

УДК 669.295:621.785:620.193:621.78

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ПОРОШКОВОЇ СКЛАДОВОЇ НАСИЧУВАЛЬНОГО СЕРЕДОВИЩА НА КАРБООКСИДУВАННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

І. М. ПОГРЕЛЮК, В. М. ФЕДІРКО, Р. В. ПРОСКУРНЯК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Подано результати карбооксидування титанових сплавів ВТ1-0 та ОТ4 за використання вуглецевої порошкової компоненти насичувального середовища з розмірами твердих фракцій від 45 до 300 μm (насичення з сажі, графіту, деревного вугілля). Металографічними, діорометричними, профілометричними дослідженнями та рентгенівським фазовим аналізом встановлено відмінності у характеристиках сформованих модифікованих шарів. Корозійними та електрохімічними випробуваннями у 80% сульфатній кислоті виявлено підвищення ефективності карбооксидування зі зменшенням розмірів твердих фракцій вуглецевої порошкової компоненти насичувального середовища.

Ключові слова: *титанові сплави, хіміко-термічна обробка, карбооксидування, порошок вуглецю, дисперсність, корозія.*

Вступ. За структурою та властивостями потрійні сполуки титану з елементами втілення (карбооксиди, карбонітриди) є похідними від бінарних оксиду, карбіду та нітриду титану. Особливістю цих сполук є те, що не усі характеристики вони успадковують від бінарних [1, 2]. Зокрема, таким сполукам притаманні вищі твердість, зносо- та корозійна тривкість, жароміцність, радіаційна тривкість, а також електричні та магнетні властивості, що пов'язано з нелінійною зміною параметрів їх електронної структури та типу хімічного зв'язку залежно від складу [3–7].

Необхідну кількість вуглецю для формування карбооксидної фази у поверхневому шарі титанових сплавів під час термодифузійного багатокомпонентного насичення забезпечує порошкова вуглецева складова насичувального середовища [8, 9].

Мета роботи – оцінити ефективність карбооксидування титанових сплавів за використання порошкової вуглецевої складової насичувального середовища різної дисперсності.

Методика. Досліджували зразки титанових сплавів ВТ1-0 (технічно чистий титан) (α -сплав) та ОТ4 (Ti–4,2Al–1,4Mn) (псевдо- α -сплав). Після виготовлення зразки відпалювали у вакуумі за режиму: $T = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ h}$, $P = 0,05 \text{ mPa}$, $I = 0,1 \text{ mPa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ для формування вихідного структурно-фазового стану (зняття напружень, видалення водню, гомогенізації і стабілізації структури).

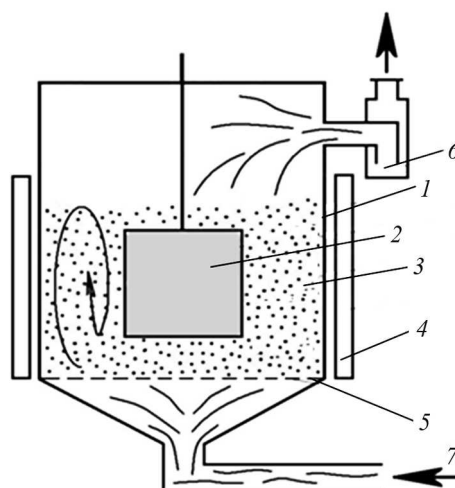
Хіміко-термічну обробку здійснювали у середовищі, яке містить газову та порошкоподібну компоненти (рис. 1). Як порошкову вуглецеву компоненту технологічного середовища за карбооксидування використовували подрібнене деревне вугілля марки Norit RK1-3, графіт ГЛ-1 та сажу Т 900, у яких дисперсність твердих фракцій зменшувалась 250...300 μm , 160...200 μm , 45...140 μm , відповідно. Зразки розміщували у порошку вуглецю (контактний спосіб насичення).

