

АЗОТОТИТАНУВАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ ТА ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СТАЛЕЙ

В.І.Сігова, В.Г. Хижняк*, Н.А. Курило*

Сумський державний університет,

** Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»*

Вивчено фазовий склад, будову, мікротвердість та товщину захисних карбонітридних покриттів за участю азоту та титану на конструкційних та інструментальних сталях. Запропонований оптимальний технологічний режим отримання зносостійких покриттів, визначені фізико-хімічні умови їх формування. Досліджено вплив вмісту вуглецю та легуючих елементів на товщину і мікротвердість зносостійких покриттів.

ВСТУП

Технологічний прогрес сьогодення змушує виробників перебувати в постійному пошуку нових шляхів підвищення працездатності виробів. Так, у галузі машинобудування велике значення приділяють вдосконаленню деталей машин, інструменту, оснастки.

Основні фізико-механічні (твердість, міцність, в'язкість, тріщиностійкість), теплофізичні (теплопровідність, коефіцієнт термічного розширення, теплостійкість та ін.) властивості виробів сильно залежать від фазового, хімічного складу та структури матеріалів, які використовуються.

Одним з найбільш перспективних методів вдосконалення сталей є модифікування поверхні різального інструменту нанесенням зносостійких покриттів. Принцип сполучення високої твердості, теплостійкості, зносостійкості, корозійної / окисної стійкості й хімічної інертності щодо оброблюваного матеріалу й активних реагентів навколишнього середовища з в'язкістю, тріщиностійкістю в об'ємі геометричного тіла інструменту найбільш повно реалізується в сталях з покриттям і відображений в багатьох працях сучасних вчених [1].

Існує велика кількість методів одержання покриттів на робочих поверхнях різальних інструментів. Берещака А.С. та Третьяков І.П. дають таке визначення покриттю, як утворення на поверхні інструментального матеріала, що, істотно відрізняючись за своїми кристалохімічними, фізико-механічними і теплофізичними властивостями від відповідних властивостей інструментального матеріалу (основи), значно поліпшує властивості останнього [2].

У даній роботі за основу взятий метод нанесення карбідних та карбонітридних покриттів у замкнутому реакційному просторі при зниженому тиску з використанням як вихідних реагентів порошків перехідних металів, домішок, що мають вміст вуглецю і чотирьохлористого вуглецю [3].

Вибір методу насичення був зроблений на основі аналізу переваг і недоліків, технологічних особливостей відомих методів, а також передумов, якими стали результати робіт з нанесення на поверхню металів і сплавів карбідів, нітридів та карбонітридів перехідних металів IV-VI груп періодичної системи.

МЕТА РОБОТИ

Метою роботи є отримання покриття з високою щільністю, рівнотовщинністю та міцністю зчеплення з основою.

Взявши до уваги вищенаведене, розроблення нового методу отримання азототитованих покриттів, визначення взаємозв'язків між типом покриття, його структурою, мікротвердістю, товщиною має безсумнівний інтерес. Фазовий склад і основні характеристики захисних покриттів (товщина, мікротвердість, мікрокрихіть, мікропористість і т.д.) визначаються температурно-часовими умовами ведення процесів і кількістю вихідних реагентів, які вводяться в реакційний простір. Тому при розробленні нових високоефективних способів нанесення покриттів треба встановити раціональний склад вихідних реагентів (визначити витрату речовин, які містять вуглець, що забезпечить проходження процесу неізотермічної цементації, порошок карбідотвірних елементів і чотирхлористого вуглецю, а також підібрати оптимальну температуру введення чотирхлористого вуглецю).

Слід зазначити, що такого роду покриття отримати іншими методами дифузійної металізації неможливо.

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експеримент складався з двох послідовних процесів: азотування та титанування. Як об'єкти дослідження були вибрані технічне залізо, сталь 20, сталь 45, У8А, 9ХС, ХВГ, Х12М, ШХ15.

Азотування проводили в шахтній печі при температурі 540 °С протягом 36 годин в атмосфері аміаку при рівні дисоціації 47-55 %.

Титанування проводили в установці на базі шахтної печі СШОЛ 1.1.6/12 за умов зниженого тиску при температурі 1050 °С протягом 4 годин. Як вихідний реагент використовували порошок титану та деревне вугілля. Для утворення атомарних хлоридів титану в простір вводили чотирхлористий вуглець [4].

