

УДК 621.785

Хижняк В.Г., д.т.н., проф.; Дацюк О.Е.; Лоскутова Т.В., к.т.н., доц.
НТУУ «Київський політехнічний інститут» м. Київ, Україна

ДИФУЗІЙНЕ ТИТАНОАЛІТУВАННЯ ЖАРОМІЦНОГО СПЛАВУ ХН55ВМТКЮ В ЗАКРИТОМУ РЕАКЦІЙНОМУ ПРОСТОРИ

Khyzhnyak V., Datsyuk O., Loskutova T.

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine (9ksjusha@mail.ru)

DIFFUSION TITANIUM ALUMINIZING OF HEAT RESISTANT ALLOY ХН55ВМТКЮ IN THE CLOSED REACTIONARY SPACE

Наведено результати експериментальних досліджень впливу умов титаноалітування, стану поверхні жароміцного сплаву ХН55ВМТКЮ на фазовий і хімічний склад, структуру, мікротвердість покриттів. Титаноалітування проводили в суміші порошків (% мас): Ti(50); Al(10); Al₂O₃ (35); NH₄Cl (5), в закритому реакційному просторі в контейнерах з плавким затвором при температурі 1050 °С впродовж 4-6 годин. Встановлено вплив часу насичення, швидкості охолодження після ХТО, бар'єрного шару (Ti,Zr)N на поверхні сплаву та будову покриттів. Показано, що покриття складаються з зони сполук, до якої входять шари фаз NiAl (фаза), AlNi₂Ti, Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}(λ-фаза), шари оксидів Ti₄Ni₂O, Me₃Ni₃O, Ti(N, O), Al₂O₃, включення в зоні шарів на основі сполук (Ni, Co)₇ (Cr, W, Re, Mo)₆ (μ-фази), та перехідної зони. Присутність бар'єрного шару приводить до утворення на поверхні фази Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}, зміни структури центральної частини покриття. Замість дрібних включень μ-фази на фоні шарів інтерметалідів під шаром (Ti, Zr)N розташовані порівняно великі включення цих фаз. Мікротвердість шару (Ti,Zr)N після ХТО становила 22,1 ГПа. Отримані в роботі покриття за складом, структурою можуть бути перспективними в умовах дії високих температур, агресивних середовищ.

Ключові слова: жароміцний сплав, титан, алюміній, бар'єрний шар, оксиди, інтерметаліди, мікротвердість

Вступ

Проблеми захисту металів і сплавів від дії агресивних газів при високих температурах в багатьох випадках успішно вирішуються легуванням поверхні хромом, алюмінієм, кремнієм методами хіміко-термічної обробки. До робіт останніх десятиріч, які стосуються способів отримання, будови, складу, механічних і хімічних властивостей покриттів на сталях [1 – 4], нікелі і його сплавах [5 – 7], додалась велика група публікацій щодо підвищення жаростійкості титана та його сплавів [8 – 9].

Стійкість до високотемпературного окислення - жаростійкість ґрунтується на здатності металів утворювати захисні оксидні плівки з високими адгезією з основою та щільністю. Алітовані, хромоалітовані жароміцні сплави показали високу жаростійкість при застосуванні в деталях машин енергобудування [10]. Значні характеристики алітованих, хромоалітованих покриттів зумовлені формуванням при окисленні шару оксиду Al₂O₃, який має хорошу міцність, високі хімічну і термічну стабільність. Сполуки за участю алюмінію в покриттях містять достатню кількість алюмінію для формування і росту захисного шару Al₂O₃. Алюмініди, що утворюються в покритті, мають низьку питому вагу, порівняно непогану зносостійкість, стійкість до корозії в певних середовищах, низьку ціну [11]. Крім того, для них характерні наступні недоліки: обмежена пластичність при низьких температурах, невелика високотемпературна міцність, низька тріщиностійкість [11].

Великий інтерес має система Cr-Al-Ni, яка є основою створення жароміцних багатокомпонентних сплавів і захисних покриттів [10]. В останні роки в матеріалознавстві жароміцних сплавів розвинулися напрямки дослідження покриттів, отриманих різними методами, які полягають в послідовній реалізації кількох способів насичення, ускладнені режимів термічної обробки, зростання кількості хімічних елементів в матеріалі покриття, використанні в якості об'єктів для нанесення покриттів монокристалів [3, 12 – 14].

Автором [10] проаналізовано результати робіт по жаростійкості багатокомпонентних сплавів системи Ni-Cr-Ti. Показано, що невеликий вміст титану веде до зростання швидкості окислення. В той же час 3 – 6% мас титану сприяють зростанню жаростійкості при 700 – 900°С. Встановлено, що на сплавах з титаном Зокаліна складається з оксидів NiO, NiCr₂O₃, Cr₂O₃ та NiTiO₃, TiO₂ (рутил). Негативний вплив титану полягає у високій проникності для кисню оксиду TiO₂.

В той же час в роботі [13] було показано, що жаростійкість титаноалітованих покриттів на сталі 12Х18Н10Т практично однакова із жаростійкістю хромоалітованих, а концентрація алюмінію в титаноалітованому покритті на нікелі з бар'єрним шаром TiN досягала 20,0 – 25,0% мас [4].

Час експлуатації захисного покриття в потоці продуктів згорання визначається збідненням поверхні алюмінієм, який утворює оксид Al_2O_3 , а також дифундує в основу. Питання взаємодії покриття і жароміцного сплаву важливі не тільки з точки зору обмежень захисних властивостей покриття, але із впливом їх на механічні властивості основи. Цей вплив може бути пов'язаний з утворенням в покритті або під покриттям зони з відмінним фазовим складом та зниженими механічними властивостями виробів.

