

УДК 621.785

Вплив титаноалюмохромовання на склад, структуру, властивості сплаву ХН55ВМТКЮ

В. Г. Хижняк, доктор технічних наук, професор

Т. В. Лоскутова, кандидат технічних наук

О. Е. Дацюк

Є. О. Чуб

Національний технічний університет України імені І.Сікорського – “КПІ”, Київ

В роботі встановлена можливість утворення на поверхні сплаву ХН55ВМТКЮ, методом дифузійної металізації в порошковій суміші багатокомпонентних покриттів фазового складу: Al_2O_3 , $AlNi_2Ti$, $TiNiAl$, $MeNi$. Товщина шару зони сполук становить 55,5 – 60,0 мкм. В результаті титаноалюмохромовання жаростійкість сплаву ХН55ВМТКЮ при температурі 1000 °С зростає в 10,6 разів.

До матеріалів, які експлуатують за високих температур, висуваються значні вимоги щодо жаростійкості – властивості протидіяти хімічному руйнуванню при робочих температурах. Жаростійкість сплавів в окислювальному середовищі зумовлена захисними властивостями оксидів металів, що утворюються на поверхні. Останні гальмують дифузію азоту, кисню до основи і таким чином перешкоджають розвитку газової корозії у виробках. Основними елементами, які підвищують жаростійкість сплавів, є хром, кремній, алюміній.

В роботі [1] наведені результати досліджень бази даних про відомі жаростійкі покриття, які знаходяться на стадії дослідження, розробки або впроваджені у виробництво. Розглянуто сучасний рівень дифузійних покриттів і наведено результати останніх досягнень в галузі отримання багатокомпонентних алюмінідних покриттів.

Дифузійні жаростійкі покриття можна нанести в закритому реакційному просторі з газової фази в суміші порошоків алюмінію та активаторів, за участю рідкої фази з розплавів алюмінію, бури [1 – 4] тощо. Слід зазначити, що область використання таких покриттів стосується також конструкційних сталей у випадку можливої заміни жаростійких сплавів на більш дешеві сталеві з покриттями, а також інструментальних сталей та твердих сплавів для підвищення їх експлуатаційних властивостей. Для останніх температурні умови експлуатації такі ж важкі, як і для жароміцних сплавів. На поверхні інструментів методом хімічного осадження з газової фази, методами ХТО формуються багатшарові покриття за участю TiC, TiN, Al_2O_3 [5]. В цій композиції шарів саму високу жаростійкість має оксид

алюмінію Al_2O_3 . Надтверді сполуки TiC , TiN стійкі за умов абразивного, ерозійного видів зношування, тертя ковзання без змащування.

За останні роки досягнуто певних успіхів в дослідженні та використанні в якості жаростійких матеріалів титаноалюмінієві сплави [6]. Головною особливістю подвійних $\text{Ti} - \text{Al}$ та потрійних $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Me}$ сплавів є здатність утворювати при окисленні захисні плівки. Відомо, що біля 60–70 % мас. алюмінію необхідно для утворення на сплаві $\text{Ti} - \text{Al}$ захисної плівки Al_2O_3 .

Практичне використання сплавів $\text{Ti} - \text{Al}$ обмежене внаслідок їх крихкості. Відомо, що потрійні сплави $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Cr}$ мають хороші механічні та жаростійкі властивості. Перша група сплавів $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Cr}$ на основі τ -фази (TiAl) стійка до окислення в діапазоні температур 750–900 °C і схильна до відшарування при температурах вищих за 1000 °C. Друга група сплавів багатих хромом на основі фази Лавеса $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Cr})_2$ стійка до окислення при температурах вищих за 900 °C.

В роботі [6] показано, що сплави $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Cr}$ з τ -фази та фази Лавеса демонструють високу стійкість до окислення при температурах до 1100 °C. Кращу жаростійкість проявив сплав $\text{Ti}_{0,25}\text{Al}_{0,55}\text{Cr}_{0,2}$, що складається з τ -фази (70–75 %) та фази Лавеса (25–30 %). Подальше підвищення стійкості до окислення можливе при легуванні сплаву $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Cr}$ в незначній кількості (0,1–0,5 % ат.) гафнієм, кремнієм, іншими металами. Слід зазначити, що науково-технічні публікації щодо багатокомпонентних покриттів за участю титану, алюмінію, хрому на жароміцних сплавах досить обмежені.

