

УДК 669.017

І.Я. Смокович, аспірант

Т.В. Лоскутова, доцент, канд. техн. наук,

М.М. Бобіна, доцент, канд. техн. наук.

В.Г. Хижняк, професор, д-р техн. наук,

І.С. Погребова, професор, канд. хім. наук

Національний технічний Університет України «Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, корп. № 9, м. Київ, 01056

E-mail: Ira.Smokovich@gmail.com

ДИFUЗІЙНІ ХРОМОВАНІ ПОКРИТТЯ НА ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ ВТ6

Досліджено структуру, фазовий та хімічний склад дифузійних хромованих покриттів нанесених на поверхню титанового сплаву ВТ6 отриманих газовим та порошковим методами за однакових режимів насичення. Оцінено вплив температури процесу хромування на склад та будову дифузійних шарів і матриці вихідного сплаву. Визначено мікротвердість кожної зони покриття.

Ключові слова: дифузійні покриття, хромування, титан, ВТ6.

Вступ

Пошук нових зносостійких, корозійностійких, жароміцних покриттів, які здатні розширити експлуатаційні можливості титану та титанових сплавів, інтенсивно ведеться серед вітчизняного та іноземного кола науковців. В даний час існує велика кількість методів і способів нанесення захисних покриттів, кожен з яких, маючи свої характерні особливості, забезпечує одержання на металах та сплавах поверхневих шарів, що відрізняються за складом, структурою, густиною, міцністю зчеплення з основою. Якісні покриття з унікальним комплексом фізико-хімічних і механічних властивостей утворюються в процесі дифузійного насичення в ізотермічних умовах з використанням штучно створених активізованих середовищ [1].

Завдяки високому рівню твердості, міцності зчеплення, низькому коефіцієнту тертя та корозійній стійкості хромові покриття широко використовують у промисловості для сплавів на основі заліза та інших металів [2]. Найбільш розповсюдженими середовищами для дифузійного хромування сплавів є засипки, які містять порошок хрому та активатори, а також газове середовище, що містить сполуки хрому, здатні до розпадання на поверхні насичуваного металу з утворенням атомарного хрому [3]. Саме ці способи були вибрані для дифузійного насичення титанових сплавів хромом.

Постановка задачі

Робота присвячена теоретичному узагальненню і експериментальному вивченню закономірностей структуроутворення та формування на поверхні титанового сплаву ВТ6 захисних дифузійних шарів на основі хрому та їх фізичних властивостей.

Матеріали та методика експерименту

Хромування конструкційного титанового сплаву ВТ6 в газовому середовищі та з порошкових сумішей проводили при температурі 1050 °С впродовж 4 годин. В якості вихідних компонентів для утворення реакційного середовища в газовому способі використовували порошок хрому та чотиріхлористий вуглець CCl_4 . З метою зменшення в реакційному просторі компонентів повітря (N, C, O та інших) робочу камеру вакуумували до тиску 10^4 Па на початку нагрівання та на початку ізотермічної витримки перед введенням CCl_4 . Для дифузійного порошкового хромування титанового сплаву застосовували насичуючу суміш порошків хрому – 73 % за масою, активатору NH_4Cl – 5 % мас. та інертної домішки Al_2O_3 – 22 % мас.

Хімічний склад покриттів вивчали мікрорентгеноспектральним аналізом на скануючому електронному мікроскопі SamScan 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.

Експериментальні дослідження

За прийнятих умов насичення при газовому хромуванні на поверхні титанового сплаву ВТ6 утворюється дифузійне покриття, що складається з гетерогенного шару товщиною 10-12 мкм на зовнішній стороні. За даними мікрорентгеноспектрального аналізу вміст хрому в цій зоні змінюється в різних точках в досить широких межах (73,3-81,7) % мас. У відповідності до діаграми рівноважного стану системи Ti-Cr [4], слід вважати, що структура даного шару складається з β -Ti(Cr) та евтектоїду (β -Ti(Cr) + Cr_2Ti) (рисунок 1). Під нею розташований шар сірого кольору товщиною 2,0-2,5 мкм, що за своїм хімічним складом може бути ідентифікований як твердий розчин хрому в α -Ti з вмістом хрому 0,87 % мас. Нижче нього знаходиться зона товщиною 2,5-3,0 мкм, в якій спостерігаються виділення

вторинних фаз. Кількість хрому в ній 6,1- 6,3 % мас. Ще один підшар має товщину 1,5-2,0 мкм, містить 0,6-0,5 % мас. Cr, що також відповідає твердому розчину хрому в α -Ti.

