

Дифузійні титаноалітовані покриття з бар'єрним шаром $(Ti, Zr)N$ на жаростійкому сплаві ХН78Т

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

О. Е. Дацюк

І. І. Білик, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Досліджено фазовий, хімічний склад, структуру, мікротвердість титаноалітованих покриттів на сплаві ХН78Т. Показано, що покриття складаються із зон оксидів Al_2O_3 , Me_3Ni_3O , Ni_2Ti_4O , оксинитриду $Ti(N, O)$, інтерметалідів Ni_2AlTi , $NiAl$ та перехідної зони. Шар $(Ti, Zr)N$ нанесено на поверхню вихідного сплаву методом фізичного осадження з газової фази, гальмує проникнення кисню в основу, обмежує зону сполук шаром $(Ti, Zr)N$, частково дисоціює при титаноалітуванні, легує шари сполук Ni_2AlTi , $NiAl$ цирконієм, що сприяє зростанню їх мікротвердості до 5,7–5,8 ГПа. Максимальну мікротвердість встановлено для шару сполуки $(Ti, Zr)N$ – 22,0–22,5 ГПа.

Конструкційні матеріали з високою жаростійкістю відіграють велику роль в різних галузях машинобудування. Відомі високолеговані сплави на основі нікелю леговані хромом [1]. Основною перевагою сплавів із вмістом хрому не менше за 20 % (по масі) є високі корозійна стійкість та жаростійкість. Слід зазначити, що сплави нікелю, які містять до 20 % (по масі) хрому, є основою ряду жаростійких та жароміцних сплавів [1].

Підвищити ресурс роботи або температури експлуатації виробів з нікелю та його сплавів можливо за рахунок дифузійних покриттів, які можна отримати алітуванням, хромоалітуванням, хромоалюмосиліціюванням [2–4]. Такі покриття мають високу стійкість проти газової корозії за рахунок формування на поверхні плівок оксидів Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , які відзначаються високою щільністю, хорошою адгезією з основою.

Сучасні покриття на жароміцні, жаростійкі сплави наносять з послідовним використанням кількох способів [2, 4, 5]. Наприклад, в роботі [2] запропоновано наносити на монокристалічний сплав ЖЗ6-ВИ покриття способами, які поєднують на першому етапі дифузійну металізацію циркуляційним способом з наступним етапом – іонно-плазмовим нанесенням покриттів за участю групи елементів. В роботах [4, 5] отримані покриття, які формуються в процесі титаноалітування на сталі 12Х18Н10Т з попередньо нанесеним методом фізичного осадження шаром TiN або попередньо азотовані. Утворений шар TiN сприяє при титаноалітуванні збільшенню

концентрації алюмінію в поверхневих шарах, гальмує небажаний дифузійний перерозподіл елементів в покритті та основі при високих температурах, перешкоджає дифузії кисню в основу.

Роботи ж з титаноалітування жаростійких сплавів досить обмежені. Тому встановлення можливості отримання на поверхні жаростійкого сплаву ХН78Т титаноалітованих покриттів з бар'єрним шаром, визначення їх фазового, хімічного складів, структури, мікротвердості є актуальним.

Метою роботи є створення на поверхні жаростійкого сплаву ХН78Т титаноалітованого покриття з бар'єрним шаром (Ti, Zr)N.

Дифузійні покриття наносили в суміші порошків титану (50 % по масі), алюмінію (10 % по масі), оксиду алюмінію (35 % по масі) і хлористого амонію (5 % по масі) при температурі 1050 °С впродовж 4 годин.

Було використано два способи нанесення покриттів на сплав ХН78Т:

- 1) титаноалітування при температурі 1050 °С впродовж 4 годин;
- 2) титаноалітування при температурі 1050 °С впродовж 4 годин зразків з нанесеним шаром (Ti, Zr)N.

