

Diffused multi-layer coatings with titanium, chrome, aluminium, carbon, nitrogen on У8А steel

Khyzhnyak V. G. , Loskutova T.V., Kalashnikov T.Y., Arshuk M.V., Pogrebova I.S.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine

The influence of barrier layers on the basis of titanium nitride, chromium carbides on phase and chemical composition of multi-component titanium alloys, titanium-chromium coatings of steel U8A is determined. The TiN nitride layer was formed on U8A steel by physical deposition from the gas phase; layer of chromium carbides - by chromium diffusion; some samples had been nitrated and subsequently titanium casted, a layer of TiN was formed on the steel. Barrier layers interfere with the formation of the chemical-thermal treatment of the Fe_α(Al) zone; contribute to the saturation of outer areas of aluminum coating. Microstructural coatings appear in the form of light, light gray stripes; practically nonporous. The highest heat resistance at the test temperature of 1000°C for 100 hours showed titanium aluminum chrome coatings with a barrier layer based on TiN. Wear resistance in conditions of slip friction without lubrication of U8A steel with coatings was 1.8 - 4.5 times higher than the initial one after hardening and low temperature (HRC 62).

Key words: protective coatings, U8A steel, barrier layer; nitrides, carbides, nitriding, titanium alloys, physical deposition from the gas phase, micro hardness, heat resistance, wear resistance.

Дифузійні багат шарові покриття за участю титану, хрому, алюмінію, вуглецю, азоту на сталі У8А

Хижняк В. Г., Лоскутова Т. В., Калашніков Г. Ю., Аршук М.В., Погребова І.С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр.Перемоги, 37, корп.№9, 01056

До теперішнього часу використовують різні технології для створення покриттів з метою збільшення експлуатаційних властивостей інструментів із

сталей та твердих сплавів. Вибір типу покриття для реального інструменту визначається певними властивостями або комбінацією властивостей окремих шарів в зоні сполук : твердість, коефіцієнт тертя, коефіцієнт термічного розширення, адгезійні властивості тощо.

Досвід експлуатації інструментів останніх років показав необхідність присутності в успішних покриттях шарів наступних сполук : карбіду титану TiC, нітриду титану TiN, оксиду Al₂O₃ [1-4]. В технології хімічного осадження з газової фази при отриманні шарів TiC, TiN, Al₂O₃ використовують хлорид титану TiCl₄, хлорид алюмінію Al₂Cl₆, водень H₂, як газ носій, а також N₂, CH₄, CO₂. Комбінація шарів сполук дає можливість отримувати покриття з різними переважаючими властивостями. Так, сполука Al₂O₃ має серед перерахованих саму високу термічну і хімічну стабільність. Вільна енергія утворення Al₂O₃ становить 378 ккал/моль та 325 ккал/моль відповідно при температурі 298 К та 1000 К; TiN – 74,0 та 58 ккал/моль, TiC – 43,0 та 41 ккал/моль.

Сама висока твердість характерна для сполуки TiC – 30,0 – 35,0 ГПа; для сполук TiN, Al₂O₃, - 20,0 ГПа.

Певне розташування шарів сполук визначає властивості покриття. Максимально високу температурну стабільність, хімічну стабільність, стійкість до лункоутворення має покриття з наступним розташуванням шарів (від поверхні) : Al₂O₃, TiN, TiC. Товщина окремих шарів не перевищує 3,0 – 5,0 мкм. Відомі багат шарові покриття на сталях і твердих сплавах отриманих методами фізичного осадження з газової фази та хіміко-термічної обробки [5 – 10]. Це покриття на основі карбідів, нітридів, інтерметалідів перехідних металів IV – V груп періодичної системи та алюмінію.

В останні роки знайшли використання комбіновані методи нанесення покриттів, які поєднують, наприклад, азотування з наступним дифузійним титануванням, ванадіюванням, хромуванням [10].

Азотування при температурі 540⁰С впродовж 20 годин супроводжується формуванням на сталу У8А шару сполук та зони внутрішнього азотування. Після титанування при температурі 1050⁰С впродовж 4 годин на поверхні

азотованої сталі У8А формується двошарове покриття. Зовнішній шар – карбід титану TiC з мікротвердістю 38,6 ГПа, товщиною 14,0 мкм; внутрішній ідентифіковано як сполуку TiN з мікротвердістю 29,0 ГПа і товщиною 3,5 мкм. Бар'єрні функції шару TiN при титануванні азотованої сталі У8А підтверджується значно меншою кількістю заліза ніж в шарі TiC після звичайного титанування. Крім того, на зовнішній стороні азототитанованих покриттів практично відсутні шари сполук Fe_2Ti , $FeTi$, Fe_2Ti_4O , товщина яких на титанованій сталі У8А може в значній мірі переважати товщину робочого шару TiC .

Можна вважати, що бар'єрний шар TiN буде позитивно впливати на зносо-, жаро-, корозійну стійкість покриттів на сталі У8А. Крім того, можна припустити можливість використання в якості бар'єрних сполук деяких карбідів перехідник металів IV – VI груп періодичної системи при комбінованих методах ХТО.

