

УДК 669.017

І.Я. Смокович, Т.В. Лоскутова, В.Г. Хижняк, І.С. Погребова

ЖАРОСТІЙКІСТЬ І КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСНИХ ХРОМОАЛІТОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ ВТ6

In this paper we study the microstructure, phase and chemical composition of complex chromium+aluminum diffusion coatings obtained by simultaneous saturation of titanium alloy VT6 with chromium and aluminum from powder mixtures. We discover that coatings consist of three separate layers of Al_3Ti , $AlTi$, $AlTi_3$ phases. The microhardness of diffusion multilayers in the area of Al_3Ti phase is 7,1–9,0 GPa, of the main diffusion layer $AlTi$ – 5,2–8,2 and 11,0 GPa for the $AlTi_3$ phase, that is by 2–4 times higher the microhardness of initial VT6 (3,63 GPa). The heat resistance of the titanium alloy VT6 increases from 450 to 700 °C due to formation of protective oxides films of aluminum and chromium on the surface. Corrosion resistance of VT6 increases by 2,52 times in an aqueous solution of 5 % $HOOC(CH_2)_4COOH$ acid and by 9,53 times in an aqueous solution of 3 % H_2O_2 . Furthermore, diffusion chromium+aluminum coatings obtained using the proposed method may be suitable for practical use on parts and constructions made of titanium alloy VT6 to improve their performance properties and to extend the operation life under conditions of high temperatures, abrasion and relevant aggressive environments.

Вступ

Нинішня хімічна промисловість використовує широкий спектр агресивних середовищ: луги, кислоти та солі різних концентрацій, органічні сполуки, агресивні гази тощо. В процесі виробництва ці речовини необхідно зберігати, транспортувати, піддавати дії тепла, тиску. Хімічні реакції синтезу, отримання кінцевих продуктів відбуваються зазвичай з виділенням тепла й утворенням побічних сполук, які часто не менш агресивні, ніж вихідні. Дія таких середовищ, особливо при підвищених температурах і тиску, призводить до значної корозії обладнання та його передчасного виходу із ладу. У зв'язку з цим з метою подовження ресурсу роботи та підвищення працездатності складових конструкцій і приладів важливим завданням є пошук шляхів модифікування поверхні металевих виробів та деталей.

Титан як матеріал з комплексом цінних фізико-хімічних і механічних властивостей знайшов широке застосування у виготовленні ємностей, хімічних реакторів, трубопроводів, арматури, насосів й інших виробів. Проте разом із високою корозійною стійкістю він має незадовільну жаростійкість при середніх та високих температурах, низький опір високотемпературній газовій корозії при температурах вище 500 °C, погану зносостійкість (схильний до налипання та утворення задири) [1–3]. Нанесення на поверхню титану та його сплавів хромоалітованих дифузійних покриттів може привести до зміни хімічного складу, покращення структури і властивостей поверхневого шару металу і, відповідно, експлуатаційних характеристик металевих виробів.

Постановка задачі

Метою роботи є вивчення жаростійкості та корозійної стійкості хромоалітованих покриттів, нанесених термодифузійним методом на титановий сплав ВТ6.

Методика експерименту

Покриття наносили порошковим методом на зразки сплаву ВТ6 у середовищі хлору. Знежирені вироби завантажували в контейнер разом із насичувальною сумішшю такого масового складу: 42 % алюмінію + 28 % хрому + 25 % інертної речовини Al_2O_3 + 5 % активатора NH_4Cl . Після цього контейнер герметизували, нагрівали до температури 1050 °C та витримували протягом трьох годин.

Хімічний склад покриттів, отриманих при комплексному хромоалітуванні титанових сплавів, вивчали мікрорентгеноспектральним аналізом на скануючому електронному мікроскопі CamScan 4D та мікроаналізаторі INCA-200 Energy. Рентгеноструктурний аналіз проводили на установці ДРОН-3-М у монохроматичному $Cu_{K\alpha}$ випромінюванні. Мікротвердість вимірювали з використанням приладу ПМТ-3.

