

Формування багатокомпонентних захисних покриттів на нікелі: структура, фазоутворення, фізико-хімічні властивості

В.Г. Хижняк¹, О.Е. Дацюк¹, Н.А. Харченко², Т.П. Говорун^{2,*}, Г.А. Голубовська², Н.І. Шумакова²

¹ Національний технічний університет України «КПІ», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна
² Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Отримано 02.04.2015; у відреагованій формі – 20.04.2015; опубліковано online 10.06.2015)

Запропоновано способи алюмосиліціювання та титаноалітування нікелю в суміші порошоків металів, оксиду алюмінію Al_2O_3 і хлористого амонію NH_4Cl . Встановлено фазовий та хімічний склад, структура, мікротвердість дифузійних багатокомпонентних покриттів за основи алюмінію, кремнію і титану на нікелі. Показано, що дифузійні покриття складаються із зони сполук та перехідної зони, яка є твердим розчином насичуючих елементів в нікелі.

Ключові слова: Дифузійні покриття, Алюмосиліціювання, Титаноалітування, Твердий розчин, Оксиди, Інтерметаліди, Мікротвердість.

PACS numbers: 61.46. – w, 62.20.Qp, 62.20. – x, 68.55.Nq

1. ВСТУП

Впродовж останнього десятиріччя спостерігається тенденція більш широкого використання нікелю та нікелевих сплавів в різних галузях промисловості. Конкурентоспроможність нікелевих сплавів визначається вдалим поєднанням їх властивостей: високе відношення міцності до маси, жароміцність і висока корозійна стійкість в багатьох середовищах. Головними ж недоліками нікелевих сплавів є їх висока вартість, низька твердість поверхні і зносостійкість. Усунення цих недоліків можна досягти за рахунок нанесення захисних покриттів.

Відомі способи нанесення дифузійних та конденсованих покриттів для захисту деталей виготовлених із нікелю від газової та сульфідної корозії [1-3]. Недоліком відомих дифузійних покриттів є їх низький опір корозії через обмежений склад, низьку адгезію до підкладки, невеликі термічну стійкість та межу витривалості [1-3].

В роботах наведені результати досліджень покриттів, отриманих одно- та двостадійним циркуляційним хромоалітуванням [2, 3] та вивчені фізико-хімічні умови процесу модифікування поверхні сталей ванадієм, вуглецем та азотом [4]. Авторами роботи [5] досліджено вплив різних способів модифікування (об'ємне – бором та цирконієм; поверхневе – алюмінатом кобальту; комбіноване (з одночасним застосуванням об'ємного і поверхневого)) на структуру та властивості нікелевих сплавів. Встановлено, що ці покриття відповідають сучасним вимогам і можуть бути альтернативою дифузійного насичення в порошках.

Можна зауважити, що гідну конкуренцію зазначеним технологічно складним процесам можуть скласти запропоновані інноваційні методи металізації: титаноалітування та алюмосиліціювання.

2. МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для вирішення задач, поставлених в даній роботі, як матеріал оброблювальної основи було обрано

карбонільний нікель. У роботі реалізували нанесення двокомпонентних покриттів різного складу. Хіміко-термічну обробку (ХТО) реалізували в замкнутому реакційному просторі (в контейнері з плавким затвором) в порошоків суміші в шахтній печі СШОЛ 1.1.6/12.

У роботі досліджували три процеси: алюмосиліціювання, титаноалітування та титаноалітування з попереднім нанесенням шару нітриду титану TiN . При реалізації останнього процесу шар нітриду титану TiN на зразки наносили методом фізичного осадження з газової фази, на установці ВУ1Б з титановим катодом (табл. 1). В результаті товщина нітриду шару становила 0,5-1,0 мкм.

Склад насичуючої суміші та оптимальні режими відповідних процесів визначені експериментально (табл. 1).

