



УДК 621.785

ТИТАНОАЛЮМИНИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ 12Х18Н10Т С БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ НИТРИДА ТИТАНА

М. В. Аршук, А. В. Микитчик,
В. Г. Хижняк, М. В. Карпец

Исследованы фазовый и химический составы, структура и микротвердость диффузионных покрытий, содержащих титан и алюминий, на образцах из стали 12Х18Н10Т. В зависимости от вида обработки на стали образуются многослойные покрытия на основе карбида и нитрида титана, интерметаллидов и оксидов титана, алюминия, никеля, хрома, железа, а также твердых растворов титана и алюминия в аустените. Установлено, что при химико-термической обработке слой нитрида титана выполняет функцию барьера, замедляющего диффузию алюминия и титана в основу, а компонентов основы — в покрытие.

Phase and chemical compositions, structures and microhardness of diffusion coatings, containing titanium and aluminium, were studied on samples of steel 12Kh18N10T. Depending on the type of treatment the multilayer coatings on titanium carbide and nitrite base, intermetallics and oxides of titanium, aluminium, nickel, chromium, iron, as well as solid solutions of titanium and aluminium in austenite are formed on steel. It was found that during chemical-thermal treatment the titanium-nitrite layer has a function of a barrier, delaying the aluminium and titanium diffusion into a base and the base components - into a coating.

Ключевые слова: защитные покрытия; сталь 12Х18Н10Т; карбиды; нитриды; азотирование; титаноалитирование; сталь; микротвердость; барьерный слой; реактивное ионно-плазменное распыление

Повышение жаростойкости и микротвердости поверхностных зон стали 12Х18Н10Т является актуальной задачей [1, 2]. Поскольку возможности объемного легирования стали ограничены, ее решение с применением способов поверхностного легирования является перспективным [3–5]. В этом случае металлы и сплавы подвергают диффузионной химико-термической обработке, в результате которой на поверхности подложки образуется слой, отличающийся от исходного по составу.

Решение поставленной в работе задачи получения на стали 12Х18Н10Т комплексных покрытий, сочетающих жаро- и коррозионную стойкость с высокой износостойкостью, имеет научный и практический интерес. В настоящее время показана перспективность использования комплексного насыщения сплавов титаном и алюминием [4, 6, 7]. Титаноалюминидные покрытия, полученные на техническом железе, углеродистых сталях, жаропрочных

сплавах, имеют удовлетворительную износостойкость и высокую жаростойкость в атмосфере продуктов сгорания органического топлива, содержащих серу и пары морской воды.

Ресурс жаростойкости, возможность эксплуатации покрытия в условиях трения и действия агрессивных сред определяются не только фазовым и химическим составами, типом структуры, но и характером диффузионных процессов в покрытии и на границах раздела покрытие–основа, покрытие–внешняя среда.

Защитные свойства жаростойких покрытий зависят от массовой доли алюминия и, как правило, ухудшаются с ее уменьшением вследствие окисления алюминия при контакте с кислородом воздуха, диффузии алюминия в подложку и элементов подложки в покрытие [3]. Подобные явления могут происходить также в условиях контактного взаимодействия покрытия с обрабатываемым материалом, например при трении. При этом возможен диффузионный перенос обрабатываемого материала в покрытие и наоборот, что приводит к интенсивному изнашиванию покрытия и его разрушению [8, 9].