Карбооксидували зразки у вакуумі 1,3 Па за температури 900 $^\circ\text{C}$ упродовж 10 h. Оброблювали в умовах висхідної подачі газу через порошок.

Контактна особа: І. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: irynapohrelyuk@gmail.com

Рис. 1. Схема установки для хіміко-термічної обробки: 1 – камера нагріву-охолодження; 2 – зразок; 3 – вуглецевмісна порошкоподібна компонента; 4 – нагрівник; 5 – решітка для рівномірного розподілу газового потоку; 6 – пастка для дрібних частинок; 7 – газова компонента.

Fig. 1. Scheme of installation for chemical and thermal treatment: 1 – heating-cooling chamber; 2 – sample; 3 – carbon-containing powder component; 4 – heater; 5 – grating for uniform distribution of gas flow; 6 – trap for small particles; 7 – gas component.



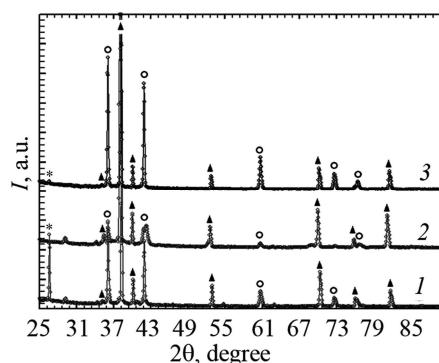
Фазовий склад поверхневих шарів визначали за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0. Металографічні дослідження здійснювали з допомогою оптичної мікроскопії (Eriquant) та електронної спектроскопії (EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy).

Корозійну та електрохімічну поведінку сплавів після карбооксидування вивчали у 80%-му водному розчині сульфатної кислоти за кімнатної температури (18°C) і вільного доступу кисню. Використовували потенціостат ПИ50-1. Поляризаційні потенціодинамічні криві знімали зі швидкістю розгортки потенціалу 10 mV/s, починаючи від стаціонарного потенціалу. Електрод порівняння – хлоридсрібний.

Результати та їх обговорення. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, за інших ідентичних параметрів оброблення найнижчу інтенсивність карбооксидування на поверхні титану VT1-0 спостерігаємо за насичення з деревного вугілля. Про це свідчить невисока інтенсивність рефлексів карбооксидної фази на дифрактограмах (рис. 2, спектр 2). Водночас інтенсивність карбооксидування за насичення з інших вуглецевих порошоків суттєва, особливо зі сажі (рис. 2, спектр 3): на дифрактограмах фіксуємо спектр ліній карбооксиду титану найвищої відносної інтенсивності.

Рис. 2. Дифрактограми, зняті з поверхні титанового сплаву VT1-0 після насичення з графіту (1), деревного вугілля (2) та сажі (3) у вакуумі 1,3 Па за температури 900°C упродовж 10 h.
▲ – α -Ti; ○ – TiC_xO_{1-x} ; * – C.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of VT1-0 titanium alloy after saturation with graphite (1), charcoal (2) and soot (3) in a vacuum of 1.3 Pa at a temperature of 900°C for 10 h.
▲ – α -Ti; ○ – TiC_xO_{1-x} ; * – C.



Значення і співвідношення інтенсивностей матричних рефлексів (α -титану) і рефлексів карбооксиду титану на дифрактограмах (рис. 2) опосередковано свідчать про те, що карбооксидні покриття, сформовані за насичення з графіту і, особливо, з деревного вугілля, тонші за сформований насиченням зі сажі. Саме за на-

сичення з деревного вугілля фіксуємо рефлeksi карбооксиду титану найнижчої відносної інтенсивності за найвищої інтенсивності рефлексів матричної фази (α -титану).

За параметрами кристалічної ґратки потрійної сполуки оцінювали її склад. Для цього використовували залежність (рис. 3), яку побудували за результатами [10, 11], згідно з якими, склад карбооксидної сполуки, сформованої за насичення зі сажі, має найбільше вуглецевої компоненти.