Зразки з покриттями були досліджені методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним, металографічним, дюрOMETричним. Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі Rigaku в мідному монохроматичному $CuK\alpha$ випромінюванні з довжиною хвилі $\lambda = 0,1541841$ нм. Хімічний склад покриттів визначали на скануючому електронному мікроскопі CamScan 4D з системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізатора INCA-200 Energy. Визначення мікротвердості і товщини отриманих шарів проводили на приладі ПМТ-3, шляхом вдавлювання алмазної чотиригранної піраміди з кутом при вершині 136° , при навантаженнях 0,2-1,0 Н, не менш, ніж в 10-15 полях зору. За товщину захисного покриття приймали товщину області з підвищеним вмістом насичуючих елементів. Чітко виражені фазові границі надають можливість визначити товщину окремих шарів за допомогою ПМТ-3. Отримані результати підтверджуються рентгеноструктурним і мікрорентгеноспектральним і дюрOMETричним. Товщину перехідної зони оцінювали як товщину шару, мікротвердість якого відрізняється від мікротвердості основної структури оброблювального сплаву. Мікро-

* tatgovorun@gmail.com

структурні дослідження проводили на мікроскопі НЕОРНОТ-21 в інтервалі збільшень 50-1000 разів в світлому та темному полях. Для виявлення мікроструктури використовували ніталь (3-5 %-ний розчин HNO_3 в етиловому спирті) та реактив Мураками (10 г $\text{K}_3(\text{FeCN})_6$, 10 г NaOH , 100 мл H_2O) [6]. Останній дозволяє диференціювати фази, які не виявляються звичайними методами травлення.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами рентгеноструктурного аналізу вихідного зразка нікелю період його кристалічної ґратки до ХТО становив $a = 0,3526$ нм. Можна відзначити, що розміри ґратки необробленого нікелю дещо відрізняється від даних роботи [7], в якій $a = 0,3524$ нм. Дане розходження можна пояснити присутністю в нікелі для ХТО незначної кількості заліза. За результатами мікрорентгено-спектрального аналізу цей вміст становить 0,04 % за масою.

Аналіз показав, що алюмосиліціювання нікелю приводить до утворення багатошарових структур на основі сполук нікелю та алюмінію. Послідовність розташування шарів в захисному покритті наступна: безпосередньо на поверхні формується шар оксиду Al_2O_3 , далі розташовуються шари сполуки NiAl , шар з двох сполук NiAl та Ni_3Al і безпосередньо до основи примикає шар Ni_3Al незначної товщини.

Центральний шар з двох сполук NiAl , Ni_3Al утворився, вірогідніше за все, в процесі охолодження після закінчення ХТО при температурі 1000 °С. Відповідно до діаграми стану Ni-Al [7] розчинність нікелю в сполуці NiAl зменшується від 80 % мас. при 1000 °С до 76,5 % мас. при 550 °С. Із сполуки NiAl при цьому виділяється інтерметалід Ni_3Al . Вважають [8], що при цій же температурі відбувається впорядкування структури NiAl з утворенням впорядкованої структури типу CsCl .

Відомі закономірності зміни періоду ґратки фази NiAl в області гомогенності [8]. Дана фаза має ґратку типу CsCl з атомами Ni розташованими в центрі елементарного куба та атомами Al по вершинам куба. Період кристалічної ґратки сполуки $\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ становить $a = 0,2887$ нм. При вмісті Ni менше за 50 % ат. період ґратки зменшується. Очікуваного при заміні нікелю алюмінієм збільшення періоду ґратки не відбувається. Останнє зумовлено тим, що позиції нікелю не заміщуються алюмінієм. При вмісті нікелю більше за 50 % ат. нікель замінює вакантні позиції алюмінію. Період кристалічної ґратки при цьому зменшується тому, що атомні розміри нікелю менші за атомні розміри алюмінію.

Титаноалітування нікелю за способами 2 та 3 приводить до формування багатошарового покриття на основі Ti та Al . За складом і структурою ці покриття можна розділити на дві зони (табл. 2): зовнішню – зону сполук, до складу якої входять оксиди (Al_2O_3 , $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$) та інтерметаліди (Ni_2AlTi , NiTi , Ni_3Al), та перехідну зону. Цілком зрозуміло, що в покритті отриманим способом 3, присутній шар нітрида титана TiN . Товщина шару TiN після наступної ХТО – титаноалітування практично не змінилася і

становить 0,5-1,0 мкм. Даний факт підтверджує стабільність існування на нікелі сполуки TiN при високих температурах, 1050 °С – температури титаноалітування.

Результати досліджень фазового та хімічного складів, структури та деяких властивостей, отриманих в роботі покриттів наведено в табл. 2, рис. 1-4.

В результаті титаноалітування на зовнішній стороні захисного покриття виявлено шар Al_2O_3 (таблиця 2), безпосередньо до якого прилягає шар сполуки $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$. Далі розташований шар NiTi . Слід зазначити, що два останні шари добре виявляються мікροструктурно. Їх загальна товщина не залежить від способу титаноалітування (способ 2 чи 3) і становить 4,0-7,0 мкм.

