

термической обработки напыленных покрытий и холоднодеформированных материалов, которые обеспечивают повышение твердости на 20 – 70 % и снижение теплопроводности на 30 – 50 %.

A. N. Dubovoy, N. Yu. Lebedeva, T. A. Yankovets

The influence of the prerecrystallization treatment on physicomechanical properties of the plastically deformed metals and alloys and the spray coatings

Summary

The possibility to increase in physicomechanical properties of deformed metals and alloys by the prerecrystallization treatment is established. Optimal modes of heat treatment of spray coatings and cold-deformed metals and the alloys are chosen. After such heat treatment the hardness increase by 20 – 70 % and the heat conductivity decrease by 30 – 50 %.

УДК 669.295/.296'26: 620.193.2

Окислення сплавів титану та цирконію з малим вмістом хрому під час нагріву на повітрі

М. П. Бродніковський, кандидат фізико-математичних наук

Н. Ю. Порядченко, кандидат технічних наук

Н. Д. Хмелюк

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Розглянуто поведінку сплавів титану та цирконію з вмістом хрому до 7,5 ат. % при нагріві на повітрі до 1000 °С зі швидкістю 5 °С/хв. Показано, що вплив хрому проявляється неоднаково в сплавах титану та цирконію вже від початку нагріву, що пов'язано з різними механізмами формування оксидної плівки. В обох випадках при малих домішках хрому не покращуються захисні властивості плівки. Встановлено, що під час нагріву швидкість окислення сплавів титану та цирконію із малим вмістом хрому не зазнає впливу $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення.

Завдяки ряду механічних і фізико-хімічних властивостей, титан, цирконій та сплави на їх основі становлять важливі промислові матеріали і тому зацікавленість ними продовжує зростати. Невисока стійкість цих металів при підвищених температурах в агресивному середовищі [1] залишається в колі уваги дослідників.

У механізмі окислення титану і цирконію є багато спільного. У обох випадках при окисленні відбувається розчинення кисню в метали і одночасне утворення окалини на поверхні металу. Обидва ці процеси підкоряються параболічній залежності. Вважається [1, 2], що при високих температурах важливішим є процес розчинення

кисню, швидкість якого зростає з підвищенням температури, а при низьких температурах важливішим є утворення оксидної плівки на поверхні металу за насичення киснем. Розділити ці процеси дуже важко. Впливають на ці процеси відповідним легуванням.

Оксидні плівки, що утворюються на титані і цирконії при окисленні, не здатні достатньо загальмувати дифузію металу і кисню через них і особливо при підвищених температурах. При відповідному легуванні можливо покращити їх характеристики. Хром вважається [3, 4] перспективним легуючим елементом для підвищення жароміцності і жаростійкості титану і цирконію. Оскільки при низьких температурах переважним є фактор утворення оксидної плівки, а всі попередні наші дослідження проведені в ізотермічних умовах окислення [5, 6], в даній роботі досліджено особливості поведінки сплавів титану і цирконію з малим вмістом хрому під час їх нагріву на повітрі з метою виявлення можливості підвищення їх стійкості до окислення через створення початкової захисної плівки.

Для дослідження використані сплави титану і цирконію з різним вмістом хрому (від 0,5 до 7,5 ат. %) в литому стані. Сплави одержані методом вакуумно-дугової плавки. Випробування проведено на зразках розміром 5x5x6 мм, поверхню яких шліфували до чистоти v8.

Дослідження проведено методом термічного аналізу (TG-DTA) на приладі "Derivatograph 1000-1500" системи Паулі-Паулік-Ердей при чутливості: TG – 20 мг, DTA – 1/5, точність вимірювання маси $\pm 1\%$ (0,2 мг), підйом температури до 1000 °C відбувався зі швидкістю 5 °C/хв. Нагрів попередньо підготовлених зразків проводився в корундовому тиглі в атмосфері спокійного повітря.

Мікроструктуру окислених зразків досліджували на мікроскопі МІМ-7. Мікротвердість поверхневого шару за глибиною вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні 20 і 50 г.

Проведена обробка дериватограм і на основі одержаних даних побудовані кінетичні криві залежності питомої зміни маси (q , мг/см²) від часу і температури (рис. 1 а, б), а також обраховані криві термічного аналізу (рис. 2 а, б).