Відомі дифузійні покриття отримані при багатоконпонентному насиченні сталі У8А із порошкових сумішей за участю перехідних металів та алюмінію [11]. Припущення щодо фазового складу та властивостей покриттів були наступні : карбіди перехідних металів утворені при ХТО визначають твердість, зносостійкість покриттів, сполуки алюмінію – жаростійкість. Ці припущення не були реалізовані на практиці. Встановлено, що на поверхні сталі У8А при титаноалітуванні ($1050^{\circ}C$; 4 години) в порошкових сумішах утворюється багатошарове покриття. Зовні розташовується шар TiC , під яким і основою – стовбчасті кристали шару на основу $\alpha-Fe(Al)$ [11]. Отримана композиція негативно впливає на зносостійкість в умовах контактної взаємодії. За даних умов можливе продавлення та руйнування шару TiC . Шар $\alpha-Fe(Al)$ зовні заблокований шаром TiC , що не дає розчиненому в $\alpha-Fe$ алюмінію позитивно вплинути на жаростійкість.

Таким чином, з аналізу наведених результатів робіт [10,11] можна зробити висновок щодо необхідності розробки способу нанесення покриттів, з бар'єрним шаром, який запобігав би дифузії алюмінію при ХТО в сталь У8А і

формуванню зони $\alpha\text{-Fe(Al)}$, а при експлуатації гальмував би небажаний перерозподіл елементів між покриттям і основою, покриттям і контртілом.

Як зазначали, експлуатаційні властивості покриттів в умовах тертя ковзання без змащування, дії високих температур визначаються наявністю на зовнішній стороні покриття сполуки Al_2O_3 . Цілком зрозуміло, що підвищення жаростійкості Ti-Al покриттів є важливою задачею. Жаростійкість сплавів Ti-Al залежить від складу і зростає при збільшенні вмісту алюмінію до 60 – 70% мас. Бінарні сплави Ti-Al при значному вмісті алюмінію стають надзвичайно крихкими, що обмежує їх практичне використання. Сплави Ti-Al-Cr за участю фаз Лавеса Ti(Al, Cr)_2 та τ -фази ($\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.08}$) відзначаються високою жаростійкістю та механічними властивостями [12,13]. В першу чергу це сплав, який містить 70 – 75% τ -фази та 25 – 30% фази Лавеса.

Слід зазначити, що багатоконпонентні покриття на сталі У8А за участю Ti, Al, Cr з бар'єрним шаром в науково-технічній літературі не представлені.

Метою роботи є отримання на поверхні сталі У8А багат шарових покриттів за участю титану, алюмінію, хрому. Встановлення впливу бар'єрних шарів на основі нітриду титану TiN , карбідів хрому Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 на фазовий і хімічний склад, структуру, властивості титаноалітованих та титаноалюмохромованих покриттів на сталі У8А.

1. Експериментальна частина

В якості об'єкта досліджень було вибрано інструментальну сталь У8А (вміст вуглецю 0,85 % по масі). Азотування проводили в середовищі дисоційованого аміаку (25-35%) при температурі 540°C впродовж 20 годин. Нітрид титану TiN наносили на установці ВУ1Б з титановим катодом методом фізичного осадження з газової фази при температурі $560\text{-}600^\circ\text{C}$ впродовж 25 хвилин. Хромування відбувалось в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску з використанням в якості вихідних порошку хрому та чотирихлористого вуглецю CCl_4 [14]. Титаноалітування, титаноалюмохромування проводили в контейнерах з плавким затвором в суміші порошків Ti (40%), Al (15%), NH_4Cl (5%), Al_2O_3 (40%);

титаноалюмохромування - Ti (15%), Al (15%), Cr (25%), NH₄Cl (5%), Al₂O₃ (40%). Аналіз дифракційних піків, знятих на дифрактометрі ДРОН УМ-1 виконували за допомогою програми «Powder Cell 2.2.». Хімічний аналіз проводили на електронних мікроскопах «Jeol ISM – 640LV» із спектрометром та «Cam Scan 4D». Мікроструктуру досліджували на мікроскопі Neophot 7, мікротвердість – на приладі ПМТ 3.

2. Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень фазового складу, структури, мікротвердості, властивостей отриманих в роботі покриттів наведена в табл. 1, 2 рис. 1-6. Результати аналізу сталі У8А з покриттями № 1 – 3 (табл. 1) показали, що склад, будова відповідають відомим [11]. На поверхні сталі У8А після азотування формується зона сполук нітридів заліза Fe₄N, Fe₂N та зона внутрішнього азотування. Крім того зафіксована присутність в покритті оксиду заліза Fe₃O₄, що є типовою складовою покриття після азотування в аміаку.

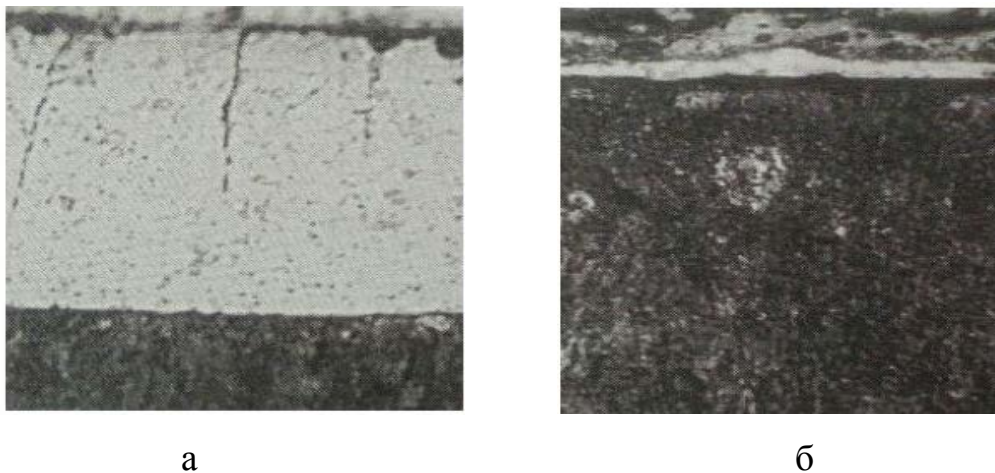


Рис. 1. Мікроструктури Ti-Al-Cr сталі У8А (а); Ti-Al-Cr з шаром TiN (б), x300; світловий мікроскоп.

