

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД АЛЮМОХРОМОВАНИХ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ НАНЕСЕНИХ НА СПЛАВ ВТ6 ЗА УЧАСТІ ДВОХ АКТИВАТОРІВ NH_4Cl ТА NiCl_2

к.т.н., доц. Лоскутова Т.В., д.т.н., проф. Хижняк В.Г., к.т.н., с.н.с. Смокович І.Я,
к.х.н., проф. Погребова І.С., к.т.н., доц. Дудка О.І.

Національний технічний Університет України «Київський політехнічний інститут», м.Київ
LoskTV@bigmir.net

У роботі наведені результати досліджень фазового і хімічного складів, структури, мікротвердості багатокомпонентних покриттів, отриманих алюмохромованням титанового сплаву ВТ6. Показано, що при використанні комплексу активаторів NH_4Cl та NiCl_2 призводить до формування дифузійних шарів по товщині вдвічі більше, ніж отримані при використанні одного активатора NH_4Cl .

Ключові слова: ТИТАНОВИЙ СПЛАВ, ДИФУЗІЙНІ ПОКРИТТЯ, ХРОМУВАННЯ, АЛІТУВАННЯ, АКТИВАТОР

Одним із факторів, які впливають на процес дифузійного насичення титанових сплавів алюмінієм та хромом є тип активатора. Відомо, що алюмохромовання металевих сплавів з порошкових сумішей можливо проводити з використанням комплексу активаторів [1]. Комплекс активаторів застосовують з метою збільшення кількості активних хлоридів в насичуючому середовищі, що будуть реагувати з окислами на поверхні сплаву, а саме пасивуючою плівкою рутилу TiO_2 та сприяти протіканню дифузійного процесу.

В даній роботі для алюмохромовання сплаву ВТ6 застосовано суміш активаторів NH_4Cl та NiCl_2 . Відомо, що температура дисоціації NH_4Cl (400-500) °С. В той же час NiCl_2 дисоціює при значно вищих температурах – (900-1000) °С, [2]. Таким чином, використання двох активаторів з різною температурою розпаду розширює інтервал утворення активних хлоридів насичуючих металів.

Покриття наносили при температурі 1050С, впродовж 4 годин в насичуючій сумішші наступного складу, %мас: 28%Cr, 40%Al, 24% Al_2O_3 , 4% NH_4Cl , 4% NiCl_2 .

У результаті ХТО за вказаним режимом на поверхні зразків утворилось багатошарове покриття, (рис. 1, табл.1), зовнішній шар якого сформувався на основі інтерметаліду $\text{Al}_8(\text{Cr,Ti})_5$. Утворення цієї фази згідно до діаграми стану Ti-Al-Cr можливе при температурі нижче 1000 °С. Кристалічна ґратка цієї сполуки кубічна: $a=0,90943$ нм. Можна припустити, що шар $\text{Al}_8(\text{Cr,Ti})_5$ сформувався при охолодженні після ізотермічної витримки при ХТО. Нижче розташовується шар на основі алюмініду титану Al_3Ti , що має тетрагональну кристалічну ґратку $a=0,33866$ нм, $c=0,85496$ нм. Кількість даної фази в покритті максимальна і становить 53,45 %.

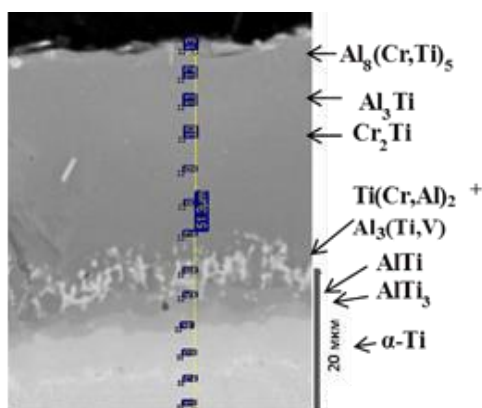


Рис.1. Мікроструктура алюмохромованого сплаву ВТ6.

Таблиця 1

Фазовий та хімічний склад алюмохромованих покриттів отриманих з використанням комплексу активаторів

Вид покриття	Фазовий склад	Періоди гратки, нм	Товщина покриття, мкм	Мікро-твердість, ГПа	Хімічний склад, мас.%
1	2	3	4	5	6
Алюмохромовання за участі активатору NH_4Cl та NiCl_2	$\text{Al}_8(\text{Cr},\text{Ti})_5$	$a = 0,90943$	10,5-12,0	6,5	Al:58,8-59,2; Ti:19,3-24,5; V:0,8-1,0; Cr: 15,6-21,9;
	Cr_2Ti	$a = 0,69400$		11,0	Cr: 63,0-78,1; Ti:20,3-22,9; Al:0,6-3,4; V:0,1
	Al_3Ti	$a = 0,33866$ $c = 0,85496$	14,5-18,0	6,8	Al:58,7-59,5; Ti:32,3-37,1; V:0,1-1,1; Cr: 3,1-11,6
	Cr_2Ti	$a = 0,69400$		11,0	Cr: 63,0-78,1; Ti:20,3-22,9; Al:0,6-3,4; V:0,1
	$\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2^+$ $\text{Al}_3(\text{Ti},\text{V})$	$a = 0,39558$	8,0-9,0	8,5	Al: 36,4-42,6; Ti: 34,7-35,6; V: 3,0-7,0; Cr: 19,4-24,0
	AlTi ,	$a = 0,39859$ $c = 0,40598$	2,0-2,5	5,3	Al:44,9-45,0; Ti:51,6-51,7; V:2,0; Cr: 2,2;
	AlTi_3	$a = 0,57802$ $c = 0,46530$	2,0-2,5	4,4	Al:25,0; Ti:72,9-73,0; V:4,9-5,7;
	$\alpha\text{-Ti}$	$a = 0,29089$ $c = 0,46546$	6,0-7,0	4,2	Al:10,6-13,6; Ti:83,4-83,7; V:4,9-5,7;