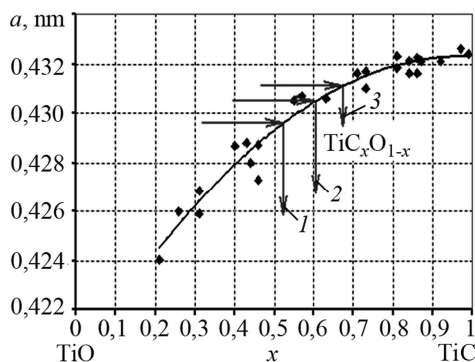


Рис. 3. Алгоритм визначення складу карбооксиду титану за параметрами його кристалічної ґратки:

1 – деревне вугілля;
2 – графіт; 3 – сажа.

Fig. 3. Algorithm for determining the composition of titanium carboxide according to parameters of its crystalline lattice:

1 – charcoal; 2 – graphite; 3 – soot.

Товщина сформованого в результаті насичення покриття, а також склад потрійної сполуки обумовлюють вищий рівень приповерхневого зміцнення титанових сплавів після насичення зі сажі. Так, поверхнева мікротвердість оброблених зразків за насичення зі сажі вища, ніж за насичення з деревного вугілля і графіту – 14,1; 9,2 та 11,8 GPa для VT1-0 і 12,3; 7,1 та 11,6 GPa для OT4, відповідно.

Якість поверхні титанових сплавів після карбооксидування у порошкових середовищах графіту і сажі відповідає 8 класу шорсткості ($R_a = 0,32...0,63 \mu\text{m}$). Суттєве збільшення шорсткості поверхні після карбооксидування за насичення з графіту (до $0,33...0,48 \mu\text{m}$) пов'язано, очевидно, з припеченням його кристаликів до оброблюваної поверхні титанових сплавів (рис. 2, спектр 1; рис. 4b). Рівень шорсткості поверхні зразків після карбооксидування зі сажі ($0,35...0,38 \mu\text{m}$), очевидно, обумовлений активними процесами карбооксидування, як і шорсткість поверхні після насичення з деревного вугілля: низька інтенсивність карбооксидування на поверхні забезпечила їй 9 клас шорсткості ($R_a = 0,16...0,32 \mu\text{m}$), а саме $0,27...0,28 \mu\text{m}$.

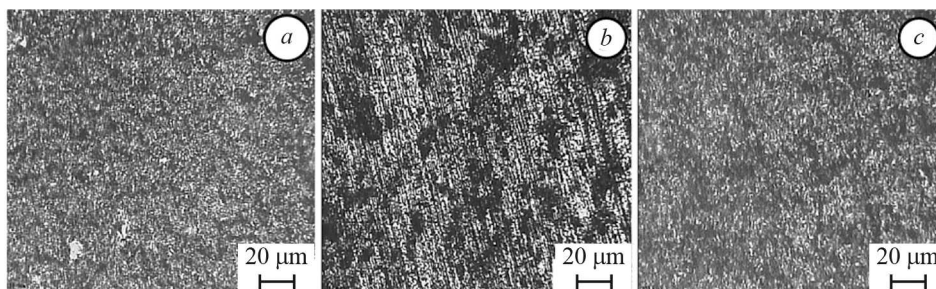


Рис. 4. Поверхня титанового сплаву VT1-0 після насичення з деревного вугілля (a), графіту (b) та сажі (c) у вакуумі 1,3 Па (900°C, 10 h).

Fig. 4. The surface of the VT1-0 titanium alloy after saturation from charcoal (a), graphite (b) and soot (c) in a vacuum of 1.3 Pa (900°C, 10 h).

Таким чином, ефективність фазоутворення (карбооксидування) за використання сажі як порошкової вуглецевої компоненти активного середовища порівняно з графітом та деревним вугіллям підвищується, про що свідчать формування

поверхневої потрійної сполуки (карбооксиду титану) з більшим вмістом вуглецевої компоненти та вищий рівень приповерхневого зміцнення. Очевидно, що за насичення в дисперснішому порошку збільшується площа контакту частинок з насичувальною поверхнею, що сприяє посиленню ролі твердофазної взаємодії, коли тісніший контакт реагентів її прискорює [12].