Жаростійкість покриттів визначали за зміною маси зразків розміром 10×5×3 мм через 1, 2, 4, 6, 8 та 10 год при температурах ізотермічної витримки 500, 700 °C із використанням аналітичних вагів марки АДВ-200. Дослідження корозійної стійкості титанового сплаву ВТ6 і сплаву з хромоалітованими покриттями також виконували масометричним методом при кімнатній температурі за умов природної аерації протягом 320 год на напівкруглих зразках діаметром 20 мм та товщиною 5 мм в ємностях 200 см³ у водних агресивних середовищах,

широко застосовуваних у промисловості [4]: 10 % H_2SO_4 , 50 % H_3PO_4 , 10 % HNO_3 , 5 % адепинової кислоти, 10 % Na_2CO_3 , 3 % перекису водню. Для визначення жаростійкості та корозійної стійкості покриттів здійснювали не менше п'яти паралельних випробувань, за якими розраховувалось середнє значення масометричного показника швидкості корозії K_m , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Розходження результатів паралельних випробувань не більше 6–10 %.

Аналіз результатів

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що на поверхні сплаву ВТ6 після проведеного хромоалітування формується покриття, яке складається з алюмінідів титану Al_3Ti , AlTi , Ti_3Al . Мікροструктурні дослідження (після травлення реактивом 25 % HF , 25 % HNO_3 , 50 % H_2O) показують, що дифузійні шари на основі цих сполук розташовані паралельно фронту дифузії із чітко вираженою границею розділу: перша зовнішня зона – покриття на основі сполуки Al_3Ti , друга – на основі фази AlTi , безпосередньо до основи прилягає третя зона алюмініду титану Ti_3Al (рис. 1). Загальна товщина покриттів становить 20–25 мкм, товщина поверхневого шару Al_3Ti – 3–5 мкм; основу покриття становить шар AlTi , товщина якого дорівнює 14–15 мкм, прошарок складу AlTi_3 має товщину 4–6 мкм.

За допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу досліджено хімічний склад покриттів цього типу. Вимірювання проводили по перерізу дифузійного шару шляхом переміщення мікросонда в напрямку від поверхні до межі поділу покриття–матриця.

Встановлено, що у приповерхневій області (рис. 2, зона I) міститься 67,0–59,9 % мас. алюмі-

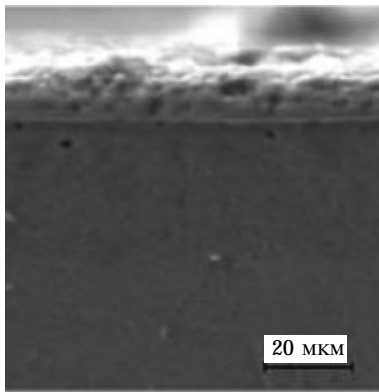


Рис. 1. Мікροструктура покриттів, отриманих хромоалітуванням сплаву ВТ6: $T = 1050^\circ\text{C}$, час – 3 год

нію; 35,3–25,0 % мас. титану, що добре узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу і відповідає фазі Al_3Ti , а також 4,3–9,3 % мас. хрому. Таке співвідношення елементів у праці [5] ідентифіковано як сполуку $\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,25}$. Розчинення хрому в Al_3Ti з DO_{22} тетрагональною структурою в кількості більше ніж 5 % мас. та з вмістом алюмінію 62,0–67,5 % мас. перетворює її кристалічну ґратку в кубічну L1_2 . Тому можна припустити, що зовнішній шар отриманого покриття утворює фаза $\text{Al}_{0,67}\text{Cr}_{0,08}\text{Ti}_{0,25}$, що відповідає отриманим даним про хімічний склад. У зоні II вміст