Методом рентгеноструктурного аналізу була показана наявність в зоні сполук окремих прошарків нікелю з періодом кристалічної ґратки значно вищим за період ґратки вихідного нікелю та нікелю перехідної зони (табл. 2, рис. 3, 5). Области таких прошарків товщиною від 5 до 15 мкм мають світлий колір і витягнуті паралельно фронту дифузії зерна, розташовані між шарами сполук AlNi_2Ti та Ni_3Al , іноді на границі між зоною сполук та перехідною зоною.

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що вміст алюмінію в прошарках Ni значно менший, ніж в шарах AlNi_2Ti , Ni_3Al та більший, ніж в твердому розчині (т.р.) перехідної зони. Відомою особливістю алюмінідного покриття, отриманого на нікелі зі суміші фероалюмінію та хлористого алюмінію, є існування в шарі Ni_3Al двох зон із різним вмістом Ni [9]. Але при цьому слід відмітити, що при аналізі діаграми стану Ni-Al таке розшарування не встановлене [9], що говорить про те, що виявлений в роботі порядок розташування шарів можливий лише при титаноалітуванні Ni . Період кристалічної ґратки нікелю перехідної зони зменшується від границі розділу з зоною сполук до основи, що підтверджується розподілом хімічних елементів в покритті (табл. 2, рис. 4, 6). Мікροструктура титаноалітованих шарів на Ni , яка визначена при зйомці в зворотного-розсіяних електронах (BSE – зйомка) дала можливість виявити будову зони сполук, окремі шари якої (області на знімку сірого та світло-сірого кольору з розвиненими границями) не мали пор та тріщин (рис. 3, 5, 7).

В роботі травленням поперечних шліфів реактивом Мураками виявлено структуру перехідної зони дифузійного титаноалітованого шару. Зерна мають темносирій колір з двійниками, із світлою границею з основою товщиною 5,0-7,5 мкм. Товщина перехідної зони більша за глибину проникнення титана та алюмінію в нікель (рис. 7). Установлено, що ця частина перехідної зони легована киснем, вміст якого за товщиною становить 0,7-0,8 % по масі, при чому максимальний вміст кисню спостерігається в її центральних ділянках. Аналіз діаграми стану Ni-O вказує на незначну розчинність кисню в нікелі при кімнатних температурах. В той же час відомо [8], що при 600 °С концентрація кисню в нікелі складає 0,02 % мас і зростає в незначній мірі при падінні температури. Слід зазначити що товщина зон сполук, отриманих за способами 2 та 3, практично однакова. Перехідна зона в покритті з нітридом

Таблиця 1 – Рациональний склад вихідних реагентів і технологічні параметри процесів хіміко-термічної обробки нікелю

№ п/п	Процес	Склад насичуючої суміші, % за масою	Температура процесу, °C	Тривалість процесу, год.
1	Алюмосиліціювання	Al – 45, Si – 15, Al ₂ O ₃ – 35, NH ₄ Cl – 5	1000	4
2	Титаноалітування	Ti – 45, Al – 15, Al ₂ O ₃ – 35, NH ₄ Cl – 5	1050	4
3	TiN (PVD)* + Титаноалітування	Ti – 45, Al – 15, Al ₂ O ₃ – 35, NH ₄ Cl – 5	1050	4