Результати показують, що суттєва зміна маси зразків титану починається при температурі 500 °C, а зразків цирконію – при ~ 300 °C. Вміст хрому в сплавах не змінює температуру початку процесу окиснення. Швидкість окиснення всіх сплавів поступово починає зростати при підвищенні температури. Згідно кінетичних кривих вплив хрому на швидкість окислення починається ще під час нагріву. Поступово зі зростанням температури збільшується різниця в зміні маси при легуванні хромом. Приріст маси у сплавів з хромом починається з температур у титана на 150°, а у цирконію ~ на 100° вище. Ці результати свідчать, що вплив хрому на формування окалини починається ще під час нагріву. Поступово зі зростанням температури збільшується приріст маси і у сплавів, які містять хром. Величина зміни маси не однакова при різному вмісті хрому. При вмісті хрому 0,60 – 1,65 ат. % зміна маси повільніша для цирконію і майже однакова для титану.

Вплив вмісту хрому в сплавах титану та цирконію різний, що можна бачити з рис. 1 а, б. У всіх випадках при легуванні хромом швидкість окислення зростає. Для титану ця різниця незначна. Разом з тим, при високому вмісті хрому (7,5 %) стійкість титану спочатку зростає, а потім стає найбільшою з усіх досліджених титанових сплавів, як і спостерігалось в роботі [5]. В разі цирконію спостерігається погіршення стійкості до окислення сплавів зі збільшенням кількості хрому. На кінетичних кривих не було помічено будь-яких особливостей, які б були пов'язані з $\alpha \rightarrow \beta$ перетворенням. Це може бути пов'язано з малою потужністю і тривалістю процесу. На сплавах цирконію спостерігається прискорення процесу окислення, а на сплавах титану уповільнення

Термічна і хіміко-термічна обробка

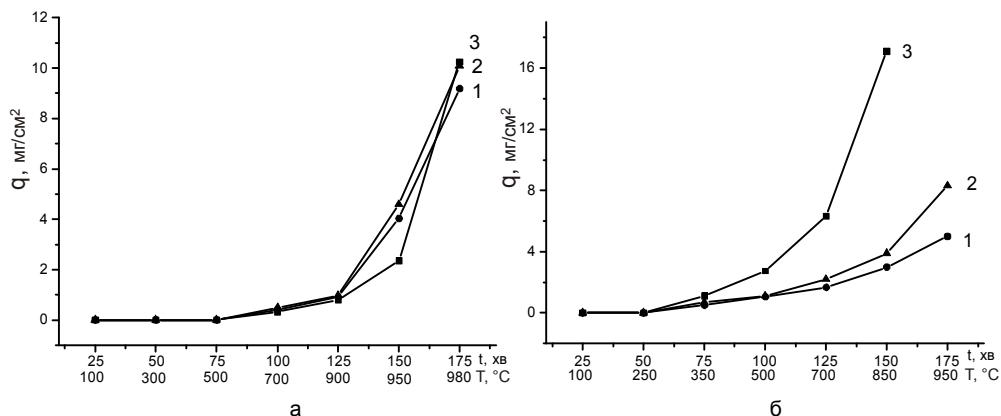


Рис. 1. Питома зміна маси сплавів титану (а) та цирконію (б) під час нагріву. а – 1 – Ti, 2 – Ti-1Cr, 3 – Ti-7,5 Cr, б – 1 – Zr, 2 – Zr-1Cr, 3 – Zr-7,5 Cr.

при великому вмісті хрому. Проте ці ефекти не узгоджуються з температурою $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення, а пов'язані зі зміною швидкості дифузійних процесів, як це спостерігалось при тривалих витримках при підвищених температурах в роботах [5 – 7].

Виходячи з дериватограм температура $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення для складів з 0,5 – 2,2 % Cr відрізняється в межах 10 °С. Тоді як при вмісті хрому 7,5 % Cr спостерігається невелика різниця, яка становить 20 °С. У титана не виявляється ефект при температурі $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення при вмісті хрому 7,5 %, але з'являється ендотермічний пік приблизно при температурі 520 °С (рис. 2 а, крива 3), що можливо пов'язано з утворенням оксиду Cr_2O_3 в оксидній плівці. Це також може бути одним із пояснень зміни характеру кінетичної кривої при окисленні сплаву титану з 7,5 % Cr (рис. 1 а, крива 3).