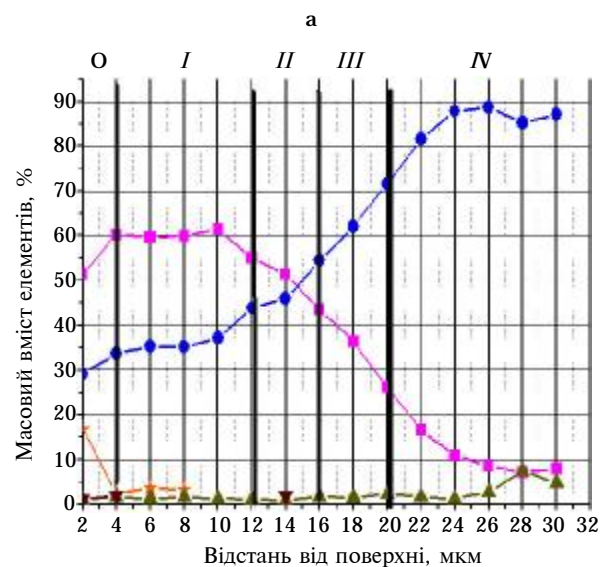
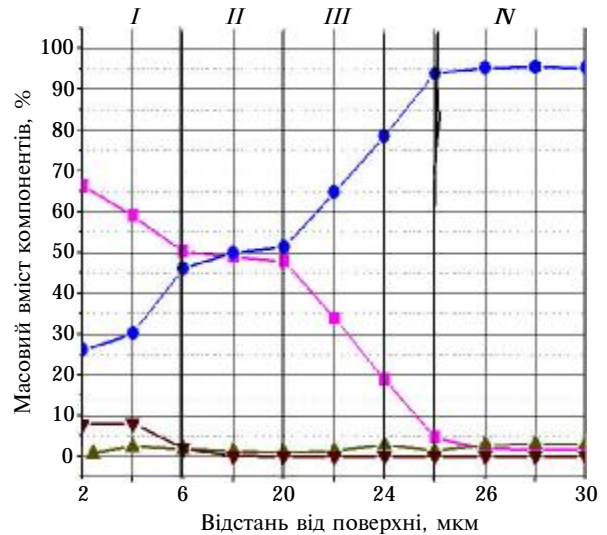


Рис. 2. Розподіл елементів по перерізу хромоалітованих покриттів на сплаві ВТ6: у вихідному стані: —■— — Al, —●— — Ti, —▲— — V, —▼— — Cr (a) та після високотемпературного окислення на повітрі при 700°C протягом 10 год: —★— — O, —■— — Al, —●— — Ti, —▲— — V, —▼— — Cr (б)

алюмінію сягає 48,9–50,1 % мас.; титану 46,1–49,9 % мас., під нею розташовується та прилягає до основи сплаву зона III: 16,7–33,9 % мас. алюмінію; 64,8–81,3 % мас. титану. Остання IV-та зона відповідає твердому розчину α -Ti із незначною кількістю алюмінію.

Мікротвердість шару Al_3Ti становить 7,1–9,0 ГПа, основного алюмініду титану $AlTi$ – 5,2–8,2 ГПа, зони $AlTi_3$ – 11,0 ГПа, що в два–чотири рази перевищує мікротвердість сплаву VT6 (3,63 ГПа) у вихідному стані. Це має привести до покращення зносостійких властивостей сплаву.

Дослідження на жаростійкість і корозійну стійкість вихідного та хромоалітованого сплавів VT6 виявили захисну дію покриттів до окислення при підвищених температурах і вибірковий вплив покриттів на корозію сплаву в різних агресивних середовищах. Встановлено, що, на відміну від необробленого сплаву, окислення хромоалітованих покриттів при температурі 500 °С впродовж всього часу випробувань (до 10 год) практично не відбувається (рис. 3). Збільшення маси таких зразків майже не спостерігається, тоді як для сплаву без покриття приріст в масі становить 0,0005–0,0034 г при його окисленні. Зростання швидкості окислення сплаву VT6 в часі зумовлено утворенням на його поверхні крихкого шару рутилу TiO_2 , який легко руйнується в інтервалі температур 400–800 °С, що полегшує доступ кисню в матрицю сплаву. На поверхні хромоалітованих покриттів після їх окислення мікроструктурно та рентгеноструктурно фіксується поява оксидів насичуючих елементів (Cr_2O_3 , Al_2O_3), які, як відомо, можуть загальмовувати процеси дифузії кисню в поверхневому шарі [6, 7].