Ефективність екранувального механізму захисту яскраво проявляється за порівняння кінетики корозійного розчинення сплаву ВТ1-0 з поверхневою карбооксидною плівкою, отриманою за однакових температурно-часових параметрів насичення з вуглецевих порошкових середовищ різної дисперсності (деревне вугілля, графіт, сажа). Як зазначалось вище, за насичення зі сажі формується товстіша поверхнева карбооксидна плівка, що забезпечує сплаву кращу опірність до дії агресивного середовища (рис. 5a): швидкість корозії на базі 360 h становить 0,139 g/(m²·h), водночас як за насичення з графіту – 2,083 g/(m²·h). Потовщення карбооксидної плівки за підвищення температурно-часових параметрів насичення сприяє поліпшенню захисних властивостей (рис. 5b). Слабша ефективність карбооксидування за насичення з деревного вугілля обумовлює нижчу корозійну тривкість, практично на рівні необробленого металу, про що свідчить високий рівень масових втрат тестованих зразків (рис. 5a).

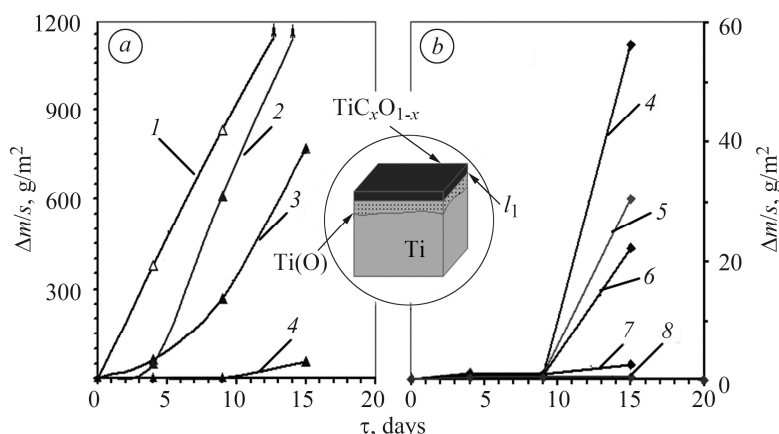


Рис. 5. Кінетика втрати маси титанового сплаву ВТ1-0 без поверхневої обробки (1) та з поверхневою карбооксидною плівкою, сформованою насиченням у вакуумі 1,3 Па з деревного вугілля (2), графіту (3) та сажі (4–8) у 80%-му водному розчині сульфатної кислоти: 2–4 – 900°C, 10 h; 5 – 900°C, 15 h; 6 – 950°C, 5 h; 7 – 950°C, 10 h; 8 – 950°C, 15 h.

Fig. 5. Kinetics of mass loss of the BT1-0 titanium alloy without surface treatment (1) and with a surface carboxiding film formed by saturation in vacuum 1.3 Pa of charcoal (2), graphite (3) and soot (4–8) in 80% aqueous solution of sulfitic acid: 2–4 – 900°C, 10 h; 5 – 900°C, 15 h; 6 – 950°C, 5 h; 7 – 950°C, 10 h; 8 – 950°C, 15 h.

Стационарні потенціали карбооксидних покривів, сформованих за насичення з графіту та деревного вугілля, знаходяться в області від'ємних значень, що відповідає активному стану необробленого титану, а покрив, сформований в середовищі сажі, має стаціонарний потенціал вище на 0,5 V. Густина струмів корозії найвища для покривів, сформованих за насичення з деревного вугілля (рис. 6, таблиця).

