

## The surface thermal treatment of powder iron-carbon alloys

### Summary

The influence of local surface heat treatment of sintered powder materials by electron beam as a function of carbon content was studied. The effect of carbon content on the porosity of the sintered alloy powders and the microhardness of the surface material after heat treatment was determined. The results obtained can be used to produce economically alloyed constructional alloy powders, which must have a high surface hardness and bulk strength.

УДК 621.785.

## Дифузійне титаноалітування нікелю

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

Т. В. Лоскутова, кандидат технічних наук

О. Е. Дацюк

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

*Досліджено фазовий склад та структуру дифузійних багатокомпонентних покриттів за участю титану та алюмінію на нікелі. Показано, що покриття складаються із зони сполук  $Al_2O_3$ ,  $Ni_2Ti_4O$ ,  $NiTi$ ,  $Ni_2AlTi$ ,  $Ni_3Al_{0,8}Ti_{0,2}$  та перехідної зони на основі твердого розчину титану, алюмінію, кисню в нікелі. Виявлена можливість існування в зоні сполук окремих шарів на основі твердого розчину  $Ni(Al,Ti)$ , а в перехідній зоні області зі значним вмістом кисню. Виявлено вплив попередньо нанесеного шару  $TiN$  на будову та склад титаноалітованих покриттів на нікелі.*

Отримання сучасних виробів з високим комплексом властивостей вимагає застосування нових матеріалів та технологій їх створення. Це стосується, зокрема, деталей машин із нікелю та його сплавів з високими жаростійкістю, жароміцністю, зносостійкістю.

Одним з напрямків рішення цієї задачі є хіміко-термічна обробка (ХТО) металів та сплавів, яка дозволяє отримувати на поверхні виробів дифузійні шари з високими зносо-, жаро- та корозійною стійкістю [1, 2]. Захисні властивості жаростійких матеріалів визначаються формуванням на поверхні при високих температурах щільних оксидних плівок з високою адгезією з основою [2, 3]. Відомо [2 – 4], що основою жаростійких матеріалів є сполуки за участю алюмінію, хрому, кремнію. Для підвищення жаростійкості покриттів, а це цілком зрозуміло, необхідно подолати деградацію матеріалу покриття при високих температурах. Для цього між покриттям та основою наносять бар'єрний шар, який гальмує дифузію кисню і елементів покриття в основу та елементів основи в покриття [3]. Слід зазначити, що науково-технічна інформація щодо титаноалітування нікелю та його сплавів обмежена.

## Термічна і хіміко-термічна обробка

Вирішення проблеми стабільного існування покриття при високих температурах може бути складовою частиною вирішення іншої. В роботах [5, 6] показано, що бар'єрні шари TiN в хромоалітованих, титаноалітованих покриттях на сталі 12X18H10T сприяють зростанню, крім жаростійкості, корозійної та зносостійкості. Слід зазначити, що шар TiN може бути сформований в покритті перед ХТО або безпосередньо в процесі ХТО [5, 6].

Метою роботи є створення на нікелі та його сплавах нових титаноалітованих покриттів з бар'єрною складовою в структурі.

Покриття на нікель наносили в контейнерах з плавким затвором в суміші порошків титану, алюмінію, оксиду алюмінію та активатора, в якості якого використовували хлористий амоній. Склад насичуючої суміші був підібраний таким чином, щоб утворити на нікелі шари (таблиця) інтерметалідів за участю титану, алюмінію, нікелю [2, 6].