При хромуванні сталі У8А в середовищі хлору за умов зниженого тиску формується покриття за участю карбідів Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ та σ-фази. На частину зразків перед титаноалітуванням наносили методом фізичного осадження з газової фази покриття товщиною 4,5 – 5,5 мкм на основі сполуки TiN. В світловому мікроскопі, шар сполуки TiN має жовтувато-золотавий колір, що відповідає нітриду титана близького по складу до стехіометричного. Останнє

підтверджується рентгенофазовим аналізом, відповідно до якого період ґратки TiN становить 0,4239 нм (табл.1).

Таблиця 1. Фазовий склад та характеристики покриттів на сталі У8А

Покриття, №	Вид обробки Т ⁰ С, час	Фазовий склад	Період кри- сталічної ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, Гпа
1	Азотування 540; 20;	Fe ₂ N	a = 0,4799	12,0	5,7
		Fe ₄ N	c = 0,4425	8,5	7,3
		Fe ₃ O ₄	a = 0,8413	-	-
2	TiN; фізичне осадження	TiN	0,4239	5,5	19,6
3	Хромування 1050; 3	σ-фаза	a: 0,8810	3,0	8,5
			c: 0,5446		
		Cr ₂₃ C ₆	a = 1,072	6,0	17,5
		Cr ₇ C ₃	a = 1,401	8,5	16,0
			c = 0,4529		

Титаноалітування сталі У8А з попередньо нанесеними покриттями супроводжується зміною фазового, хімічного складів, структури поверхні. На азотованій сталі У8А після подальшої ХТО зникає зона сполук нітридів заліза Fe₄N, Fe₃N, змінюється зона внутрішнього азотування. Після титаноалітування азотованої сталі (зразок №4, табл. 2) покриття складається із шарів сполук TiC, TiN, Fe₂(Ti,Al), Fe₂(Ti,Al)₄O, Al₂O₃. Присутність шару TiN, який зазначив себе як бар'єрний, зумовлює відсутність в покритті шару сполуки Fe₂(Ti,Al), а також шару Feα(Al), який стабільно існує в звичайних титаноалітованих покриттях під шаром карбідів (рис.1). Всі шари покриттів 4 – 7 (табл.2,3) крім шару TiN в покриттях №5,7 формуються за рахунок екстракції елементів основи до поверхні та їх взаємодії з адсорбованими насичуючими елементами. Цілком зрозуміло, що присутність бар'єрного шару TiN в покритті №5 вже на перших

етапах титаноалітування гальмує дифузійний потік вуглецю до поверхні. Останнє зумовлює меншу товщину шару TiC в покриттях №5,7 в порівнянні з товщиною шару TiC в покритті №4 (табл.2,3).

Таблиця 2. Фазовий склад та характеристики покриттів на сталі У8А

Покриття, №	Вид обробки T ⁰ C, час	Фазовий склад	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, Гпа
4	Азототитаноалітування*; азотування, 540;20; титаноалітування; 1050; 4;	Fe ₂ (Ti,Al) ₄ O	a = 1,1298	9,5	9,5
		Fe ₂ (Ti,Al)	a = 0,4796 b=0,7865	10,0	12,1
		TiC	0,4306	7,5	34,2
		TiN	0,4235	6,0	20,5
5	Титаноалітування*; сталь з шаром TiN титаноалітування; 1050; 4	Fe ₂ (Ti,Al) ₄ O	a = 1,1291	11,5	12,0
		TiC	a = 0,4301	6,0	36,0
		TiN	a = 0,4238	4,5	20,0

* - на поверхні встановлено присутність Al₂O₃

Як в же зазначали, в процесі титаноалітування можлива дисоціація певних попередньо нанесених сполук покриття. Відповідно до отриманих результатів в покритті №6 (табл.3) при титаноалітуванні відбувається дисоціація карбіда хрому Cr₇C₃, що підтверджуються зменшенням товщини його шару після ХТО. Звільнений з карбіда хрому вуглець взаємодіє з титаном з утворенням карбіду TiC, а хром-інтерметалідів. Товщина шару TiC в покритті №6 (табл. 3) становить 9,0 мкм.

Загальна товщина титаноалітованого покриття на сталі У8А досягає 35,0 – 36,0 мкм; товщина гетерогенної зони на основі інтерметалідів (AlCrTi, TiAl, Ti₃Al, Cr₂Ti) становить 19,5 мкм (покриття №6, табл.3).