Рентгеноструктурним аналізом визначено період ґратки даної сполуки – 0,4378 нм. Відповідно до результатів мікрорентгеноспектрального аналізу вміст цирконію в сполуці (Ti, Zr)N становить 24,1 % (по масі). Таким чином сполуку на поверхні сплаву ХН78Т можна ідентифікувати як (Ti_{0,7}, Zr_{0,3})N. Мікротвердість шару нітриду становить 21,5 ГПа.

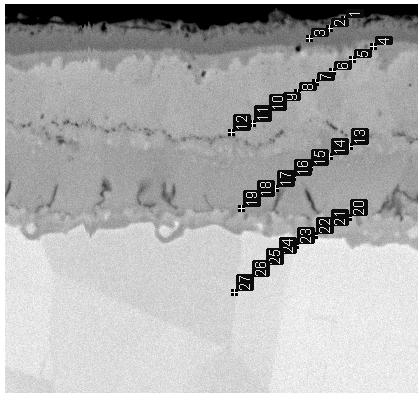
Мікроструктури та розподіл хімічних елементів за товщиною покриттів отриманих способами 1, 2 наведено на рис. 1, 2. Отримані покриття можна розділити на зону сполук та перехідну зону.

Безпосередньо зону сполук покриття за способом 1 можна розділити на чотири окремі шари, які різняться фазовим хімічним складом, структурою, мікротвердістю. Відповідно до отриманих результатів верхній шар I складається з кількох шарів темно-сірого кольору: сполук Ti(N, O), Me₃Ni₃O, Ni₂Ti₄O. Наступні шари II, III відповідають сполукам Ni₂AlTi (a = 0,2931 нм) та NiAl (a = 0,2897 нм).

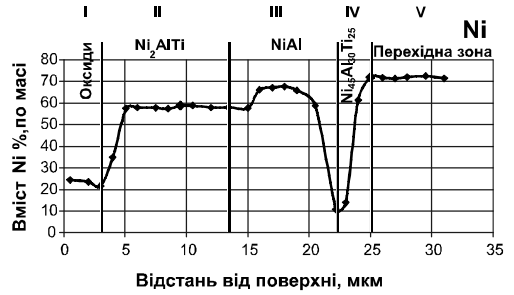
На границі шарів III – IV розташовані темні включення іноді в вигляді суцільних шарів. Окремі складові сполуки мають витягнуту нормально до фронту дифузії форму з розмірами 5,0 – 7,0 мкм і товщиною до 1,0 мкм. Атомарний склад сполуки можна представити наступним чином Ni₄₅Al₃₀Ti₂₅Cr₅. Аналіз потрійної діаграми стану Al – Ti – Ni не дав можливість ідентифікувати дану сполуку [6].

Четвертий шар складається з видовжених включень розміром 0,5 – 3,0 мкм на світлому фоні. Вміст хрому в цих структурних складових досягає 8,8 % (по масі), склад світлого фону близький до складу основи. Можна вважати, що утворення шару IV відбувається за рахунок відтиснення при температурі ХТО покриттям хрому в основу, формування смуги зі значним вмістом хрому, розпаду твердого розчину Cr – Ni відповідно до діаграми стану. Аналіз діаграми стану Cr – Ni показав, що розчинність нікелю в хромі при температурі титаноалітування може досягати 17,5 % (по масі) і практично відсутня при кімнатній [7]. Можна припустити, що при охолодженні від температури ХТО в покритті відбувається розпад твердого