Анодні криві покривів, сформованих в середовищі деревного вугілля на сплавах ВТ1-0 та ОТ4, розпочинаються з ділянок активного розчинення поверхні, що свідчить про їх низький опір впливу сульфатної кислоти. Пасивацію поверхні спостерігаємо вище 0,2 V (для обох сплавів) і пасивна ділянка розповсюджується до 2 V. Криві за характером зміни струму від потенціалу дещо нагадують анодні

криві необроблених сплавів в аналогічній середовищі [13]. Очевидно, що на поверхні, крім нестехіометричного TiC_xO_{1-x} , присутня фаза α -Ti, активація якої дає підвищені струми, а пасивація поверхні відбувається внаслідок формування оксидів титану різної валентності.

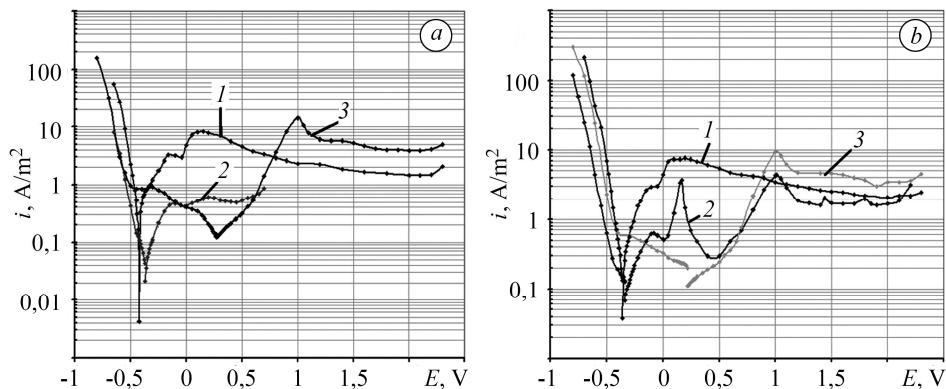


Рис. 6. Потенціодинамічні криві сплавів VT1-0 (a) та OT4 (b) з карбоксидними покриттями, сформованими насиченням у вакуумі 1,3 Па з деревного вугілля (1), графіту (2) та сажі (3) за температури 900°C впродовж 10 h, зняті у 80%-му водному розчині сульфатної кислоти.

Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of VT1-0 (a) and OT4 (b) alloys with carboxiding coatings formed by the saturation in vacuum 1.3 Pa of charcoal (1), graphite (2) and soot (3) at 900°C for 10 h, taken in a 80% aqueous solution of sulfitic acid.

Електрохімічні параметри карбоксидних покриттів на сплавах VT1-0 та OT4 у 80%-му водному розчині сульфатної кислоти

Режим оброблення у вакуумі 1,3 Па	$i, A/m^2$		E, V	
	Сплав			
	VT1-0	OT4	VT1-0	OT4
900°C, 10 h, деревне вугілля	0,258	0,58	-0,374	-0,447
900°C, 10 h, графіт	0,125	0,048	-0,336	-0,367
900°C, 10 h, сажа	0,11	0,125	0,222	0,270
900°C, 15 h, сажа	0,07	0,123	0,100	0,282
950°C, 5 h, сажа	0,05	0,06	0,423	0,122

Анодні криві покриттів, сформованих насиченням зі сажі, мають характерний для карбідів пік при ~ 1 V, який пов'язують з окисним розчиненням TiC_x до титаніл-іонів (TiO^{2+}) та CO , CO_2 [13].

Покриття, сформовані у середовищі графіту, показали найнижчі густини струмів корозії. Для сплаву VT1-0 анодна крива має кілька піків, крім основного при 1 V. Різке зростання струмів при $-0,1$ та $0,2$ V може бути наслідком дефектності (пошкодження) поверхні, оскільки покриття на сплаві OT4 в області потенціалів $-0,1 \dots +0,7$ V знаходяться в пасивному стані, а фазовий склад ідентичний.