Сучасні бар'єрні шари [4, 13] крім гальмування небажаних процесів перерозподілу елементів між покриттям та основою як при ХТО, так і при експлуатації, повинні мати високу твердість, зносо-, корозійну та жаростійкість, зводити до мінімуму можливу контактну взаємодію між твердими частками палива і сплавом.

Літературні дані, щодо отримання дифузійних титаноалітованих покриттів на жароміцних сплавах з бар'єрним шаром (Ti, Zr)N, їх будови, складу, властивостей мають обмежений характер. Можна вважати, що розробка титаноалітованих покриттів на жароміцному сплаві ХН55ВМТКЮ з бар'єрним шаром, встановлення їх складу, будови, властивостей є актуальною і перспективною.

Постановка задачі

Метою роботи є створення на жароміцному сплаві ХН55ВМТКЮ з попередньо нанесеним шаром (Ti, Zr)N титаноалітованого покриття з високими властивостями. Відповідно до постановленої мети в роботі будуть вирішені наступні задачі:

- 1) Визначити фазовий, хімічний склад, структуру, мікротвердість покриттів на сплаві ХН55ВМТКЮ
- 2) Встановити вплив бар'єрного шару (Ti, Zr)N на склад та будову титаноалітованих покриттів.

Методика досліджень

В якості об'єкта досліджень був вибраний жароміцний сплав ХН55ВМТКЮ на нікелевій основі наступного хімічного складу: Cr(14,8%), Co(10,6%), Ti(4,5%), Al(0,7%), W(5,2%), Mo(2,1), який відноситься до сплавів, що деформуються. Термічна обробка складається з двох гартувань: перше від 1200 – 1210 °С, 4 години витримки; друге – від 1050 °С 4 години витримки; охолодження на повітрі; старіння 850 °С; 8 год [10]. Технологічно вигідно проводити хіміко-термічну обробку при температурі другого гартування – 1050°С. Охолодження після титаноалітування відбувалось зі швидкостями 25 – 30 °С/хв та 10 – 15 °С/хв.

Титаноалітування проводили із сумішею порошків % мас: Ti(50%); Al(10%); Al_2O_3 (35%); і NH_4Cl (5%) в контейнерах з плавким затвором при температурі 1050 °С впродовж 4 годин. На деякі зразки перед хіміко-термічною обробкою наносили на установці ВУІБ методом фізичного осадження з газової фази шар нітриду (Ti, Zr)N товщиною 5,5 – 6,0 мкм, який було використано як бар'єрний. Отримані в роботі зразки були досліджені методами сучасного матеріалознавства: металографічним, рентгенофазовим, мікрорентгеноспектральним, дюрOMETричним.

В залежності від швидкості охолодження після титаноалітування та стану поверхні в роботі були отримані зразки після трьох способів хіміко-термічної обробки(титаноалітування проводили в сумішах одного складу при температурі 1050 °С, впродовж 4 годин):

- 1) титаноалітування; охолодження зі швидкістю 10 – 15 °С/хв;
- 2) титаноалітування; охолодження зі швидкістю 25 – 30 °С/хв;
- 3) титаноалітування зразків з шаром (Ti, Zr)N; охолодження зі швидкістю 10 – 15°С/хв;

Експериментальні результати та їх обговорення

Результати досліджень фазового та хімічного складів, структури покриттів на жароміцному сплаві наведено на рис.1 – 3, таблиці. Встановлено, що титаноалітування супроводжується формуванням на вихідному сплаві багатозонних, багатозонних покриттів, в яких відповідно до загальноприйнятої термінології можна відзначити присутність зони сполук та перехідної зони. Отримані результати показали відмінність фазового складу, розподілу хімічних елементів за товщиною, структури покриттів отриманих за способами 1 – 3.

Особливістю будови покриттів способів 1, 2 є наявність на зовнішній стороні покриття багатозонної зони (рис. 1, 2, зона I). Зона складається з оксидів Al_2O_3 , Ni_2Ti_4O , Me_3Ni_3O (де Me це вірогідніше за все Ti, Al) та оксинітрид Ti(N, O). Загальна товщина цих шарів 5,0 – 8,5 мкм. Концентрація насичуючих елементів в цій зоні наступна: Ti – 52,5% мас, Al – 18,2% мас. З елементів основи найбільший вміст нікелю – 31,6% мас; концентрація кобальту та хрому відповідно 2,5 та 1,5 % мас.

Відсутність оксидів в покриттях способу 3, за виключенням шару Al_2O_3 , зумовлена дією бар'єрного шару (Ti, Zr)N та умовами формування титаноалітованого покриття. Хемосорбовані нітридом (Ti, Zr)N атоми титану та алюмінію сприяють хімічному екстрагуванню елементів основи до поверхні з наступним утворенням сполук. Цілком зрозуміло, що бар'єрний шар гальмує підвід нікелю з основи до поверхні і таким чином сприяє утворенню фаз багатих титаном та алюмінієм і зменшує вірогідність формування сполук оксидів.

Саме такий шар зі значним вмістом титану і алюмінію розташований на зовнішній стороні покриття способу 3, відповідає , як було показано в роботі, сполуці $Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}$ (a = 0,5011; c = 0,8079 нм).

Вказана сполука, яку іноді записують як $Ti(Ti_yNi_xAl_{(1-x-y)})$, має місце на діаграмі стану Al-Ti-Ni і відома як λ – фаза [15, 16]. Товщина шару даної сполуки становить 9,5 – 10,5 мкм. Слід зазначити, що концентрація алюмінію за товщиною шару сполуки $Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}$ залишається на рівні 18,8 – 24,4 % мас.