Метою роботи є встановлення можливості нанесення на поверхню жароміцного сплаву ХН55ВМТКЮ дифузійних покриттів за участю титану, алюмінію, хрому визначення фазового та хімічного складів, структури, мікротвердості отриманих покриттів. Нанесення покриття здійснювали методом дифузійної металізації в порошковій суміші Ti (15 % мас.), Al (15 % мас.), Cr (25 % мас.), Al_2O_3 (40 % мас.), NH_4Cl (5 % мас.) при температурі 1070 °C протягом 4 годин.

Результати досліджень фазового та хімічного складів, структури покриттів на жароміцному сплаві ХН55ВМТКЮ наведено на рис. 1 і 2. Встановлено, що при трикомпонентному насиченні титаном, алюмінієм та хромом на поверхні сплавів формується багатофазне багат шарове покриття, для якого можна відзначити зони – сполук, стовпчастої зони, перехідної зони.

Особливістю будови покриттів отриманих за запропонованим способом є наявність зони, яка складається з шарів сполук: Al_2O_3 ; TiNiAl (g – фаза); AlNi_2Ti (фаза Хастлера). Загальна товщина цієї зони 38,0–40,0 мкм. Безпосередньо до перехідної зони примикає зона стовпчастих кристалів: світлі кристали на темному фоні (рис. 2 б).

Границі між шарами зон I, II, III, на структурі при розгляді у світловому мікроскопі (рис. 2 а) слабо розвинені, в основному прямі лінії. Покриття практично безпористі.

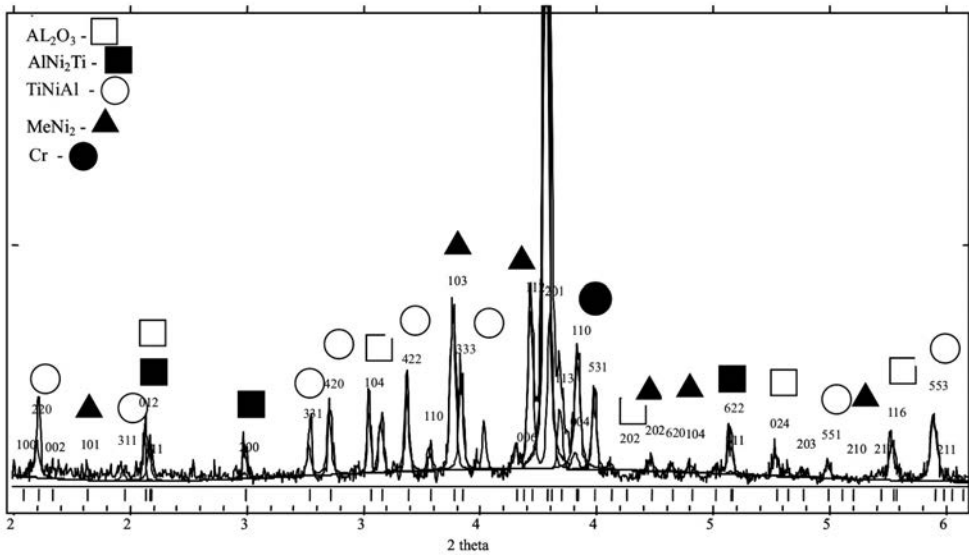
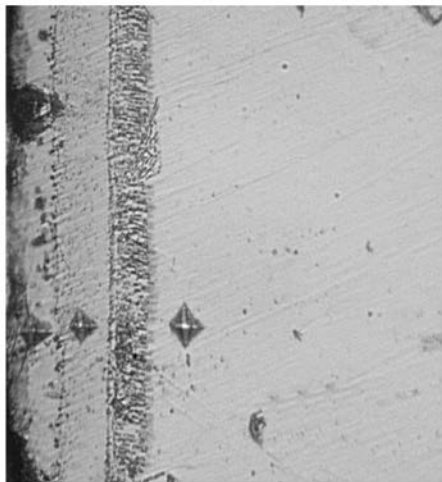
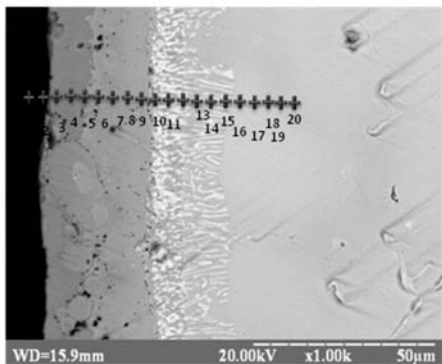