Характер залежностей зміни маси зразків від часу окислення при температурі 700 °С як для титанового сплаву, так і для сплаву з покриттями, змінюється: спостерігається зменшення маси зразків у ході випробувань. Це, напевно, зумовлено окисленням ванадію, що входить до складу сплаву VT6, та утворенням фази V_2O_5 , яка має температуру плавлення 670 °С і при вищих температурах може значною мірою випаровуватися [8]. Масова частка ванадію, за даними мікрорентгеноспектральних досліджень по перерізу хромоалітованого зразка, підданому окисленню, становить 1,1–1,6 % мас. на відстані 14 мкм від поверхні (O-I-ша зона, рис. 2), збільшується до 2,2 % в II і III-й зонах та до 7,5% – у IV-й зоні титанового сплаву. Розподіл алюмінію, титану, хрому під час окислення в зонах I–IV практично не змінюється,

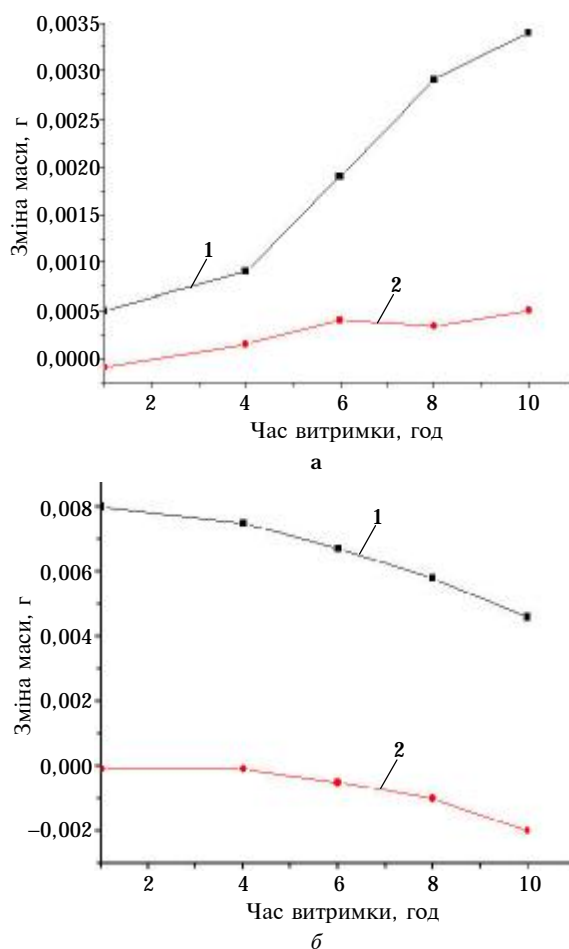


Рис. 3. Залежність зміни маси від часу витримки вихідного сплаву VT6 (1) та сплаву VT6 з комплексним хромоалітованим покриттям (2) в процесі окислення при температурі 500 (а), 700 °С (б)

проте з'являється ще одна поверхнева зона O, товщиною 13–15 мкм, яка відповідає оксидам Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Кількість кисню, алюмінію, титану, хрому на поверхні перебуває у межах: 16,9–3,2, 61,5–59,9, 37,2–29,6, 2,0–0,9 % мас. відповідно. Наведені експериментальні дані добре відповідають результатам рентгеноструктурного аналізу, згідно з якими на поверхні хромоалітованих покриттів після їх окислення фіксуються фази Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Також зафіксовано фазу α -Ti, що не виключає утворення оксиду титану (швидше за все рутилу, TiO_2) в невеликих локальних областях поверхні досліджуваного зразка. Тому зменшення маси хромоалітованого титанового сплаву із продовженням часу витримки при окисленні, крім випаровування оксидів ванадію, може бути пов'язане з руйнуванням TiO_2 під дією високих температур і подальшим сколюванням. Отже, хромоалітування сплаву VT6 приводить до підвищення його жаростійкості при температурах 450–