Зона I в покриттях способів нанесення 1, 2 виявляється як світло- або темно-сіра полоса. Окремі шари оксидів мають між собою чіткі границі, майже прями лінії і розвинену границю із зоною II, що зумовлює коливання загальної товщини шару оксидів.

Таблиця

Фазовий склад та характеристики титаноалітованих покриттів на сплаві ХН55ВМТКЮ

Спосіб обробки	Зона покриття	Фазовий склад *	Період ґратки, нм	Товщина шару, мкм	Мікротвердість, ГПа
Титаноалітування; 1050°C, 4 год. (спосіб 1); Охолодження після ХТО зі швидкістю: 10-15°C/хв	Зона сполук	I. Оксиди: Ti_4Ni_2O Me_3Ni_3O $Ti(N,O)$	a=1,1371 a=1,1248 a=0,4220	1,5-2,0 2,0 2,0-4,5	6,6-6,8
		II. Гетерогенна зона темна основа: $Ni_{45}Al_{25}Ti_{25}Co_5$; (Ni_2AlTi) світлі кристали: $Ni_{24}Cr_{46}Al_{16}Co_4Mo_5W_5$ темна основа: $N_{50}Al_{35}Ti_5Co_5Cr_5$; ($NiAl$) світлі кристали.	0,2943 0,2951	22,0-24,0	4,3-8,9
		III. Гетерогенна зона (стовпчаста структура) світлі кристали: $Ni_{25}Cr_{40}Co_{10}Mo_{10}W_{15}$; темні кристали: $Ni_{45}Cr_{35}Al_8Co_8W_4$	–	11,0-12,0	2,4-15,3
	Перехідна зона	IV –	–	8,0-10,0	4,6-3,0
Титаноалітування 1050°C, 4 год. сплав ХН55ВМТКЮ з нанесеним шаром (Ti,Zr)N (спосіб 3); Охолодження після ХТО зі швидкістю: 10-15°C/хв	Зона сполук	I. Гомогенна зона $Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}$; (λ -фаза)	a=0,5007 c=0,8070	9,5-10,0	6,2-6,8
		II. Гетерогенна зона темна основа: $Ni_{42}Al_{27}Ti_{21}Co_8$; (Ni_2AlTi) світлі кристали: (Ti, Zr)N	0,2956 0,4330	9,0-12,0 4,5-5,0	6,0 22,1
		темна основа: $Ni_{45}Al_{25}Ti_{16}Co_8$; (Ni_2AlTi) світлі кристали: $Ni_{22}Cr_{27}W_{20}Co_{12}Mo_7Al_5$; (μ -фаза)	0,2940 –	6,0-12,0	3,2-4,6
		III. Гетерогенна зона Стовпчаста структура; світлі кристали: основні елементи: Ni, Cr, Co, W ; темні кристали: основні елементи: Ni, Cr, Co	–	6,0-8,0	3,2-6,2
	Перехідна зона	IV –	–	5,0-10,0	4,0-3,0

*Фазові та структурні складові покриття розташовані в таблиці від поверхні до основи; на зовнішній стороні присутній шар Al_2O_3

Друга зона має темно-сірий колір із світлими включеннями окремої фази в центральній частині покриттів способу №1 (рис. 1). Розміри окремих світлих включень не більші за 0,6-0,8 мкм. Максимальний вміст включень виявлено в центрі зони II – 25,0-28,0 %. Світла сполука має наступний атомарний склад: $Ni_{24}Cr_{46}Al_{16}Co_4Mo_5W_5$. Основа, в якій розташовані включення, відповідає сполуці Ni_2AlTi ($a = 0,2943$ нм). Інша частина покриття із концентрацією титану біля 5% мас відповідає сполуці $NiAl$ ($a = 0,2896$ нм). Відмінність періоду ґратки сполуки $NiAl$ стехіометричного складу ($a = 0,2887$ нм) [10] від встановленого в роботі, зумовлена присутністю у складі останнього розчинених титану, хрому, кобальту. Слід зазначити, що молібден,

вольфрам до складу сполуки NiAl не входять. Границя розділу шарів Ni₂AlTi, NiAl в окремих покриттях на мікроструктурах електронного та оптичного мікроскопів не виявляється (рис. 1, 2).