Теоретичні розрахунки фізико-хімічних параметрів процесу нанесення проводили з використанням пакета прикладної програми "АСТРА".

Фазовий склад покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 2.0 в мідному монохроматизованому випромінюванні. Металографічні дослідження проводили на мікроскопі "Neophot 21". Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Теоретичні дослідження фізико-хімічних умов нанесення на поверхню сталей захисних покриттів за участю азоту та титану в замкнутому реакційному просторі при зниженому тиску дозволили встановити вплив технологічних параметрів насичення – складу вихідної суміші титану, вуглецю, хлору, матеріалу сплаву, що насичує, кисню, азоту повітря, тиску в системі, температури й часу насичення на рівноважний склад газового і конденсованого середовищ. Аналіз діаграм дав можливість коректно підійти до розроблення способів багатокомпонентного насичення, установити на основі отриманих даних можливі параметри процесу, які дозволяють одержувати багатокомпонентні карбідні та нітридні покриття прогнозованого фазового складу. Для розрахунків використали пакет прикладних програм з базою термодинамічних даних, що дозволяють здійснювати пошук рівноважного складу замкнутої системи з максимумом ентропії. Рівновагу оцінювали в інтервалі температур

300-1500 К для систем, до складу яких входили титан у різній пропорції, хлор, вуглець, азот – як вихідні компоненти, кисень і азот – як компоненти повітря, залізо, хром – як компоненти оброблюваних сплавів і матеріалу реторти. Тиск у системі протягом усього часу вважали незмінним. При розрахунках тиск варіювали в широких межах, обумовлених можливостями методу: від 10^5 до 10^2 Па. При визначенні рівноважного складу враховували можливість наявності в реакційному

просторі в газовому й конденсованому середовищах більше 500 речовин. Деякі сполуки досліджених систем наведені на рисунках 1 – 2.

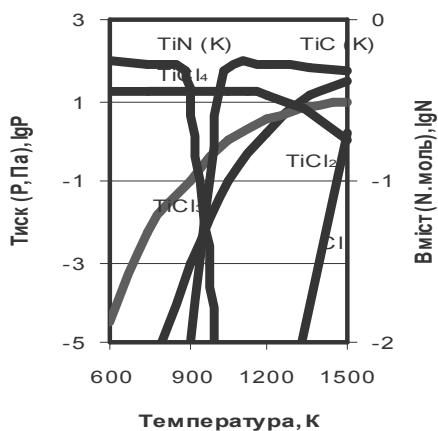


Рисунок 1 - Рівноважний склад систем за участю титану та азоту: $Ti - Cl - C - N = 2,5 - 2,0 - 2,0 - 2,5$ (моль); $P = 10^2$ Па

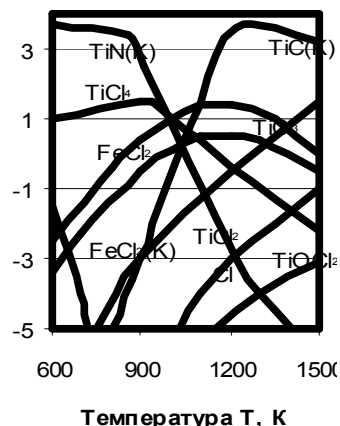


Рисунок 2 - Рівноважний склад систем: $Ti - Cl - C - O - N - Fe = 2,5 - 2,0 - 2,0 - 0,4 - 1,6 - 1,5$; $P = 10^2$ Па

З точки зору розроблення технологічного процесу порошок титану необхідно розміщувати при температурах, за яких парціальні тиски хлоридів (бажано декількох хлоридів) будуть максимальними, а насичуючі зразки – при температурах найбільш імовірного існування карбідних та нітридних фаз. Для процесу азототитанування рекомендовані температури 1100-1300 К, тому що при даних температурах спостерігаються високі парціальні тиски хлоридів титану (рис. 1-2) $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$.

Введення до складу систем кисню приводить до утворення в конденсованому стані оксидів титану (Ti_2 , Ti_2O_3 , Ti_4O_7), а в газовій фазі, крім оксидів вуглецю, оксихлоридів титану. Найбільш ймовірна при температурах насичення (1100-1400 К) наявність у твердій фазі оксиду Ti_2O_3 .