Рис. 1. Рентгенограма титаноалюмохромовані покриття на сплаві ХН55ВМТКЮ (поверхня). Випромінювання $Cu_{K\alpha 1}$ з довжиною хвилі $\lambda = 0,1541841$ нм.



а



б

Рис. 2. Мікроструктура титаноалюмохромованого покриття на сплаві ХН55ВМТКЮ; а – світловий мікроскоп; б – електронний мікроскоп; а – $\times 500$.

Стовпчасті кристали при розгляді в електронному мікроскопі (рис. 2 б) мають світлий, майже білий колір і розташовані на темному фоні. Сполука темного фону – це $MeNi_2$. На границі зон II – III сполука відповідає наступному складу: $Ni_{57}Al_{13}Cr_{10}Ti_{10}Co_{10}$ біля перехідної зони – $Ni_{56}Al_4Cr_{20}Ti_{10}Co_{10}$.

Серед насичуючих елементів Ti, Al, Cr максимальну концентрацію в покритті мають Ti та Cr; вміст Ti в g-фазі досягає 50 % мас., а потім монотонно зменшується за товщиною шару фази $MeNi_2 (Ti_{10}Al_{10}Cr_5 Ni_{65}Co_{10})$. В зоні стовпчастих кристалів титан зосереджений в основному в темній зоні – фаза $MeNi_2$, де його концентрація становить 7,5 – 9,8 % мас.

Максимальна концентрація хрому встановлена для зони стовпчастих кристалів, де досягає 60 % мас. З наведених вище результатів видно, що хром переважно знаходиться в світлих кристалах. Слід зазначити, що молібден, який присутній в зоні стовпчастих кристалів в кількості 0,63 – 1,50 % мас., розчиняється лише в світлих

кристалах. В роботі [7] показано можливість формування на жароміцних сплавах, в зонах збагачених вольфрамом, молібденом, хромом, μ -фаз типу $(\text{Ni}, \text{Co})_7(\text{Cr}, \text{W}, \text{Re}, \text{Mo})$. Можна вважати за цілком можливе утворення μ -фаз різного складу в титаноалюмохромованих покриттях на сплаві ХН55ВМТКЮ.

Мікротвердість шарів титаноалюмохромового покриття змінюється від 3,8 до 10,8 ГПа. Максимально мікротвердість була встановлена для шару стовпчастих кристалів – 9,8 – 10,8 ГПа, для шару сполуки TiNiAl – 5,8 – 6,2; для шару сполуки AlNi_2Ti – 5,8 – 6,8; перехідної зони – 3,8 – 4,0 ГПа.

Отримані в роботі на сплаві ХН55ВМТКЮ титаноалюмохромові покриття мають значну концентрацію Ti , Al , Cr , практично безпористі, окремі складові мають значну мікротвердість і, таким чином, можуть бути перспективними при експлуатації в умовах дії високих температур. Встановлена можливість утворення на поверхні сплаву ХН55ВМТКЮ, методом дифузійної металізації в порошковій суміші Ti (15 % мас.); Al (15 % мас.); Cr (25 % мас.); Al_2O_3 (40 % мас.); і NH_4Cl (5 % мас.) при $t = 1070$ °С; $\tau = 4$ години, багатокомпонентних покриттів Ti , Al , Cr . Титаноалюмохромовані покриття складаються з фаз: Al_2O_3 ; g -фаза TiNiAl ; фаза Хастлера AlNi_2Ti ; MeNi_2 – зона стовпчастих кристалів.