У шарі на основі Al_3Ti мікроструктурно фіксуються включення з підвищеним вмістом хрому, кількість якого досягає 63,2-78,1 мас.%, вміст алюмінію та титану в них дорівнює 0,6-3,4 мас.% і 20,3-22,9 мас.%, відповідно, (рис.2). Згідно до діаграми стану Ti-Cr, [3], таке співвідношення компонентів відповідає фазі Лавеса Cr_2Ti .

Під шаром Al_3Ti спостерігається гетерогенна зона, що складається з суміші двох фаз: трьохкомпонентної фази $\text{Al}_3(\text{Ti},\text{V})$ та фази Лавеса $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$. Отримані дані добре узгоджуються із результатами роботи [4]. В той же час в цій зоні мікрорентгеноспектрально фіксуються включення, хімічний склад яких змінюється в таких межах: Cr – (30,4-35,0) ат.%, Ti – (30,7-37,6) ат.%, Al – (27,4-30,6) ат.%. За хімічним складом ці фази можуть бути ідентифіковані як фази Лавеса $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$, (рис. 3). Під гетерогенною зоною знаходиться

дифузійний шар, в якому міститься 44,9 мас.% Al, 52,0 мас.% Ti, 2,2 мас.% Cr, 2,0 мас.% V. Відповідно до діаграми стану Ti-Al-Cr, [5], цей шар визначається як фаза AlTi, що співпадає з даними рентгеноструктурного аналізу. Крystalічна гратка утвореної сполуки тетрагональна, з параметрами: $a=0,39859$ нм, $c=0,40598$ нм.

Останній шар у покритті, який прилягає до межі з матрицею, формується на основі фази AlTi₃. Дана фаза має тетрагональну структуру: $a=0,57802$ нм, $c=0,46530$ нм, і містить у собі мас. %: Al:25,0; Ti:72,9-73,0; V:4,9-5,7.

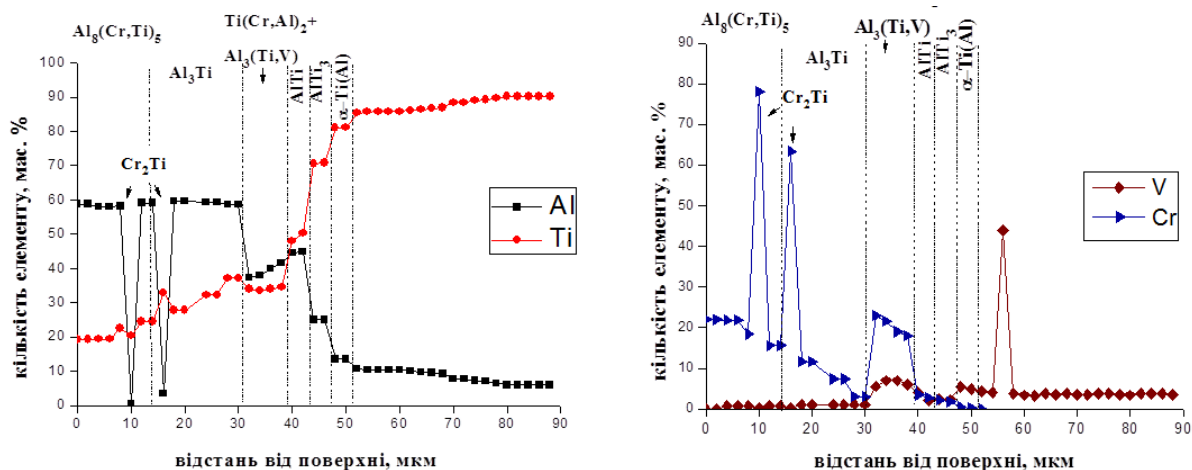
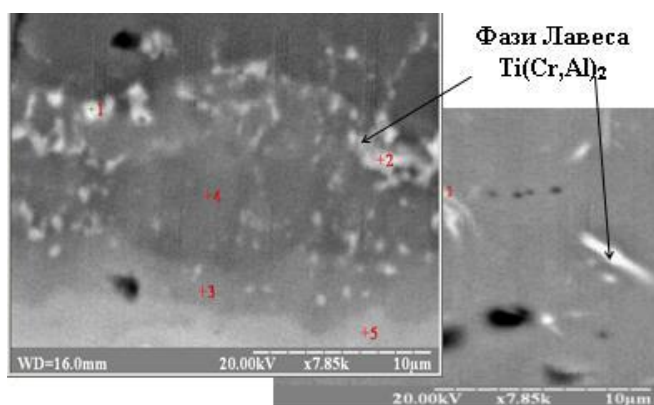