Введення до складу аналізованих систем (рис. 2) заліза приводить до появи в газовій фазі хлоридів заліза $FeCl_2$ і $FeCl_3$. При цьому парціальний тиск останнього на два - три порядки нижче парціального тиску хлориду $FeCl_2$ в усьому дослідженому інтервалі температур. Серед конденсованих фаз наявний хлорид заліза $FeCl_2$. Область температур існування цього хлориду для даної системи не перевищує 1000 К, що варто вважати позитивним явищем. Усунення заліза від насичуючої поверхні і конденсація його в холодній зоні реактора буде запобігати формуванню в дифузійних покриттях інтерметалідів і знижувати вміст заліза в карбідних та карбонітридних шарах.

Встановлена така мікроструктура шару після повільного охолодження (від поверхні всередину): $\epsilon + \gamma^I - \gamma^I - \alpha_N + \gamma^I_{\text{надл}} - \alpha_N$ [5].

Перша складова - це ϵ -фаза - твердий розчин на основі нітриду $Fe_{2,3}N$. Іноді поверхнева частина нітридного шару ϵ - фаза містить велику кількість пор, стінки якої окиснені (Fe_3O_4) (рис. 3 а, в).

Друга складова нітридної зони- γ^I -фаза - твердий розчин на основі нітриду Fe_4N .

Основна зона азотованого шару складається з α_N -фази- азотистого фериту з надлишковими нітридами Fe_4N (γ^I - фази). В легованих сталях

складаються з легованих нітридів заліза та нітридів легуючих елементів структури сталей 9ХС, ХВГ, Х12М. Аналіз легованих сталей виявив наявність нітридів легуючих елементів, таких, як CrN з кристалічною ґраткою 4,1517 нм.

Рентгеноструктурним аналізом вуглецевих сталей після азототитанування виявлено наявність на поверхні сполук TiC та TiN. Результати рентгеноструктурного аналізу деяких сталей після азотування, титанування та азототитанування наведені у табл.1.

Таблиця 1 - Результати рентгеноструктурного аналізу сталей після азотування, титанування та азототитанування

Сталь	Хіміко-термічна обробка	Фазовий склад поверхні	Період ґратки		Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа
			а	с		
Технічне залізо	Азотування	Fe ₂₋₃ N	-	-	7,5	4,4
		Fe ₄ N	-	-	7,5	5,47
		α-Fe	-	-	-	1,02
	Титанування	Fe ₂ Ti	-	-	14	2,13
		FeTi	11,1987	-	80	1,3
		α-Fe	2,8691	-	-	0,99
	Азототитанування	TiN	4,3158	-	3	27,4
		Fe ₂ Ti	4,7983	-	-	2,13
		FeTi	2,9755	-	-	1,3
Сталь У8А	Азотування	Fe ₂₋₃ N	4,7977	4,4241	11	5,58
		Fe ₄ N	-	-	10,2	7,23
		Fe ₃ O ₄	8,4128	-	-	-
	Титанування	TiC	-	-	18,4	34,0
		TiN	4,3396	-	7	34,0
	Азототитанування	TiC	4,4234	-	3	27,2
TiN		4,4234	-	3	27,2	
Сталь 45	Азотування	Fe ₂₋₃ N	4,7982	4,4193	16	38,4
		Fe ₄ N	-	-	5	27,2
		Fe ₃ O ₄	8,3983	-	-	-
	Азототитанування	TiC	4,3409	-	12	38,4
		TiN	4,3584	-	3	27,2
	Сталь Х12М	Азотування	Fe ₂₋₃ N	4,7919	4,4215	8
Fe ₄ N			-	-	8	13,6
Fe ₃ O ₄			8,3853	-	-	-
CrN			4,1517	-	-	-
Азототитанування		TiC	4,3322	-	6	38,4
		TiN	-	-	2	30,4
		TiN	-	-	2	30,4

Металографічним аналізом виявлено, що нітридна зона ε+γ¹ – γ – тонка, 3 % розчином азотної кислоти у спирті не травиться, товщина 25-30 мкм, γ - безпориста структура, чітко відрізняється від ε+γ¹ (рис.3 а, в). Основна зона азотованого шару сильно травиться, товщина 90-220 мкм (рис. 3а, в). При азотуванні сталі Х12М утворюється нітридна сітка (рис. 3в).

Захисні покриття на констукційних та інструментальних сталях після азототитанування складаються з двох шарів. Шар розміщений на зовнішній стороні покриття TiC – суцільний, однорідний за структурою, товщиною 7-11 мкм. Безпосередньо під карбідною зоною розміщується шар TiN – тонкий, жовтуватого кольору, товщиною 2-3 мкм (рис. 3 б, г).