Фазовий склад та характеристики титаноалітованих покриттів на нікелі

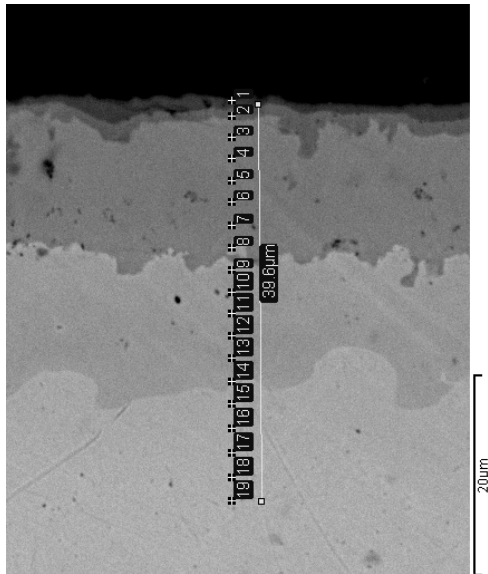
Способи обробки	Зони покриття	Фазовий склад*	Період ґратки, нм	Товщина шару, мкм	Мікротвердість, ГПа
1. Титаноалітування нікелю	Зона сполук	Ni <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O	a=1,1841	2,0 – 2,5	5,1
		NiTi	a=0,3060	2,0 – 4,5	9,1
		Ni <sub>2</sub> AlTi	a=1,1385	12,0 – 15,0	4,8 – 4,9
		Ni(Al,Ti)	a=0,3591	2,0 – 8,5	1,8
		Ni <sub>3</sub> Al <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub>	a=0,3577	10 – 18	4,2
	Перехідна зона	Ni(Al,Ti)	a=0,3581	15,5	1,8
		Ni(Al)	a=0,3541	20	0,8 – 1,5
		Ni(O)	a=0,3531	44,5	0,8 – 1,4
	Основа	Ni	a=0,3526	–	0,8
2. Титаноалітування нікелю з попередньо нанесеним шаром TiN товщиною 0,5 – 1,0 мкм	Зона сполук	Ni <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O	a=1,1836	1,5 – 2,0	4,8
		NiTi	a=0,3062	2,5 – 5,0	8,9
		Ni <sub>2</sub> AlTi	a=1,1379	14,0 – 15,0	4,7 – 4,8
		Ni(Al,Ti)	a=0,3588	8,0 – 12,5	1,9
		TiN	–	0,5 – 1,0	22,6
		Ni <sub>3</sub> Al <sub>0,7</sub> Ti <sub>0,3</sub>	a=0,3577	4,0 – 11,5	4,0 – 4,2
	Перехідна зона	Ni(Al,Ti)	a=0,3570	11,0 – 12,5	1,8
		Ni(Al)	a=0,3540	10,0 – 12,0	1,4 – 1,8
		Ni(O)	a=0,3530	15,0 – 19,5	1,0 – 1,5
	Основа	Ni	a=0,3526	–	0,8
Примітка: *на поверхні титаноалітованого нікелю присутня сполука Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , температура титаноалітування t = 1050 °C, час τ = 4 години, склад суміші (% по масі): Ti (50); Al (10); Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35); NH <sub>4</sub> Cl (5)					

## Термічна і хіміко-термічна обробка

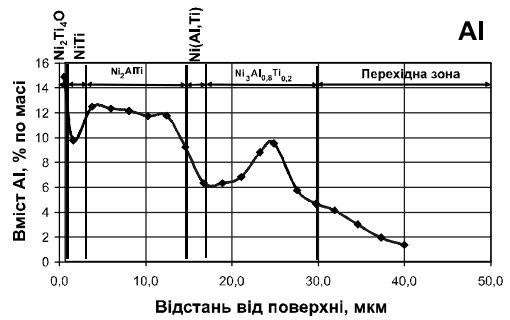
Титаноалітування проводили при температурі 1050 °С протягом чотирьох годин (режим 1). На деякі зразки перед хіміко-термічною обробкою наносили на установці ВУ1Б з титановим катодом методом фізичного осадження з газової фази шар нітриду титану TiN товщиною 0,5 – 1,0 мкм (режим 2). Отримані таким чином зразки з покриттями були досліджені методами фізичного матеріалознавства: металографічним, рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, дюрOMETричним.

Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу період кристалічної ґратки нікелю, який був використаний в роботі в якості основи для хіміко-термічної обробки, становив  $a = 0,3526$  нм. Слід зазначити, що період ґратки використаного нікелю відрізняється від періоду ґратки нікелю без домішок  $a = 0,3524$  нм [7]. Останнє зумовлено присутністю в нікелі для ХТО заліза, вміст якого за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу становить 0,04 % по масі.

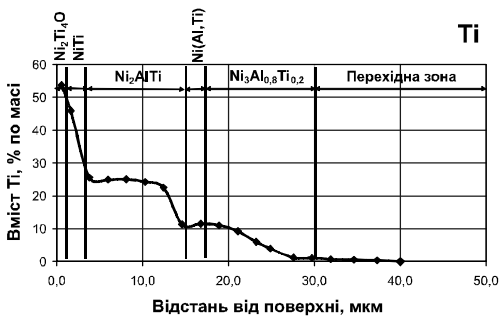
Результати досліджень фазового складу, розподілу елементів та товщину дифузійної зони, мікроструктури покриттів наведено в таблиці та на рис. 1, 2, 3.



