного шару. Покриття має характерний жовтуватий колір. Рентгеноструктурним та дюрOMETричним аналізами ідентифіковано як нітрид титану  $TiN$  (таблиця 1).

Коефіцієнт дифузії азоту в залізі при температурі 950 °С на порядок нижчий за коефіцієнт дифузії вуглецю і становить відповідно  $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  та  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Наявність навіть невеликої кількості вуглецю суттєво знижує коефіцієнт дифузії азоту в залізі [4]. Не зважаючи на це, першим формується нітридний, а не карбідний шар.

Цей факт можна пояснити більш вірогідними термодинамічними умовами існування саме TiN.

Таблиця 1 - Результати аналізу сталі У8А після азотування, титанування та азототитанування

ХТО	Фазовий склад поверхні	Період ґратки, нм		Товщина, мкм	Мікро-твердість, ГПа	Кількість елементів, % мас			
		а	с			Ti	N	Fe	Si
Азотування	Fe <sub>2-3</sub> N	0,4798	0,4424	11,0	5,6	-	-	-	-
	Fe <sub>4</sub> N	-	-	10,5	7,2	-	-	-	-
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,8413	-	-	-	-	-	-	-
Титанування	TiC	0,4340	-	18,4	34,0	73,33	-	0,73	-
	Перехідна зона	-	-	5,5	3,1	14,57	-	77,12	0,24
Азото-титанування	TiC	0,4340	-	11,0	38,4	83,90	-	0,40	-
	TiN	0,4260	-	3,3	29,0	73,44	12,85	4,21	-
	Перехідна зона	-	-	5,0	2,6	0,78	-	77,39	0,38

Кількість вуглецю даним методом визначати некоректно

Разом з формуванням карбідного та нітридного шарів у структурі сталей мікрорентгеноспектральним, металографічним та дюрOMETричним методом виявлена перехідна зона товщиною 5,0-5,5 мкм. Як показав рентгеноспектральний аналіз - ця зона збагачена титаном (таблиця 1). Відповідно до потрійної діаграми стану С-Fe-N [5] титан у перехідній зоні може знаходитись у вигляді твердого розчину в  $\alpha$ -Fe, (Fe, Ti)C та TiC. Концентрація титану в перехідній зоні азототитанованої сталі в 14 разів менша, ніж титанованої. Це зумовлено тим, що розчинність нітриду титану TiN в аустеніті при температурах насичення значно менше, ніж карбіду [6]. Можна вважати, що шар нітриду титану TiN буде виконувати роль бар'єра, який гальмує дифузійне підведення вуглецю та заліза в шар карбіду титану TiC. Вміст заліза в карбідному шарі TiC на сталі У8А після титанування становить 0,73 % мас, після азототитанування 0,4 % мас.

У структурі сталі У8А після азототитанування безпосередньо біля межі поділу між TiN та основою мікротвердість становить 2,6 Гпа, тоді як мікротвердість перехідної зони сталі У8А після титанування дещо вища і становить 3,1 ГПа.

Вуглець, що дифундує з основи через нітридний шар, вступає в хімічну взаємодію з титаном з формуванням карбідного шару TiC (етап 5). Товщина карбідного шару за умов 1050 °С та 4 год ізотермічної витримки становить 18,4 мкм. При чому товщина перехідної зони дещо збільшується і становить 5,0 мкм. При подальшій ізотермічній витримці товщина карбідного шару збільшується, нітридного - практично не змінюється (етап 6).

У роботі були проведені випробування сталі У8А на зношування після хіміко-термічних обробок: азотування, титанування та азототитанування. Результати досліджень зносостійкості сталі У8А з покриттями у різних умовах зношування наведені на рис. 1, 2. Випробування за схемою вал-вкладка без попередньої притирки поверхонь в умовах тертя ковзання без змащування дозволили розмістити покриття щодо зменшення зносостійкості так: (TiN- TiC)  $\rightarrow$  TiC  $\rightarrow$  (Fe<sub>2-3</sub>N- Fe<sub>4</sub>N).

Зрозуміло, що висока зносостійкість покриттів визначається низьким коефіцієнтом тертя в парі зі сталлю та високою мікротвердістю. Досить високу зносостійкість сталі У8А після азотування можна пояснити гетерогенною структурою з некогерентними включеннями нітридів заліза [5].

