

УДК 621.785

В.Г. Хижняк, Т.В. Лоскутова, О.Е. Дацюк, О.В. Хижняк

**БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ДИФУЗІЙНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ТИТАНУ,
АЛЮМІНІЮ ТА КРЕМНІЮ НА НІКЕЛІ**

The results of the research phase and chemical composition, structure, microhardness multicomponent coatings involving titanium, aluminum, silicon on nickel are given. The coating was applied to the mixture of powders of titanium, aluminum, silicon, inert additives Al_2O_3 , activator NH_4Cl , in containers with fusible shutter under reduced pressure at the temperature of 1050 °C, for 4 hours. The influence of composition of the saturating mixture on the phase, chemical composition, structure, microhardness zone compounds and transition zone on nickel was established. It is shown that diffusion coatings consist of zone connections and the transition zone, which is a solid solution saturating elements in nickel. When aluminosiliconizing in the zone of compounds includes intermetallic compounds NiAl , Ni_3Al ; when titanium-aluminosiliconizing – $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$, NiTi , NiTi_3 , Ti_5Si_3 , Ni_3Ti , $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$. The detected presence in the transition zone when aluminosiliconizing – aluminum, silicon, oxygen; when titanium-aluminosiliconizing – titanium, aluminum, silicon. The maximum microhardness is set for zone of connection with the participation of titanium, aluminum, silicon is 12.5 GPa. The obtained coating composition, structure and properties involving titanium, aluminum, silicon on nickel can be promising when operating in conditions of high temperatures, corrosive environments.

Keywords: nickel; titanium; aluminum; silicon; powder method; diffusion coating; aluminosiliconizing; titanium-aluminosiliconizing; microhardness.

Вступ

Інтенсифікація технологічних процесів при збереженні або збільшенні терміну експлуатації обладнання, підвищення якості продукції відповідає вимогам прогресу в машинобудуванні. Ці питання повною мірою можна віднести до методів хіміко-термічної обробки (ХТО), використання яких дає можливість підвищити твердість, зносостійкість, жаростійкість, опір корозії виробів [1–3].

Останнім часом задачі ХТО ускладнилися. Від дифузійних покриттів вимагають забезпечення не одного, а кількох властивостей при екстремальних робочих умовах. Наприклад, зносостійкості та жаростійкості нікелю, нікелевих сплавів при високих температурах.

Захисні властивості жаростійких покриттів зумовлені утворенням на поверхні виробів оксидної плівки, для якої характерна хороша щільність, висока адгезія з покриттям. Основою жаростійких покриттів є сполуки на основі алюмінію, хрому, кремнію [3]. Відомо [3], що титан погіршує жаростійкість нікелевих сплавів. Вже незначна кількість титану в сплаві веде до збільшення швидкості окислення. В той самий час у деяких працях було показано, що 3–6 % мас. титану підвищують жаростійкість нікелевого сплаву при температурах 700–900 °C. Негативний вплив титану на жаростійкість зазвичай пов'язують з утворенням

в окалині оксиду титану TiO_2 , який має значну проникність до кисню. Крім того, оксид TiO_2 розташовується в шарі окалини Cr_2O_3 , порушує її суцільність та полегшує доступ кисню до основи.

За результатами праці [3], титаноалітування нікельхромових сплавів гальмує розвиток міжкристалітної корозії при високих температурах і покращує опір термічному удару.

Силіціювання підвищує корозійну стійкість, жаростійкість, зносостійкість матеріалів в агресивних рідких і газових середовищах. Силіцидні покриття відрізняються високою мікротвердістю: мікротвердість дисиліциду молибдену MoSi_2 становить 11,5–12,0 ГПа, Mo_5Si_3 – 15,0–17,0 ГПа, Fe_3Si – 7,0–8,5 ГПа. Але силіцидні покриття крихкі і не знайшли застосування на нікелевих сплавах. Одночасно 3 % мас. кремнію в нікельхромовому сплаві зменшують швидкість ізотермічного окислення при 1100 та 1200 °C у кілька разів; жаростійкість при циклічному окисленні збільшується в 24 рази при 1100 °C, в 25 разів при 1200 °C. Вважають, що при довготривалому окисленні в окалині на вихідному сплаві на границі з основою формується шар оксиду SiO_2 , який пригнічує утворення оксидів NiO , NiCr_2O_4 і сприяє зростанню жаростійкості [2].