| Фазовый состав и свойства покрытий на стали 12X18H10T | | | | | |
|---|-----------------------------------|---------------------------------------|--------|-----------------------|---------------------|
| Вид обработки; T, °C; время, ч | Фазовый состав | Параметры кристаллической решетки, нм | | Толщина покрытия, мкм | Микротвердость, ГПа |
| | | a | c | | |
| Азотирование; 540; 20 | Fe ₃ O ₄ | 0,8385 | – | 45,0... 60,0 | 10,0... 15,5 |
| | Fe ₄ N | 0,3700 | – | | |
| | Fe ₂ N | 0,4798 | 0,4419 | | |
| | CrN | 0,4152 | – | 60,0... 80,0 | 16,0... 18,5 |
| | CrN | 0,4149 | – | | |
| | Fe _γ (N) | 0,3618 | – | | |
| TiN (способ реактивного ионно-плазменного распыления); 560... 600; 10,33 | TiN | 0,4249 | – | 5,5... 6,0 | 21,0 |
| Титаноалитирование; 1050; 3 | Fe ₂ Ti | 0,4825 | 0,7840 | 39,0... 42,0 | 5,5... 6,0 |
| | Ti ₄ Fe ₂ O | 1,1267 | – | | |
| | TiC | 0,4180 | – | 0,5... 1,0 | – |
| | Fe _γ (Ti, Al) | 0,3560 | – | 70,0... 80,0 | 3,5... 2,0 |
| Титаноалитирование после азотирования; 1050; 3 | Fe ₂ Ti | 0,4987 | 0,8163 | 7,0... 9,5 | 9,5... 12,5 |
| | Ti ₄ Fe ₂ O | 1,1441 | – | | |
| | TiN | 0,4261 | – | 5,0... 7,0 | 20,5 |
| | Fe _γ | 0,3584 | – | 50,0... 70,0 | 4,5... 2,5 |
| | CrN | 0,4150 | – | | |
| Титаноалитирование после нанесения TiN (способ реактивного ионно-плазменного распыления); 1050; 3 | Fe ₂ Ti | 0,4825 | 0,7840 | 5,0... 7,0 | 6,0... 6,5 |
| | Ti ₄ Fe ₂ O | 1,1267 | – | | |
| | TiN | 0,4267 | – | 5,0 | 23,0 |

Предотвратить или замедлить нежелательную диффузию химических элементов в сформированное покрытие можно путем создания непроницаемых или малопроницаемых для атомов контактирующих веществ барьерных слоев. Кроме того, барьерный слой должен сохранять необходимые свойства в заданном температурно-временном интервале, иметь хорошую адгезию как с подложкой, так и покрытием [4]. Барьерами могут служить слои, сформированные непосредственно при насыщении либо в процессе эксплуатации [3, 4, 6, 9].

Анализ результатов работ [6, 10, 11], показал, что при титаноалитировании предварительно азотированных технического железа или углеродистых сталей формируются многослойные покрытия, у которых соединения, содержащие алюминий, располагаются на внешней стороне диффузионной зоны и ограничены с внутренней слоями карбида TiC и нитрида TiN. При этом, как следует из работ [6, 10, 11], основные барьерные функции в композиции слоев имеет слой TiN, препятствующий проникновению алюминия в основу.

Дальнейшая разработка жаростойких материалов с широким комплексом функциональных свойств должна происходить в первую очередь по пути создания новых многокомпонентных покрытий, объединяющих высокую жаростойкость одних слоев с барьерными свойствами других.

В предложенной работе титаноалитированию подвергали образцы предварительно азотированной стали 12X18H10T и образцы стали со слоем TiN, осаждаемым на их поверхность способом реактивного ионно-плазменного распыления.

Азотирование стали 12X18H10T осуществляли в диссоциированном аммиаке при температуре 540 °C на протяжении 20 ч. Нитрид титана наносили способом реактивного ионно-плазменного распыления на установке ВУ-1Б в течение 0,33 ч при температуре подогрева образцов перед напылением 560... 600 °C, давления реакционного газа 2,5·10⁻² Па, токе дуги 100 А, приложенный потенциал смещения составил +150 В. Предварительное катодное распыление осуществляли в течение 1 мин при токе 3 А.

Титаноалитирование проводили порошковым способом в контейнерах с плавким затвором при пониженном давлении. Образцы с покрытиями исследовали рентгеноструктурным, микрорентгеноспектральным, металлографическим, дюрометрическим методами.

Фазовый состав и некоторые свойства азотированного слоя и слоя нитрида титана TiN на стали 12X18H10T, полученных при принятых в работе условиях обработки, приведены в таблице.

На внешней стороне азотированного слоя удалось установить наличие Fe₃O₄, Fe₄N, Fe₂N и CrN. На внутренней стороне азотированного слоя по-