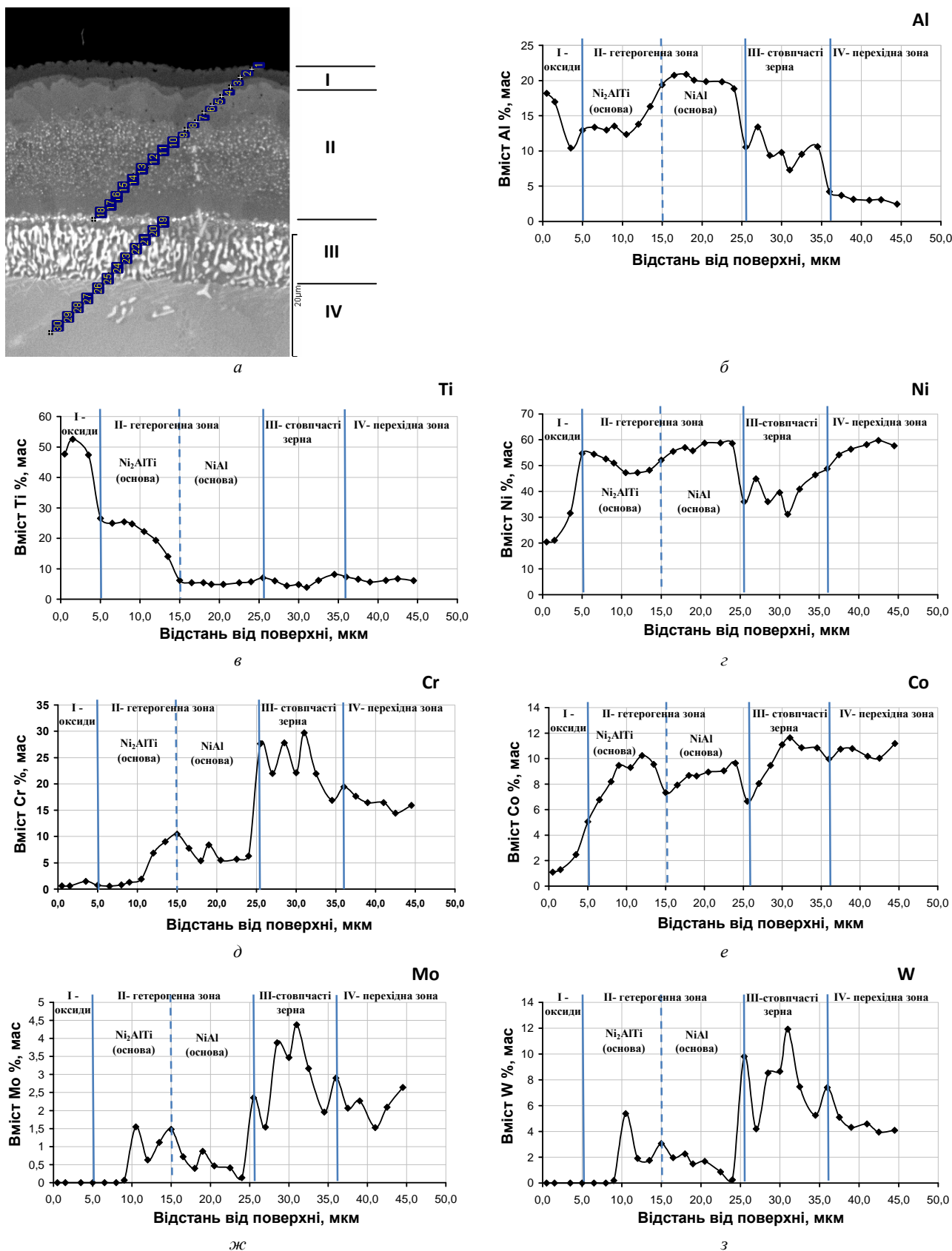


Рис. 1. Мікроструктура титаноалітованого сплаву ХН55ВМТКЮ (електронний мікроскоп) та розподіл елементів за товщиною покриття; спосіб 1

Структура зони II покриття способу №2 в значній мірі відповідає будові покриття способу №1 (рис.2). Відмінність полягає у відсутності в покриттях способу №2 на поверхні в зоні шару Ni_2AlTi , в розмірах і складі багатокомпонентних сполук світлого кольору. Останні розташовані в основі сірого кольору фази $NiAl$ ($a = 0,2939$ нм). Світлі включення в центрі зони II мають наступний атомний склад: $Ni_{24}Cr_{46}Al_{16}Co_4Mo_5W_5$. Сполука в незначній кількості легована титаном.

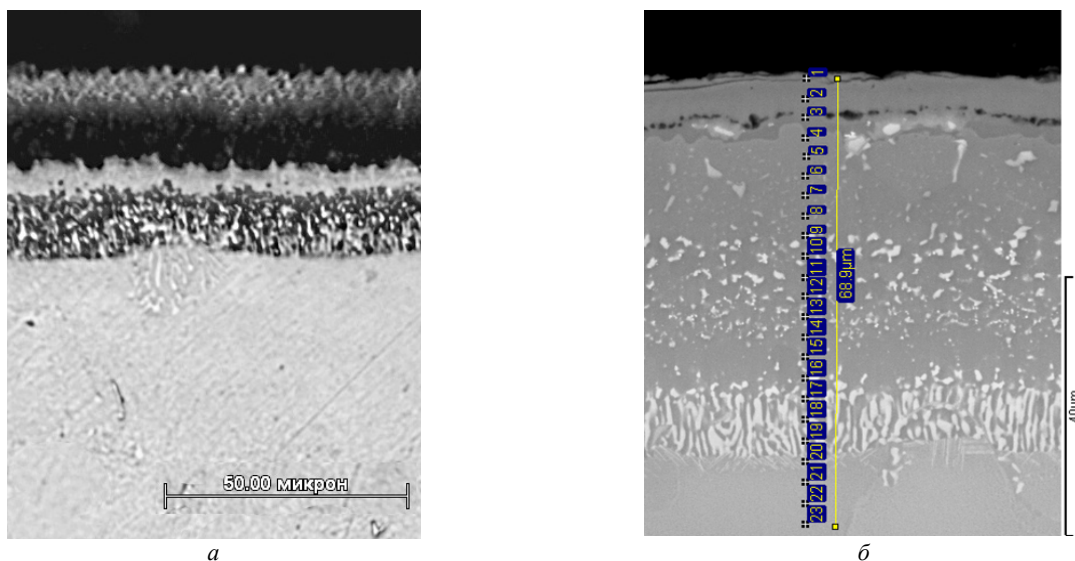


Рис. 2. Мікроструктура титаноалітованого сплаву XH55BMTKYU; оптичний мікроскоп; спосіб 1, травлення реактивом Мураками, $\times 400$, (а); спосіб 2, електронний мікроскоп, (б)

В той же час світлі включення на зовнішній стороні дифузійної зони мають наступний склад $Ti_{45}W_{25}Mo_7Ni_6Al_4Cr_7Co_2$ і як слідує з наведених результатів основним елементом сполуки є титан.

