

Вплив активатора на структуру та властивості хромоалітованого титанового сплаву VT6

Лоскутова Т. В., доктор технічних наук, доцент, losktv@ukr.net,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1894-8321>

Погребова І. С., доктор технічних наук, професор,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4247-3968>

Кононенко Я. А., аспірант

Котляр С. М., кандидат технічних наук, доцент, s.kotlyar@kpi.ua,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8934-4189>

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, Київ

В роботі досліджено вплив кількості галогеновмісного активатора на структуру, склад та властивості дифузійних шарів, які формуються при комплексному насиченні хромом та алюмінієм титанового сплаву VT6. Покриття наносили порошковим методом в середовищі хлору за умов зниженого тиску, при температурі 850 °C протягом 4 годин в насичуючій суміші, що складалась з порошків насичуючих металів (хрому, алюмінію), інертної засипки Al_2O_3 і активатора. В якості активатора використовували NH_4Cl , кількість якого змінювали в межах від 3 до 9 % мас. Визначено оптимальну кількість активатора у складі насичуючої суміші. Досліджено мікроструктуру, хімічний склад, товщину та мікротвердість отриманих дифузійних покриттів. Встановлено, що при використанні 3 % NH_4Cl отримані покриття складаються з трьох шарів, темно-сірого кольору, які суцільно розташовані на поверхні і відповідають фазам на основі $TiAl$, інтерметаліду за участю (Ti, V, Cr; Al) та Ti_3Al . Безпосередньо під покриттям формується перехідна зона на основі $\alpha-Ti$. Мікротвердість отриманих шарів є досить високою і становить 5,1-9,6 ГПа, загальна товщина – 46,0-48,0 мкм. Зменшення кількості активатора сприяє формуванню неоднорідних поверхневих шарів покриття, що буде призводити до розбіжності його властивостей. Підвищення ж веде до руйнування поверхневих шарів покриття та обладнання безпосередньо під час хіміко-термічної обробки.

Ключові слова: *хром, алюміній, титановий сплав, активатор, дифузійні покриття.*

Пошук нових зносостійких, корозійностійких, жароміцних покриттів здатних розширити експлуатаційні можливості титану та титанових сплавів, інтенсивно ведеться серед вітчизняного та іноземного кола науковців. Існує велика кількість методів і способів нанесення захисних покриттів,

кожен з яких, маючи свої характерні особливості, забезпечує одержання на металах та сплавах поверхневі шари, що відрізняються за складом, структурою, густиною, міцністю зчеплення з основою. Якісні покриття з унікальним комплексом фізико-хімічних і механічних властивостей утворюються в процесі дифузійного насичення в ізотермічних умовах з використанням штучно створених активізованих середовищ [1-4]. Досить широке використання мають дифузійні покриття на основі нітридів, карбідів, інтерметалідів металів. Серед них особливої уваги заслуговують покриття на основі титану, хрому, алюмінію та деяких інших металів [1-4].

Одним із факторів, які впливають на процес дифузійного насичення, є склад активатору. Метою даної роботи було дослідити вплив кількості галогеновмісного активатору NH_4Cl на структуру, склад та властивості дифузійних шарів, які формуються при комплексному насиченні хромом та алюмінієм титанового сплаву ВТ6.

Покриття наносили порошковим методом в середовищі хлору за умов зниженого тиску. Вироби загрузали в контейнер разом з насичуючою сумішшю наступного складу: Cr (45 % мас.), Al (10 % мас.), Al_2O_3 (31-37 % мас.) і активатор. В якості активатору використовували NH_4Cl , кількість якого змінювали в межах від 3 до 9 % мас. Співвідношення кількості інертної засипки і активатору змінювали пропорційно. Після цього контейнер герметизували, нагрівали до температури 850 °C та витримували протягом 2 годин. Досліджували вплив зміни кількості активатору NH_4Cl на формування, склад та структуру отриманих покриттів на титановому сплаві ВТ6. Таким чином, насичення проводили з використанням трьох насичуючих сумішей:

- № 1: Cr (45 % мас.), Al (10 % мас.), Al_2O_3 (37 % мас.), NH_4Cl (3 % мас.);
- № 2: Cr (45 % мас.), Al (10 % мас.), Al_2O_3 (35 % мас.), NH_4Cl (5 % мас.);
- № 3: Cr (45 % мас.), Al (10 % мас.), Al_2O_3 (31 % мас.), NH_4Cl (9 % мас.).