*- попередньо нанесений шар нітрид титану TiN методом PVD, товщиною 0,5-1,0 мкм

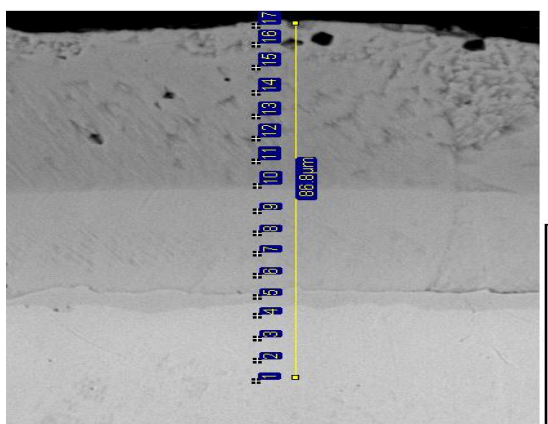


Рис. 1 – Мікроструктура алюмосиліційованого покриття на Ni: T = 1000 °C, τ = 4 г

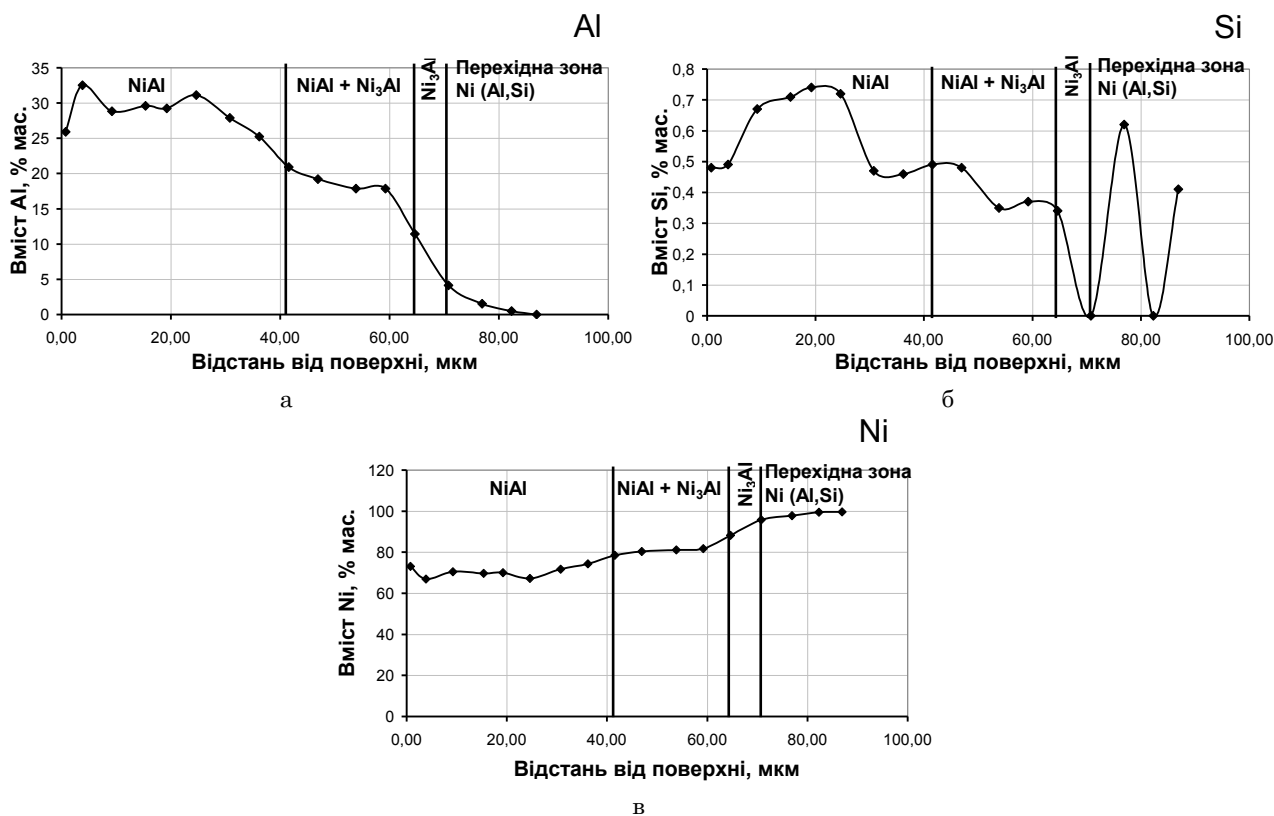


Рис. 2 – Розподіл Al (а), Si (б) та Ni (в) за товщиною захисного покриття після алюмосиліціювання Ni: T = 1000 °C, τ = 4 г

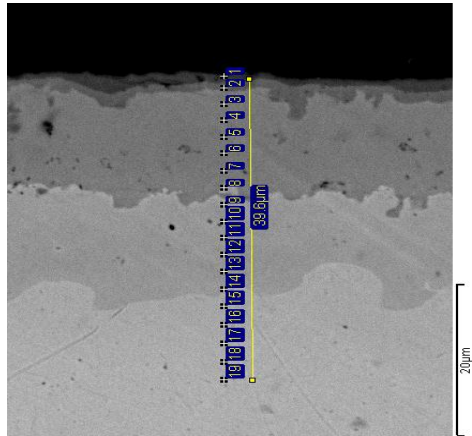


Рис. 3 – Мікроструктура титаноалітованого покриття на Ni: $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ г}$