700 °С за рахунок формування поверхневих плівок оксидів алюмінію та хрому, які гальмують проникнення кисню в матрицю.

Корозію комплексних дифузійних покриттів досліджували в середовищах, у яких, згідно з літературними даними [4, 9], титан та його сплави недостатньо корозійностійкі: у водних розчинах 10 % H_2SO_4 , 50 % H_3PO_4 , 10 % HNO_3 , 5 % адепинової кислоти, 10 % Na_2CO_3 , 3 % H_2O_2 (таблиця). Результати досліджень показали, що корозійна стійкість і захисні властивості хромоалітованих покриттів істотно залежать від природи агресивного середовища. Сплав ВТ6 має найбільшу корозійну стійкість у 10 %-му розчині Na_2CO_3 та 10 %-му розчині HNO_3 (три бали за 10-бальною шкалою стійкості [9]), дещо меншу – в 5 %-му розчині адепинової кислоти і 50 %-му H_3PO_4 (чотири бали стійкості), найменшу – в 10 %-му розчині H_2SO_4 та 3 %-му розчині H_2O_2 (шість балів стійкості). Тобто корозійна стійкість сплаву ВТ6 без покриття підвищується у ряді $H_2SO_4 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow HOOC(CH_2)_4COOH \rightarrow HNO_3 \rightarrow Na_2CO_3$.

Така різна корозійна стійкість сплаву ВТ6 зумовлена, мабуть, різними властивостями аніонів розчинів, які утворюють захисні плівки на титані, у вказаних середовищах. Так, відомо, що аніони CO_3^{2-} , NO_3^- мають високі пасивуючі властивості, і, ймовірно, завдяки цьому сплав ВТ6 має високу корозійну стійкість у розчинах Na_2CO_3 та HNO_3 . Аніони SO_4^{2-} , HSO_4^- , навпаки, можуть виступати в ролі каталізаторів анодного розчинення металів, з чим і пов'язана менша корозійна стійкість сплаву ВТ6 у розчинах сірчаної кислоти. Приблизно у такій самій послідовності, за винятком розчинів $HOOC(CH_2)_4COOH$ та H_2O_2 , розташовані досліджувані електроліти відносно сплаву ВТ6 з алюмохромовими покриттями, корозійна стійкість яких збільшується у наступному ряді: $H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$. Це свідчить про селективну роль аніонів-активаторів та аніонів-пасиваторів при корозійному руйнуванні сплаву ВТ6 та досліджених покриттів в агресивному середовищі.

Захисні властивості отриманих покриттів також істотно залежать від природи агресивного середовища. Так, нанесення покриттів знижує швидкість корозії сплаву ВТ6 в 2,52 разу в розчині 5 % $HOOC(CH_2)_4COOH$ та підвищує його ступінь захисту (Z) до 60 %. Дещо вищу захисну дію проявляють покриття в 3 %-му розчині перекису водню, де швидкість корозії зменшується в 9,53 разу, а ступінь захисту становить 89,5 %. Проте досліджувані покриття практично не впливають на корозійну стійкість сплаву ВТ6 в 10 %-му розчині H_2SO_4 і в два–три рази прискорюють його корозію в 50 %-му розчині H_3PO_4 та в 10 %-х розчинах Na_2CO_3 і HNO_3 .