Як зазначали, утворення титаноалюмохромованих покриттів за способом №6 (табл. 3) відбувається при титаноалітуванні сталі У8А з шарами сполук хрому Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , σ -фази. В роботі запропоновано також спосіб ХТО сталі У8А, який полягає в нанесенні на поверхню шляхом фізичного осадження з газової фази шару TiN з наступним титаноалюмохромованням в порошковій суміші : Ti (15%), Al (15%), Cr (25%), NH_4Cl (5%), Al_2O_3 (40% по масі) при температурі 1050°C впродовж 4 один. Фазовий склад титаноалюмохромованих покриттів №7 (табл. 3) відрізняється від фазового складу покриття №6 (табл.3). Безпосередньо до основи в покритті №7 (табл.3) примикають шари сполук TiN , TiC , зовні – шари на основі інтерметалідів титану, алюмінію, хрому, заліза. Серед інтерметалідів покриття №7 (табл.3) було ідентифіковано сполуку TiAlCr (фаза Лавеса) з параметрами ґратки $a = 0,3008$, $c = 0,8156$ нм. Шар фази Лавеса розташований в центрі зони інтерметалідів.

Зовнішній шар із значним вмістом хрому ($\text{Ti}_{12}\text{Al}_{16}\text{Cr}_{50}\text{Fe}_{22}$) вірогідніше за все відповідає сполуці FeCr (σ -фаза), шар біля сполуки TiC – ($\text{Ti}_{30}\text{Al}_{13}\text{Cr}_9\text{Fe}_{48}$) інтерметаліду FeTi .

Мікрорентгеноспектральним аналізом був визначений хімічний склад покриттів. Встановлено, що на зовнішній стороні титаноалітованих покриттів №6 (табл. 3) концентрація алюмінію та хрому становить відповідно 8,9 – 10,9 % та 13,4 – 13,6 % по масі. Максимальна концентрація хрому була виявлена в зоні покриття на основі сполуки TiCr_2 – 66,4% мас. Згідно до діаграми стану Ti-Cr-Al [16,17] та отриманих результатів хімічного складу покриттів 6,7(табл.3) виявлені сполуки складу, що відносяться до фаз Лавеса. Шар карбіду титану TiC в покритті №6 (табл.3), товщина якого становить 6,0 мкм, містить 78,8 – 80,0 % титану та незначну кількість 0,1 – 0,2 % алюмінію та 0,2 – 0,3 % хрому. По мірі просування до основи в покритті в значній мірі зростає концентрація заліза та хрому, падає вміст титану, алюмінію відповідно до 0,1 % та 0,2 % по масі.

Розподіл елементів за товщиною титаноалюмохромованих покриттів з шаром TiN №7 (табл. 3) на сталі У8А наведено на рис. 2. В зонах покриття, які примикають до основи і складаються з шарів TiN , TiC концентрація алюмінію і

хрому незначна; становить 0,1 – 0,6 % по масі і не відрізняється від хімічного складу подібних зон в покриттях 4,5. При цьому концентрація хрому на зовнішній стороні покриття №7 (табл.3) досягає 50,0, алюмінія- 14,0% мас.

Таблиця 3. Фазовий склад та характеристики покриттів за участю хрому на сталі У8А

Покриття, №	Вид обробки T ⁰ C, час	Фазовий склад	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, Гпа
6	Титаноалітована*; сталь з шаром Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ ; σ – фаза; хромування; 1050; 3; титаноалітування; 1050; 4	AlCrTi	a = 0,5008	2,5	5,8 - 6,2
		Cr ₂ Ti	a = 0,6950	12,5	6,1 – 7,0
		Ti ₃ Al	a = 0,5801 c = 0,4650	4,5	-
		TiC	a = 0,4326	6,0	36,5
		σ-фаза	-	2,0	-
		Cr ₂₃ C ₆	a = 1,0711	7,0	17,0
		Cr ₇ C ₃	a = 1,4110 c = 0,4530	4,0	-
7	Титаноалюмохромування**, сталь з шаром TiN; TiN, фізичне осадження; титаноалюмохромування 1050; 4.	σ-фаза	-	1,5-2,0	-
		Ti ₁₂ Al ₁₆ Cr ₅₀ Fe ₂₂		5,0-5,5	9,0
		TiAlCr	a = 0,5009 c = 0,8161	-	-
		Ti ₃₁ Al ₁₀ Cr ₉ Fe ₅₀	a = 0,3984	16,0	12,4
		TiC	a = 0,4309	3,5-4,0	30,6
		TiN	a = 0,4231	5,0-5,5	20,4

* - на поверхні встановлено присутність Al₂O₃,

** - на поверхні встановлено присутність фази Cr₂O₃

Відмінність фазового складу та характеру розподілу елементів в покриттях 6, 7 (табл. 3) зумовлені фазовим складом поверхні перед ХТО та складом насичуючого середовища. Джерелом заліза для покриттів 6, 7 (табл. 3) є основа; хрому – для покриття №6 (табл. 3) - карбідохромові покриття; для покриття №7 (табл. 3) - насичуюче джерело; титана, алюмінія для покриттів №6, 7 – насичуюче середовище; азота – в покритті №7 (табл.3) –нітрид TiN. Функції бар'єрного шару в покриттях №6, 7 (табл. 3) виконують відповідно шари карбідів хрому та нітриду титану.

На концентраційній кривій розподілу елементів за товщиною покриття №7 (рис.2) можна виявити присутність азоту поза межами шару нітриду TiN. Вірогідно при ХТО відбувається дисоціація сполуки TiN. Виявлений азот не розчиняється в TiC, шар якого безпосередньо примикає до шару TiN, а дифундує до шару зони III (рис.2). Останнє підтверджується значною мікротвердістю сполуки $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$ з азотом, яка виявляється на 25,0 – 30,0 % вищою ніж сполуки без азоту, і становить 12,0 – 12,4 ГПа.