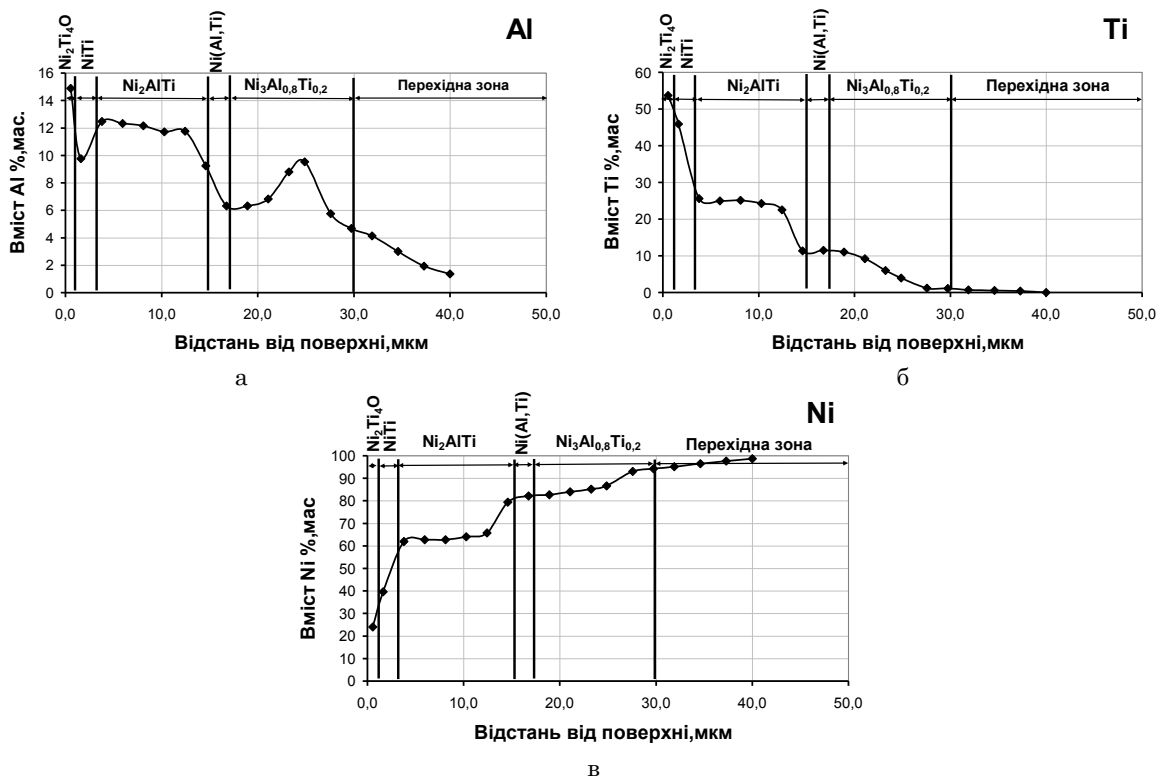


Рис. 4 – Розподіл Al (а), Ti (б) та Ni (в) за товщиною захисного покриття після титаноалітування Ni: $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ г}$

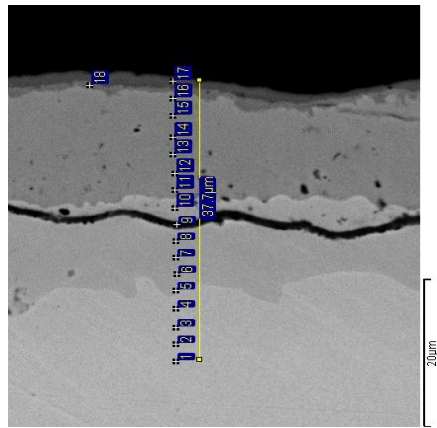


Рис. 5 – Мікроструктура титаноалітованого покриття на Ni з попередньо нанесеним шаром TiN (PVD), знімок у зворотнорозсіяних електронах. $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ г}$