Постановка задачі

Наведений вище аналіз літературних даних свідчить про недостатню вивченість процесів алюмосиліціювання, титаноалюмосиліціювання нікелю та його сплавів, встановлення властивостей багатокомпонентних покриттів. Метою роботи є визначення фазового та хімічного складів, структури, мікротвердості алюмосиліційованих та титаноалюмосиліційованих покриттів на нікелі, створення на основі одержаних даних практичних рекомендацій з можливого застосування захисних покриттів.

Методика досліджень

Як матеріал для нанесення покриттів у роботі було використано карбонільний нікель, який як домішки містить залізо в кількості 0,04 % мас.

Нанесення покриттів проводили в контейнерах з плавким затвором при температурі 1000 °С впродовж чотирьох годин. При алюмосиліціюванні використовували порошкову суміш такого масового складу (%): алюміній – 45, кремній – 15, оксид алюмінію – 35, хлористий амоній – 5; при титаноалюмосиліціюванні: титан – 40, алюміній – 10, кремній – 15, оксид алюмінію – 30, хлористий амоній – 5.

Отримані таким чином зразки з покриттями були досліджені методами фізичного матеріалознавства. Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі Rigaku в мідному монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з довжиною хвилі $\lambda = 0,1541841$ нм. Хімічний склад покриттів визначали на скануючому електронному мікроскопі CamScan 4D з системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізатора INCA-200 Energy. Визначення мікротвердості та товщини отриманих шарів проводили на приладі ПМТ-3 за допомогою вдавлювання алмазної чотиригранної піраміди з кутом при вершині 136°, при навантаженнях 0,2–1,0 Н. Мікроструктурні дослідження проводили на мікроскопі НЕОРНОТ-21 в інтервалі збільшень 50–1000 разів у світлому та темному полях.

Експериментальні результати та їх обговорення

Результати досліджень фазового та хімічного складів, структури і деяких властивостей,

отриманих у роботі покриттів, наведено в таблиці та рис. 1–3. Аналіз показав, що алюмосиліціювання нікелю приводить до утворення багатошарових структур на основі сполук нікелю та алюмінію. Безпосередньо на поверхні формується шар оксиду Al_2O_3 , далі розташовуються шари сполуки NiAl , шар з двох сполук NiAl та Ni_3Al і безпосередньо до основи прилягає шар Ni_3Al незначної товщини.

Центральний шар з двох сполук NiAl , Ni_3Al утворився, імовірно за все, в процесі охолодження після закінчення ХТО при температурі 1000 °С. Відповідно до діаграми стану $\text{Ni}-\text{Al}$ [4] розчинність нікелю в сполуці NiAl зменшується від 80 % мас. при 1000 °С до 76,5 % мас. при 550 °С. Із сполуки NiAl при цьому виділяється інтерметалід Ni_3Al . Вважають [3], що при цій самій температурі відбувається впорядкування структури NiAl з утворенням впорядкованої структури типу CsCl .

Відомі закономірності зміни періоду ґратки фази NiAl в області гомогенності [3]. Ця фаза має ґратку типу CsCl з атомами Ni , розташованими в центрі елементарного куба, та атомами Al по вершинах куба. Період кристалічної ґратки сполуки $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ становить $a = 0,2887$ нм. При вмісті Ni менше за 50 % ат. період ґратки зменшується. Очікуваного при заміні нікелю алюмінієм збільшення періоду ґратки не відбувається. Останнє зумовлено тим, що позиції нікелю не заміщуються алюмінієм. При вмісті нікелю більше за 50 % ат. нікель замінює вакантні позиції алюмінію. Період кристалічної ґратки при цьому зменшується, тому що атомні розміри нікелю менші за атомні розміри алюмінію.

Період ґратки сполуки NiAl в отриманому покритті становить $a = 0,2869$ нм, що відповідає вмісту алюмінію, більшому за 50 % ат. Наведені результати добре підтверджуються даними хімічного складу покриттів, відповідно до яких вміст нікелю в шарі NiAl становить 73,0–74,0 % мас. Крім того, необхідно врахувати присутність у цьому шарі кремнію в кількості 0,50–0,75 % мас., атомні розміри якого більші за атомні розміри нікелю та алюмінію.