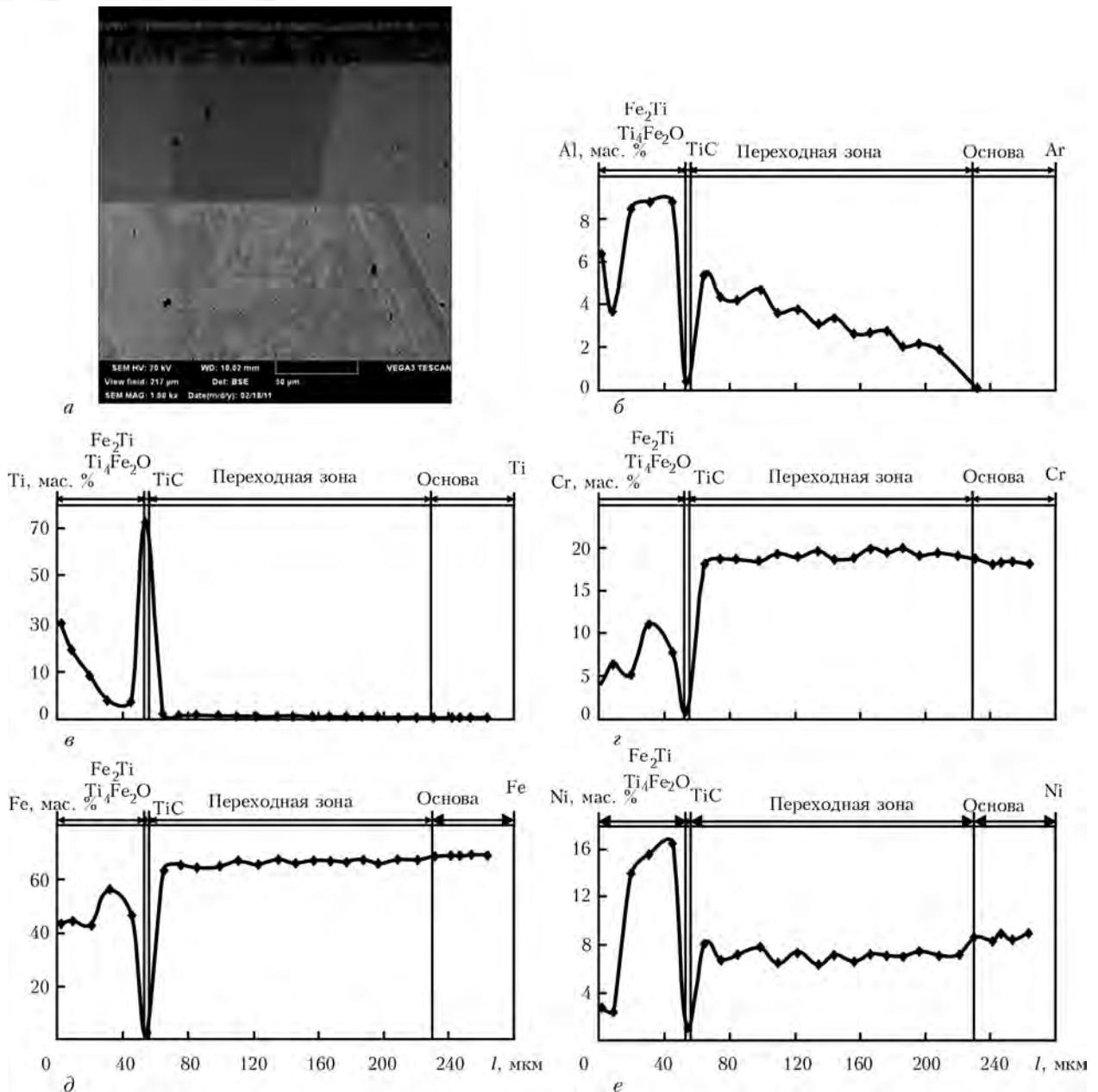


Рис. 1. Микроструктура (а) и распределение элементов по толщине покрытий на стали 12Х18Н10Т (б–е) после титаноалитирования; *l* – расстояние от поверхности

средством послойного анализа определено присутствие CrN и Fe_γ(N). Толщина азотированных слоев в разных зонах образца изменялась от 100 до 140 мкм. Различие в значениях толщины диффузионных слоев в разных зонах образца обусловлено в первую очередь влиянием на процесс насыщения оксидных пленок хрома при принятых температурах насыщения, отличающихся высокой плотностью и стабильностью.

Нитрид титана, осажденный на образцы из стали 12Х18Н10Т, на поверхности и поперечном шлифе имеет характерный желто-золотистый цвет, что соответствует составу, близкому к стехиометрическому [3, 12]. Последнее подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа покрытия, в соответствии с которыми период кристаллической решетки TiN близок к стехиометрическому и равняется 0,4249 нм.