В процесі нагрівання відбувається дисоціація активатору з виділенням молекулярного хлору, який взаємодіє з елементами, що входять до насичуючої суміші, утворюючи їх хлориди різної валентності (AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 , CrCl_4 , CrCl_3 , CrCl_2). Перенос хлоридів хрому та алюмінію до поверхні сплавів можливий за рахунок різниці їх питомих мас і пружності пару [4].

На зовнішній стороні хромоалітованого дифузійного шару отриманого на поверхні сплаву ВТ6 з використанням насичуючої суміші №1, розташована зона, що складається з окремих зерен сірого кольору, які мають чітку огранку. Розмір зерен змінюється по товщині від 5,0 до 15,5 мкм, при цьому окремі зерна не утворюють суцільного шару (рис. 1 а). Визначена зона, відповідно до результатів мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 1), близька по складу до сполуки TiAl , в якій розчиняється певна кількість ванадію, хрому [5]. В центральній частині покриття розташована зона більш світлого сірого кольору, яка була ідентифікована як складний інтерметалід за участю титану, алюмінію, хрому та ванадію. Вміст хрому в цьому шарі сягає від 15,81 % мас. до 13,58 % мас. Наступний суцільний шар, що примикає безпосередньо до основи, відповідає фазі на основі інтерметаліду Ti_3Al , яка легована ванадієм та хромом. Загальна товщина зони сполук становить

Науково-технічний журнал "Металознавство та обробка металів" 2'2022 53

43,0-45,0 мкм. Під покриттям розташована зона на основі твердого розчину алюмінію та хрому, яка не відрізняється структурно від зони основного сплаву. Мікротвердість отриманих шарів є досить високою і на зовнішній стороні покриття становить 5,0-5,2 ГПа, в центральних зонах – 6,2-6,5 ГПа, на внутрішніх зонах – 4,0 ГПа.

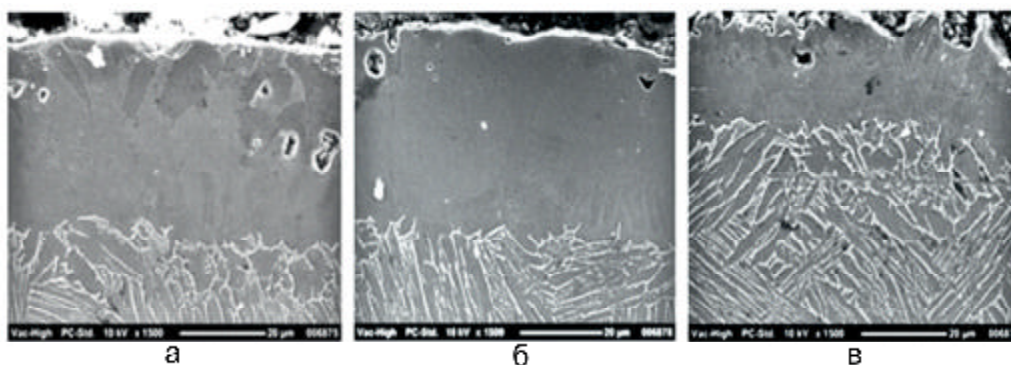


Рис. 1. Мікроструктура комплексних покриттів за участю хрому та алюмінію, отриманих на поверхні титанового сплаву VT6 в суміші: а – № 1, б – № 2, в – № 3.

Fig. 1. Microstructure of complex coatings with chromium and aluminum obtained on the surface of titanium alloy VT6 in a mixture of: a – No.1, б – No.2, в – No.3.

Таблиця 1

Фазовий, хімічний склади та мікротвердість покриттів, отриманих комплексним хромоалітуванням титанового сплаву VT6 з використанням суміші №1

Table 1

Phase, chemical compositions and microhardness of coatings obtained by complex chromatolation of titanium alloy VT6 using a mixture of No.1

Фаза	Вміст елементів, мас. %				Мікро- твердість ГПа
	Al	Cr	Ti	V	
TiAl	27,8-27,9	5,4-4,3	64,3-65,6	2,4-2,2	5,1-8,2
інтерметалід за участю (Ti, V, Cr, Al)	19,9-20,3	15,8-13,6	57,8-60,5	6,4-5,6	7,2-9,6
Ti ₃ Al	21,4-20,3	4,9-5,3	69,5-68,9	4,2-5,5	8,1-11,1