Варто зазначити, що кремній присутній як в зоні сполук, так і в перехідній зоні. В останній його вміст в окремих точках перехідної зони спадає практично до нуля, а потім на деякій глибині перехідної зони зростає до 0,4–0,6 % мас.

Таблиця 1. Фазовий склад і властивості багатоконпонентних покриттів на нікелі

Спосіб	Вид обробки і режим ХТО: Т, °С; τ, год	Склад насичувальної суміші, % по масі	Зона покриття	Фазовий склад*	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина шару, мкм	Мікротвердість, ГПа
1	Алюмосиліціювання: 1000; 4	Al – 45, Si – 15, Al ₂ O ₃ – 35, NH ₄ Cl – 5	Зона сполук	NiAl	0,2869	41,0–45,0	4,3–3,0
				NiAl + Ni ₃ Al	–	25,0–27,0	3,6–2,4
			Перехідна зона	Ni ₃ Al	$a = 0,4323$	5,0–6,0	3,0–2,0
				Ni(Al,Si) Ni(Si) Ni(O)	$a = 0,3539$ $a = 0,3530$ $a = 0,3526$	10,0–15,0 5,0–7,0 20,0	1,6–1,5 1,5–0,9 0,9–0,8
Основа	Ni	$a = 0,3526$	–	0,8			
2	Титаноалюмосиліціювання: 1000; 4	Ti – 40, Al – 10, Si – 15, Al ₂ O ₃ – 30, NH ₄ Cl – 5	Зона сполук	Ni ₂ Ti ₄ O	$a = 1,1838$	2,0–5,0	4,8–4,0
				NiTi _{0,6} Al _{0,4}	$a = 0,2866$	12,0	4,0–6,5
				Ni ₃ Ti _{0,6} Al _{0,3} Si _{0,1}	$a = 0,3594$	4,0–10,0	5,2–6,0
				Сполуки за участю Ti, Al, Si, Ni: Ti ₅ Si ₃	$a = 0,7439$ $c = 0,5145$	16,0–20,0	6,8–12,5
				NiTi Ni ₃ Ti	$a = 0,2959$ $a = 0,5120$ $c = 0,8337$		
			Ni ₁₆ Si ₇ Ti ₆	$a = 0,3539$			
			Перехідна зона	Ni(Ti, Al, Si) Ni(Ti, Si) Ni(Si)	$a = 0,3548$ $a = 0,3541$ $a = 0,3536$	15,0–20,0 8,0–10,0 15,0	1,7–1,5 1,5–1,4 1,4–0,8
Основа	Ni	$a = 0,3526$		–	0,8		

*На поверхні виявлено сполуку Al₂O₃; $a = 0,4762$; $c = 0,5145$.

У роботі показано, що глибина проникнення кремнію в нікель більша за глибину проникнення алюмінію. Перехідна зона, обмежена зовні твердим розчином кремнію в нікелі, має підвищений вміст кисню (0,1–0,2 % мас.) та товщину 10–20 мкм. Участь кисню у формуванні покриттів очевидна. Це підтверджується наявністю на поверхні дифузійних шарів оксиду Al₂O₃ (способи 1, 2) та сполуки Ni₂Ti₄O (спосіб 2). Можливо, кисень розчиняється в нікелі на перших етапах ХТО, а далі відсувається від поверхні в перехідну зону дифузійним шаром, що росте. Вміст кисню в центра-

льних частинах перехідної зони досягає 0,2–0,4 % мас., що на порядок вище можливої розчинності кисню в нікелі при температурі 1000 °С [4].

Зона сполук покриттів, отриманих за способом 2, складається з двох областей. До першої зовнішньої, товщиною 10,0–15,0 мкм, входять сполуки на основі титану і нікелю, леговані алюмінієм та кремнієм. За результатами рентгеноструктурного аналізу та хімічного складу ці сполуки можна подати таким чином: поверхня – Ni₂(Ti_{0,8}Al_{0,2})₄O, далі від поверхні – NiTi_{0,6}Al_{0,4}, Ni₃Ti_{0,6}Al_{0,3}Si_{0,1}.