Наведені результати масометричних досліджень перебувають у задовільному співвідношенні з даними візуального огляду досліджуваних зразків. На поверхні титанового сплаву ВТ6 з покриттями після витримки їх у розчинах сірчаної та фосфорної кислот утворюються продукти корозії у вигляді матової темної плівки, а також спостерігається зміна кольору розчину до жовтого та рожевого. В розчині адепинової кислоти зразки після випробувань вкриваються блискучою плівкою, а в розчині перекису водню візуальних змін не зафіксовано. В розчині азотної кислоти на поверхні хромоалітованих сплавів помітні залишки покриттів, що свідчить про їх руйнування внаслідок корозії.

Наведені результати масометричних досліджень перебувають у задовільному співвідношенні з даними візуального огляду досліджуваних зразків. На поверхні титанового сплаву ВТ6 з покриттями після витримки їх у розчинах сірчаної та фосфорної кислот утворюються продукти корозії у вигляді матової темної плівки, а також спостерігається зміна кольору розчину до жовтого та рожевого. В розчині адепинової кислоти зразки після випробувань вкриваються блискучою плівкою, а в розчині перекису водню візуальних змін не зафіксовано. В розчині азотної кислоти на поверхні хромоалітованих сплавів помітні залишки покриттів, що свідчить про їх руйнування внаслідок корозії.

Таблиця. Корозійна стійкість титанового сплаву ВТ6 і сплаву ВТ6 з комплексними покриттями на основі алюмінію та хрому у водних агресивних середовищах (час випробувань – 320 год, температура – 25 °С)

Матеріал	5 %-й водний розчин $HOOC(CH_2)_4COOH$				3 %-й водний розчин H_2O_2				10 %-й водний розчин H_2SO_4			
	$\Delta m, \text{г}$	$K_m, \text{г/год}\cdot\text{м}^2$	γ^*	Z, %	$\Delta m, \text{г}$	$K_m, \text{г/год}\cdot\text{м}^2$	γ	Z, %	$\Delta m, \text{г}$	$K_m, \text{г/год}\cdot\text{м}^2$	γ	Z, %
ВТ6	0,000445	0,063	2,52	60	0,02	0,343	9,53	89,5	0,0584	0,9759	0,93	Не впливає
Покриття (Al–Cr)	0,00105	0,025			0,00115	0,036			0,0626	1,046		
Матеріал	50 %-й водний розчин H_3PO_4				10 %-й водний розчин HNO_3				10 %-й водний розчин Na_2CO_3			
	$\Delta m, \text{г}$	$K_m, \text{г/год}\cdot\text{м}^2$	γ	Z, %	$\Delta m, \text{г}$	$K_m, \text{г/год}\cdot\text{м}^2$	γ	Z, %	$\Delta m, \text{г}$	$K_m, \text{г/год}\cdot\text{м}^2$	γ	Z, %
ВТ6	0,0108	0,1805	Стимулює корозію		0,0019	0,0317	Стимулює корозію		0,00175	0,0292	Стимулює корозію	
Покриття (Al–Cr)	0,033	0,551			0,00908	0,0836			0,005	0,0438		

* γ – коефіцієнт гальмування корозії.

Таким чином, хромоалітовані покриття, як і титановий сплав ВТ6, мають високу корозійну стійкість у водних розчинах 5 %-ї адепинової кислоти і в 10 % Na_2CO_3 та підвищують в 9,53 разу його корозійну стійкість у 3 %-му водному розчині перекису водню. Такий вплив дифузійних покриттів на корозійну стійкість сплаву ВТ6 зумовлений природною стійкістю алюмінію як основного складника покриття в цих агресивних середовищах [10]. Схильність алюмінію кородувати в розчинах азотної кислоти пояснює зниження корозійної стійкості хромоалітованих сплавів у 10 %-му водному розчині HNO_3 порівняно з їх вихідним станом. Найнижчу корозійну стійкість досліджувані зразки із покриттями мають у розчинах 10 % H_2SO_4 і 50 % H_3PO_4 , що пов'язано з наявністю в їх будові α -Ti- та α_2 - Al_3Ti -фаз. Одночасна присутність цих структурних складників, які утворюють гальванічну пару, спричиняє прискорення електрохімічного розчинення титанового сплаву порівняно з вихідним станом [11].