Мікротвердість окремих складових покриття змінюється в широкому діапазоні : від мікротвердості шарів карбіду TiC – 30,6 – 36,5 ГПа, нітриду TiN – 19,6 – 20,5 ГПа, карбідів Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ – 17,0 ГПа, до твердості інтерметалідів, оксидів (табл. 2,3).

Багатокомпонентні покриття, які отримані в роботі, відповідно до мікроструктурного аналізу виявляються у вигляді світлих полос с чіткою границею розподілу покриття-основа (рис.1,2). Мікротріщини, пори в покриттях практично відсутні. Шари нітриду титану TiN в вихідному стану, після титаноалітування, азототитноалітування мають характерний жовтувато-золотавий колір.

Результати проведених при температурі 1000⁰С впродовж 100 годин випробувань підтвердили високу жаростійкість отриманих в роботі покриттів (рис.3). Аналіз літературних джерел [12,18,19] показав, що в умовах безперервного окислення сплавів Ti-Al-Cr, на поверхні формується оксидна

плівка $(Al,Cr)_2O_3$ з високим опором до окислення. Утворений таким чином шар оксидів визначає жаростійкість покриття при подальших випробуваннях.

Саму високу жаростійкість серед представлених в роботі, проявили покриття № 6,7 (табл. 3). Мікроаналіз поверхні після випробувань показав, що в процесі окислення формується щільна оксидна плівка темно-сірого, майже чорного кольору; сколи, відшарування відсутні. Перевага покриттів № 6,7 над покриттями 4,5 зумовлена формуванням при окисленні якісної захисної плівки $(Al,Cr)_2O_3$ [12,18,19]. На поверхні титаноалітованих покриттів за тих же умов окислення формується менш щільна, пухка плівка оксидів TiO_2 та Al_2O_3 з незадовільними захисними властивостями [12,18,19].

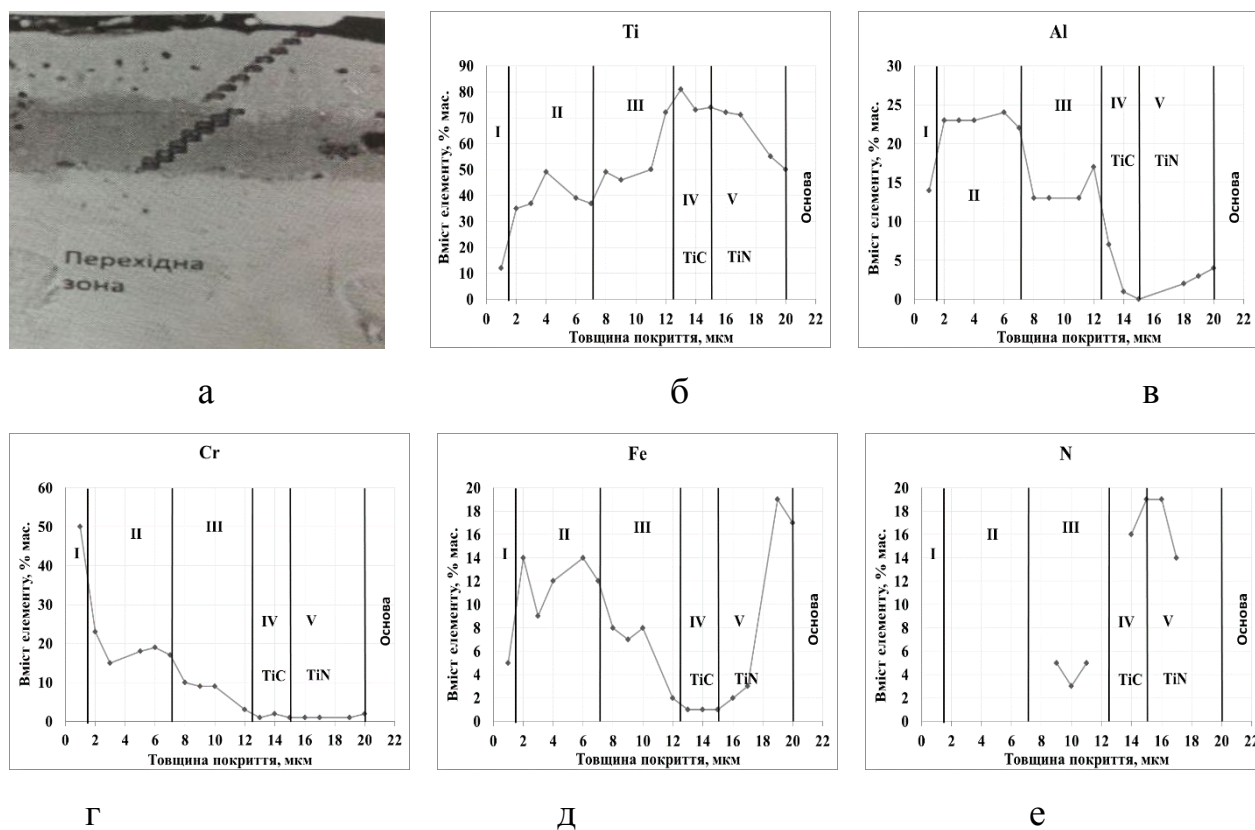


Рис. 2. Мікроструктура титаноалюмохромованої сталі У8А з попередньо нанесеним шаром TiN (а – електронний мікроскоп) та розподіл елементів за товщиною покриття; б – Ti, в – Al, г – Cr; д – Fe; е – N; Насичуюча суміш : Ti (15 %); Cr (25 %); Al (15 %); NH_4Cl (5 %); Al_2O_3 (40 %); $T=1050^0C$; $t=4$ години; зона I – $Ti_{12}Al_{16}Cr_{50}Fe_{22}$; II – $TiAlCr$; III – $Ti_{31}Al_{10}Cr_9Fe_{50}$; IV – $Ti(N,O)$; TiC ; V – TiN .