Фазовый состав покрытия на образцах титаноалитированной стали 12Х18Н10Т характеризуется зоной соединения, содержащей Ti₄Fe₂O, Fe₂Ti, TiC, и зоной твердого раствора титана и алюминия в аустените. Результаты микрорентгеноспектрального и послойного рентгеноструктурного анализов показали, что слой карбида титана толщиной 0,5... 1,0 мкм отделяет зону соединения от твердого раствора. Концентрация титана и алюминия на расстоянии 60 мкм от поверхности в твердом растворе составляет соответственно 2,5 и 2,0 мас. %. При этом элементы подложки (железо, никель, хром) присутствуют в зоне упомянутых соединений (рис. 1).

Таким образом, можно сделать вывод, что слой TiC не полностью выполняет барьерные функции по замедлению диффузионного проникновения титана и алюминия в основу.

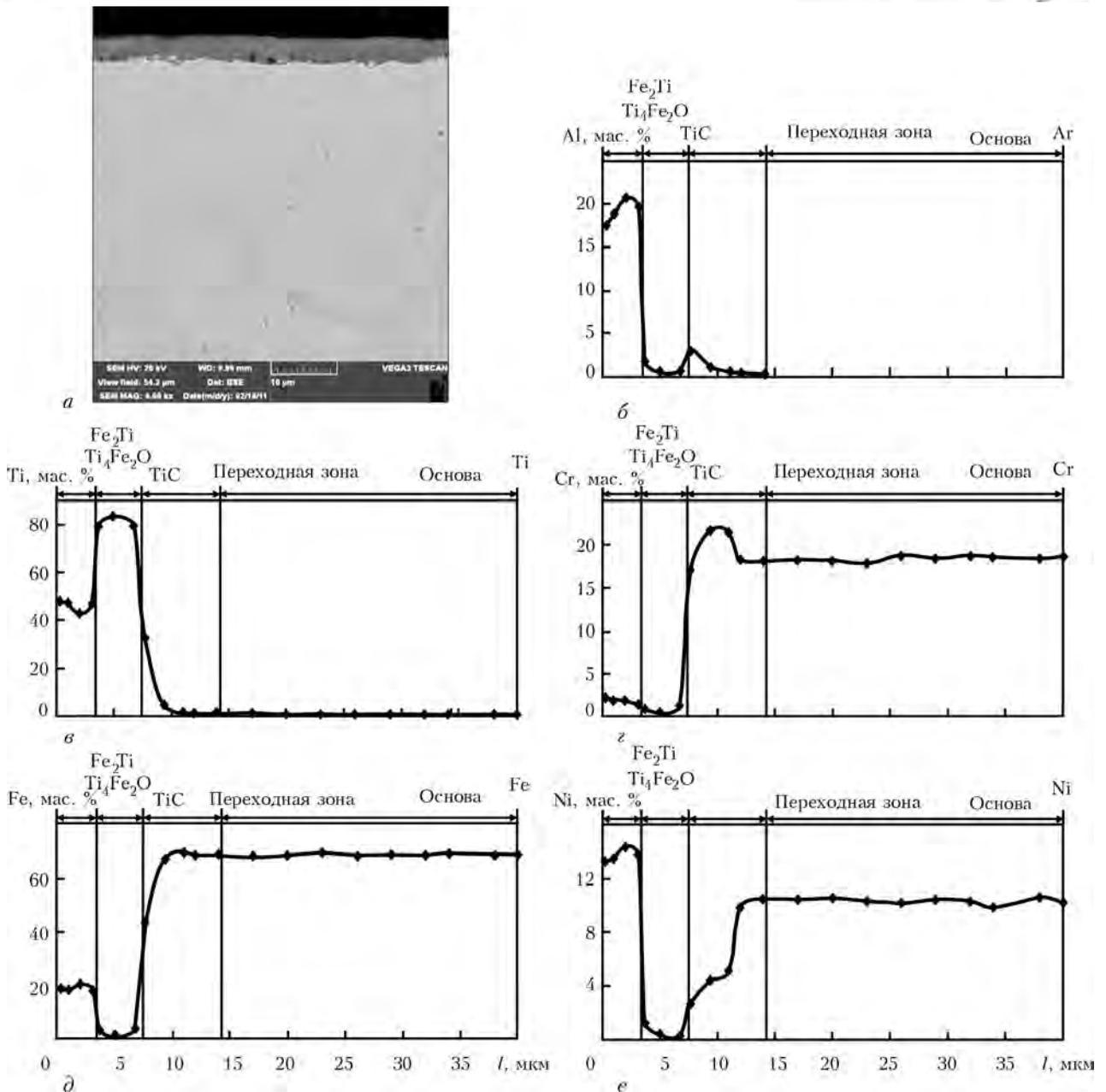


Рис. 2. Микроструктура (а) и распределение элементов по толщине покрытий на стали 12Х18Н10Т (б-е) после азоттитаноалитирования