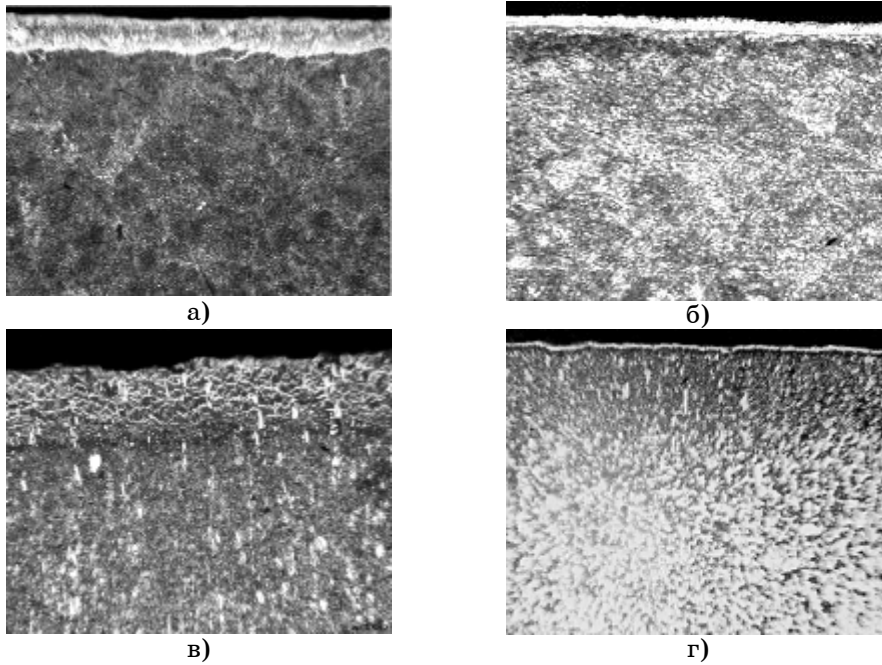


Рисунок 3 – Мікроструктура ШХ15, Х12М після азотування $T=540\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=36\text{ г}$ -а,в; азоттитанування $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=4\text{ г}$ - б,г відповідно. X200 (зменшено в 4 рази)

Азотування заліза та вуглецевих сталей не призвело до значного підвищення твердості. Азотиста $\varepsilon+\gamma'$ структура має низьку твердість. Відносно високу твердість має γ' -фаза. Розподіл мікротвердості по товщині азотованого шару армко-заліза та сталі Х12М поданий на рисунку 4 а, б.

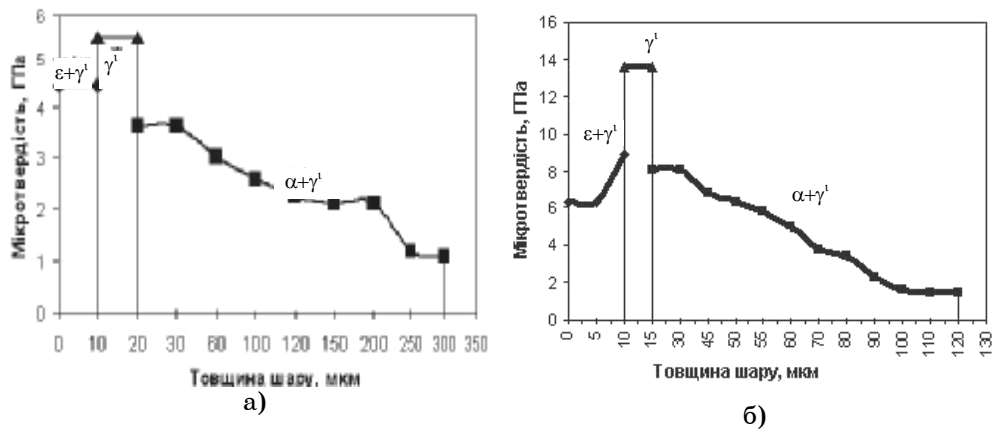


Рисунок 4 - Розподіл мікротвердості по товщині азотованого шару технічного заліза (а), Х12М (б)

Встановлено, що всі легуючі елементи збільшують мікротвердість сталей. Максимальна була зафіксована на Х12М –13,6 ГПа. Значну мікротвердість легованих сталей у порівнянні з вуглецевими можна пояснити утворенням високотвердих дисперсних нітридів та

карбонітридів легуючих елементів. Чим більше сталь має нітридоутворюючих легуючих елементів, тим вища її твердість.