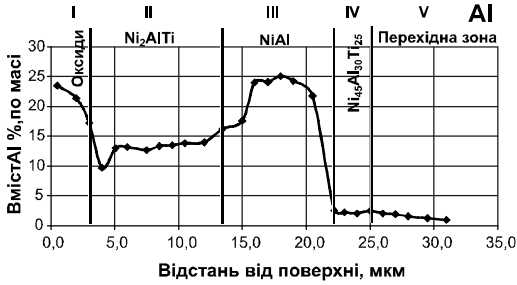
Термічна і хіміко-термічна обробка



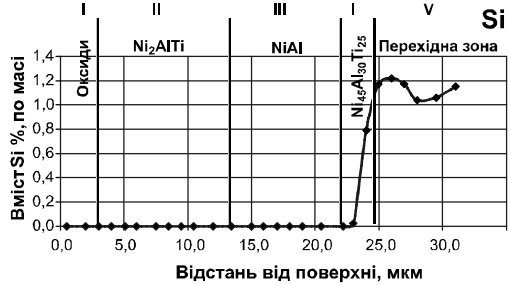
а



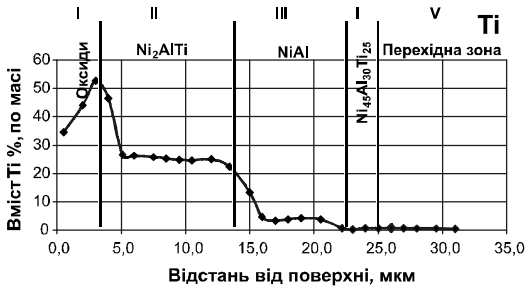
б



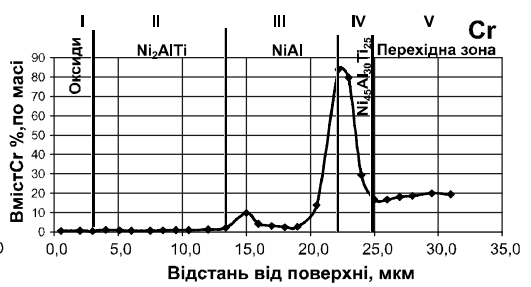
в



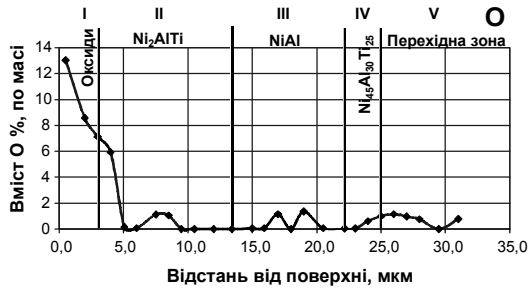
г



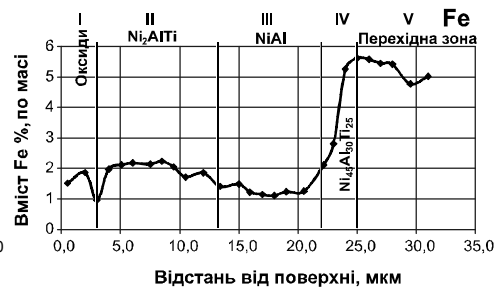
д



е

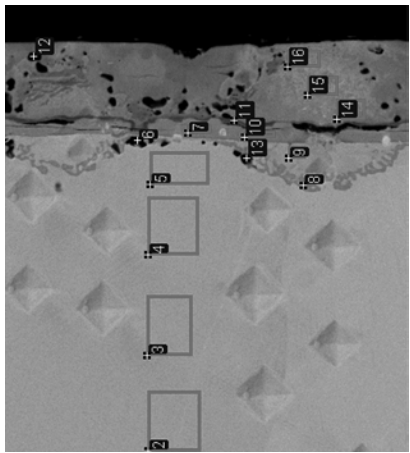


ж

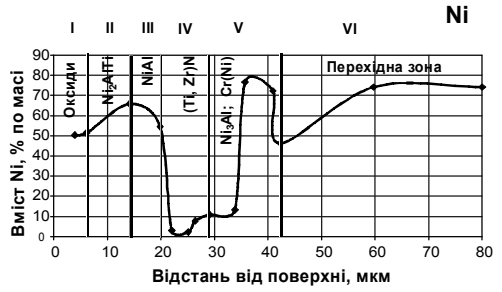


з

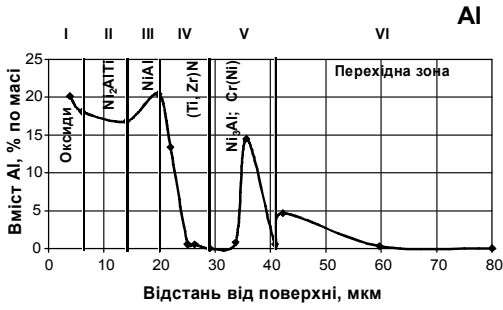
Рис. 1. Мікроструктура титаноалюмінієвого покриття на сплаві ХН78Т (а), розподіл елементів: Ni (б), Al (в), Si (г), Ti (д), Cr (е), O (ж), Fe (з) за товщиною покриття.