Зносостійкість отриманих в роботі покриттів, для яких величину зносу оцінювали за розмірами лунки тертя, виявилась вищою у 1,8 – 4,5 рази за зносостійкість вихідної сталі (рис. 4). Висока зносостійкість зумовлена будовою та властивостями покриттів, їх високою мікротвердістю та жаростійкістю: наявністю шарів TiC, TiN; інтерметалідів; Al₂O₃. Можна вважати, що випробування на зносостійкість за розмірами лунки моделює розвиток процесів тертя в часі і просторі на відміну від результатів випробувань з притертою поверхнею. Стан, структура, хімічний склад поверхні контакту і поверхні біля лунки наведено на рис. 5, 6, табл.4.

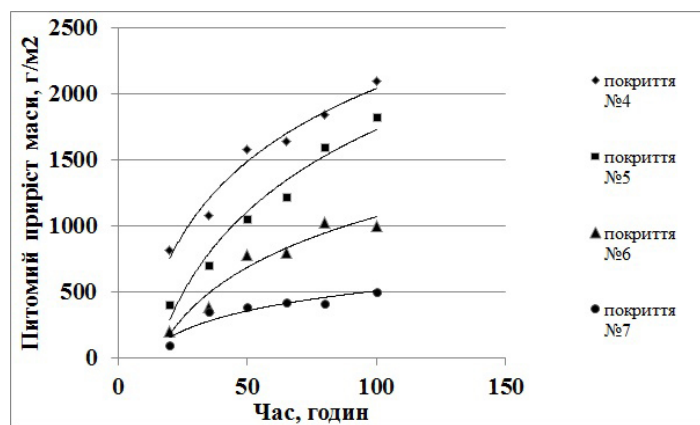


Рис. 3. Кінетичні криві окислення сталі У8А з покриттями, температура 1000⁰С, час 100 годин.

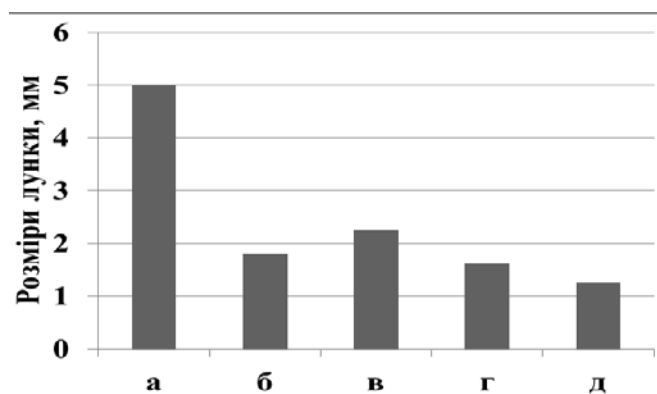


Рис. 4. Зносостійкість сталі У8А з покриттями в умовах тертя ковзання без змащування; а – сталі У8А; HRC 61; б – азотування з наступним титаноалітуванням (№4, табл. 2); в – нанесення шару TiN за наступним титаноалітуванням (№5, табл. 2); г – хромування з наступним титаноалітуванням (№6, табл. 3); д – нанесення шару TiN з наступним титаноалюмохромуванням (№7, табл. 3). Швидкість ковзання 5,0 м/с; навантаження 1,5 Н; час випробування 300 с.

Ділянки з максимальною та мінімальною висотою поверхні в області тертя показані на рис.5. Слід зазначити, що розшарувань, відокремлення окремих часток, появи сітки тріщин при випробуванні покриттів № 6, 7 виявлено не було.

Присутність в покриттях біля основи шарів TiC, TiN, шару Al₂O₃ на зовнішній стороні сприяє зростанню зносостійкості сталі У8А. Шар оксиду алюмінію Al₂O₃, який розташований на зовнішній стороні дифузійної зони, бар'єрний шар TiN поступаються за мікротвердістю шару карбиду TiC, але суттєво зменшують при терті взаємодію контртіла із сталлю У8А. На поверхні тертя (рис. 5,6) спостерігаються лінії абразивного мікрорізання в напрямку ковзання. В якості абразиву виступають, вірогідніше за все, окремі тверді частки покриття (карбіди, нітриди, оксиди) або контртіла. Крім того в зоні контакту відбуваються процеси пружної, пластичної деформації, руйнування. Поверхня лунки в процесі тертя згладжується.