Проведено випробування вихідного сплаву та сплаву з покриттям на жаростійкість при температурі 1000 °С протягом 100 годин в умовах природньої аерації. Встановлено зростання маси вихідного сплаву в процесі окислення на 360,0 г/м², титаноалюмохромованого – на 34,0 г/м². Можна вважати, що в результаті титаноалюмохромовання жаростійкість сплаву ХН55ВМТКЮ при 1000 °С зростає в 10,5 разів.

Висока жаростійкість отриманого покриття зумовлена в першу чергу його хімічним складом. Відомо [7], що хром, максимальна концентрація якого в покритті досягає 27,5 % мас. на поверхні та 40,5 % мас. в зоні стовпчастих кристалів, може виконувати бар'єрні функції. При високих температурах він гальмує дифузію алюмінію з покриття в основу і таким чином стабілізує існування оксиду Al_2O_3 .

Значна кількість титану, який порушує суцільність плівки оксиду Al_2O_3 , має місце лише на поверхні. Негативний вплив титану компенсується значним вмістом в покритті хрому та нікелю (рис. 3).

Мікротвердість отриманих в роботі шарів покриття становила: TiNiAl – 5,8 – 6,2 ГПа; для сполуки AlNi_2Ti – 5,8 – 6,8; стовпчаста зона – 9,8 – 10,8 ГПа; перехідна зона – 3,8 – 4,0 ГПа.

Таким чином в результаті проведених досліджень встановлено, що на поверхні сплаву ХН55ВМТКЮ в результаті титаноалюмохромовання в порошковій суміші Ti , Al , Cr при $t = 1070$ °С впродовж чотирьох годин формується багатокомпонентне покриття на основі сполук: Al_2O_3 , AlNi_2Ti , TiNiAl , MeNi . Висока концентрація по поверхні Al (17 % мас.), Cr (27 % мас.) в покриттях сприяють зростанню жаростійкості сплаву при $t = 1000$ °С в порівнянні з вихідним в 10,5 разів. Отримані в роботі покриття можуть бути використані для підвищення роботоздатності виробів із сплаву ХН55ВМТКЮ при високих температурах.