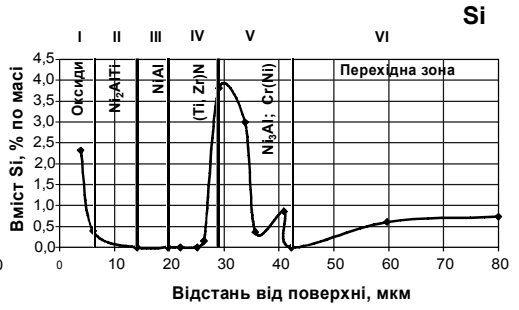
а



б



в



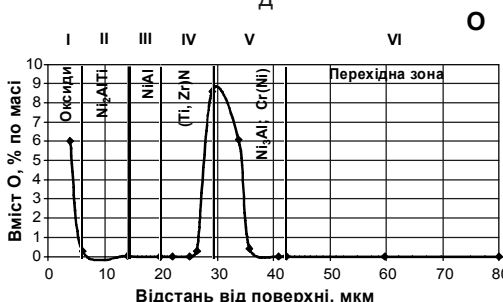
г



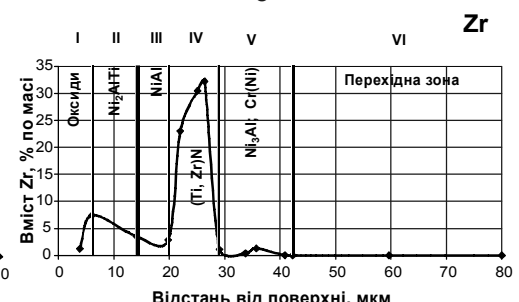
д



е



ж



з

Рис. 2. Мікροструктура титаноалюмінієвого покриття на сплавi XH78T з нанесеним шаром (Ti, Zr)N (а), розподіл елементів: Ni (б), Al (в), Si (г), Ti (д), Cr (е), O (ж), Zr (з) за товщиною покриття.

розчину хрому в нікелі з утворенням твердого розчину нікелю в хромі. Цей процес повністю не проходить, гальмується при низьких температурах і супроводжується формуванням в структурі складових з високим вмістом хрому.

Відмінність складів та будови покриттів, отриманих за способами 1, 2, викликана присутністю в покриттях 2 бар'єрних шарів (Ti, Zr)N, що в свою чергу зумовлює різні механізми їх формування. Титаноалітування за способом 1 включає обов'язкове досягнення при ХТО граничної концентрації в основі дифундуючи елементів. Після цього можливе утворення фази, яка відповідно до діаграми стану, знаходиться у рівновазі з насиченим твердим розчином.

Механізм утворення покриттів за способом 2 полягає в хемосорбційному утриманні титану та алюмінію на поверхні нітриду (Ti, Zr)N екстрагованими з основи елементами: нікель, хром, залізо тощо. Слід зазначити, що товщина покриття способу 2 не менша за товщину покриття способу 1, а в деяких випадках і більша (рис. 1, 2).

Концентраційна крива розподілу елементів побудована для ділянки покриття, яка обмежена зі сторони основи шаром (Ti, Zr)N (рис. 2). Разом з тим в структурі дифузійної зони можна виділити складові, обмежені шаром (Ti, Zr)N та розвиненими границями у вигляді півкіл зі сторони основи. Хімічний склад, морфологія цих границь подібні до складу та морфології зони IV покриттів способу 1. Утворюються ці складові, вірогідніше за все, внаслідок дифузії титану, алюмінію крізь наскрізні дефекти шару (Ti, Zr)N. Насичення основи відбувається з точкового джерела, що на структурі дає зони насичення у формі півкола.