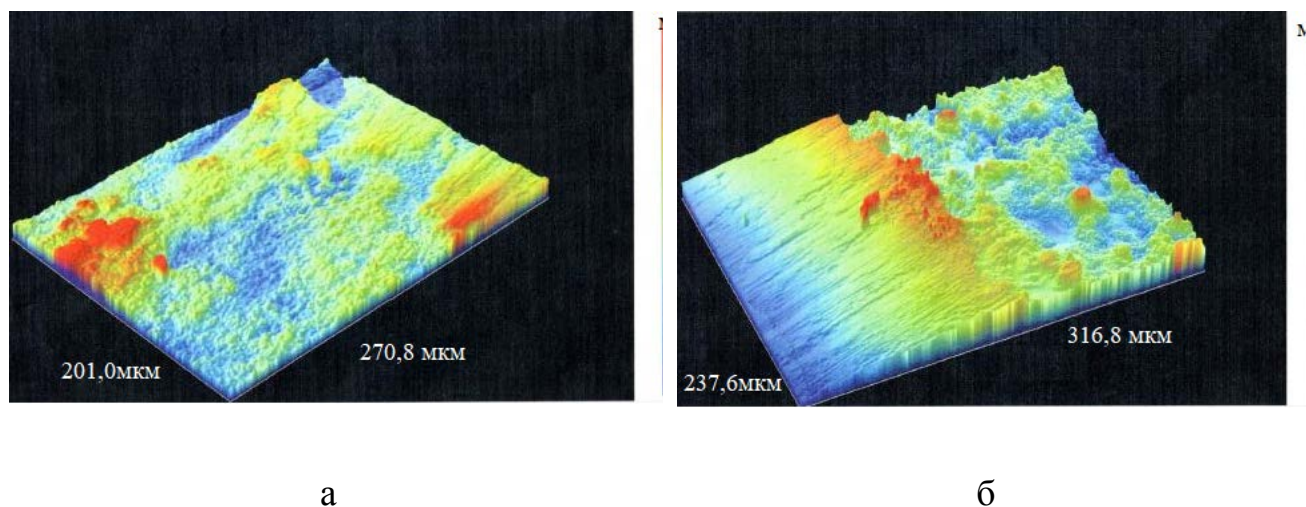


Рис. 5. Топографія поверхні тертя сталі У8А з хромотитаноалітованими покриттями з шаром TiN (№6, табл. 3) – а; з титанохромоалітованими покриттями з шаром TiN (№7, табл. 3) – б; умови тертя: навантаження 1,5 Н; швидкість ковзання 5,0 м/с; час випробувань – 300 с.

Аналіз мікроструктури та хімічного складу титаноалюмохромованих покриттів на сталі У8А в області лунки зношування дозволив визначити зони з різними особливостями будови (рис.6, табл.4). Зона А – світла зона з темними

вкрапленнями із слідами різання вздовж руху контртіла, відповідає матеріалу основи;. Зона Б – деформоване і частково зруйноване покриття.

Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що сполука спектру №1 в зоні А, №5 в зоні Б відповідає оксиду $(Al, Cr)_2O_3$ (рис. 6, табл.4). Вказаний оксид сформувався або при ХТО, або в процесі тертя ковзання в контактній зоні, де температура може досягати значних величин, окремі ділянки в зоні Б відповідають сполукам, що входять до складу покриття: TiN, TiC, $Fe(Ti, Al)_4O$.

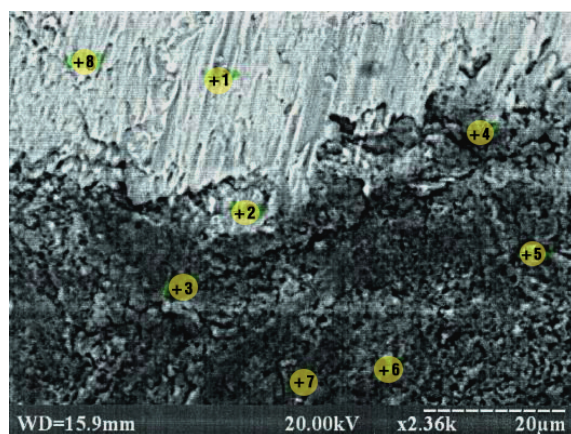


Рис.6. Мікроструктура зони тертя сталі У8А з титаноалюмохромованими покриттями з TiN (№7, табл. 3); навантаження 1,5 Н; швидкість ковзання 5,0 м/с; час випробувань – 300 с; (електронний мікроскоп).

Таблиця 4. Розподіл елементів на поверхні лунки зносу титаноалюмохромованого покриття на сталі У8А з шаром TiN.

Зона	№ спектру	Фазовий склад (можливий)	Вміст елементів, % мас					
			Ti	Al	Cr	Fe	O	N
А Основа сталь У8А	1	$(Al, Cr)_2O_3$	0,6	30,4	7,0	1,0	41,0	-
	8	$Fe_\alpha (Cr, Si)$ $(Cr, Fe)_7C_3$	0,1	0,3	0,5	основа	-	-
	2	TiN	основа	2,5	1,5	1,0	-	15,0

Б Зона сполук	3	(Al,Cr) ₂ O ₃	1,0	25,5	9,0	1,5	63,0	-
	4	TiC	основа	2,8	2,2	1,8	1,4	0,6
	5	(Al,Cr) ₂ O ₃	0,8	28,5	8,6	2,0	40,1	-
	6	Fe ₂ (Ti,Al) ₄ O	63,0	16,0	0,5	15,0	5,5	-
	7	Fe ₂ (Ti,Al) ₄ O	62,0	18,0	0,9	14,6	5,5	-

Отримані і досліджені в роботі багат шарові покриття за участю карбідів хрому, карбіду титану, нітриду титану, інтерметалідів отримані шляхом послідовної реалізації кількох методів насичення : азотування, хромування, фізичного осадження з газової фази з наступною дифузійною металізацією. Отримані покриття мають високу жаростійкість, зносостійкість та можуть бути перспективними при експлуатації виробів із сталі У8А в умовах дії контактних навантажень, підвищених температур.