Швидкість охолодження зразків після титаноалітування за способом №2 практично в два рази менша за швидкість охолодження за способами №1, 3. Можна вважати, що порівняно велика швидкість охолодження зразків за способом №1 сприяє формуванню дрібнозернистих включень зони II, подавляє виділення в дифузійній зоні багатокомпонентної сполуки на основі титану і таким чином стабілізує існування інтерметаліду Ni_2AlTi від температури ХТО до кімнатної.

Бар'єрний шар $(Ti, Zr)N$ на вихідному сплаві при титаноалітуванні незначно гальмує екстракцію елементів основи до поверхні, а також дифузію насичуючих елементів в сплав. Товщина покриттів способів №1, 3 практично однакова. Титаноалітування за способом №3 супроводжується формуванням на зовнішній стороні шару сполуки $Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}$ (рис.3, зона I).

Основною складовою зони II, зразків отриманих за способом №3, є шар фази Ni_2AlTi , на сірому фоні якої можна виділити жовто-золотаву практично пряму полосу сполуки $(Ti, Zr)N$ товщиною 5,0 – 5,5 мкм, а також світлі, практично білі включення в вигляді різних фігур: округлої форми діаметром 5,0 – 8,5 мкм, витягнутої форми, в вигляді прямокутників розмірами 10,0 на 1,0 – 1,5 мкм тощо. Атомний склад цієї сполуки наступний: $Ni_{22}Cr_{27}W_{20}Al_5Co_{12}Ti_7Mo_7$. Слід зазначити, що включення цієї фази розташовані в основному перед шаром $(Ti, Zr)N$. В роботах [14, 15] показана можливість виникнення в покриттях на жароміцних сплавах в зонах збагачених W, Mo, Cr, μ -фаз типу $(Ni, Co)_7(Cr, W, Re, Mo)$. Можна вважати за цілком можливе утворення μ -фаз різного складу в титаноалітованих покриттях на сплаві XH55BMTKYU.

Шар $(Ti, Zr)N$, який розділяє зону II на дві частини, після титаноалітування залишився без руйнування, без пор та тріщин. Після ХТО в шарі $(Ti, Zr)N$ розчинилось біля 1,8% мас нікелю, 0,5% мас хрому, 0,3% мас алюмінію. Мікрорентгеноспектральним аналізом встановлена присутність Zr лише в шарі $(Ti, Zr)N$, що підтверджує стабільне існування цієї сполуки при ХТО.

Середня концентрація титану в гетерогенній зоні стовпчастих кристалів залишилась, як в попередній на рівні 6,4% мас. В той же час концентрація Co, Al, Cr, Ni, Mo, W в даному випадку суттєво змінювалась, що зумовлено різним вмістом елементів в світлій та темній складових покриття. Концентрація Mo, W, Cr в шарі $NiAl$ на відстані 1,5 – 2,0 мкм від зони стовпчастих кристалів становить відповідно 0,3; 1,0; 6,2 % мас (спосіб 2).

Концентрація цих же елементів в білих стовпчастих кристалах досягає відповідно 36,8; 6,5; 20,1% мас і падає до границі з основою.

Безпосередньо під шаром стовпчастих кристалів розташований шар сірих і темно-сірих кристалів з добре вираженою майже прямою границею з попередньою зоною. Кристалографічний зв'язок зерен обох шарів проявляється в продовженні темними і світлими зернами стовпчастої зони, форми, розмірів, морфології зерен граничної зони.