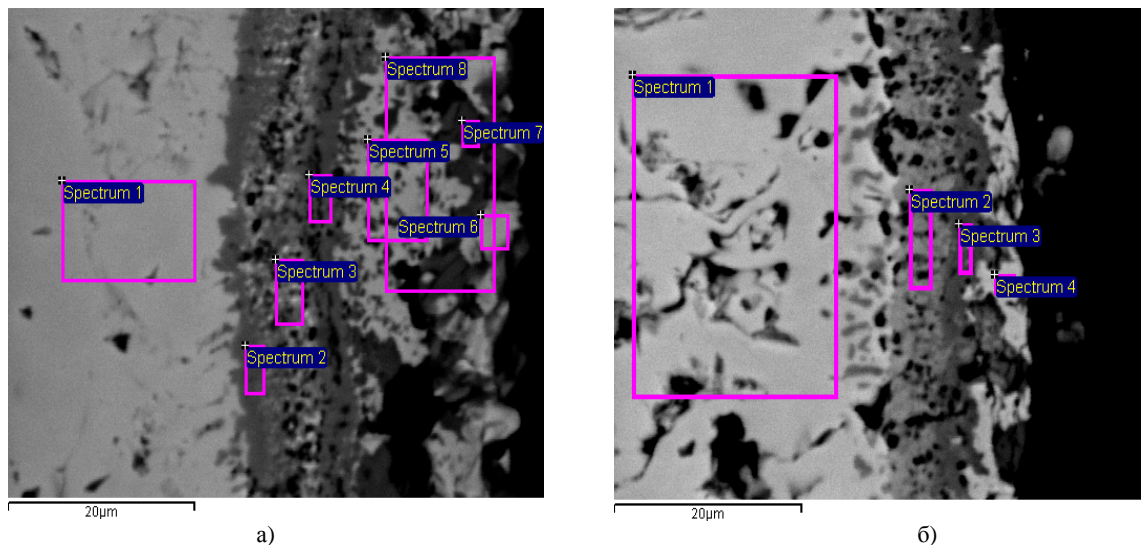


Рисунок 1 – Поперечний переріз покриттів, отриманих шляхом газового хромування титанового сплаву ВТ6 (температура насичення 1050°C, час 4 години) ($\times 1000$ (а), $\times 500$ (б))

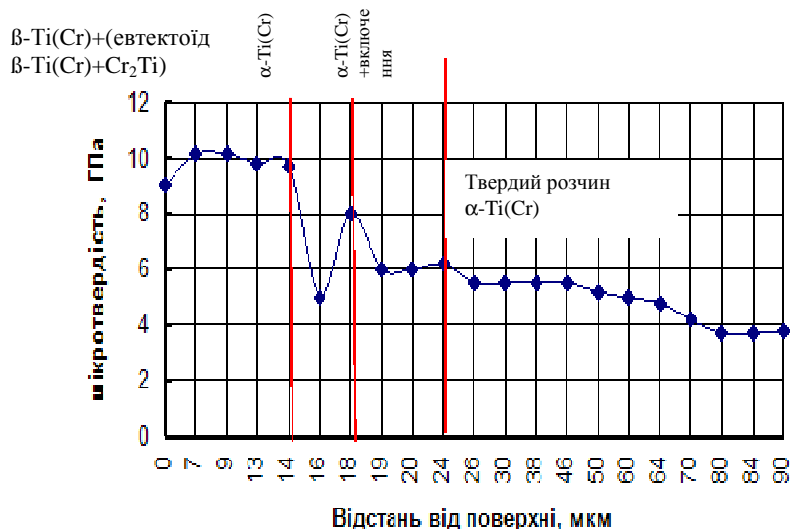


Рисунок 2 – Розподіл мікротвердості по перерізу дифузійного шару отриманого шляхом газового хромування титану (температура насичення 1050 °С, час 4 години)

Найближче до матриці розташована зона стовпчастих кристалітів товщиною 85-100 мкм. Хром в цій зоні значно перевищує граничний вміст для α -Ti(Cr) і змінюється в межах від 4,58 % мас. на глибині 30 мкм до 3,66 % мас. на глибині 50 мкм і потім плавно зменшується до 0,12 % мас. на відстані від поверхні 100 мкм. Можна передбачити, виходячи з форми зерен, що це пересичений твердий розчин хрому в α -Ti, який утворився внаслідок прискореного охолодження.