Питома зміна маси після 100 хв для титану і 75 хв витримки для цирконію росте з температурою і часом. Різниця в часі, коли досягається граничне насичення металів киснем, пов'язана з тим, що коефіцієнт дифузії кисню в гратці TiO_2 менший за коефіцієнт дифузії кисню в гратці ZrO_2 [8]. При цьому фронт реакції знаходиться над початковою поверхнею металу і тому відбувається більш інтенсивне насичення киснем цирконію (рис. 3).

З розгляду структури сплавів після окиснення видно, що початковий

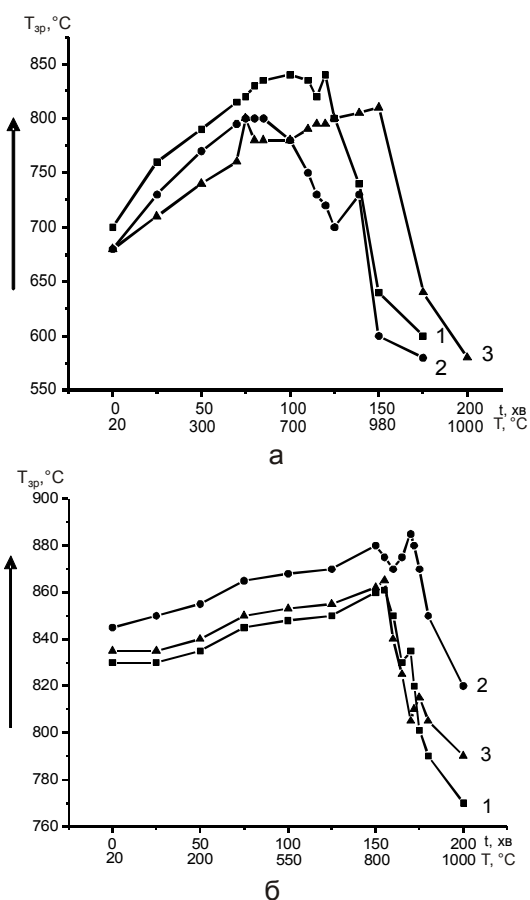


Рис. 2. Криві DTA при окисненні сплавів титану (а) та цирконію (б). а – 1 – Ti, 2 – Ti-1Cr, 3 – Ti-7,5 Cr, б – 1 – Zr, 2 – Zr-1Cr, 3 – Zr-7,5 Cr.