Нами був проаналізований вплив вмісту вуглецю на мікротвердість та глибину ϵ -фази вуглецевих сталей. Встановлено, що зі збільшенням кількості вуглецю мікротвердість фази зростає, максимальна була зафіксована на сталі У8А-5,58 ГПа. Зворотній вплив вуглець здійснює на глибину шару, в декілька разів зменшуючі її.

Хотілося б відмітити, що показник товщини азотованого шару вуглецевих та легованих сталей значно відрізняється. Наявні в даних сталях легуючі елементи в тій чи іншій мірі зменшують товщину дифузійного шару. Так, максимальна товщина шару 250 мкм зафіксована на технічному залізі, а мінімальна 120 мкм – на сталі Х12М.

Після азототитанування змінюється структурна зона основного сплаву безпосередньо під шаром нітридів: на технічному залізі зменшується кількість нітридів заліза; у структурі сталі Х12М можна розрізнити окремі зерна карбідів на темному фоні перліту, характерна сітка нітридів зникла. Встановлені зміни обумовлені відведенням азоту основи в поверхню з утворенням нітриду титану TiN. Дюралометричним аналізом встановлені такі значення мікротвердості складових шарів: TiN – 27-30 ГПа, TiC – 32-38 ГПа. Мікротвердість перехідної зони зменшується на всіх досліджуваних сталях. Існування даної зони можна пояснити наявністю значної кількості азоту, який після охолодження від температур азотування утворює нітридні фази високої дисперсності. Безпосередньо під нітридною зоною Х12М мікротвердість залишилась досить високою- 5,8 ГПа.

ВИСНОВКИ

1 Вперше були отримані багатошарові покриття типу карбід - нітрид шляхом послідовної реалізації азотування та дифузійного титанування.

2 Досліджено фізико-хімічні параметри процесу систем за участю азоту та титану. В даній системі в просторі утворюються як карбіди, так і нітриди титану. При цьому нітрид титану утворюється в області низьких температур (600-900 °С), а карбід- при більш високих температурах (900-1500 °С).

3 Встановлено фазовий склад покриттів конструкційних та інструментальних сталей після азотування та азототитанування.

4 Проаналізована залежність мікротвердості та товщини ϵ -фази нітридної зони азотованого шару від вмісту вуглецю в сталях.

5 Рентгеноструктурним аналізом сталей після азототитанування виявлена наявність на поверхні сполук TiN, TiC.

6 Виявлений шар TiC – суцільний, однорідний за структурою, розміщений на зовнішньому боці покриття, товщиною 9-11 мкм. Шар TiN – тонкий, жовтуватого кольору, розміщений під шаром TiC, товщиною 2-3 мкм.

7 Встановлено, що процес азототитанування має позитивний вплив на механічні властивості сталей. Мікротвердість TiN становить 27-30 ГПа, TiC-38-40 ГПа і залежить від хімічного складу основи.

SUMMARY

Composition, microhardness and thickness of the carbide and nitride sheeting, is studied by nitrogen and titan on a construction and instrumental steels. The optimum technological mode of receipt of wearproof coverages is offered, the physical and chemical terms of their forming are certain.. Studied influence of maintenance of carbon and alloying elements on a thickness and microhardness of wearproof coverages.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шарипов О.А. Повышение эффективности и обеспечение надежности резания инструментом из твердого сплава с износостойким покрытием. Дисс... на соиск. уч. степени канд. техн. наук.- Москва, 1997.

2. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями / А.С. Верещака, И.П. Третьяков.- М.: Машиностроение, 1986. -192 с.: ил.
3. Коломынцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. - М.: Металлургия, 1979. - 272с.
4. Диффузионные карбидные покрытия / Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. – К.: Техника, 1991. - 168с.
5. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1970.- 256 с.: ил.

В.І. Сігова, кандидат технічних наук,
професор, СумДУ, м. Суми;

В.Г. Хижняк, доктор технічних наук,
професор, НТУ “КПІ”, м Київ;

Н.А. Курило, аспірант НТУ “КПІ”,
м. Київ

Надійшла до редакції 15 червня 2007 р.