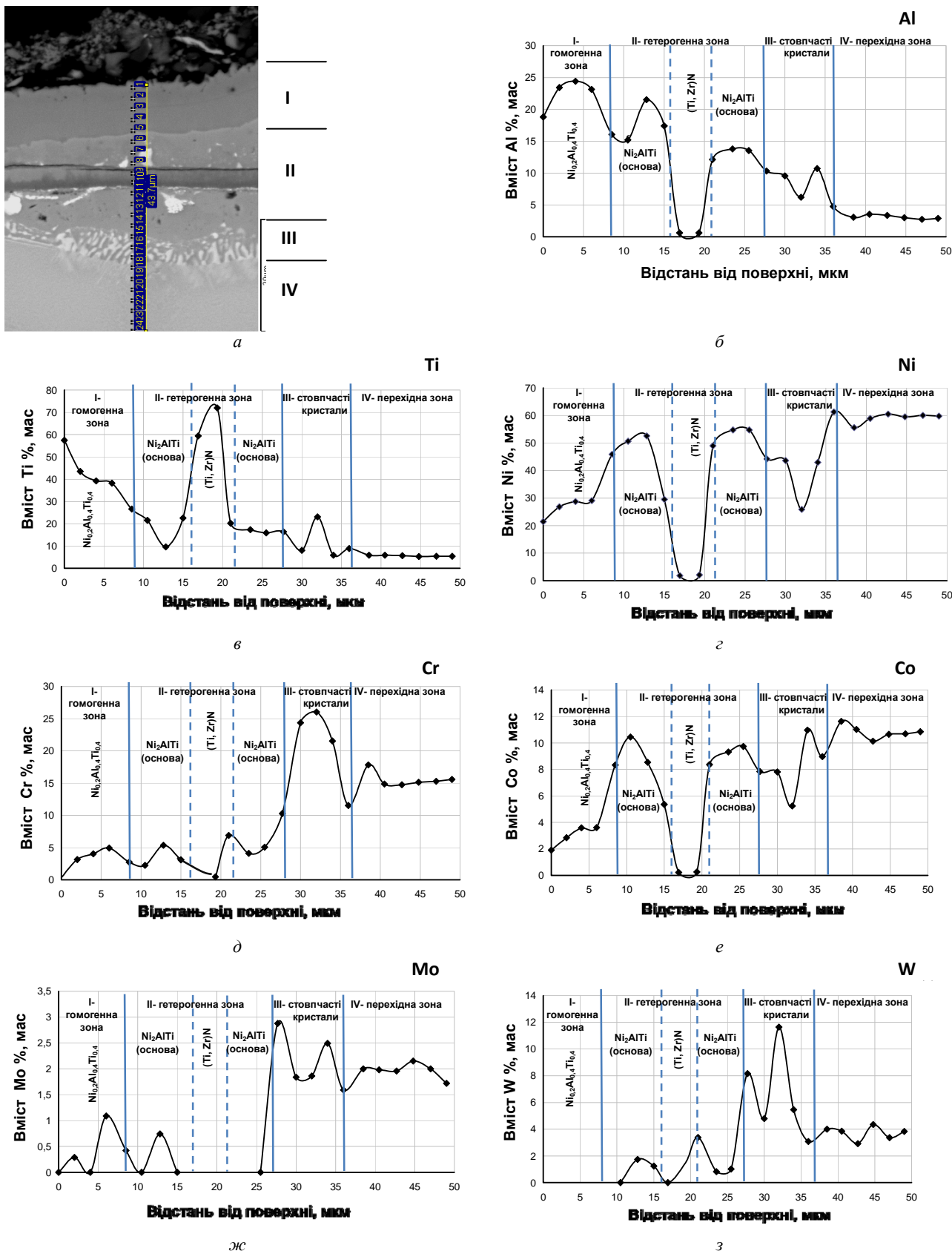


Рис. 3. Мікроструктура титаноалюмованого сплаву ХН55ВМТКЮ та розподіл елементів за товщиною покриття; спосіб 3

Мікротвердість шарів окремих інтерметалідів, гетерогенних структур за участю фаз отриманих в покриттях змінюється від 2,4 до 15,3 ГПа. Мікротвердість шару $(Ti, Zr)N$ після титаноалювування зростає від 20,5 ГПа до 22,1 ГПа, що зумовлено легуванням нітридної фази алюмінієм та нікелем. Мікротвердість перехідної

зони в незначній мірі відрізняється від мікротвердості основи і в незначній мірі на її величину впливають способи ХТО. Безпосередньо за шаром стовпчастих кристалів мікротвердість перехідної зони становить 4,0 – 4,3 ГПа і зменшується до мікротвердості основи – 3,0 – 3,1 ГПа.

Висновки

1. В роботі показана можливість формування на поверхні сплаву ХН55ВМТКЮ комплексних багат шарових покриттів сполученням метода фізичного осадження з газової фази нітрида (Ti, Zr)N та метода дифузійної металізації – титаноалітування з суміші порошків Ti, Al, Al₂O₃, NH₄Cl.

2. Встановлено, що титаноалітовані покриття складаються із сполук Ni₂AlTi, NiAl, Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}(λ-фаза), оксидів, μ-фази. Присутність бар'єрного шару (Ti, Zr)N супроводжується зміною фазового складу та структури титаноалітованого покриття. Замість дрібних включень μ-фази сферичної форми з розмірами 0,5 – 1,5 мкм біля шару (Ti, Zr)N розташовані великі за розмірами 2,5 – 15,0 мкм включення цієї ж фази складної форми. Внаслідок дії бар'єрного шару на поверхні покриття формується шар сполуки Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}(λ-фаза).

3. Мікротвердість шарів окремих інтерметалідів, гетерогенних структур в покриттях на сплаві ХН55ВМТКЮ становила 2,4 – 15,3 ГПа. Мікротвердість шару (Ti, Zr)N після титаноалітування підвищилась в незначній мірі і становила 22,1 ГПа.

Отримані в роботі титаноалітуванні покриття з бар'єрним шаром (Ti, Zr)N на сплаві ХН55ВМТКЮ за фазовим і хімічним складами, структурою можуть бути перспективними в умовах дії високих температур, агресивних середовищ.

Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення жаростійкості, механічних властивостей титаноалітованого за різними способами сплаву ХН55ВМТКЮ, вдосконалення технологічних прийомів ХТО.

Abstract. Issues. To prevent surface oxidation of high-temperature alloys is possible by using diffusion coatings, composed of layers with barrier functions. Last inhibit undesirable redistribution of elements at high temperatures.

Objective. The establishment of the heat-resisting alloy ХН55ВМТКЮ with a barrier layer (Ti, Zr) N coating titanium aluminizing, the study of phase and chemical compositions, structure, properties.

Methods. The barrier layer was applied by physical deposition from the gas phase. Titanium aluminizing was performed in a mixture of powders (wt%): Ti (50); Al (10); Al₂O₃ (35) NH₄Cl (5), in the closed reactionary space in containers with fusible shutter at a temperature of 1050 °C for 4 hours. Resulting in the coating were studied modern methods of materials science: X-ray diffraction, microprobe, metallographic and other physic-methods.

Results. The effect of saturation time, cooling rate after HTO, a barrier layer (Ti, Zr) N on the surface of the alloy and structure of the coatings. It is shown that the coating consists of a zone of joints, which includes layers of Ni₂AlTi phases, NiAl, Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4} (λ-phase), the layers of oxides Ti₄Ni₂O, Me₃Ni₃O, Ti(N, O), Al₂O₃, the inclusion in the zone of the layers, connection-oriented (Ni, Co)₇(Cr, W, Re, Mo)₆ (μ-phase), and transition zone. The presence of the barrier layer leads to the formation on the surface of the Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}, changes in the structure of the central part of the coating. Instead of small inclusions μ-phase layer of (Ti, Zr) N (method 1), are relatively large inclusions of this phase (method 3). The microhardness of the layer (Ti, Zr) N after HTO was 22.1 GPa. The microhardness of the layers of individual compounds, heterogeneous layers obtained is in the range of 2.4 to 15.3 GPa.