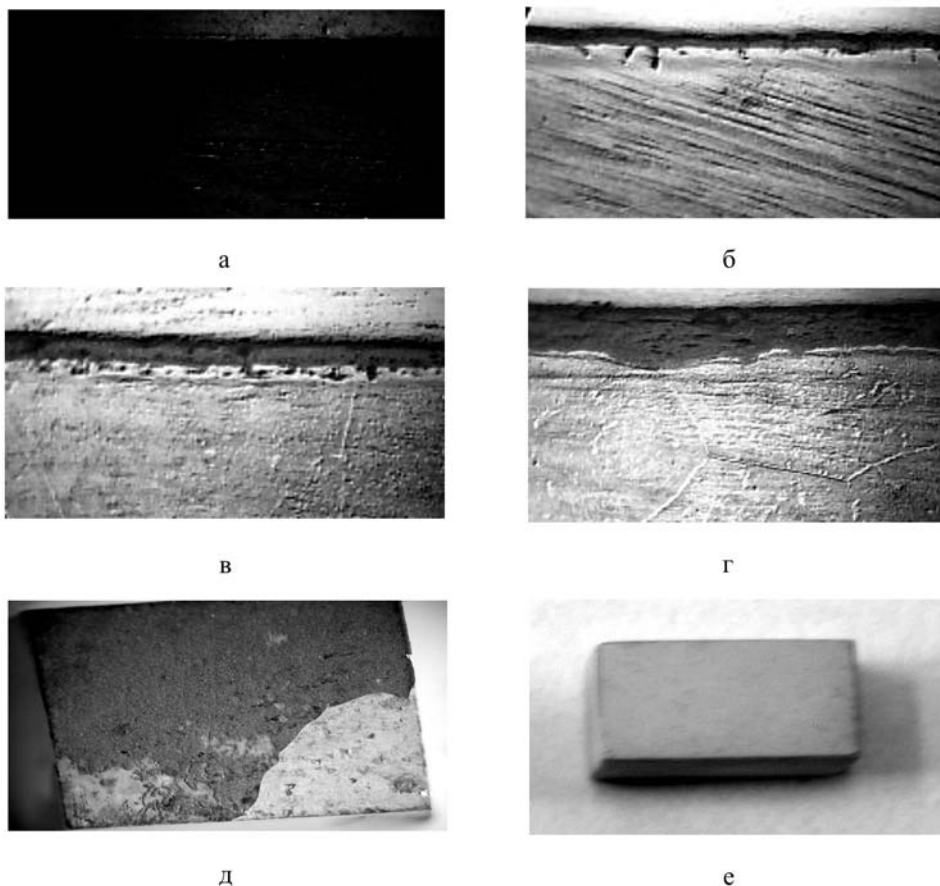


Рис. 3. Структура та вигляд поверхні сплавів титану (а, в, д) та цирконію (б, г, е) після нагріву до 1000 °С. а – Тi, в, д – Тi – 7,5 % Cr, б – Zr, г, е – Zr – 7,5 % Cr. x 240.

шар жаровини і насичення поверхні киснем починається ще під час нагріву (рис. 3 а – г). Про це свідчить також вимірювання мікротвердості поверхневого шару за глибиною зразка (таблиця). До того ж, при легуванні хромом насичення поверхневого шару киснем зменшується, а зростає товщина оксидної плівки. Вплив хрому, що починається під час нагріву, зберігається при подальшій витримці, як показано в роботах [5, 6]. В залежності від температури та витримки змінюється лише співвідношення товщини оксидної плівки і товщини поверхневого шару металу, насиченого киснем (так званого “альфірованого шару”). Співвідношення товщин оксидної плівки і насиченого киснем шару також різне для титану і цирконію.

Мікротвердість сплавів титану та цирконію після нагріву на повітрі до 1000 °С

Сплав	Мікротвердість, ГПа	
	Край	Середина
Ti	1,28	1,0 – 1,06
Ti – 7,5 % Cr	2,86	2,1 – 2,5
Zr	1,6	1,26 – 1,29
Zr – 7,5 % Cr	2,59	1,73 – 1,82

Після окислення в процесі нагріву на поверхні зразків утворюється оксидна плівка. На чистому титані вона має суцільний жовтий колір, а на сплавах з хромом – верхній темно-синій майже чорний колір, під яким знаходиться шар жовтого кольору. Від вмісту хрому колір зразків стає трохи світлішим. Сплави цирконію з вмістом хрому мають колір поверхні від жовтого до темно-зеленого. Шари крихкі та схильні до

сколювання, тобто мають погану адгезію (рис. 3 д, е). Поганій адгезії плівки може сприяти утворення нітридів, які нестабільні в окиснюючому середовищі в певному температурному інтервалі. Але, як відзначається в роботах [7, 9], їх поява погіршує морфологію і адгезію оксидної плівки.

Більш високе значення коефіцієнта дифузії цирконію по границях зерен в жаровині з ZrO_2 , ніж титану в гратці TiO_2 [8, 10], визначає високу швидкість окиснення і утворення більш товстої окалини в початковий період на цирконії, ніж на титані. Порівнюючи ці дані з даними росту інтерференційно забарвлених плівок в роботах [9, 11], можна сказати, що за період нагріву утворюються в основному оксид TiO_2 на поверхні сплавів титану та на сплавах цирконію оксид ZrO_2 . Вплив хрому проявляється більше на сплавах цирконію, оскільки в цьому випадку оксид хрому Cr_2O_3 формується в оксидній плівці і не розчиняється в оксиді ZrO_2 . У випадку титанових сплавів в оксидній плівці утворюються тверді розчини хрому в оксиді титану або при великій кількості – складні оксиди типу $Ti_xCr_yO_z$.

Проведені дослідження показали, що неможливо впливати на кінетику окиснення сплавів титану і цирконію з малим вмістом хрому методом формування оксидної плівки під час нагріву. Процес окиснення відбувається за рахунок дифузії металевих іонів і кисню, про що свідчить наявність оксидних шарів і насиченого киснем шару металу. Початкова захисна плівка, якщо і утворюється під час нагріву за рахунок дифузії металевих іонів, має дуже малий час існування.

Отримані результати також показали відмінність впливу хрому на формування оксидної плівки і стійкість до окиснення титану і цирконію, що проявилось особливо під час нагріву сплавів з 7,5 % Cr, про що свідчить наявність ефектів на кінетичних кривих і кривих ДТА.