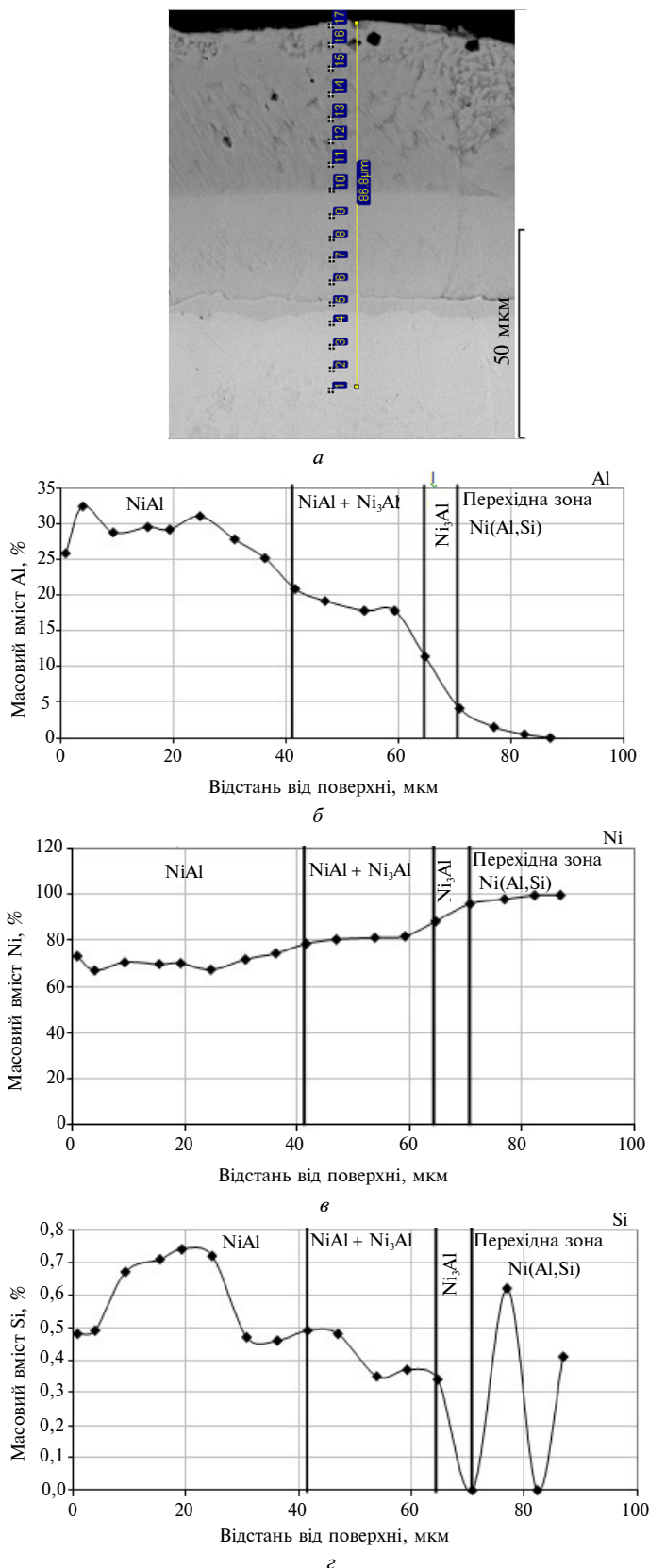


Рис. 1. Мікроструктура алюмосиліційованого нікелю; знімок у зворотньо розсіяних електронах (а); розподіл хімічних елементів за товщиною покриття (б, в, г)

Відповідно до отриманих результатів до перехідної зони прилягає зона зі значним вмістом кремнію (див. таблицю, рис. 2, 3) товщиною 15,0–20,0 мкм, яка складається з шести–семи шарів різного хімічного і, швидше за все, різного фазового складів. Вміст титану, алюмінію, кремнію змінюється за товщиною покриття немонотонно. Наприклад, концентрація кремнію досягає максимуму на початку зони і спадає практично до нуля на границі з перехідною зоною. Для алюмінію, нікелю концентраційна залежність від товщини покриття інша – максимальний вміст цих елементів виявлено для центральних зон і ділянок біля границі з перехідною зоною.

Вміст титану, алюмінію, кремнію в перехідній зоні в покриттях, отриманих другим способом, безпосередньо за границею розділу з шаром сполук становить, відповідно, 9,0; 3,4; 2,3 % мас., і зменшується до основи. Причому концентрація кремнію спадає немонотонно. Вже на відстані 15,0–20,0 мкм від границі із зоною сполук алюміній практично зникає з перехідної зони, а вміст кремнію та титану перебуває на рівні 1,0–0,8 % мас.