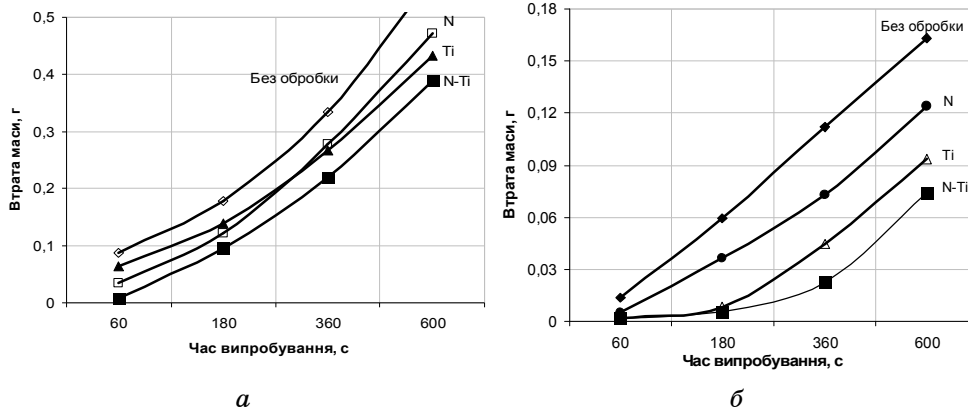


Рисунок 2 - Залежність втрати маси сталі У8А зі зносостійкими покриттями від часу випробування за умов тертя ковзання без змащування:  
 а-  $P = 4 \text{ кг}$ ;  $V = 7,5 \text{ м/с}$ ; б-  $P = 6 \text{ кг}$ ;  $V = 7,5 \text{ м/с}$

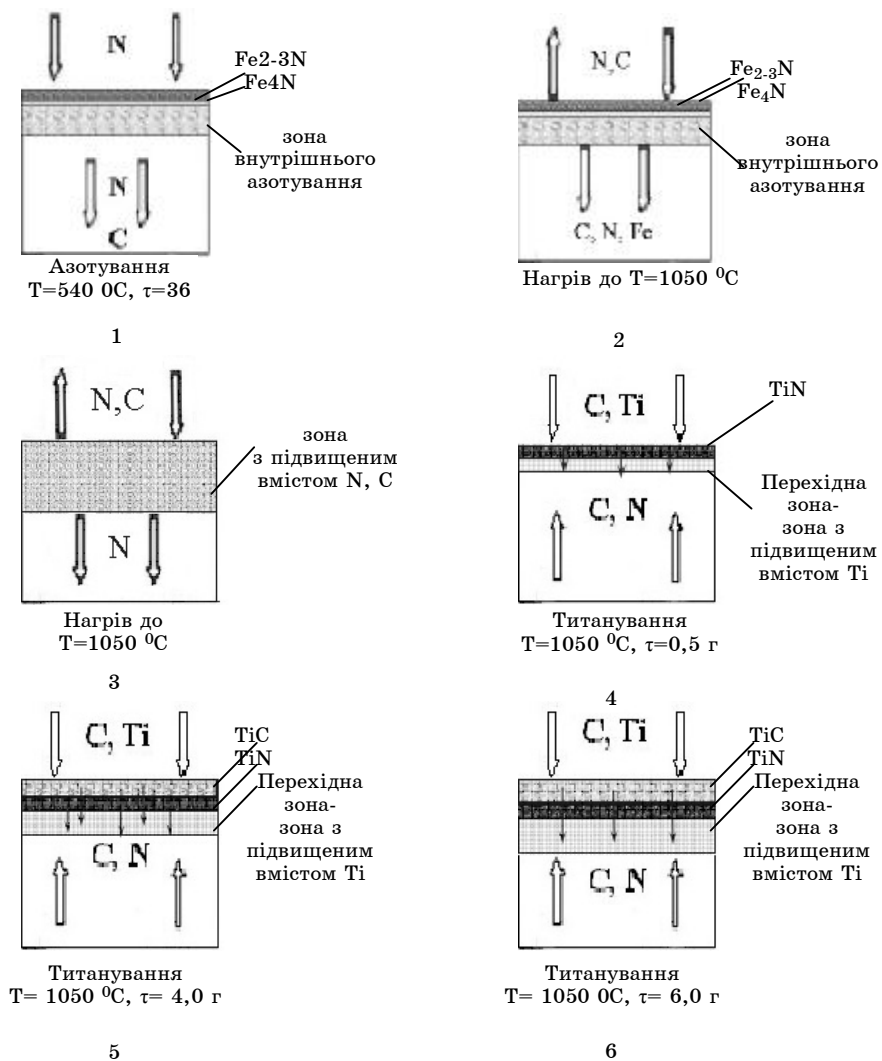


Рисунок 1 – Схема формування дифузійного покриття на основі титану, азоту та вуглецю на поверхні сталі У8А