Література

1. Бенара Ж. Окисление металлов. – М.: Металлургия, 1969. – 448 с.
2. Войнович Р.Ф., Головка Г.И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 256 с.
3. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. – Киев: АН УССР, 1960. – 500 с.
4. Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. – М.: Атомиздат, 1967. – 260 с.
5. Бродниковский Н.П., Орьшич И.В., Кузнецова Т.Л. Поведение титана с небольшим содержанием хрома при окислении на воздухе. // Процессы литья. – 2008. – № 6. – С. 60 – 65.
6. Бродниковский Н.П., Орьшич И.В., Кузнецова Т.Л. Влияние малых содержаний хрома на жаростойкость циркония. // Процессы литья. – 2009. – № 1. – С. 65 – 70.
7. Войтович Р.Ф. Окисление циркония и его сплавов. – Киев: Наук. думка, 1989. – 288 с.
8. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
9. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н. Окисление титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – 371 с.
10. Keneshea F.J., Douglass D.L. The diffusion of oxygen in zirconia as a function of oxygen pressure. // Oxid. Metals. – 1971. – 3, N 1. – P. 1 – 14.
11. Березина Н.Н., Воронцов Е.С. Кинетические особенности роста интерференционно окрашенных оксидных пленок на цирконии в атмосфере воздуха, водяного пара и углекислого газа. // ЖФХ. – 1980. – 54, № 4. – С. 1045 – 1048.

Одержано 15.07.09

Н. П. Бродниковский, Н. Е. Порядченко, Н. Д. Хмелюк

Окисление сплавов титана и циркония с малым содержанием хрома при нагреве на воздухе

Резюме

Рассмотрено поведение сплавов титана и циркония с содержанием хрома до 7,5 ат. % при нагреве на воздухе до 1000 °С со скоростью 5 °С/мин. Показано, что влияние хрома проявляется неодинаково на титане и цирконии, начиная с самого начала нагрева, что связано с разными механизмами формирования оксидной пленки. В обоих случаях при малых содержаниях хрома не улучшаются защитные свойства пленки. Определено, что во время нагрева скорость окисления не испытывает влияния $\alpha \rightarrow \beta$ превращения.

N. P. Brodnikovskij, N. Yu. Poryadchenko, N. D. Khmeljuk

Oxidation behaviour of titanium and zirconium alloys with small chromium content at heating in air

Summary

The behaviour of titanium and zirconium alloys with chromium content up to 7,5 at. % at heating in air up to 1000 °C with rate of 5 °C/min was examined. It was shown that the influence of chromium on titanium and zirconium was different from the beginning of heating and it is connected with different mechanism of oxide film formation. In the both cases the protective properties of the oxide film aren't improved for alloys with little chromium content. It was determined that the oxidation rate is not influenced with $\alpha \rightarrow \beta$ transformation during heating.

Вітання ювіляру

Нечипоренко Іван Максимович

5 серпня 2010 року виповнюється 80 років від дня народження Нечипоренка Івана Максимовича, відомого ливарника, майстра – золоті руки, людини із щирим серцем.

Івана Максимовича по праву можна віднести до плеяди засновників Інституту: його стаж роботи складає 59 років. Свою трудову біографію Нечипоренко І. М. розпочав з посади старшого лаборанта в Інституті машинознавства та сільськогосподарської механізації ще у 1951 році. Згодом, пропрацювавши три роки на цілих землях у радгоспі „Київський”, повернувся до рідного Інституту. Змінювались назви Інституту, а Нечипоренко І. М. залишався його незмінним працівником. Зростала його майстерність, він досконально опанував практично всі робітничі професії. Без приладів та апаратури, створених його руками, були б неможливими виконання багатьох наукових тем, а також успішна підготовка великого числа кандидатських та докторських дисертацій. Трудова книжка Нечипоренка І. М. рясніє подяками, його неодноразово нагороджували почесними грамотами, а фото Івана Максимовича незмінно прикрашало Дошку пошани Інституту.

За великий вклад у вирішення важливих науково-виробничих проблем Івана Максимовича нагороджено орденом „За трудові заслуги” III ступеня.

Колектив ФТІМС НАН України щиро вітає Івана Максимовича з ювілеєм, бажає міцного здоров'я та довгих років життя.