В хромуваних покриттях, отриманих на титановому сплаві ВТ6 газовим методом в закритому реакційному просторі з подвійним вакуумуванням, майже не виявлено кисню і відсутній азот. Кисень присутній тільки в тонкому приповерхневому шарі, товщиною менше 1 мкм в кількості (32,0-33,0) % мас., що відповідає фазі TiO_2 . Ближче до матриці кисень знаходиться лише в окремих включеннях в кількості, що не перевищує (10-12) % мас. – фаза Ti_2O .

Встановлено, що максимальну мікротвердість має зона, яка відповідає найбільшому вмісту фази Cr_2Ti зовнішнього приповерхневого шару (15 мкм від поверхні) і знаходиться в межах 9,0–10,2 ГПа (рисунок 2). В області α -Ti(Cr) мікротвердість знижується до 6,0–4,0 ГПа, а в зонах з включеннями спостерігаються окремі піки збільшення мікротвердості до 8,0 ГПа.

Відомо, що високі температури негативно впливають на властивості титану та титанових сплавів за рахунок росту зерна та можливого утворення «корзинчастих» структур [5]. Тому досліджено

можливість хромування титану в замкнутому реакційному просторі з використанням тієї ж суміші реагентів для утворення активної газової фази, при температурі 850 °С. Температуру вибирали таким чином, щоб насичення проходило в інтервалі температур, близьких до температури поліморфного перетворення титану. Відомо, що для титану температура $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення складає 882 °С. Хром є β -стабілізатором для титану і знижує температуру поліморфного перетворення [4]. То ж насичення повинно проходити саме в β -області.

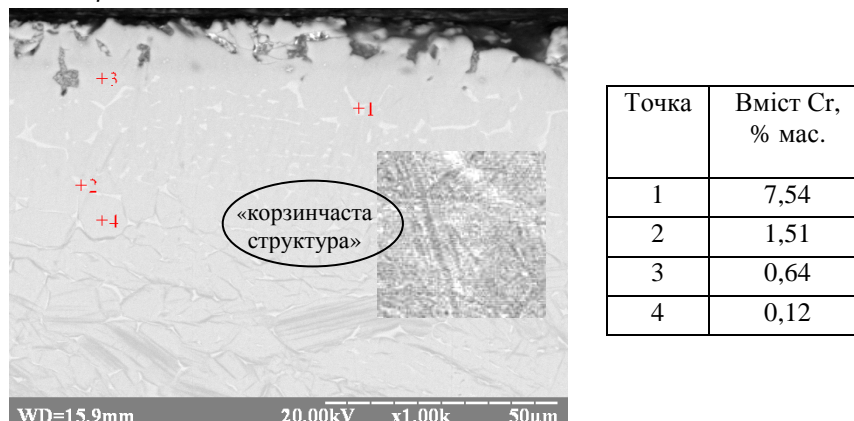


Рисунок 3 – Розподіл хрому по поперечному перерізі покриття нанесеного методом газового хромування (температура насичення 850 °С, час 4 години)

Внаслідок хромування при температурі 850 °С впродовж 4 годин на поверхні титанового сплаву ВТ6 утворюється покриття, в якому добре відрізняються три зони (рисунок 3), кожна з яких в своєму складі має збагачену та збіднену хромом складові. Зовнішня зона складається зі світлих зерен α -Ti(Cr). Вміст хрому в цій фазі не перевищує (0,6-0,8) % мас. На границях цих зерен спостерігаються більш світлі включення β -Ti(Cr) з вмістом хрому (7,7-8,6) % мас. Саме така концентрація хрому стабілізує β -титан при кімнатній температурі. Розташування відносно багатой хромом фази на межах зерен пояснюється переважною граничною дифузією хрому в титані, особливо при низьких температурах. Товщина цієї зони (2,0-2,5) мкм.