Послойным рентгеноструктурным анализом покрытий после комплексной обработки (азотирование с последующим титаноалитированием, а также нанесение слоя TiN с последующим титаноалитированием) установлено, что в обоих случаях связующая зона имеет одинаковый фазовый состав. Это нитрид титана, находящийся на границе с основой и на внешней стороне диффузионной зоны (Fe_2Ti и Ti_4Fe_2O).

Период кристаллической решетки слоя TiN после титаноалитирования существенно увеличился, что вызвано дополнительным легированием, в первую очередь алюминием. При этом периоды решеток нитридных фаз, полученных разными способами, оказались практически одинаковыми.

Результаты исследований кинетики роста слоя TiN при азоттитаноалитировании показали параболическую зависимость его толщины от времени насыщения. При этом толщина слоя TiN, образовавшегося при титаноалитировании, не изменяется в последующем насыщении. Можно считать, что барьерные свойства слоя TiN при титаноалитировании азотированной стали возрастают с ростом толщины слоя нитрида титана TiN. Именно это обстоятельство и обусловило отличие химического состава комплексных покрытий, полученных разными способами.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов показали, что характер распределения в слое насыщающих элементов и элементов подложки для трех типов покрытий имеет много общего (рис. 1-3).

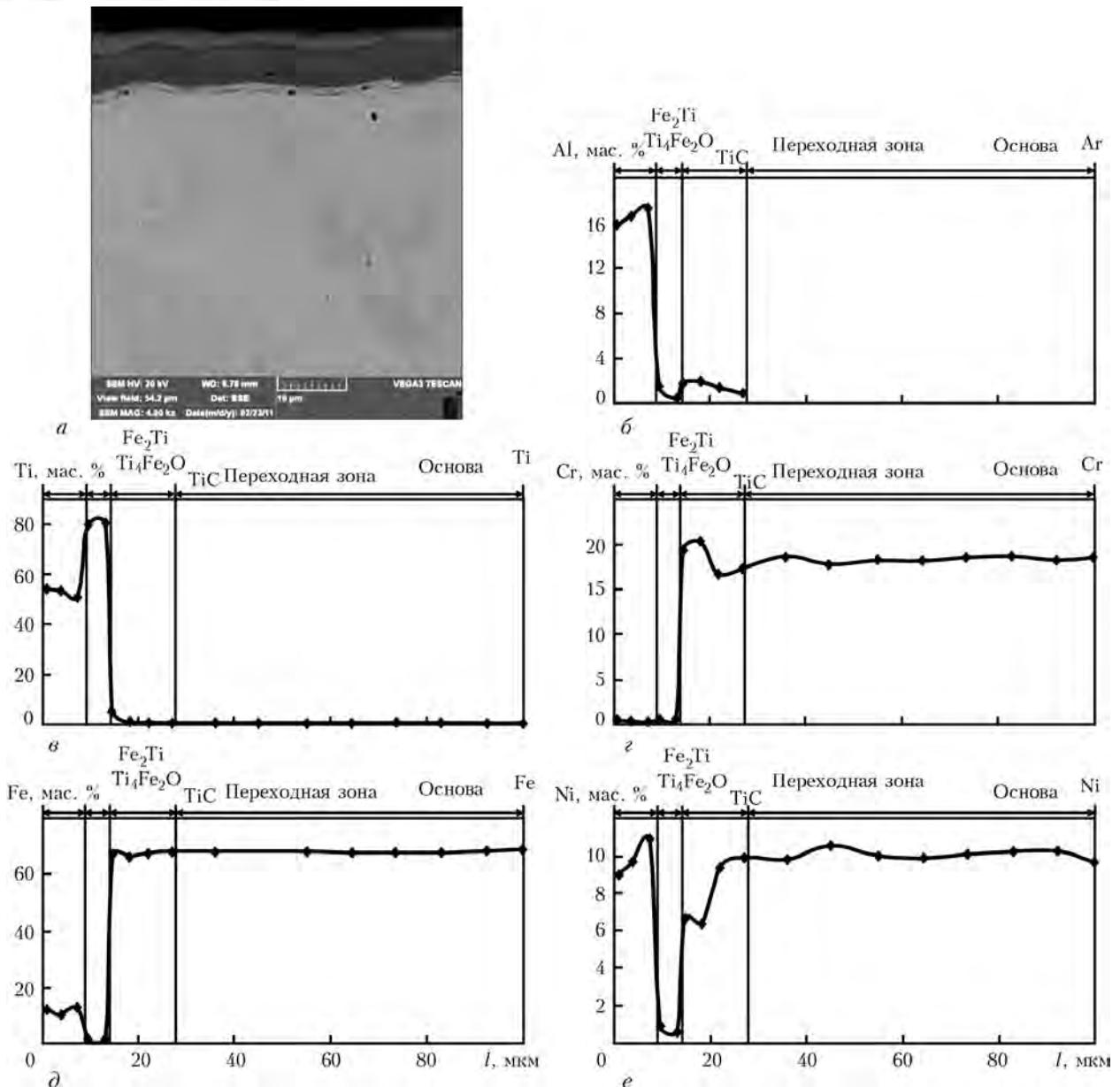


Рис. 3. Микроструктура (а) и распределение элементов по толщине покрытий на стали 12Х18Н10Т (б–е) после титаноалитирования с предварительным осаждением слоя TiN способом реактивного ионно-плазменного распыления

Максимальная концентрация титана в покрытиях отмечена на некотором расстоянии от поверхности в слоях карбида титана или нитрида титана.