Збільшення кількості активатора NH_4Cl у складі насичуючої суміші до 5 % мас. (суміш №2) призводить до змін в структурі та хімічному складі отриманих покриттів (рис. 1 б, табл. 2). Мікроструктурним аналізом встановлено, що такі покриття мають темно сірий колір, суцільно розташовані на поверхні, видимих сколів та відшарувань не спостерігалось. Поверхневий шар утворює суцільну зону по всьому перетину покриття (рис. 1 б). Мікрорентгеноспектральним аналізом було встановлено, що у поверхневій зоні покриття міститься 33,5-35,6 % мас. алюмінію, 55,0-55,9 %

мас. титану, 1,8-2,2 % мас. ванадію, 4,5-5,5 % мас. хрому, що, відповідно до діаграми стану Ti-Al, відповідає фазі на основі AlTi [5]. Відповідно до літературних даних [6], при концентрації хрому $Cr > 5$ % мас. відбувається подрібнення зерна отриманих шарів, і отриманий шар має більш високу пластичність, ніж фаза AlTi. Центральна зона покриття містить 18,0-20,0 % мас. алюмінію; 55,5 % мас. титану, 6,2-6,5 % мас. ванадію, та містить підвищену кількість хрому, яка сягає 15,9-16,5 % мас. Ця фаза була індефікована нами як складний інтерметалід $(Ti, Cr, V)_3Al$. Безпосередньо до основи прилягає зона містить 12,5-21,5 % мас. алюмінію; 64,0-85,2 % мас. титану, 4,2-5,5 % мас. ванадію, 1,9-8,0 % мас хрому. Під покриттям було виявлено перехідну зону на основі α -Ti, що, вірогідно, пов'язано з підтягуванням Al до покриття. Загальна товщина покриттів складає 46,0-48,0 мкм.

Мікротвердість отриманих шарів є досить високою і на зовнішній стороні покриття становить 5,1-8,2 ГПа, в центральних зонах 7,2-9,6 ГПа, на внутрішніх зонах 8,1-9,4 ГПа. Висока мікротвердість отриманих сполук покриття, з нашої точки зору, зумовлена можливою присутністю в покритті окремих дисперсних добавок на основі оксидів, нітридів елементів, що входять до складу покриття. Джерелом кисню, вуглецю, азоту можуть бути сполуки вихідної суміші: Al_2O_3 , NH_4Cl .

Таблиця 2

Фазовий, хімічний склад та мікротвердість покриттів, отриманих комплексним хромоалітуванням титанового сплаву BT6 з використанням суміші № 2

Table 2

Phase, chemical compositions and microhardness of coatings obtained by complex chromatolation of titanium alloy BT6 using a mixture of No.2

Фаза	Вміст елементів, мас.%				Мікро- твердість ГПа
	Al	Cr	Ti	V	
TiAl	33,5-35,5	4,5-5,5	55,0-55,9	1,8-2,2	5,1-8,2
інтерметалід за участю (Ti, V, Cr, Al)	18,0-20,0	15,9-16,5	55,5	6,2-6,5	7,2-9,6
Ti_3Al	12,5-21,5	1,9-8,0	64,0-85,2	4,2-5,5	8,1-11,0

Подальше збільшення кількості активатору NH_4Cl у складі насичуючої суміші до 9 % мас. (суміш №3) призводить до часткового роз'їдання поверхневого шару покриттів, а також сталевого тигля, внаслідок утворення надмірної кількості хлоридів в процесі насичення (рис. 1 в).

Таким чином, за оптимальну кількість активатору у складі насичуючої суміші доцільно використовувати 5 % мас. NH_4Cl . Зменшення кількості активатору до 3 % мас. призводить до формування неоднорідних поверхневих шарів покриття, що буде призводити до розбіжності властивостей його поверхневих шарів. Підвищення кількості активатору до 9 % мас. призводить до руйнування поверхневих шарів покриття безпосередньо під час хіміко-термічної обробки внаслідок надлишкового хлоридуутворення.