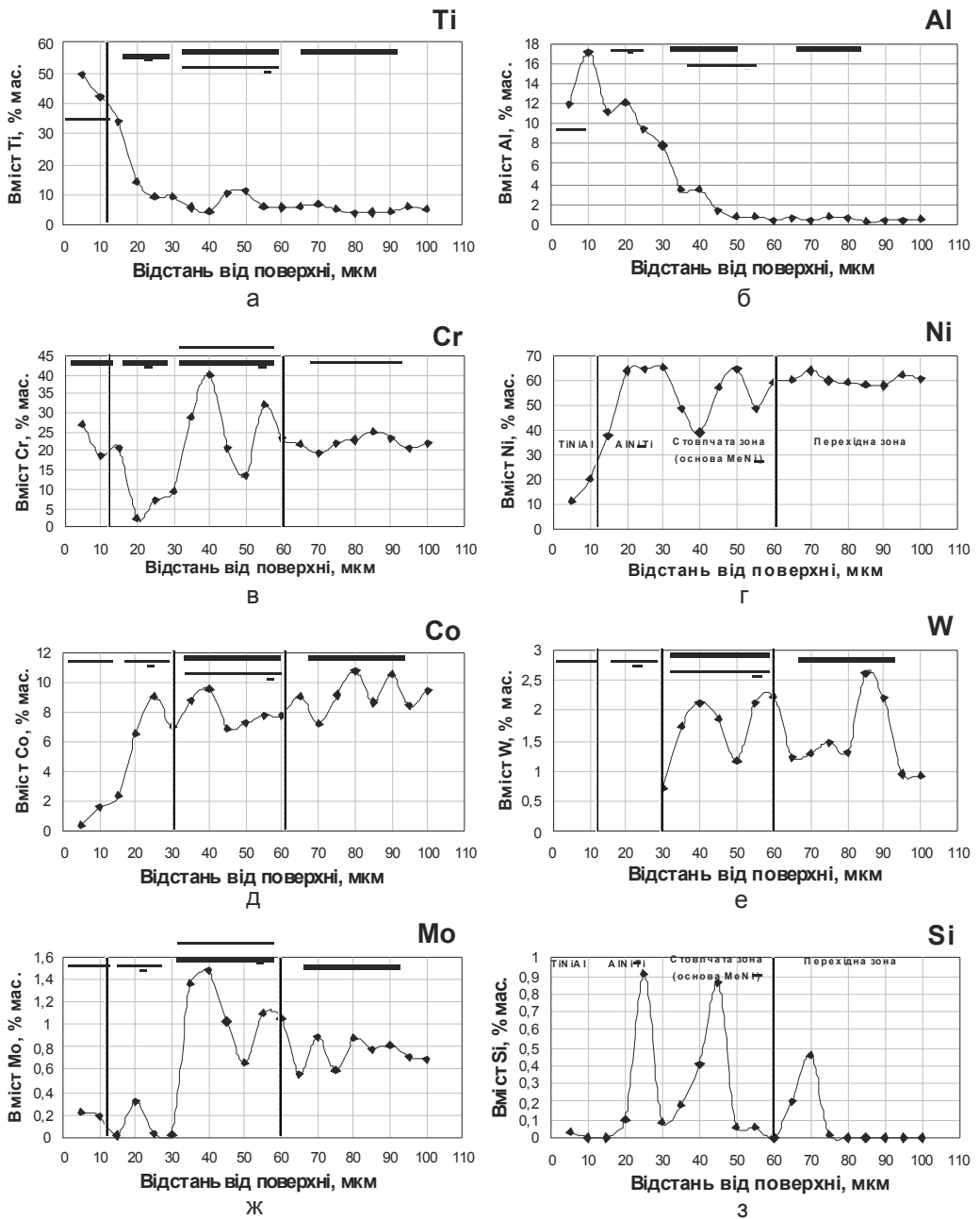


Рис.3. Розподіл елементів за товщиною титаноалюмохромованого покриття на сплаві XH55BMTKY.

Література

1. Roland Streiff. Protection of materials by advanced high temperature coatings. Journal de physique IV. Colloque C9, supplement au journal de physique III. – 1993. – vol.3. – P. 17 – 41.

2. Coral M., Pytel M., Dychton K., Nowotnik A. Kinetic growth and oxidation resistance of aluminide coatings deposited the CVD method on Re80 superalloy. *Journal of minerals and materials and engineering*. – 2012. – P. 853 – 857.
3. Patama Vissutti pitukul, Nuntiya Simvanutpong and Panyawat Wangyao. Aluminizing of nickel-based superalloys grade in 738 by powder liquid coating materials transactions. – 2010. – vol.51. – №5. – P. 982 – 987.
4. Maik Frohlich, Reinhold Braun and Christoph Leyens. The Ti – Al – Cr based coatings for high temperature oxidation of γ -TiAl. *Materials science forum trans tech publications*. – Switzerland.: 2010. – vol.638 – 642. – P. 1306 – 1311.
5. Bhat, Deepak G. Coatings for cuttings tools. *Journal of Metals*. – 1986. – vol. 38. – P. 68 – 69.
6. Fox – Rabinovich G. S., Wilkinson D. S., Veldhuis S. C., Dosbaeva G. K., Weaterly G. C. Oxidation resistant Ti – Al – Cr alloy. *Intermetalliks*. – 2006. – vol.14. – P. 189 – 197.
7. Коломыцев П. Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов. – М.: Металлургия, 1991. – 236 с.