Существенным отличием титаноалюминидных покрытий от покрытий, содержащих TiN, является практическое отсутствие в структуре последних твердого раствора титана и алюминия в аустените. Кроме того, барьерный слой TiN уменьшает проникновение в покрытие компонентов основы. Наиболее эффективным барьером оказался слой TiN, полученный способом реактивного ионно-плазменного распыления. Диффузионный слой TiN в азоттитаноалюминидных покрытиях замедляет проникновение железа, никеля, хрома в слой соединений менее эффективно, чем осажденный слой TiN, поскольку он образовался и увеличил толщину в процессе титаноалитирования. Например, концен-

трация хрома в титаноалитированном слое составляет 4,5...12,5, в азоттитаноалитированном — 2,5...4,0, в покрытии с осажденным нитридом титана — 0,5 мас. %.

Проведенные исследования показали, что микротвердость металла зоны соединений Fe₂Ti, Ti₄Fe₂O в азоттитаноалитированном слое на стали 12Х18Н10Т составляет 9,5...12,5 ГПа, что выше, чем у металла подобных зон после титаноалитирования или титаноалитирования предварительно осажденного на подложку нитрида титана. Можно считать, что увеличение микротвердости данного покрытия обусловлено азотом, который при азоттитаноалитировании не только формирует слой нитрида титана TiN, но и образует соединение Ti₄Fe₂O и, замещая часть атомов кислорода, способствует формированию соединения Ti₄Fe₂O_xN_{1-x}.

Выводы

1. Установлено, что при титаноалитировании образцов из отожженной стали 12Х18Н10Т (в исходном состоянии, предварительно азотированной и имеющей осадочный слой TiN) формируются многослойные покрытия Fe₂Ti, Ti₄Fe₂O, TiN, TiC.

2. Показано, что слой соединения TiN выполняет роль барьера, значительно уменьшающего содержание железа, никеля и хрома в покрытии, а также существенно тормозящего диффузию титана и алюминия в основу. Микротвердость слоев TiN в комплексных соединениях составляет 20,5...23,0, а диффузионной зоны соединений — 5,5...12,5 ГПа.

3. Рассмотренные в работе варианты многослойных покрытий, полученные в результате титаноалитирования азотированной стали 12Х18Н10Т, а также стали, на которую заранее осаждали слой TiN, по составу, строению, свойствам и присутствию в покрытии барьерного слоя нитрида титана являются перспективными и могут быть рекомендованы для применения в качестве жаро- и коррозионно-стойких, антифрикционных.

1. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. — М.: Металлургия, 1969. — 749 с.
2. Приймак Е. Ю., Грызунов В. И., Грызунова Т. И. Кинетика газовой коррозии аустенитной стали 12Х18Н10Т // Металловед. и термич. обраб. металлов. — 2009. — № 9. — С. 21–24.
3. Коломыйцев П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. — М.: Металлургия, 1979. — 272 с.

4. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. — Справочник / Г. В. Борисенко, Л. А. Васильев, Л. Г. Воронин и др. — М.: Металлургия, 1981. — 424 с.
5. Структура и фазовый состав поверхностного слоя на сталях после алитирования / А. В. Голованов, А. Г. Радюк, В. И. Славов и др. // Металловед. и термич. обраб. металлов. — 2008. — № 6. — С. 42–45.
6. Титаноалітування технічного заліза в закритому реакційному просторі в середовищі хлору / В. Г. Хижняк, М. В. Аршук, Д. В. Лесечко, Т. В. Лоскутова // Наукові вісті НТУУ «КПІ». — 2009. — № 4. — С. 92–96.
7. Повышение окислостойкости сталей путем химико-термической обработки / Н. Г. Кайдаш, П. П. Частоколенко, Л. Н. Частоколенко и др. // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. — Л.: Наука, 1977. — С. 195–199.
8. Лоскутов В. Ф., Хижняк В. Г., Куницкий Ю. А. Диффузионные карбидные покрытия. — Киев: Техника, 1991. — 168 с.
9. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. — М.: Машиностроение, 1986. — 192 с.
10. Азототитанування сталей і твердих сплавів / В. Г. Хижняк, Н. А. Курило, І. В. Легвицька, О. Т. Сердитов // Наукові вісті НТУУ «КПІ». — 2008. — № 6. — С. 83–88.
11. Комплексні покриття за участю титану й алюмінію на сталі ШХ15 / М. В. Аршук, Н. А. Курило, В. Г. Хижняк та ін. // Проблеми тертя та зношування. — 2009. — № 51. — С. 123–131.
12. Том Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. — М.: Мир, 1974. — 295 с.

НТУУ «Киевский политехнический институт»
 Междунар. центр электронно-лучевых технологий
 ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
 Поступила 18.03.2011

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ МИКРОПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ БИОКЕРМЕТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ЭНДОПРОТЕЗЫ

ИЭС им. Е.О.Патона разработаны технология и оборудование микроплазменного напыления двухслойного биокерметного (титан-гидроксинапатит (ГА)) покрытия для эндопротезов. При этом достигнута возможность нанесения способом микроплазменного напыления покрытия из титана с регулируемой пористостью (размер пор 50...150 мкм) путем применения проволочного микроплазменного напыления.

Для напыления двухслойного биокерметного покрытия применяется установка микроплазменного напыления МПН-004 с потребляемой мощностью до 2,5 кВт, включающая источник питания с блоком водяного охлаждения, газовый блок, плазматрон, а также взаимозаменяемые механизм для подачи проволоки и порошок дозатор МПД-004.

Микроплазменное напыление отличается от существующих плазменных способов использованием плазменной струи малой мощности (1...2 кВт), позволяющей при напылении ГА сократить диаметр пятна напыления до 3...8 мм, что обеспечивает существенное (в 2...3 раза) снижение затрат порошка при напылении на имплантаты малых размеров, по сравнению с обычным плазменным напылением. Кроме того, технология микроплазменного напыления позволяет формировать слой ГА с высокой степенью кристалличности (88...98 %), которой можно управлять путем изменения режима напыления. Напыление титанового слоя с управляемой пористостью осуществляется способом микроплазменного распыления титановой проволоки.

Сочетание пористого титанового покрытия с внешним слоем ГА обеспечивает прочность его сцепления с поверхностью эндопротезов 24...25 МПа и последующее активное врастание костной ткани в покрытие.

Разработанное биокерметное покрытие (Ti-ГА) и технология его микроплазменного напыления рекомендованы для нанесения на эндопротезы тазобедренного сустава, а также на другие виды эндопротезов, в том числе дентальные, межпозвонковые кейджи и т.п.

Технология микроплазменного напыления может быть также использована для нанесения покрытий из металлов, оксидов, карбидов на изделия малых размеров, для формирования локальных покрытий в виде пятен и полос с поперечными размерами 3...8 мм, а также локального ремонта поврежденных мест поверхности.