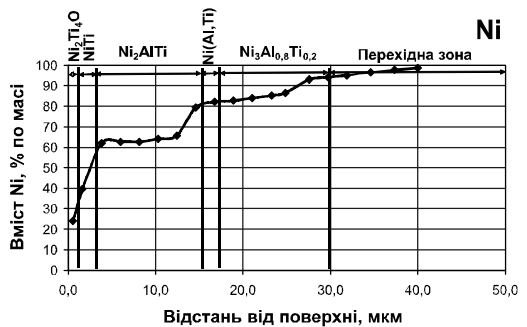
а



б

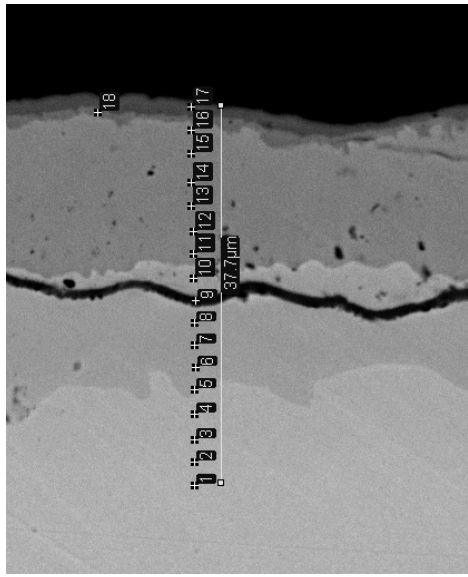


в



г

Рис. 1. Мікроструктура титаноалітованого покриття на нікелі (а) та розподіл алюмінію (б), титану (в), нікелю (г) за товщиною покриття.



а

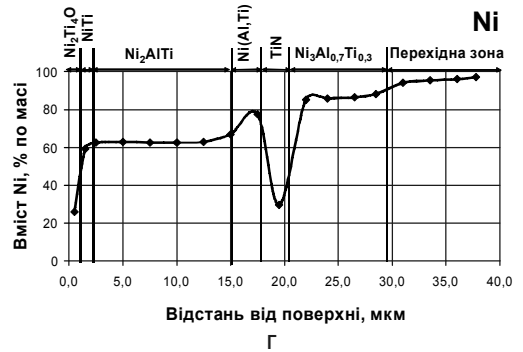
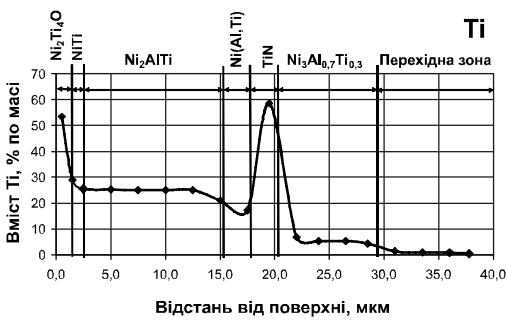
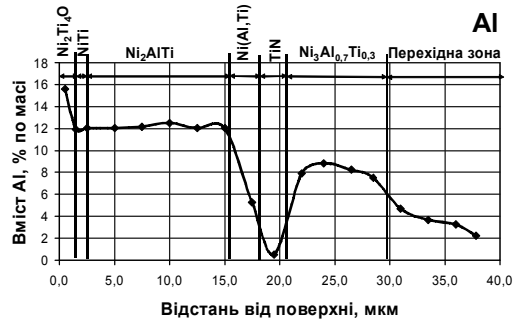


Рис. 2. Мікроструктура титаноалітованого покриття на нікелі з попередньо нанесеним шаром TiN (а) та розподіл алюмінію (б), титану (в), нікелю (г) за товщиною покриття.

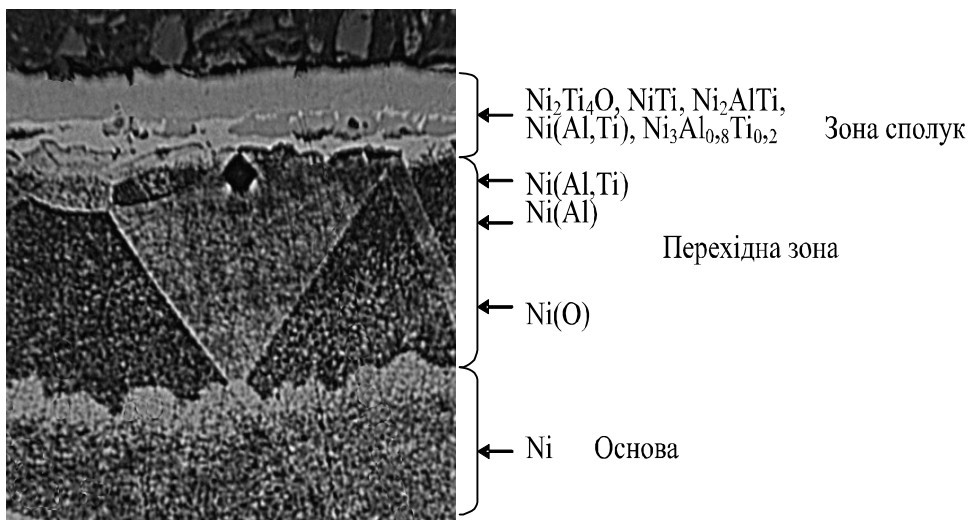


Рис. 3. Мікроструктура титаноалітованого нікелю. x150.