Conclusions. Found that when titanium aluminizing of heat resistant alloy ХН55ВМТКЮ diffusion area is formed on the basis of oxides, intermetallic compounds of titanium and aluminum, a barrier layer (Ti, Zr) N with high hardness, high content of aluminum. Obtained coating composition, the structure may be promising in terms of exposure to high temperatures, aggressive environments.

Keywords: superalloy, titanium, aluminum, barrier layer, oxides, intermetallics, microhardness.

Аннотация. Проблематика. Предотвратит поверхностное окисление жаропрочных сплавов возможно при использовании диффузионных покрытий, в состав которых входят слои с барьерными функциями. Последние тормозят нежелательное перераспределение элементов при высоких температурах.

Цель исследования. Создание на жаропрочном сплаве ХН55ВМТКЮ с барьерным слоем (Ti, Zr) N титаноалитированого покрытия, исследования фазового и химического составов, структуры, свойств.

Методика реализации. Барьерный слой наносили методом физического осаждения из газовой фазы. Титаноалитирование проводили в смеси порошков (% масс): Ti (50); Al (10); Al₂O₃ (35) NH₄Cl (5), в закрытом реакционном пространстве в контейнерах с плавким затвором при температуре 1050 °C в течение 4 часов. Полученные в работе покрытия были исследованы современными методами физического материаловедения: рентгеноструктурным, микрорентгеноспектральным, металлографическим, дюриметрическим.

Результаты исследований. Установлено влияние времени насыщения, скорости охлаждения после ХТО, барьерного слоя (Ti, Zr) N на поверхности сплава и строение покрытий. Показано, что покрытия состоят из зоны соединений, в которую входят слои фаз Ni₂AlTi, NiAl, Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4} (λ-фаза), слои оксидов Ti₄Ni₂O, Me₃Ni₃O, Ti(N, O), Al₂O₃, включение в зоне слоев на основе соединений (Ni, Co)₇(Cr, W, Re, Mo)₆ (μ-фазы), и переходной зоны. Присутствие барьерного слоя приводит к образованию на поверхности фазы Ni_{0,2}Al_{0,4}Ti_{0,4}, изменения структуры центральной части покрытия. Вместо мелких включений μ-фазы у слоя (Ti, Zr) N (способ 1), расположены сравнительно крупные включения данной фазы (способ 3). Микротвердость слоя (Ti, Zr) N после ХТО составляла 22,1 ГПа. Микротвердость слоев отдельных соединений, гетерогенных слоев полученных в работе, находится в пределах 2,4 - 15,3 ГПа.

Выводы. Установлено, что при титаноалитировании жаропрочного сплава ХН55ВМТКЮ формируется диффузионная зона на основе оксидов, интерметаллидов титана и алюминия, барьерного слоя (Ti, Zr) N с высокой микротвердостью, значительным содержанием алюминия. Полученные в работе покрытия по составу, структуре могут быть перспективными в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред.

Ключевые слова: жаропрочный сплав, титан, алюминий, барьерный слой, оксиды, интерметаллиды, микротвердость

Бібліографічний список використаної літератури

1. *Goward G.W., Boone D.H.* Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Super alloys. *Oxidation of Metals*. – 1971. – vol.3. – №5. – P.476 – 495.
2. *Yiang Z.D., Datta P.K.* Pack cementation for the formation of refractory metal modified aluminide coatings on nickel-base super alloys. *Journal of Materials Science*. – 2003. – **38**. – P. 3721 – 3728.
3. *Кузнецов В.П., Лесников В.П., Мороз Е.В., Конакова И. П. и др.* Структура и фазовый состав комплексного жаростойкого покрытия и реакционной зоны взаимодействия с монокристаллическим сплавом ЖС36-ВИ после высокотемпературных выдержек. *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2013. – №4(694). – С. 36 – 41.
4. *Хижняк В.Г., Лоскутова Т.В., Дацюк О.Е.* Дифузійне титаноалітування нікелю. *Металознавство та обробка металів*. – 2015. – №1. – С. 34 – 40.
5. *Geib F.D., Rapp R.A.* Simultaneous Chromizing-Aluminizing Coating of Low-Alloy Steels by a Halide-Aktirated Pack-Cementations Process. *Oxidation of Metals*. – 1993. – vol.40. – №05.3/4. – P. 213 – 228.
6. *Wang Y.Q., Zhang Y., Wilson D.A.* Formation of Aluminide Coatings on Ferritic-Martensitic Steels by a Low-Temperature Pack Cementation Process. *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – **204**. – P. 2737 – 2744.
7. *Хижняк В.Г., Аршук М.В., Костенко О.Д., Карпец М.В.* 12Х18Н10Т в умовах тертя ковзання без змащування // *Проблеми тертя та зношування: наук. – техн. зб./ К.: НАУ, 2011. – вип.56. – С. 196 – 205*
8. *Yan W., Wang Q., Liu J., Li S., Sun F.* Evaluation of Oxidation of Ti-Al and Ti-Al-Cr Coatings Arc-ion Plated on Ti-60 High-Temperature Titanium Alloy. *J. Mater. Sci. Technol.* – 2009. – vol.25. – №5. – P. 637 – 644.
9. *Смокович І.Я., Лоскутова Т.В., Хижняк В.Г.* Жаростійкість вихідного та алюмохромованого титанового сплаву ВТ6. *Порошковая металлургия*. – К.: 2014. – №1/2(495). – С. 62 – 73.
10. *Коломыцев П.Т.* Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1991. – 236с.
11. *Синельникова В.С., Подерчин В.А., Речкин В.Н.* Алюминиды. К.: 1965.
12. *Коломыцев П.Т., Самойленко В.М.* Комбинированное покрытие для лопаток турбин высокотемпературных газотурбинных двигателей. *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2006. – №12(618). – С. 28 – 31.
13. *Хижняк В.Г., Аршук М.В.* Диффузионные покрытия с участием титана и алюминия на стали 12Х18Н10Т Изв. вуз. Черная металлургия. М.: МИСИС. – 2011. – №5. – С. 68 – 69
14. *Мабояджан С.А., Лесников В.П., Кузнецов В.П.* Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД. Екатеринбург. Изд-во “Квист”, 2008. – 208с.
15. *Клопотов В.Д., Потехаев А.И., Клопотов А.А., Кулагина В.В., Кнестяпин Е.А., Маркова Т.Н., Морозов М.М.* Тройные диаграммы на основе алюминидов титан. Анализ и строение. *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – №2(323). – С. 96 – 100.
16. *Schuster I.C., Pan Z., Liu S., Weitzer F., Du Y.* On the constitution of the ternary system Al-Ni-Ti. *Intermetallics*. – 2007. – V.15. – P. 1257 – 1267.