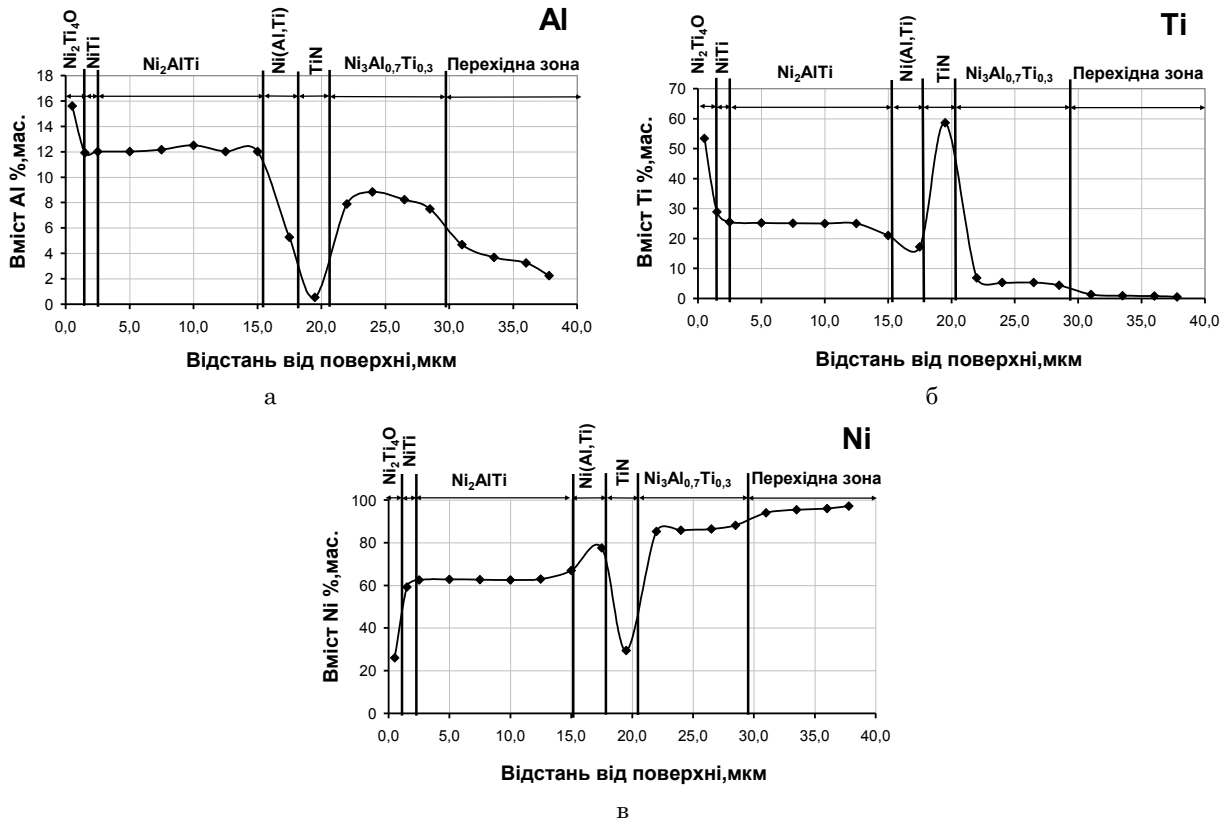


Рис. 6 – Розподіл Al (а), Ti (б) та Ni (в) за товщиною захисного покриття після титаноалітування Ni з попередньо нанесеним шаром TiN (PVD). $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{ г}$