Мікроструктуру титаноалюмосиліційованих покриттів виявили двома методами: при аналізі нетравленого шліфу в електронному мікроскопі при зйомці в зворотньо розсіяних електронах (BSE-метод) та аналізі шліфу, травленого реактивом Мураками в оптичному мікроскопі. Першим методом вдалося виявити голчасту будову границі шарів сполук $Ni_2Ti_4O-NiTi_{0,6}Al_{0,4}$. Другим методом було показано, що окремі шари зони сполук мають світлий, світло-сірий колір. Границі між більшістю шарів слабкорозвинені (рис. 3).

Особливістю отриманих результатів є значна мікротвердість окремих шарів титаноалюмосиліційованих покриттів. Це стосується перш за все зони з підвищеним вмістом кремнію, в якій мікротвердість становила 6,8–12,5 ГПа. Слід зазначити, що в [5] показано можливість наявності в титаноалюмосиліційованому покритті на сталі сполуки Ti_5Si_3 з мікротвердістю 10,0–11,0 ГПа. Причиною високої мікротвердості отриманих покриттів є дисперсність будови в поєднанні з незначною товщиною та великою кількістю окремих шарів (рис. 3).

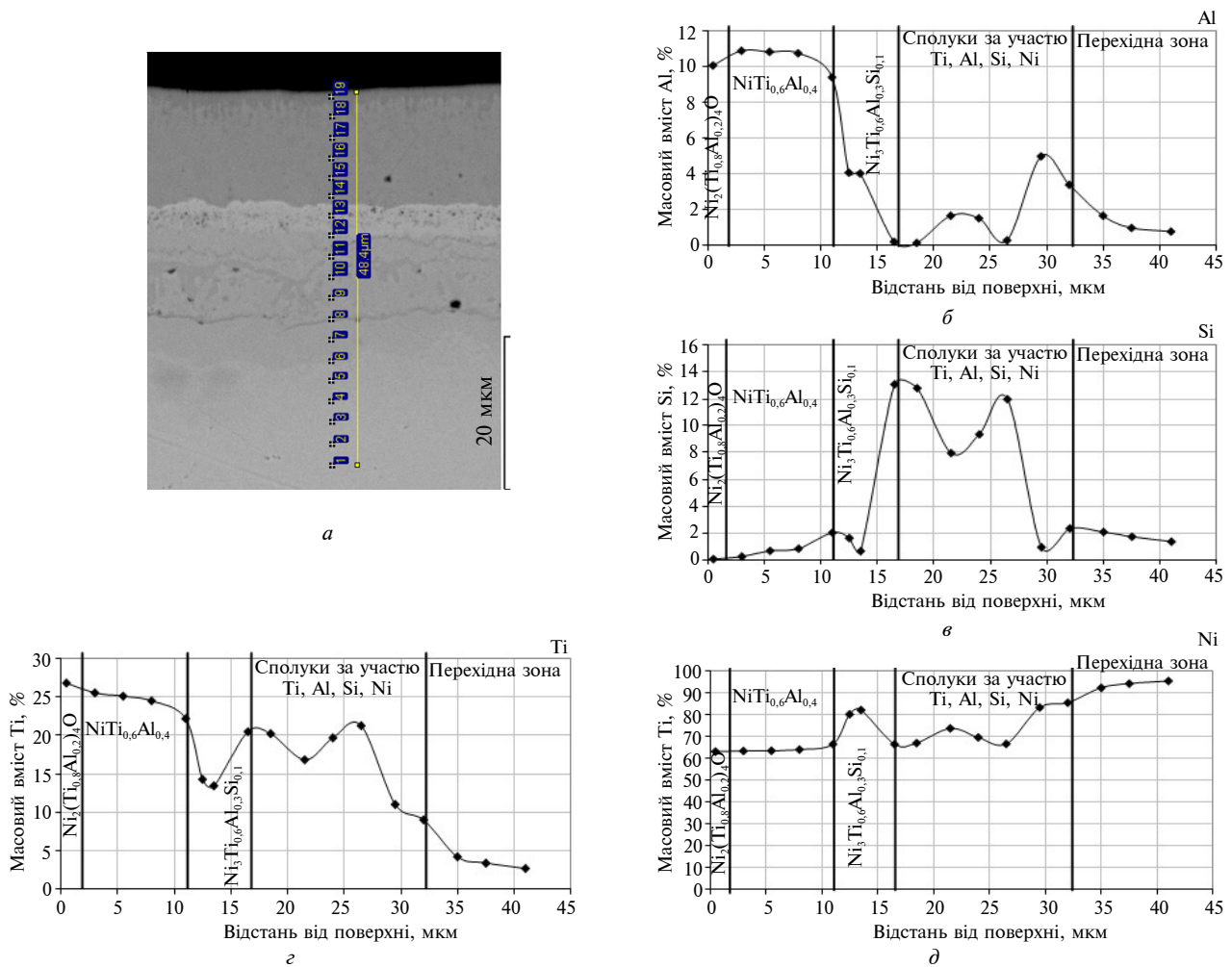


Рис. 2. Мікроструктура титаноалюмосиліційованого нікелю; знімок у зворотно розсіяних електронах (а); розподіл хімічних елементів за товщиною покриття (б, в, г, д)

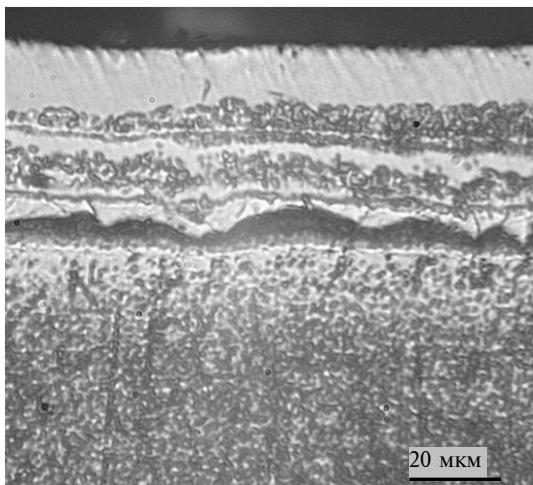


Рис. 3. Мікроструктура титаноалюмосиліційованого нікелю; травлення реактивом Мураками

Можна вважати, що алюмосиліційовані, титаноалюмосиліційовані покриття на нікелі та його сплавах будуть сприяти, завдяки фазовому та хімічному складам, структурі, мікротвердості, зростанню жаростійкості, ерозійної й абразивної зносостійкості.

Висновки