Аналіз розподілу цирконію показав його значну концентрацію поза меж шару (Ti, Zr)N, а саме на зовнішній стороні покриття. Крім того, товщина шару (Ti, Zr)N після ХТО зменшилась в різних ділянках покриття від 5,0 – 5,5 мкм до 1,0 – 2,5 мкм. Отримані результати свідчать про часткову деградацію шару (Ti, Zr)N при титаноалітуванні.

В роботах [7, 8] встановлено, що бар'єрні шари на основі сполуки TiN, отримані на сталі 12X18H10T та нікелі методом фізичного осадження з газової фази, азотуванням з наступною ХТО стабільно існують в дифузійній зоні. Випробування на жаростійкість при 900 °C впродовж 100 годин не вплинула на склад, товщину бар'єрного шару TiN в титаноалітованому покритті на сталі 12X18H10T. В той же час в роботі [9] показано, що сполуки системи TiN – Ni не взаємодіють, навіть при високих температурах. Для систем TiN – (Ni + Si) завдяки присутності кремнію взаємодія стає можливою [9]. Можна вважати, що в зоні сполук титаноалітованого покриття на сплаві ХН78Т сформувався шар з таким хімічним складом, що сприяє розчиненню нітриду (Ti, Zr)N.

До позитивних результатів ХТО за способом 2, зумовлених впливом на процес титаноалітування бар'єрного шару, можна віднести обмежене проникнення в основу кисню, а також присутність хрому в шарах Ni₂AlTi, NiAl. Взаємодія кисню зі сполукою (Ti, Zr)N при титаноалітуванні супроводжується утворенням в шарі нітриду світлих включень округлої

форми з розмірами 0,5 – 2,0 мкм. Відповідно до хімічного складу це оксинитрид, в якому присутні крім титану і цирконію, алюміній, нікель та в незначній кількості залізо та хром ($Zr_{21}Ti_{18}Al_{18}Ni_{10}O_{17}N_{16}$), що відповідає хімічній сполуці $Me_2(N, O)$.

Мікротвердість зони оксидів та оксинитридів на зовнішній стороні покриттів, отриманих способами 1, 2, практично однакова і становить 6,0 – 8,1 ГПа. Легування шарів Ni_2AlTi , $NiAl$ цирконієм в покриттях способу 2 супроводжується зростанням мікротвердості в порівнянні з мікротвердістю шарів способу 1 від 3,2 – 4,0 до 5,7 – 5,8 ГПа. Найвища мікротвердість в досліджених покриттях була встановлена для шару $(Ti, Zr)N$ 20,0 – 22,5 ГПа (спосіб 2). Мікротвердість перехідної зони відрізняється від мікротвердості основи в незначній мірі в наслідок незначної концентрації і глибини проникнення титану і алюмінію в основу. Безпосередньо за границею з основою концентрація титану і алюмінію складає відповідно для способу 1 0,8 і 1,3 % (по масі), для способу 2 – 0,9 і 0,8 % (по масі). Мікротвердість в цих зонах для обох способів становить 2,1 – 2,2 ГПа і плавно знижується до основи.

Таким чином встановлено можливість нанесення на поверхню сплаву ХН78Т дифузійних титаноалітованих покриттів, які складаються із зони сполук: $Ti(N, O)$, Ni_2Ti_4O , Me_3Ni_3O , Ni_2AlTi , $NiAl$, $Cr(Ni)$ та перехідної зони на основі твердого розчину титану та алюмінію в основі.

Шар $(Ti, Zr)N$, нанесений на поверхню сплаву, гальмує при титаноалітуванні проникнення кисню в основу, практично обмежує зону сполук шаром $(Ti, Zr)N$, частково дисоціює при титаноалітуванні, збагачує сполуки Ni_2AlTi , $NiAl$ цирконієм і сприяє, таким чином, підвищенню їх мікротвердості.