References

1. *Goward, G.W. and Boone, D.H.* (1971), Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Super alloys. *Oxidation of Metals*. 3 (5), pp. 476 – 495.
2. *Yiang, Z.D. and Datta, P.K.* (2003), Pack cementation for the formation of refractory metal modified aluminide coatings on nickel-base super alloys. *Journal of Materials Science*. 38, pp. 3721 – 3728.
3. *Kuznetsov, V.P., Lesnikov, V.P., Moroz, E.V., Konakova, I. P. and dr.* (2013), Struktura i fazovyj sostav kompleksnogo zharostojkogo pokrytija i reakcionnoj zony vzaimodejstvija s monokristallicheskim splavom ZhS36-VI posle vysokotemperaturnyh vyderzhok. [The structure and phase composition of complex heat-resistant coating and a reaction zone of interaction with the single crystal alloy ZHS36-VI after high exposures]. *Metallurgy and heat treatment of metals*, no.4 (694), pp. 36 – 41.
4. *Khizhnyak, V., Loskutova, T. and ets.* (2015), Diffusion titanium nitriding nickel, *Metallurgy and metal processing*, Vol.1, pp. 34 – 40.
5. *Geib, F.D. and Rapp, R.A.* (1993), Simultaneous Chromizing-Aluminizing Coating of Low-Alloy Steels by a Halide-Aktirated Pack-Cementations Process, *Oxidation of Metals*, Vol.40, no.05.3/4, pp. 213 – 228.
6. *Wang, Y.Q., Zhang, Y. and Wilson, D.A.* (2010), Formation of Aluminide Coatings on Ferritic-Martensitic Steels by a Low-Temperature Pack Cementation Process, *Surface & Coatings Technology*, vol.204, pp. 2737 – 2744.
7. *Khizhnyak, V.G., Arshuk, M.V. and ets.* (2011), 12X18H10T in terms of friction without lubrication, *Problems of friction and wear: Science. - Engineering. Coll.*, no.56, NAU, Kiev, Ukraine, pp. 196–205
8. *Yan, W., Wang, Q., Liu, J., Li, S. and Sun, F.* (2009), Evaluation of Oxidation of Ti-Al and Ti-Al-Cr Coatings Arc-ion Plated on Ti-60 High-Temperature Titanium Alloy. *J. Mater. Sci. Technol.*, vol.25 (5), pp. 637 – 644.
9. *Smokovych, I.J., Loskutova, T. V., and ets.* (2014), Heat resistance source and aluminizing- chromizing- titanium alloy VT6. *Metallurgy powder*. No.1 / 2 (495), Kiev, Ukraine, pp.62 – 73.
10. *Kolomycev, P.T.* (1991), Vysokotemperaturnye zashhitnye pokrytija dlja nikelovyh splavov. [High-temperature protective coatings for nickel alloys]. *Metallurgy*, Moscow, Russia.
11. *Sinel'nikova, V.S., Poderchin, V. A. and Rechkin, V.N.* (1965), Aljuminidy [Aluminides]. Kiev, Ukraine.
12. *Kolomycev, P.T. and Samojlenko, V.M.* (2006), Kombinirovannoe pokrytie dlja lopatok turbin vysokotemperaturnyh gazoturbinnih dvigatelej, [Combined coverage for high-temperature turbine blades of gas turbine engines], *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov*, No. 12 (618). pp. 28 – 31.
13. *Khizhnyak, V. and Arshuk, M.* (2011), Diffusion coatings with titanium and aluminum on steel 12X18H10T Izv. university. *Ferrous metallurgy*. MISIS. Moscow, No.5, pp. 68 – 69
14. *Mabojadzhan, S.A., Lesnikov, V.P. and Kuznetsov, V.P.* (2008), *Kompleksnye zashhitnye pokrytija turbinnyh lopatok aviacionnyh GTD* [Integrated protective coating of turbine blades for aircraft GTE], Publishing house "Kvist", Ekaterinburg, Russia.
15. *Klopotov, V.D., Potekaev, A.I., and dr.* (2013), Trojnye diagrammy na osnove aljuminida titan. Analiz i stroenie. [Ternary diagrams based on titanium aluminide. Analysis and structure]. – *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, Vol. 2 (323), pp. 96 – 100.
16. *Schuster, I.C., Pan, Z., and ets.* (2007), On the constitution of the ternary system Al-Ni-Ti, *Intermetallics*, Vol.15, pp.1257 – 1267.

Подана до редакції 12.04.2016