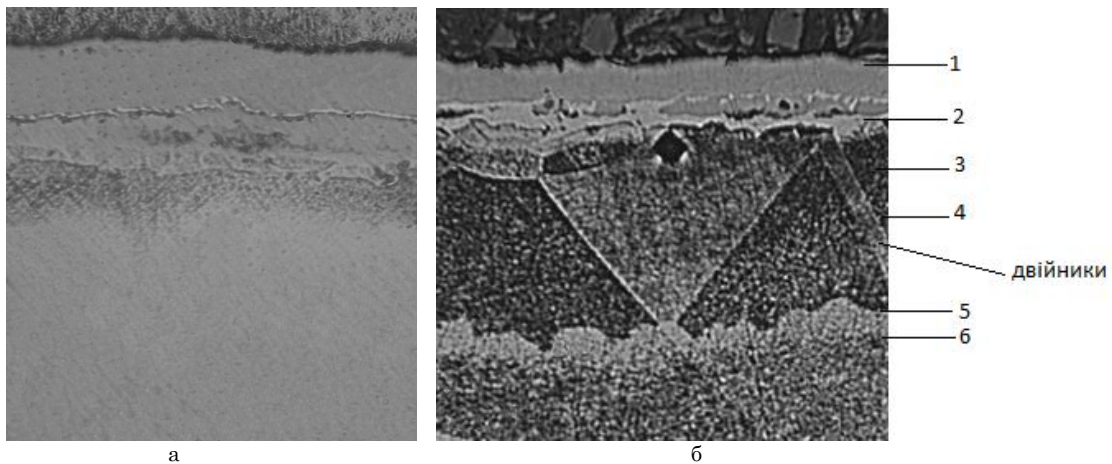


Рис. 7 – Мікроструктура титаноалітованого Ni: без травлення (а); після травлення реактивом Муракамі (б): 1-2 – зона інтерметалідів (NiTi , Ni_2AlTi , $\text{Ni}(\text{Al,Ti})$, $\text{Ni}_3\text{Al}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}$); 2-3 – зона твердого розчину $\text{Ni}(\text{Al,Ti})$; 3-4 – зона твердого розчину $\text{Ni}(\text{Al})$; 4-5 – зона твердого розчину $\text{Ni}(\text{O})$; 5-6 – межа з основою товщиною 5,0-7,5 мкм. Зображення отримано методом оптичної мікроскопії, $\times 150$

Таблиця 2 – Фазовий склад та властивості двокомпонентних покриттів на Ni

№ п/п	Вид обробки	Зони покриття	Фазовий склад*	Період кристалічної ґратки, нм	Товщина шару, мкм	Мікротвердість, ГПа
1	Алюмосиліціювання**	Зона сполук	NiAl	0,2869	41,0-45,0	4,3-3,0
			NiAl + Ni ₃ Al	-	25,0-27,0	3,6-2,4
			Ni ₃ Al	0,4323	5,0-6,0	3,0-2,0
		Перехідна зона	Ni(Al,Si)	0,3539	10,0-15,0	1,6-1,5
			Ni(Si)	0,3530	5,0-7,0	1,5-0,9
			Ni(O)	0,3526	20,0	0,9-0,8
2	Титаноалітування**	Зона сполук	Ni ₂ Ti ₄ O	1,1841	2,0-2,5	5,1
			NiTi	0,3060	2,0-4,5	9,1
			Ni ₂ AlTi	1,1385	12,0-15,0	4,8-4,9
			Ni(Al,Ti)	0,3591	2,0-8,5	1,8
			Ni ₃ Al _{0,8} Ti _{0,2}	0,3577	10-18	4,2
		Перехідна зона	Ni(Al,Ti)	0,3581	15,5	1,8
			Ni(Al)	0,3541	20,0	0,8-1,5
			Ni(O)	0,3531	44,5	0,8-1,4
3	TiN (PVD)*** + титаноалітування	Зона сполук	Ni ₂ Ti ₄ O	1,1836	1,5-2,0	4,8
			NiTi	0,3062	2,5-5,0	8,9
			Ni ₂ AlTi	1,1379	14,0-15,0	4,7-4,8
			Ni(Al,Ti)	0,3588	8,0-12,5	1,9
			TiN	-	0,5-1,0	22,6
		Перехідна зона	Ni ₃ Al _{0,7} Ti _{0,3}	0,3577	4,0-11,5	4,0-4,2
			Ni(Al,Ti)	0,3570	11,0-12,5	1,8
			Ni(Al)	0,3540	10,0-12,0	1,4-1,8
			Ni(O)	0,3530	15,0-19,5	1,0-1,5

*– на поверхні зразків, оброблених за способом 2 і 3, виявлена сполука Al₂O₃; $a = 0,4762$ нм; $c = 0,5145$ нм

**– фазовий склад основи – Ni, з періодом ґратки $a = 0,3526$ нм, мікротвердістю – 0,8 ГПа

***– попередньо нанесений шар нітриду титану TiN методом PVD, товщиною 0,5-1,0 мкм

титану в два рази тонша, ніж при звичайному титаноалітуванні (спосіб 2).

Останнє зумовлено впливом шару TiN на дифузію насичуючих елементів титану, алюмінію, а також кисню в основу і нікелю в покриття.

Мікрорентгеноспектральним аналізом було показано що світла границя, яка обмежує шар т.р. кисню в нікелі, практично не містить заліза, концентрація якого в основі знаходиться на рівні 0,04 % мас. Встановлено, що під час титаноалітування залізо основи дифундувало до поверхні, де його концентрація в зоні сполук досягла 0,06-0,10 % мас. 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 TiNi – 8,0-9,1 ГПа та TiN – 22,6 ГПа.