Запропоновано способи алюмосиліціювання та титаноалюмосиліціювання нікелю в суміші порошків металів, оксиду алюмінію Al_2O_3 , хлористого амонію NH_4Cl . Встановлено фазовий і хімічний склади, структуру, мікротвердість отриманих покриттів. Показано, що дифузійні покриття складаються із зони сполук та перехідної зони, які є твердим розчином насичувальних елементів у нікелі. При алюмосиліціюванні до зони сполук входять $NiAl$, Ni_3Al ; при тита-

ноалюмосиліційованні – $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$, $\text{NiTi}_{0,6}\text{Al}_{0,4}$, $\text{Ni}_3\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{0,1}$, Ti_5Si_3 , NiTi , Ni_3Ti , $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ з мікротвердістю 3,0–12,5 ГПа.

Багатокомпонентні покриття титану, алюмінію та кремнію на нікелі і його сплавах за складом, будовою, властивостями можуть бути перспективними при експлуатації в умовах дії

високих температур, агресивних середовищ, жорстких умов зношування.

У подальшому заплановано розробити нове покоління багатокомпонентних покриттів з бар'єрною складовою на основі нітриду титану TiN для роботи в екстремальних умовах.

Список літератури

1. *Похмурский В.И., Далисов В.Б., Голубец В.М.* Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий. – К.: Наук. думка, 1980. – 188 с.
2. *Коломыцев П.Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
3. *Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенарда.* – М.: Металлургия, 1969. – Т. 2. – 448 с.
4. *V. Raghavan*, "Al-Cr-Ni-Ti (Aluminum-Chromium-Nickel-Titanium)", *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 26, no. 6, pp.635–637, 2005.
5. *Многокомпонентные диффузионные покрытия / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, Г.Г. Панич.* – М., Минск: Наука и техника, 1974. – 288 с.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
19 вересня 2014 року