References

1. Roland Streiff. Protection of materials by advanced high temperature coatings. *Journal de physique IV. Colloque C9, supplement au journal de physique III*. – 1993. – vol. 3. – P. 17 – 41.
2. Coral M., Pytel M., Dychton K., Nowotnik A. Kinetic growth and oxidation resistance of aluminide coatings deposited the CVD method on Re80 superalloy. *Journal of minerals and materials and engineering*. – 2012. – P. 853 – 857.
3. Patama Vissutti pitukul, Nuntiya Simvanutpong and Panyawat Wangyao. Aluminizing of nickel-based superalloys grade in 738 by powder liquid coating materials transactions. – 2010. – vol.51. – № 5. – P. 982 – 987.
4. Maik Frohlich, Reinhold Braun and Christoph Leyens. The Ti – Al – Cr based coatings for high temperature oxidation of γ -TiAl. *Materials science forum trans tech publications*. – Switzerland.: 2010. – vol. 638 – 642. – P. 1306 – 1311.
5. Bhat, Deepak G. Coatings for cuttings tools. *Journal of Metals*. – 1986. – vol.38. – P. 68 – 69.
6. Fox – Rabinovich G. S., Wilkinson D. S., Veldhuis S. C., Dosbaeva G. K., Weaterly G. C. Oxidation resistant Ti – Al – Cr alloy. *Intermetalliks*. – 2006. – vol.14. – P. 189 – 197.
7. Kolomytcev P.T. Vysokotemperaturnye zashitnye pokrytiya dlya nikelovykh spлавov. – М.: Metalyrgiya, 1991. – 236 с.

Одержано 05.06.18

В. Г. Хижняк, Т. В. Лоскутова, О. Э. Дацюк, Е. А. Чуб

Влияние титаноалюмохромирования на состав, структуру, свойства сплава ХН55ВМТКЮ

Резюме

Комплексное насыщение жаропрочного сплава ХН55ВМТКЮ проведено в порошковой смеси металлов Ti (15 % масс.), Al (15 % масс.), Cr (25 % масс.), Al_2O_3 (40 % масс.), NH_4Cl (5 % масс.) в контейнерах с плавящимся затвором при температуре

1050 °С в течение 4 часов. Образцы с покрытиями были исследованы методами современного физического материаловедения. При принятых условиях титаноалюмохромирования на поверхности сплава ХН55ВМТКЮ формируется многослойное покрытие из соединений Al_2O_3 , TiNiAl (g-фаза) AlNi₂Ti (фаза Хастлера). Концентрация Ti, Al, Cr на внешней стороне покрытия составляет соответственно 50,0; 17,5; 27,5 % масс. В результате титаноалюмохромирования жаростойкость сплава ХН55ВМТКЮ при температуре 1000 °С возрастает в 10,6 раз по сравнению с исходным. Максимальная микротвердость обнаружена для зоны столбчатых кристаллов – 9,8 – 10,8 ГПа.

V. G. Khizhnyak, T. V. Loskutova, O. E. Datsyuk, Ye. O. Chub

Influence of titanoalumo-chromination on the composition, structure, properties of ХН55ВМТКЮ alloy

Summary

The complex saturation of the heat-resistant alloy ХН55ВМТКЮ was carried out in a powder mixture of metals Ti (15 % by weight); Al (15 % by weight); Cr (25 % by weight); Al_2O_3 (40 % by weight); NH_4Cl (5 % by weight) in flashing containers at a temperature of 1050 °C for 4 hours. The samples with coatings were investigated by methods of modern physical material science. Under the accepted conditions of titanium-alumo-chromination, a multilayer coating of Al_2O_3 , TiNiAl (g-phase) AlNi₂Ti (Hustler phase) is formed on the surface of the alloy ХН55ВМТКЮ. The concentration of titanium, aluminum, chromium on the outside of the coating is 50.0, respectively; 17.5; 27.5 % by weight. As a result of titanium aluminum chromium alloys ХН55ВМТКЮ at a temperature of 1000 °C increase in 10,6 times in comparison with the initial. The maximum microhardness was found for the columnar crystal zone – 9.8 – 10.8 GPa.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2018 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 40 грн., передплата на рік – 160 грн.

Ціна архівних номерів 1995 – 2017 рр. – 10 грн.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

банк ДКСУ в м. Києві, р/р 31257293112215, код банку 820172

Отримувач – ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,

з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника **просимо надсилати до редакції,** вказавши номер і дату платіжного документа.