Збільшення тривалості насичення від 10 до 15 h у середовищі сажі практично не змінює електрохімічних показників утворених покриттів (рис. 7). Стаціонарні потенціали знаходяться в області пасивних значень, а анодні струми співмірні для усіх витримок на обох сплавах. За термічного окиснення карбиду титану кисень втілюється в ґратку карбиду, займаючи вакансії і формуючи твердий розчин

карбооксиду титану змінного складу [14]. Цей процес відображають анодні криві для карбіду титану в початковий момент поляризації в інтервалі потенціалів $-0,1...+0,5$ V [13]. В області потенціалів вище $0,5$ V анодні криві для карбіду та карбооксиду титану мають ідентичний характер. З окисненням карбооксиду на його поверхні починає появлятися оксидна фаза, що призводить до гальмування процесів, яке відображається на кривих як зниження струмів.

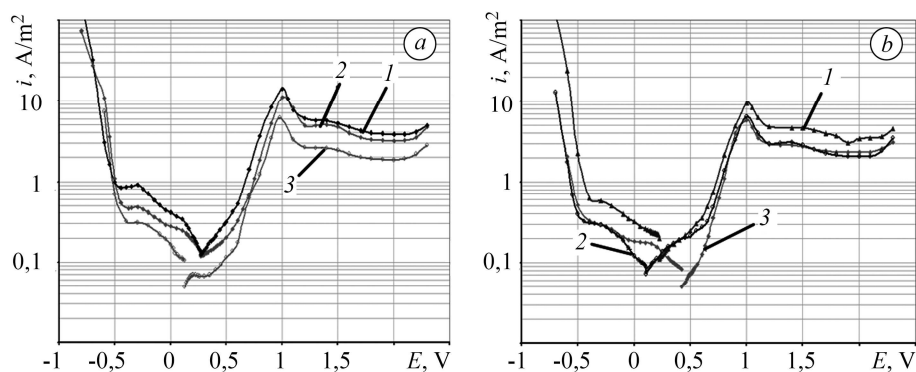


Рис. 7. Потенціодинамічні криві сплавів ВТ1-0 (а) та ОТ4 (б) з карбооксидними покриттями, сформованими насиченням у вакуумі 1,3 Па зі сажі, зняті у 80%-му водному розчині сульфатної кислоти за різного режиму оброблення:
1 – 900°C, 10 h; 2 – 900°C, 15 h; 3 – 950°C, 5 h.

Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of VT1-0 (a) and OT4 (b) alloys with carbooxidizing coatings formed by saturation in vacuum 1.3 Pa from soot taken in a 80% aqueous solution of sulfitic acid: 1 – 900°C, 10 h; 2 – 900°C, 15 h; 3 – 950°C, 5 h.

За вищої температури насичення (950°C) характер поляризаційних залежностей не змінюється (рис. 7). Проте бачимо незначне ушляхетнення стаціонарних потенціалів порівняно із 900°C, особливо для ВТ1-0, та зниження струмів корозії вдвічі (див. таблицю). Карбооксидна фаза через присутність у ній кисню буде стійкішою в розчині 80% сульфатної кислоти внаслідок полегшеного утворення оксидів титану на її поверхні та утруднення дифузії кисню вглиб через шар оксиду, а титану та вуглецю – до поверхні.

ВИСНОВКИ

Зі зменшенням розмірів твердих фракцій вуглецевої порошкової компоненти насичувального середовища від 250...300 μm до 45...140 μm інтенсифікується фазоутворення (карбооксидування) на поверхні титанових сплавів, збільшується вміст вуглецевої компоненти у сформованій потрійній сполуці (карбооксид титану) та зростає приповерхнєве зміцнення. Використання дисперсної вуглецевої порошкової компоненти насичувального середовища з розміром фракцій 45...140 μm (насичення зі сажі) збільшує ефективність карбооксидування титанових сплавів: швидкість корозії зразків сплавів ВТ1-0 та ОТ4 за оброблення в ідентичних температурно-часових умовах зменшується у ~ 15 разів порівняно з насиченням з графіту (160...200 μm). Порошкове джерело вуглецю з розмірами фракцій вище 250 μm використовувати для карбооксидування титанових сплавів недоцільно, оскільки покриття, сформовані за цих умов, не володіють достатньою тривкістю до дії агресивного середовища.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты карбооксидирования титановых сплавов ВТ1-0 и ОТ4 при использовании углеродной порошковой компоненты насыщающей среды с размерами твердых фракций от 45 до 300 μm (насыщение из сажи, графита, древесного угля). Металлографическими, дюрOMETрическими, профилометрическими исследованиями