Література

1. Борисенко Г. В., Васильев Л. А., Ворошнин Л. Г. и др. Химико – термическая обработка металлов и сплавов. Справочник, – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.
2. Лахтин Ю. М., Арзамасов Ю. М. Химико – термическая обработка металлов. – М: Металлургия, 1985. – 256 с.
3. Похмурский В. И., Далисов В. Б., Голубец В. М. Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. – К.: Наукова думка, 1980. – 188с.
4. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Диффузионные карбидные покрытия. К.: Техника, 1991. – 168с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. в 3 т. / [ред. Н. П. Лакишева]. – М: Машиностроение, 1997. – Т.2 – 676 с.
6. Jung Hwan Gyo, Dong Ju Jung, Kyoo Young Kim Effect of Cr addition on the properties of aluminide coating layers formed on TiAl alloys // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 154. – P. 75–81.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01716-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01716-9)

References

1. Borisenok G. V., Vasilyev L. A., Voroshnin L. G. i dr. *Khimiko – termicheskaya obrabotka metallov i splavov. Spravochnik* (Chemical and heat treatment of metals and alloys. Handbook), Moscow: Metallurgiya, 1981, 424 p. [in Russian].
2. Lakhtin Yu. M., Arzamasov Yu. M. *Khimiko – termicheskaya obrabotka metallov* (Chemical and heat treatment of metals), Moscow: Metallurgiya, 1985. – 256 p. [in Russian].
3. Pokhmurskiy V. I., Dalisov V. B., Golubets V. M. *Povysheniye dolgovechnosti detaley mashin s pomoshch'yu diffuzionnykh pokrytiy* (Improving the durability of machine parts using diffusion coatings), Kyiv: Naukova dumka, 1980, 188 p. [in Russian].
4. Loskutov V.F., Khizhnyak V.G., Kunitskiy Yu.A. *Diffuzionnyye karbidnyye pokrytiya* (Diffusion Carbide Coatings), Kyiv: Tekhnika, 1991, 168p. [in Russian].
5. Lyakisheva N. P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: sprav. in 3 T.* (Diagrams of the state of binary metallic systems), Moscow: Mashinostroyeniye, 1997, Vol. 2, 676 p. [in Russian].
6. Hwan Gyo Jung, Dong Ju Jung, Kyoo Young Kim, *Surface and Coatings Technology*, 2002, Vol. 154, pp. 75–81. [in English].
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01716-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01716-9)

Одержано 30.03.22

Loskutova T. V., Pogrebova I. S., Kononenko Ya. A., Kotlyar S. M.

Influence of activator on the structure and properties of chromium-alloyed titanium alloy VT6

Summary

The influence of the amount of halogen-containing activator on the structure, composition and properties of diffusion layers, which are formed during the complex

saturation of the titanium alloy VT6 with chromium and aluminum, is investigated. The coating was applied by powder method in chlorine under reduced pressure, at a temperature of 850 °C for 4 hours in a saturating mixture consisting of powders of saturating metals (chromium, aluminum), inert backfill Al_2O_3 and activator. As the activator used NH_4Cl , the amount of which varied in the range from 3 to 9 % of the mass. The optimal amount of activator in the saturating mixture is determined. The microstructure, chemical composition, thickness and microhardness of the obtained diffusion coatings were studied. It was found that when using 3 % NH_4Cl , the obtained coatings consist of three layers, dark gray, which are completely located on the surface and correspond to the phases based on TiAl , intermetallic with (Ti, V, Cr, Al) and Ti_3Al . A transition zone based on $\alpha\text{-Ti}$ is formed directly under the coating. The microhardness of the obtained layers is quite high and is 5.1-9.6 GPa, the total thickness is 46.0-48.0 μm . Reducing the amount of activator leads to the formation of discontinuous surface layers of the coating, which will lead to differences in the properties of its surface layers. Increase – to the destruction of the surface layers of the coating and equipment directly during the chemical-thermal treatment.

Keywords: chromium, aluminum, titanium alloy, activator, diffusion coatings.

Журнал **МОН** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно з наказом Міністерства освіти і науки України №409 від 17.03.2020.

Повна назва журналу
**"Науково-технічний журнал
 "Металознавство та обробка металів"**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.

Вартість одного номера журналу - 50 грн., передплата на рік – 200 грн.
 Доступні також архівні номери журналу, починаючи з 1995 р.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
 спонсорів і рекламодавців:**

р/р UA828201720313251001201012215,
 банк ДКСУ в м. Києві код банку 820172
 Отримувач - ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
 з посиланням на журнал "МОН"

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
 вказавши номер і дату платіжного документа.