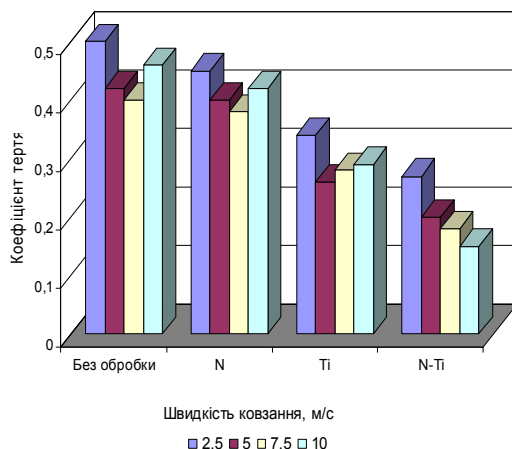


Рисунок 3 - Залежність коефіцієнта тертя сталі У8А зі зносостійкими покриттями від швидкості ковзання за умов тертя ковзання без змащування ( $P=0,5$  МПа,  $\tau=360$  с)

Рентгеноспектральним аналізом встановлено наявність у зонах тертя великої кількості кисню. У свою чергу, відомо [6, 7], що оксиди, які досить міцно зв'язані з основою, позитивно впливають на зносостійкість карбиду титану при підвищених температурах [2, 7, 8]. Плівка оксиду титану  $TiO_2$  має добрі захисні властивості і ізолює поверхню карбиду від взаємодії з матеріалом контртіла.

Слід зазначити, що елементи контртіла (V, W, Cr) у результаті тертя взаємодіють з поверхнею сталі, де їх концентрація становить W1,44-12,53 % (мас) і Cr0,26- 1,86 % (мас) (спектри № 1-2).

Окремі області покриття, що існують в комірці зносу (спектри № 3,4,9), становляють собою залишки покриття або сформувалися шляхом перенесення частинок зруйнованого покриття від краю комірок зносу в його центральні зони.

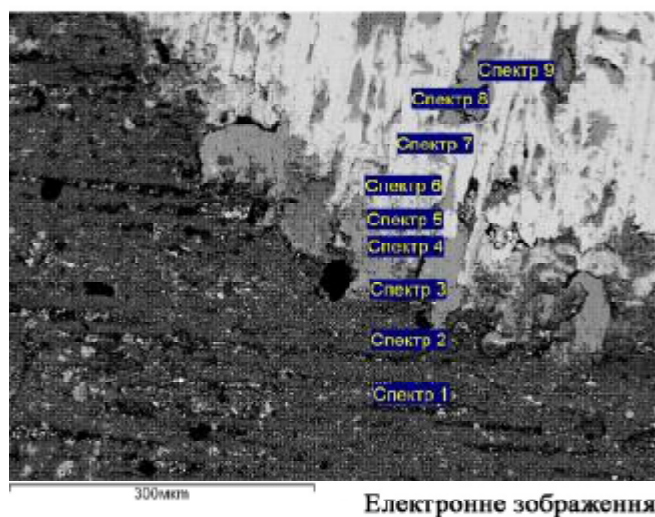


Рисунок 4 - Мікроструктура комірки зношування сталі У8А після азоттитанування при терті ковзанні без змащування ( $P=0,5$  МПа,  $\tau=360$  с,  $V=5$  м/с)

Таблиця 2 Рентгеноспектральний аналіз комірки зношування сталі У8А після азототитанування ( $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=4\text{ год}$ )

№ спектра	Кількість елементів, % мас.							
	Ti	Fe	V	W	O	Al	Cr	Si
1	8,05	51,34	-	12,53	3,80	0,24	1,86	-
2	40,71	30,68	-	1,44	7,61	-	0,26	-
3	3,54	59,22	0,51	6,86	28,57	-	131	-
4	2,36	60,76	0,39	7,28	27,55	-	1,66	-
5	4,05	95,34	-	-	-	-	0,29	0,31
6	1,92	94,14	-	-	3,37	-	-	0,56
7	-	99,64	-	-	-	-	-	0,36
8	-	91,49	-	1,78	6,39	-	0,34	-
9	0,89	65,49	0,36	7,52	24,08	-	1,65	-