Нижче знаходиться область твердого розчину хрому в α -Ti(Cr), на границях якої формуються темні зерна з світлими включеннями, середній розмір яких не перевищує 0,2 мкм. Рентгеноструктурно встановлено, що це метастабільна фаза CrTi₄, що утворилася за рахунок нерівноважного охолодження. Загальний вміст хрому в темній структурі змінюється в інтервалі (4,2-6,4) % мас. Внутрішня зона, як і зовнішня, складається з зерен α -Ti(Cr), по границях яких розташовується β -Ti(Cr). Її товщина – (30-40) мкм. Кількість β -фази зменшується по мірі віддаленості від поверхні від 10 % за об'ємом на межі із середньою зоною, до повного зникнення на глибині (17-20) мкм. На поверхні хромованого титанового зразку на глибині не більше 2 мкм визначені сліди фази Ti₂O.

Максимальна мікротвердість відповідає середній зоні, в якій присутні інтерметалідні включення, але вона не перевищує 9,0 ГПа. Це майже на 1,5 ГПа нижче, ніж в покриттях отриманих при температурі 1050 °С. Вміст хрому на поверхні менший приблизно в 10 разів. До того ж, нам не вдалося позбутися «корзинчастої» структури, яка значно знижує пластичність та в'язкість титану. Тому, за оптимальну температуру хромування титанового сплаву ВТ6 вибрано 1050 °С.

При хромуванні з порошкових сумішей за прийнятих умов насичення на поверхні титанового сплаву утворюється покриття, що складається з кількох зон, які відрізняються за фазовим та хімічним складом (рисунок 4). Дифузійний поверхневий шар товщиною 15-20 мкм згідно результатів мікрорентгеноспектрального аналізу містить 93,1 – 78,1 % мас. Cr, 4,8 – 17,7 % мас. Ti, Al – 1,7 % мас., V – 1, 5 % мас., O – 7,6 % мас. Така відмінність в кількісних співвідношеннях між хромом та титаном в різних точках шару, свідчить про його гетерогенність, і відповідно до діаграми рівноважного стану системи Cr–Ti [5], покриття скоріше всього складається з суміші зерен Cr₂Ti та евтектоїду (α -Ti(Cr)+Cr₂Ti). Під цією зоною розташований шар α -Ti(Cr), товщиною (80-90) мкм, в якому спостерігаються дисперсні включення фази CrTi₄. Кількість цих включень максимальна на глибині (20-40) мкм і зменшується по мірі віддалення від межі з гетерогенним шаром. Слід зазначити, що по всій товщині цієї зони в α -Ti розчиняється 6,8-6,3 % мас. Al та 7,5-6,6 % мас. V. На глибині 90 мкм включення CrTi₄ майже відсутні, а вміст хрому наближується до його вмісту в твердому розчині. В деяких місцях, найчастіше на стиках границь зерен, зустрічаються зерна, що за структурою та хімічним складом відповідають евтектоїду. Утворення таких зерен пояснюється прискороною граничною дифузією хрому в титані.

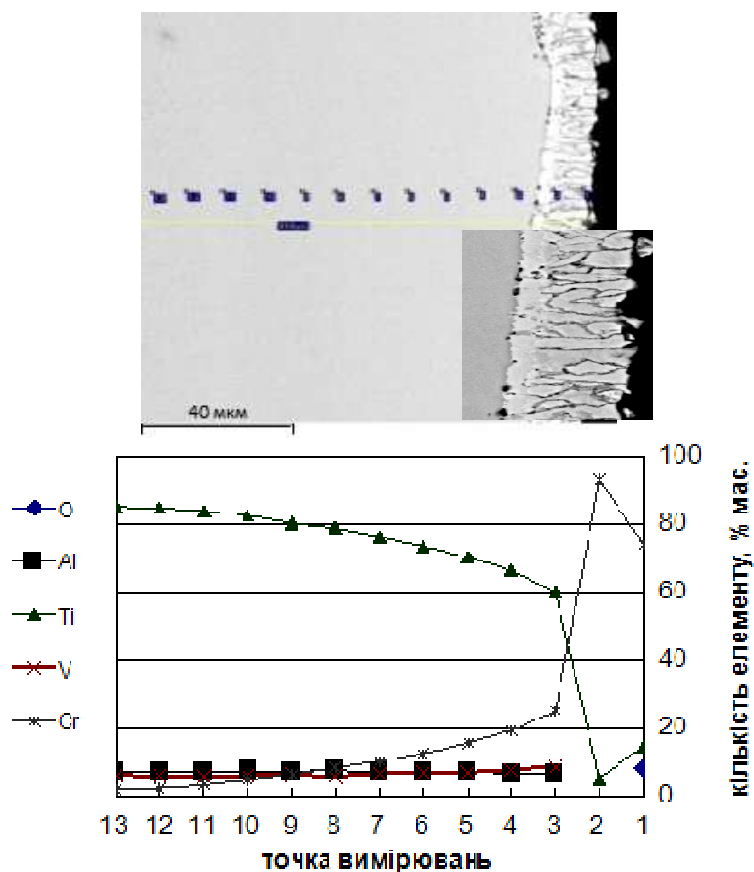


Рисунок 4 – Мікроструктура та хімічний склад хромованого покриття нанесеного порошковим методом (температура насичення 1050 °С, час 4 години)