Відповідно до пошарового рентгеноструктурного аналізу на нікелі, титаноалітованому за режимами 1 та 2, формується багатшарова дифузійна зона.

Титаноалітовані покриття на нікелі можна розділити на дві зони. Зовнішня – це зона сполук, до складу якої входять оксиди ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ ) та інтерметаліди ( $\text{Ni}_2\text{AlTi}$ ,  $\text{NiTi}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})$ ). Цілком зрозуміло, що в покритті, отриманому за режимом 2, присутній шар нітриду титану  $\text{TiN}$ . Товщина шару  $\text{TiN}$  після титаноалітування практично не змінилась і становить 0,5 – 1,0 мкм. Даний факт підтверджує стабільність існування на нікелі сполуки  $\text{TiN}$  при температурі ХТО 1050 °С в умовах титаноалітування.

На зовнішній стороні зони сполук виявлено шар  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , безпосередньо до якого прилягає шар сполуки  $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ . Далі розташований шар  $\text{NiTi}$ . Слід зазначити, що два останні шари добре виявляються після травлення, їх загальна товщина становить 4,0 – 7,0 мкм і не залежить від способу титаноалітування.

Рентгеноструктурним аналізом була показана присутність в зоні сполук окремих прошарків нікелю з періодом кристалічної ґратки значно вищим за період ґратки вихідного нікелю та нікелю перехідної зони (таблиця, рис. 1, 2, 3). Ці прошарки світлого кольору мають витягнуті паралельно фронту дифузії зерна, розташовані між шарами сполук  $\text{Ni}_2\text{AlTi}$  та  $\text{Ni}_3(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})$ , іноді на границі між зоною сполук та перехідною зоною. Товщина цих прошарків досягає 5,0 – 15,0 мкм.

Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що вміст алюмінію в цих прошарках значно менший, ніж в шарах  $\text{Ni}_2\text{AlTi}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})$  та більший, ніж в твердому розчині перехідної зони. Особливістю алюмінідного покриття отриманого на нікелі із суміші фероалюмінію та хлористого алюмінію, є існування в шарі  $\text{Ni}_3(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})$  двох зон із різним вмістом нікелю [3]. Слід відзначити, що такого розшарування при аналізі діаграми стану нікель – алюміній виявлено не було [8]. Це говорить про те, що виявлений в роботі порядок розташування шарів можливий лише при титаноалітуванні нікелю.

Період кристалічної ґратки нікелю перехідної зони зменшується від границі розділу із зоною сполук до основи, що підтверджується розподілом хімічних елементів в покритті (таблиця, рис. 1, 2). За результатами мікроструктурного аналізу перехідна зона має сірий колір і чітку, світлу границю з основою. Товщина перехідної зони більша за глибину проникнення титану та алюмінію в нікель (рис. 3).

Мікрорентгеноспектральним аналізом було показано, що ця частина перехідної зони легована киснем, вміст якого за товщиною становить 0,7 – 0,8 % по масі. Максимальний вміст кисню спостерігається в центральних ділянках перехідної зони, легової киснем. Аналіз діаграми стану нікель – кисень показав незначну розчинність кисню в нікелі при кімнатних температурах. В той же час відомо, що при 600 °С концентрація кисню в нікелі складає 0,02 % по масі і зростає в незначній мірі при падінні температури. Слід зазначити що товщина зон сполук, отриманих за режимами 1 та 2, практично однакова. В той же час перехідна зона в покритті з нітридом

титану в два рази тонша, ніж при звичайному титаноалітуванні. Останнє зумовлено впливом шару TiN на дифузію насичуючих елементів титану, алюмінію, а також кисню в основу і нікелю в покриття.