Рис. 2. Розподіл елементів по перерізу алюмохромованих покриттів



№ точки	Al	Cr	Ti	V
1	31,5	36,9	28,8	0,7
2	28,8	31,3	33,2	1,7
3	14,7	30,4	53,7	1,3

Рис. 3. Мікроструктура та хімічний склад фаз Лавеса алюмохромованих покриттів

Під межею розділу покриття-матриця в основі утворилася перехідна зона, яка являє собою твердий розчин алюмінію в α -Ti(Al). Вміст алюмінію в цьому шарі змінюється від 10,6 мас.%, під межею до середнього вмісту алюмінію в сплаві 6,0 мас.%, на відстані 48,5-50,0 мкм. Наявність перехідної зони з підвищеною мікротвердістю 4,2 ГПа під межею розділу з покриттям, сприяє, по-перше, покращенню адгезії покриття з основою, а, по-друге, - більш плавному переходу від твердого шару інтерметалідів до м'якої основи.

Слід відмітити, що дифузійні покриття, отримані з використанням комплексу активаторів, за товщиною майже вдвічі перевищують алюмохромовані покриття, створені за участі тільки NH_4Cl [6]. Загальна товщина дифузійного шару становить 50,2-52,8 мкм. Мікроструктурно дифузійні зони різного фазового складу чітко відділяються одна від одної. Трьохкомпонентна сполука на базі алюмінію, хрому та титану $\text{Al}_8(\text{Cr,Ti})_5$ мікроструктурно виділяється у вигляді окремого шару темно-сірого кольору. Її товщина становить 10,5-12,0 мкм.

Товщина шару на основі Al_3Ti , що має більш світлий сірий колір, дорівнює 14,5-18,0 мкм, що в 2-3 рази перевищує таку ж зону, отриману з використанням одного типу активатору[6]. В ньому знаходяться окремі включення Cr_2Ti неправильної форми розміром 8,0-12,0 мкм.

Товщина AlTi та AlTi_3 шарів дещо зменшилась відносно аналогічних в алюмохромованих покриттях з одним активатором[6] і становить 2,0-2,5 мкм для AlTi та AlTi_3 шарів. Між зонами на основі фази Al_3Ti та фазою AlTi сформувалася гетерогенна зона на основі фаз Лавеса $\text{Ti}(\text{Al},\text{Cr})_2$ та $\text{Al}_3(\text{Ti},\text{V})$. Розмір зерен в цій зоні складає 6,5-8,0 мкм, а в деяких місцях досягає 9,0 мкм. Перехідна зона, що складається з $\alpha\text{-Ti}(\text{Al})$, має товщину 6,0-7,0 мкм.

ВИСНОВКИ

Дифузійні покриття, отримані з використанням комплексу активаторів, за товщиною майже вдвічі перевищують алюмохромовані покриття, створені за участі одного типу активатору NH_4Cl . Загальна товщина дифузійного шару становить 50,2-52,8 мкм і складається з наступних фаз: $\text{Al}_8(\text{Cr},\text{Ti})_5$, Al_3Ti , Cr_2Ti , $\text{Al}_3(\text{Ti},\text{V})$, $\text{Ti}(\text{Cr},\text{Al})_2$, AlTi . Мікротвердість отриманих покриттів знаходиться в межах 11,0-4,4 ГПа.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zhao Y. G. Effect of pre-oxidation on the properties of aluminide coating layers formed on Ti alloys / Y.G. Zhao, W. Zhou, Q.D. Qin, Y.H. Liang, Q.C. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. – 391. – 2005. – P.136–140.
2. Справочник химика: основные свойства неорганических и органических соединений / Под. ред. Никольского Б. П. – М.: Химия, 1964. – 1168 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. в 3 т. / [ред. Н. П. Лякишева]. - М: Машиностроение, 1997. – Т.2 - 676 с.
4. Nishimoto T. Effect of coating layer structures and surface treatments on the oxidation behavior of a Ti–50 at.% Al alloy / Takumi Nishimoto, Takeshi Izumi, Shigenari Hayashi, Toshio Narita // Intermetallics. – 11. – 2003. – P. 459–466.
5. Zhou W. A new way to produce Al + Cr coating on Ti alloy by vacuum fusing method and its oxidation resistance / W. Zhou, Y.G. Zhao, Q.D. Qin, W. Li, B. Xu // Materials Science and Engineering. - A 430. – 2006. – P. 254–259.
6. Лоскутова Т. В. Отримання та структура комплексних дифузійних покриттів за участю хрому та алюмінію на титановому сплаві ВТ6 / Т.В.Лоскутова, В.Г.Хижняк, І.Я.Смокович, І.С.Погребова // Вісник СевНТУ – Севастополь.: 2011. – випуск 120. – С. 120-125.