Мікротвердість зовнішнього поверхневого шару коливається в межах 6,5 – 9,0 ГПа, що зумовлено гетерогенною будовою структури. Також наявність в цьому шарі кисню, який потрапив із атмосфери в процесі насичення, як домішки проникнення, може викликати внутрішні напруження в покритті, що додатково впливає на зміну його мікротвердості. В зоні α -Ti(Cr,Al,V) з дисперсними включеннями CrTi₄ мікротвердість становить 5,0 – 6,5 ГПа, на відстані 100 – 220 мкм від поверхні в області твердого розчину α -Ti(Cr) – 4,5 ГПа.

Нанесення хромованих покриттів при T = 1050 °С впродовж 4 годин на поверхню титанового сплаву ВТ6, як з порошкових сумішей так і газовим методом, забезпечує утворення багатофазного дифузійних шарів з високої мікротвердістю, що є перспективним для підвищення зносостійкості сплаву.

Висновки

1. В результаті хромування при температурі 1050°C впродовж 4 годин, як газовим, так і порошковим методом, на поверхні титанового сплаву ВТ6 утворюється дифузійне покриття, що складається з гетерогенної зони загальною товщиною 20 – 25 мкм мікротвердість якої становить 9,0 – 10,2 ГПа. Безпосередньо під нею розташовано твердий розчин хрому в α -Ti товщиною 100 – 120 мкм мікротвердістю 5,0 – 4,5 ГПа.

2. Зниження температури процесу газового хромування до 850 °С, не призводить до усунення "корзинчастої структури" та зменшення розміру зерна.

3. Хромові покриття, отримані запропонованим методом, можна рекомендувати для практичного використання на деталях та елементах приладів виготовлених з титанового сплаву ВТ6 з метою підвищення їх мікротвердості та зносостійкості.

Бібліографічний список використаної літератури

1. Ляхович Л.С. Перспективы химико-термической обработки титана и его сплавов / Л.С. Ляхович // Защитные покрытия на металлах. — 1976. — № 10. — С. 20–24.

2. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. — М.: Машиностроение, 1964. — 451 с.

3. Ворошнин Л.Г. Теория и технология химико-термической обработки: учебное пособие / Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин. — М.: Новое знание; Минск: Новое знание, 2010. — 304 с.

4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 3 [ред. Н.П. Лякишева]. — М: Машиностроение, 2000. — 448 с.

5. Vydehi Arun Joshi. Titanium alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features. 2 Physical Metallurgy of Titanium Alloys / Vydehi Arun Joshi. — Taylor & Francis Group, 2006. — P. 247.

Надійшла до редакції 1.03.2013 р.

Смокович И.Я., Лоскутова Т.В., Бобина М.М., Хижняк В.Г., Погребова И.С. Диффузионные покрытия на основе хрома на титановом сплаве VT6

В работе исследовано структуру, фазовый и химический состав диффузионных хромовых покрытий нанесенных на поверхность титанового сплава VT6 полученных газовым и порошковым методами при одинаковых режимах насыщения. Оценено влияние температуры процесса хромирования на состав и строение диффузионных слоев и матрицы исходного сплава. Определена микротвердость каждой зоны покрытия.

Ключевые слова: диффузионные покрытия, хромирования, титан, VT6.

Smokovich I., Loskutova T., Bobina M., Khizhnyak V., Pogrebova I. Diffusive chromings coverages on VT6 titanium alloy

Structure, phase and chemical composition of diffusive chrome coatings on the VT6 titanium alloy obtained by gas and powder-like methods at the identical terms of satiation are investigated in this article. Influence of temperature on parameter process of chrome-plating is calculated on composition and structure of diffusive layers and matrix of initial alloy. Microhardness of every area of coatings is defined.

Keywords: diffusive coatings, chrome-coatings, titanium, VT6.