4. ВИСНОВКИ

У роботі запропоновано інноваційні методи ХТО нікелю. Досліджені структура, фазовий склад і мікротвердість двокомпонентних захисних покриттів, що формуються в результаті алюмосиліціювання та титаноалітування нікелю в суміші порошоків металів, оксиду алюмінію Al₂O₃ та хлористого амонію NH₄Cl. Проаналізована бар'єрна функція шару на основі нітриду титану TiN для роботи в екстремальних умовах. Встановлено фазовий та хімічний склад, структура, мікротвердість отриманих покриттів.

Показано, що дифузійні покриття складаються із зони сполук та перехідної зони, який є т.р. насичуючих елементів в Ni. При алюмосиліціюванні до зони сполук входять - NiAl, Ni₃Al; при титаноалітуванні - Ni₂Ti₄O, Ni₂AlTi, TiNi, Ni₃(Al_xTi_{1-x}) з мікротвердістю 3,0-12,5 ГПа.

Багатокомпонентні покриття на основі Ti, Al та Si на нікелі та його сплавах за складом, будовою, властивостями можуть бути перспективними при експлуатації в умовах дії високих температур, агресивних середовищ, жорстких умов зношування.

Formation of Multi-coatings on Nickel: Structure, Phase formation, Physical and Chemical Properties

V.G. Hignjak¹, O.E. Datsiuk¹, N.A. Harchenko², T.P. Hovorun², H.A. Holubovska², N.I. Shumakova²

¹ National Technical University of Ukraine «KPI» 37, Peremohy Prosp., 03056 Kyiv, Ukraine

² Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

Methods of aluminum-silicon and titanium-aluminum coatings of nickel in a mixture of metal powders, aluminum oxide Al₂O₃ and ammonium chloride NH₄Cl were proposed. Phase and chemical composition, structure, microhardness of multicomponent diffusion coatings involving aluminum and silicon, titanium and aluminum on nickel were established. It is shown that diffusion coatings consist of the compound zone and transition zone, which is a solid solution of saturating elements in nickel.

Keywords: Diffusion coatings, Aluminum-silicon, Titanium aluminum-silicon, Titanium-aluminum, Solid solution, Microhardness, oxides, Intermetallides.

Формирование многокомпонентных защитных покрытий на никеле: структура, фазообразование, физико-химические свойства

В.Г. Хижняк¹, О.Э. Дацюк¹, Н.А. Харченко², Т.П. Говорун², А.А. Голубовская², Н.И. Шумакова²

¹ Национальный технический университет Украины «КПИ», просп. Победы, 37, 03056 Киев, Украина,

² Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Предложены способы алюмосилицирования и титаноалитирования никеля в смеси порошков металлов, оксида алюминия Al₂O₃ и хлористого аммония NH₄Cl. Установлено фазовый и химический составы, структура, микротвердость диффузных многокомпонентных покрытий с участием алюминия и кремния, титана и алюминия на никеле. Показано, что диффузные покрытия состоят из зоны соединений и переходной зоны, которая является твердым раствором насыщающих элементов в никеле.

Ключевые слова: Диффузные покрытия, Алюмосилицирование, Титаноалитирование, Твердый раствор, Микротвердость, Оксиды, интерметаллиды.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P.T. Kolomytsev, *Vysokotemperaturnye zashchitnye pokrytiya dlya nikelovykh splavov* (M: Metallurgiya: 1991).
2. K.K. Bakhrunov, *Polzunovskii vestnik* 1 No 1, 28 (2012).
3. K.Yu. Yakovchuk, Yu.E. Rudoi, *Sovremennaya elektrometallurgiya* 2, 10 (2003).
4. N.A. Harchenko, V.G. Hignjak, T.P. Hovorun, A.I. Degula, *J. Nano- Electron. Phys.* 6 No 4, 04021 (2014).
5. O.O. Pedash, *Vplyv sposobiv modyfikuvannya na struktura ta vlastyosti zharomicnykh nikelvykh splaviv*. Avtoref. dys. na zdobuttja naukovoogo stupenja kand. tehn. nauk: spec. 05.02.01 «Materialoznavstvo» (Zaporizhzhja: 2011. – 22 s).
6. L.V. Baranova, E.L. Demina, *Metallograficheskoe travlenie metallov i splavov. Spravochnik* (M: Metallurgiya: 1986).
7. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem: Spravochnik v 3 t. 1* (Pod red. N.P. Lyakisheva) (M.: Mashinostroenie: 1996).
8. *Okislenie metallov* (Pod red. Zh. Benarda) (M.: Metallurgiya: 1969).
9. P.T. Kolomytsev, *Zharostoikie diffuzionnye pokrytiya* (M: Metallurgiya: 1979).