Висновки

Хромоалітовані покриття, отримані комплексним насиченням титанового сплаву ВТ6 хромом і алюмінієм з порошкової суміші запропонованого складу мають гетерогенну будову і складаються з трьох окремих шарів Al_3Ti , AlTi , AlTi_3 , що залягають послідовно в напрямку руху фронту дифузії. Мікротвердість дифузійних багатшарових покриттів у зоні фази Al_3Ti становить

7,1–9,0 ГПа, основного дифузійного шару AlTi – 5,2–8,2 ГПа та 11,0 ГПа – фази AlTi_3 , що в два–чотири рази перевищує мікротвердість ВТ6 у вихідному стані (3,63 ГПа). Це доводить перспективність хромоалітування сплаву ВТ6 з метою підвищення його зносостійких властивостей.

Насичення сплаву ВТ6 хромом та алюмінієм веде до зростання його жаростійкості від температури 450 до 700 °С за рахунок формування на поверхні захисних оксидних плівок Al_2O_3 , Cr_2O_3 , які гальмують проникнення кисню вглиб матриці.

Хромоалітовані покриття так само, як і титановий сплав ВТ6, мають високу корозійну стійкість у водних розчинах 5 %-ї адепинової кислоти і в 10 % Na_2CO_3 , та збільшують в 9,53 разу його корозійну стійкість у 3 %-му водному розчині перекису водню.

Комплексні хромоалітовані покриття, отримані запропонованим способом, можна рекомендувати для практичного використання на деталях та елементах приладів з титанового сплаву ВТ6 з метою підвищення їх мікротвердості у два–чотири рази, жаростійкості до температури 700 °С та корозійної стійкості у 2,52 та 9,53 разу у водних агресивних середовищах адепинової кислоти та перекису водню відповідно.

У подальшому доцільно продовжити дослідження жаростійкості хромоалітованих покриттів при температурах 700 і 900 °С до 50 год випробувань та корозійної стійкості в інших промислово важливих агресивних середовищах.

1. T. Nishimoto et al., "Effect of Coating Layer Structures and Surface Treatments on the Oxidation behavior of a Ti–50 at. % Al Alloy", *Intermetallics*, vol. 11, pp. 459–466, 2003.
2. Серєда Б.П., Палехова И.В. Получение двухкомпонентных покрытий на основе титана методом СВС // *Металловед. и терм. обраб. метал.* – 2003. – № 11. – С. 30–32.
3. Jung Hwan Gyo et al., "Effect of Cr Addition on the Properties of Aluminide Coating Layers Formed on TiAl Alloys", *Surface and Coatings Technol.*, vol. 154, pp. 75–81, 2002.
4. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: *Металлургия*, 1976. – 474 с.
5. C. Zhou et al., "A Study on Aluminide and Cr-Modified Aluminide Coatings on TiAl Alloys by Pack Cementation Method", *Surface and Coatings Technol.*, vol. 132, pp. 117–123, 2000.
6. *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник.* – М.: ВИС-МАТИ, 2009 – 456 с.
7. Ворошин Л.Г., Менделеева О.Л., Сметкин В.А. Теория и технология химико-термической обработки: Учеб. пособие. – М., Минск: Новое знание, 2010. – 304 с.
8. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. – М.: *Металлургия*, 1999. – 456 с.
9. *Справочник химика: основные свойства неорганических и органических соединений* / Под ред. М. Никольского. – 2-е изд. – М.: *Химия*, 1964. – 1168 с.
10. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие / Под ред. д.т.н., проф. С.Н. Виноградова. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – 212 с.
11. Vydehi Arun Joshi, *Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features. 2Physical Metallurgy of Titanium Alloys.* Taylor & Francis Group, 2006, 248 p.