Мікроструктура титаноалітованих шарів на нікелі, яка визначена при зйомці в зворотного-розсіяних електронах (BSE – зйомка), дала можливість виявити будову зони сполук. Окремі шари даної зони були сірого, світло-сірого кольору з розвиненими границями. Пори, тріщини в покриттях відсутні. Травленням поперечних шліфів реактивом Мураками виявлено структуру перехідної зони дифузійного титаноалітованого шару. Зерна мають темно-сірий колір з двійниками, із світлою границею з основою товщиною 5,0 – 7,5 мкм. Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що світла границя, яка обмежує шар твердого розчину кисню в нікелі, практично не містить заліза, концентрація якого в основі знаходиться на рівні 0,04 % по масі. Встановлено, що під час титаноалітування залізо основи дифундувало до поверхні, де його концентрація в зоні сполук досягла 0,06 – 0,10 % по масі. Зерна нікелю основи сірі, світло-сірі з характерними двійниками. Екстремальний характер розподілу кисню в перехідній зоні підтверджується розподілом мікротвердості. Максимальна мікротвердість виявлена для шару перехідної зони з максимальним вмістом кисню і становить 1,5 ГПа. Така мікротвердість зумовлена, вірогідно, присутністю в структурі нікелю дисперсних включень оксиду NiO. В зоні сполук максимальна мікротвердість виявлена для шарів NiTi – 8,0 – 9,1 ГПа та TiN – 22,6 ГПа.

**Висновки** Показана можливість утворення на поверхні нікелю дифузійних титаноалітованих покриттів, які складають зону сполук на основі фаз  $Ni_2Ti_4O$ , NiTi,  $Ni_2AlTi$ ,  $Ni_3(Al_xTi_{1-x})$  та перехідної зони на основі твердого розчину титану, алюмінію, кисню в нікелі.

Встановлено вплив попередньо нанесеного шару TiN на будову та склад титаноалітованих покриттів на нікелі. Товщина перехідної зони в покритті з TiN виявилася практично в 2 рази меншою, ніж в титаноалітованих.

## Література

1. Ворошнин А.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А. Теория и технологии химико-термической обработки. – М.: Новое знание, 2010. – 304 с.
2. Земсков Г.В., Коган Р.Л. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 208 с.
3. Коломыйцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
4. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 454 с.
5. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Костенко О.Д. Зносостійкість хромоалітованої сталі 12Х18Н10Т в умовах тертя ковзання без змащування // Проблеми тертя та зношування. – Київ: НАУ, 2011. – № 56. – С. 196 – 206.
6. Хижняк В.Г., Аршук М.В., Лоскутова Т.В. Вплив покриття TiN на насичення титаном та алюмінієм сталі 12Х18Н10Т // Металознавство та обробка металів. – 2011. – № 2. – С. 27 – 31.

7. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1967. – Т.1. – 334 с.  
8. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М.: ГНТИЛЧЦМ, 1962. – Т.1. – 608 с.

Одержано 07.10.14

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

### **Диффузионное титаноалитирование никеля**

#### **Резюме**

Исследован фазовый состав и структура диффузионных многокомпонентных покрытий с участием титана и алюминия в никеле. Полученные покрытия состоят из зоны соединений  $Al_2O_3$ ,  $Ni_2Ti_4O$ ,  $NiTi$ ,  $Ni_2AlTi$ ,  $Ni_3Al_{0,8}Ti_{0,2}$  и переходной зоны на основе твердого раствора титана, алюминия, кислорода в никеле. Обнаружена возможность существования в зоне соединений отдельных слоев на основе твердого раствора  $Ni(Al,Ti)$ , а в переходной зоне области со значительным содержанием кислорода. Показано влияние предварительно нанесенного слоя  $TiN$  на строение и состав титаноалитированных покрытий на никеле. Толщина переходной зоны в покрытии с  $TiN$  оказалась практически в 2 раза меньше, чем в титаноалитированных.

**V. Khyzhnyak , T. Loskutova, O. Datsyuk**

### **Diffusion titanium-aluminum nickel**

#### **Summary**

Phase and chemical composition, structure, microhardness of diffusion multicomponent coatings with titanium and aluminum in nickel are studied. The resulting coating consists of a zone of composition of  $Al_2O_3$ ,  $Ni_2Ti_4O$ ,  $NiTi$ ,  $Ni_2AlTi$ ,  $Ni_3Al_{0,8}Ti_{0,2}$  and the transition zone on the basis of the solid solution of titanium, aluminum, oxygen in nickel. The possibility of the existence in the zone of composition of the individual layers on the basis of a solid solution of  $Ni(Al,Ti)$ , and in transition zone with a high content of oxygen is established. It is shown the effect of pre-deposited  $TiN$  layer on the structure and composition of the coatings on nickel titanium-aluminum nitriding. The thickness of the transition zone in the coating with  $TiN$  was almost two times smaller than titanium-aluminum nitriding.