Кількість вуглецю даним методом визначати некоректно

Проведені в роботі випробування показали, що покриття на основі азоту та титану підвищують зносостійкість сталі У8А в 1,5-2,5 раза (рис.2). Слід зазначити, що за умов експерименту в центральній зоні контакту всі покриття руйнуються до основи за перші 150-200 с тертя. Надалі працює композиція сталі У8А – карбід-нітрид. Характер зміни величини зносу за різних умов випробування дещо відрізняється. Так, при  $P=4\text{ кг}$   $V=4\text{ м/с}$  на перших стадіях спостерігається більш плавне зношування на відміну від більш жорстких умов випробування ( $P=6\text{ кг}$ ,  $V=4\text{ м/с}$ ).

Не зважаючи на те, що комплексна обробка двома компонентами в порівнянні з однокомпонентною приводить до незначного підвищення зносостійкості в 1,2-1,5 раза, вона має ряд переваг. До позитивних результатів належить більш плавне зниження твердості від покриття до основи при азототитануванні.

#### ВИСНОВКИ

1 Визначено фазовий та хімічний склад, структуру, товщину та мікротвердість покриттів після азотування, титанування та азототитанування. Максимальну мікротвердість мають шар карбіду титану  $\text{TiC}$  - 38,4 ГПа. Мікротвердість нітриду титану  $\text{TiN}$  - 30,4 ГПа. Товщина карбідного шару становить 8,0-12,0 мкм, тоді як нітридний не перевищує 3,0-4,0 мкм.

2 Запропонована схема формування карбонітридних покриттів на основі титану та азоту.

3 Встановлено, що в результаті тертя на поверхні формуються складні оксиди титану та елементів контртіла.

4 Показано, що зносостійкість сталі У8А в умовах тертя ковзання без змащування після азототитанування в 1,2-1,5 раза вища, ніж після титанування, і в 1,5-2,5 раза, - ніж сталі У8А без обробки.

#### SUMMARY

##### FORMING AND WEARPROOFNESS OF KARBONITRIDNYKH OF COVERAGES OF TITAN ON STEELS

V.G. Hizhnyak, N.A. Kurilo, O.D. Kostenko \*, P.V. Rudenko \*\*  
 National Technical University of Ukraine „Kyiv Polytechnic Institute”, Kiev;  
 NAS M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, Kiev;  
 Sumy State University, Sumy

*Processes which take a place at a saturation steels nitrogen and titan are investigational . The chart of forming of carbide and nitride coverages is offered on the basis of titan and nitrogen. Chemical and phase composition, structure, microhardness and thickness of the carbide*

*and nitride coverages sheeting on steels were studied. The results of tests are resulted U8A became after treatment on a wear. The increase of wearproofness is in 1,5-2,5 times.*

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Фізико-хімічні умови процесу титанування азотованих сплавів у середовищі хлору / Курило Н.А., Хижняк В.Г., Сігова В.І., Марченко С.В. // Вісник Сумського державного університету. Серія Технічні науки. – 2008. - №3. – С. 29-33.
2. Диффузионные карбидные покрытия/ Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. - К: Техника, 1991. - 168 с.
3. Хижняк В.Г. Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних покриттів у газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску// Металознавство та обробка. 1997. - № 2. - С. 38 - 40.
4. Лахтин Ю.М. Азотирование стали/ Ю.М. Лахтин, Я.Д.Коган. - М.: Машиностроение, 1976. - 256 с.
5. Белов Н. Диаграммы состояния тройных и четверных систем: Учебное пособие для вузов. М.: МИСиС, 2007. - 356 с. Формат: 60x90/16. УДК: 669.017.12/13. Тираж: 1000. ISBN: 978-5-87623-174-1
6. Гольдштейн М.И. Специальные стали: учебник для вузов/ М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер. - М.: Металлургия, 1985.- 408 с.
7. Крукович М.Г. Моделирование процесса азотирования // МитОМ. - 2004. - № 1. - С. 24-31. ISSN 0026-0819. УДК 621.785.53.621.001.57.
8. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. - М.: Мир, 1974. – 296 с.
9. Андриевский Р.А. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: справочник / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. – Челябинск: Металлургия, 1989. - 368с.
10. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов / М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский. - М.: Металлургия, 1977. – 431 с.

*Надійшла до редакції 14 грудня 2009 р.*