Багатокомпонентні покриття титану та алюмінію на сплаві ХН78Т за складом, структурою, властивостями можуть бути перспективними при експлуатації в умовах дії високих температур, повітря, контактної взаємодії.

Література

1. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 749 с.
2. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Мороз Е.В. Структура и фазовый состав комплексного жаростойкого покрытия и реакционной зоны взаимодействия с монокристаллическим сплавом ЖС-36ВИ после высокотемпературных выдержек // МиТОМ. – 2013. – № 4 (694). – С. 36 – 41.
3. Xiand Z.D., Datta P.K. Pack cementation process for the formation of refractory metal modified aluminide coatings on nickel – base superalloys // Journal of materials science. – 2003. – № 38. – P. 3721 – 3728.
4. Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Дацюк О.Е. Багатокомпонентні дифузійні покриття на основі титану, алюмінію та кремнію на нікелі. – Київ: Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2015. – № 1. – С. 79 – 84.
5. Хижняк В.Г., Аршук М.В. Диффузионные покрытия с участием титана и алюминия на стали 12Х18Н10Т // Известия вузов. Черн. металлургия. – 2011. – № 2 (58). – С. 27 – 31.

6. Клопотов В.Д., Потекаев А.И., Клопотов А.А. Тройные диаграммы на основе алюминиды титана. Анализ и построение // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – 323, № 2. – С. 96 – 100.
7. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М.: ГНТИЧЦМ, 1962. – Т. 1. – С. 608.
8. Аршук М.В., Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В. Жаростійкість титаноалітованої сталі 12Х18Н10Т // Металознавство та обробка металів. – 2012. – № 3 (63). – С. 44 – 49.
9. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Козина Г.К. Влияние добавок углерода, бора и кремния на контактное взаимодействие в системе тугоплавкое соединение – жидкий сплав. Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. – Ленинград: Наука, 1977. – С. 178 – 180.

Одержано 02.12.15

В. Г. Хижняк, О. Э. Дацюк, И. И. Билык

**Диффузионные титаноалитированные покрытия
с барьерным слоем (Ti, Zr)N на жароустойчивом сплаве ХН78Т**

Резюме

Исследованы фазовый, химический составы, структура, микротвердость титаноалитированных покрытий на сплаве ХН78Т. Показано, что покрытия состоят из зон оксидов Al_2O_3 , Me_3Ni_3O , Ni_2Ti_4O и оксинитрида $Ti(N, O)$, интерметаллидов Ni_2AlTi , $NiAl$ и переходной зоны. Слой $(Ti, Zr)N$, нанесенный на поверхность исходного сплава методом физического осаждения из газовой фазы, тормозит проникновение кислорода в основу, ограничивает зону соединений слоем $(Ti, Zr)N$, частично диссоциирует при титаноалитировании, легирует слои соединений Ni_2AlTi , $NiAl$ цирконием, что способствует росту их микротвердости до 5,7 – 5,8 ГПа. Максимальную микротвердость установлено для слоя соединения $(Ti, Zr)N$ – 22,0 – 22,5 ГПа.

V. G. Khizhnyak, O. E. Datsyuk, I. I. Bilyk

**Diffusion titanium and aluminum coating with a barrier layer
(Ti, Zr)N on the heat-resistant alloy ХН78Т**

Summary

The phase, chemical composition, structure, microhardness titanium and aluminium coatings on the alloy ХН78Т. It is shown that coatings consist of areas of the oxides Al_2O_3 , Me_3Ni_3O , Ni_2Ti_4O and oxynitride of $Ti(N, O)$, Ni_2AlTi intermetallics, $NiAl$ and transition zone. Layer of $(Ti, Zr)N$, deposited on the surface of the source alloy using physical vapor deposition, inhibits the penetration of oxygen in to the basis, limits the area of the connection layer $(Ti, Zr)N$, partially dissociates under titanium aluminizing. The maximum microhardness of the layer is found for the layer $(Ti, Zr)N$ – 22,0 – 22,5 GPa.