3. Висновки:

1. При багатокомпонентному титаноалітуванні сталі У8А після азотування, з шаром TiN, з шаром карбідів хрому; при титаноалюмохромуванні сталі з шаром TiN на поверхні формуються багат шарові покриття за участю наступних сполук : TiC, TiN, Al₂O₃, інтерметаліди за участю Ti, Al, Cr, Fe. При дифузійній металізації шари карбідів хрому і нітриду титану виконують бар'єрні функції; гальмують проникнення алюмінію в основу і перешкоджаючи таким чином утворення Fe₃(Al).
2. Мікротвердість окремих шарів на сталі У8А наступна: шар TiC – 30,0 – 36,6; TiN – 20,0 – 20,5; шари інтерметалідів – 5,8 – 12,4ГПа.
3. Сама висока жаростійкість при температурі 1000°C впродовж 100 годин встановлена для покриттів на сталі У8А за участю нітриду титану TiN і наступного титаноалюмохромування.

4. Зносостійкість сталі У8А з захисними покриттями в умовах тертя ковзання без змащування зростає в 1,8 – 4,5 рази в порівнянні зі стійкістю вихідної сталі (HRC 62).

Література

[1] L. von Fieandt, T. Larsson, E. Lindahl, O. Backe, M. Boman. Chemical vapor deposition of TiN on transition metal substrates. *Surface and Coatings Technology*, 334 (2018). – p. 373-383

[2] L. Toller, C. Liu, E. Holmstrom, T. Larsson, S. Norgren, Investigation of cemented carbides with alternative binders after CVD coating, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016.

[3] Knotek, F. Löffler and G. Kramer Arc deposition of Ti – C and Ti – C – N using acetylene as a reactive gas. *Vacuum / volume 43 / number 5 – 7*, pages 645 – 648 / 1992

[4] Deepak G. Bhat and Paul F. Woerner. Coatings for cutting tools. *Journal of Metals*. V. 38 (Feb. 1986). – p. 68 – 69.

[5] H. Riedl, E. Aschauer, C.M. Koller, P. Polcih. Textural arrangement for high temperature oxidation resistant hard coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 332. 2017. – p. 80 – 88

[6] A. Gilewicz, P. Chielewska, D. Murzynski, E. Dobruchowska, B. Warcholinski. Corrosion resistance of CrN and CrCN/CrN coatings deposited using cathodic arc evaporation in Ringers and Hanks solution, *Surf. Coat. Technol.* 299 (2016). – p. 7 – 14

[7] M. Aghaie-Khafri, F. Fazlalipour. Vanadium carbide coatings on steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. *Journal of physics and chemistry of solids*, 69 (2008). – p. 2465 – 2470.

[8] X.J. Lu, Z.D. Xiang, Formation of chromium nitride on carbon steels by pack cementation process. *Surf. Coat. Technol.* 300 (2016). – p. 7 – 13.

[9] S. Sen, Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI steel, *Thin solid films*. 483 (2015). – p. 152-157.

[10] Хижняк В.Г., Курило Н.А. Будова та механічні властивості карбідних та нітридних покриттів титану, ванадію та хрому на сталі У8А. *Металознавство та обробка металів.* – 2007, - №3 – с. 17 – 21.

[11] Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Воршинин Л.Г., и др. М. : *Металлургия*, 1981 – 424 с.

[12] Fox-Rabinovich Wilkinson D.S., Veldhuis S.C., Dosbaeva G.K., Weatherly G.C. Oxidation resistance Ti – Al – Cr alloy for protective coating application *Intermetallics.* – 2006. – 14. – p.189 – 197.

[13] Chungan Zhou, Ying Yang, Shengkai Gong, Huibin Xu. Effect of Ti – Al – Cr coatings on the high temperature oxidation behavior of TiAl alloys. *Materials Science and Engineering. A307* (2001). – p. 182 – 187.

[14] Лоскутова В.Ф., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Горбатюк Р.М., Бочар І.Й. Карбідні покриття на сталях і твердих сплавах. Тернопіль : Лілея, 1998. 144с.

[15] Zhuang W., Shen I., Liu Shang L., Du Y., Schuster I.C., Thermodynamic optimization of the Cr – Ti system, *Z. Metallkd.*, 91, 121 – 127 (2000) (Thermodyn., Calculation, 53).

[16] Gupta K.P., The Cr – Ni – Ti system – update, *I. Phase equilib*, 24 (1), 86 – 89 (2003) (Equil. Diagram, Review, 7)

[17] J.K. Lee, M. H. Oh, D.M. Wee, Long-Term oxidation properties of Al – Ti – Cr two-phase alloys as coating materials for TiAl alloys. *Intermetallics* 10 (2002). – p. 347 – 352.

[18] O.M. Barabash, Yu.V. Milman, D.V. Miracle, M.B. Karpets, N.P. Korzhova, T.N. Legkaya, N.M. Mordovets, Yu. N. Podresov, I.V. Voskoboinik. Formation of periodic microstructures involving the L12 phase in eutectic Al – Ti – Cr alloys. *Intermetallics* 11(2003). p. – 953 – 962.