ми и рентгеновским фазовым анализом установлены различия в характеристиках сформированных модифицированных слоев. Коррозионными и электрохимическими испытаниями в 80% растворе серной кислоты выявлено повышение эффективности карбооксидирования при уменьшении размеров твердых фракций углеродной порошковой компоненты насыщающей среды.

SUMMARY. The results of carboxiding of BT1-0 and OT4 titanium alloys are presented with the use of the carbon powder component of the saturation medium with the sizes of solid fractions from 45 to 300 μm (saturation from soot, graphite, charcoal). Metallographic, dyrometric, prophylometric and XRD studies have established the differences in the characteristics of the formed modified layers. Corrosion and electrochemical tests in 80% solution of sulfitic acid have been found to increase the efficiency of carbon dioxide by reducing the size of the solid fractions of the carbon powder component of the saturation medium.

1. Андриевский Р., Уманский Я. Фазы внедрения. – М.: Наука, 1977. – 240 с.
2. Гольдсмит Х. Дж. Сплавы внедрения: в 2-х т. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 424 с.; Т. 2. – 464 с.
3. Sobiecki J. R. and Wierzchon T. Structure and properties of plasma carbonitrided Ti–6Al–2Cr–2Mo alloy // Surf. Coat. Technol. – 2006. – **200**. – P. 4363–4367.
4. Tribological behavior at elevated temperature of multilayer TiCN/TiC/TiN hard coatings produced by chemical vapor deposition / M. Bao, X. Xu, H. Zhang, X. Liu, L. Tian, Z. Zeng, and Y. Song // Thin Solid Films. – 2011. – **520**. – P. 833–836.
5. Lapostoll F., Billard A., and Stebut von J. Structure/mechanical properties relationship of titanium-oxygen coatings reactively sputter-deposited // Surf. Coat. Technol. – 2000. – **135**. – P. 1–7.
6. Бурнышев И. Н., Шумилова М. А. Азотонауглероживание как способ повышения коррозионной стойкости и износостойкости титановых сплавов // Вестник Удмуртского ун-та. – 2011. – Вып. 2. – С. 24–29.
7. The plasma nitriding treatment of TiN/TiCN multilayer films / J. Zheng, J. Hao, X. Liu, Q. Gong, and W. Liu // Appl. Surf. Sci. – 2013. – **268**. – P. 195–203.
8. Тарасов А. Н., Павловский Н. Р., Тилипалов В. Н. Карбонитрирование титановых сплавов в древесно-угольных активированных порошковых смесях // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 6. – С. 26–30.
9. Вибір середовища для карбооксидування титанових сплавів / С. В. Гурін, В. М. Федірко, І. М. Погрелюк, О. І. Яськів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – **39**, № 6. – С. 66–70.
(Selection of a medium for the carboxidation of titanium alloys / S. V. Huryn, V. M. Fedirko, I. M. Pohrelyuk, and O. I. Yas'kiv // Materials Science. – 2003. – **39**, № 6. – P. 835–840.)
10. Алямовский С. И., Зайнуллин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.
11. Соединения переменного состава и их твердые растворы / В. С. Швейкин, В. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнуллин, А. И. Гусе, В. А. Губано, Э. З. Курмае. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. – 294 с.
12. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
13. Особенности анодного поведения карбида титана / Н. Д. Томашов, Т. В. Чукаловская, Н. П. Чеботарева, В. И. Кудрявцев // Защита металлов. – 1989. – № 6. – С. 911–919.
14. Войтович Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов. – К.: Наук. думка, 1981. – 192 с.

Одержано 15.01.2019