

УДК 665.018.2/8–52

П.І. Мельник, Р.М. Федорак, В.М. Кланічка
Вплив фазових перетворень на процеси дифузійного насичення титану вуглецем

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Досліджено особливості структуроформування титану при його дифузійному насиченні вуглецем у режимі термо-циклічної обробки (ТЦО) в інтервалі температур 850–950 °С, який охоплює точку поліморфного перетворення титану (882°С). Досліджено фізико-хімічні властивості титану після вказаної хіміко-термічної обробки (ХТО) – зносостійкість. Методами рентгеноструктурного аналізу встановлений фазовий склад захисних покриттів, створених при термоциклуванні та ізотермічному режимі цементації.

Ключові слова: титан, дифузійне насичення, термоциклування, поліморфні перетворення, фазовий склад.

Стаття постуила до редакції 15.02.2001; прийнята до друку 28.04.2001

I. Вступ

Титан і сплави на його основі відносяться до нових і перспективних матеріалів, які все ширше впроваджуються у різні галузі промисловості: хімічну, машино-, суднобудівну а також аерокосмічну. Перспективність цього металу полягає у чудовому поєднанні досить високої міцності, малої густини та високої температури плавлення (1670°С), що обумовлює його хорошу жаростійкість при високих температурах. Крім цього, титан та сплави на його основі володіють високою корозійною стійкістю у багатьох агресивних середовищах – морська вода, соляна, азотна, сірчана кислоти (за винятком розчинів H₂SO₄ концентрацією 40 і 72% та плавикової кислоти, з якими титан дуже інтенсивно взаємодіє), а також луги, органічні сполуки і т.д.

Але, поряд із вище вказаними перевагами титану над іншими металами, слід зауважити, що він не придатний в

якості антифрикційного матеріалу, так як володіє здатністю до налипання і утворення задирок при роботі у вузлах тертя [1, 2]. Цей факт обмежує застосування титанових сплавів для виготовлення деталей, що працюють в умовах тертя.

Легування титану та термічна обробка титанових сплавів суттєво не змінюють їх зносостійкість. Не дає ефекту і використання рідких мастил, так як молекули не утримуються на поверхні титану. Найбільш оптимальним шляхом покращення фізико-хімічних характеристик титану для промислового застосування є його азотування, окиснення та цементація.

Основний недолік цих методів полягає у тому, що для отримання зміцнених шарів потрібної товщини обробку доводиться проводити при високих температурах та великих витримках, що обумовлює збільшення розмірів зерна титану і погіршення його механічних характеристик.

Цей факт спонукав дослідників шукати оптимальні шляхи отримання захисних покриттів на титані.

Серед існуючих методів поверхневого зміцнення титану (термомеханічного, електро-хімічного та хімічного) [3] найбільш поширений у даний час дифузійний (хіміко-термічний) метод так як він простий у технологічній реалізації, і дає змогу орієнтованого регулювання фазового складу і структури поверхневих шарів. Найбільш широке технічне використання знаходять покриття, які містять карбіди, бориди, силіциди та інші тугоплавкі та зносостійкі сполуки, які забезпечують високі фізико-хімічні властивості поверхні.

Розчинність вуглецю у титані є досить невисокою – в α -Ті становить 0,3-0,5% (мас.) при перитектичній температурі (900—920°C); в β -Ті (мас.%)— 0,15 (920°C), 0,27 (1400°C), 0,8% (1750°C) (див. рис. 1). Тому поверхневе зміцнення за даними різних авторів [4, 5, 6] можливе лише шляхом

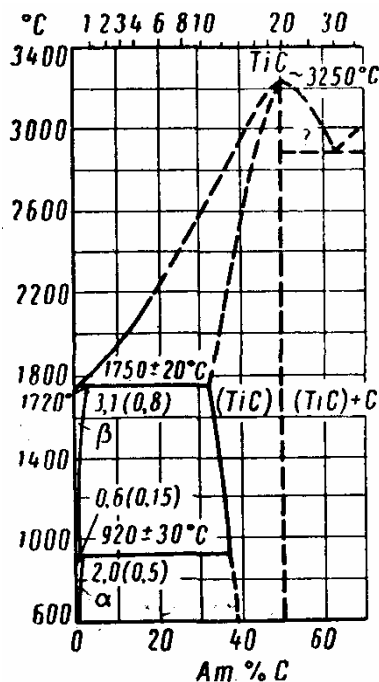


Рис. 1. Діаграма стану Тi–С.

створення шару карбіду титану, що реалізується тривалою ізотермічною витримкою (від 2 до 16 год) при температурах від 900 до 1300°C.

Мета даної роботи – висвітлити питання взаємодії вуглецю з поверхнею титану та структуроформування при різних

температурних режимах хіміко-термічної обробки.

II. Методика дифузійного насичення

Дослідження проводилось на технічно чистому титані ВТ1. Дифузійне насичення вуглецем його поверхні здійснювалось із стандартного карбюризатора: зразки засипались деревним вугіллям у сталюму контейнері діаметром $D=30$ мм, висотою $H=70$ мм, товщиною стінок $d=3$ мм, який зверху заварювався сталюю кришкою для запобігання проникнення атмосферного кисню. Температура процесу становила від 800 до 1100°C через кожні 50°C при ізотермічній витримці та 850 – 950°C в режимі термо-циклічної обробки (ТЦО), яка охоплює точку поліморфного перетворення титану (882°C). Час насичення в обидвох випадках становив 5 годин.

III. Мікроструктура дифузійного шару

На рис. 2 показана мікроструктура титану після цементації у різних режимах насичення. В режимі ТЦО в межах температур 850-950°C товщина дифузійного шару становила 100 мкм, а в режимі ізотермічного насичення при 900 та 1000°C – 60 і 140 мкм відповідно.

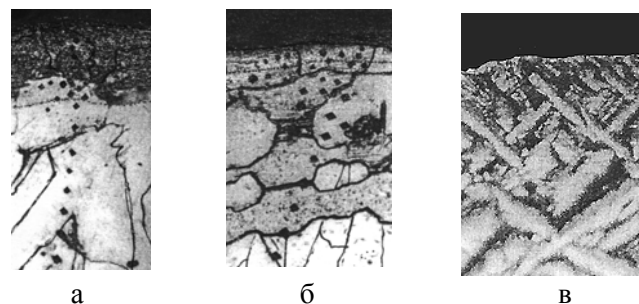


Рис. 2. Мікроструктура титану: а) – цементованого в ізотермічному режимі (1100°C), б) – цементованого при термоцикуванні (850–950°C), в) вихідного зразка. $\times 115$.

При $t_{\text{насич}}=1100^\circ\text{C}$ дифузійне покриття складалося з пористого (100 мкм) і частково суцільного (60 мкм) шарів (рис. 2, а).

Цементация в режимі ТЦО при такому ж часі витримки як при ізотермічному насиченні формує дифузійний шар, в якому

відсутній суцільний шар карбідів титану на поверхні (рис. 2, б). Дифузійна зона характеризується явно вираженими зернами різної величини та орієнтації на відміну від вихідної структури титану (рис. 2, в).

перетворення титану (882°C). При поліморфному перетворенні титану його кристалічна ґратка перебудовується з гексагональної щільно упакованої в об'ємно-центровану. При цьому генерується значна

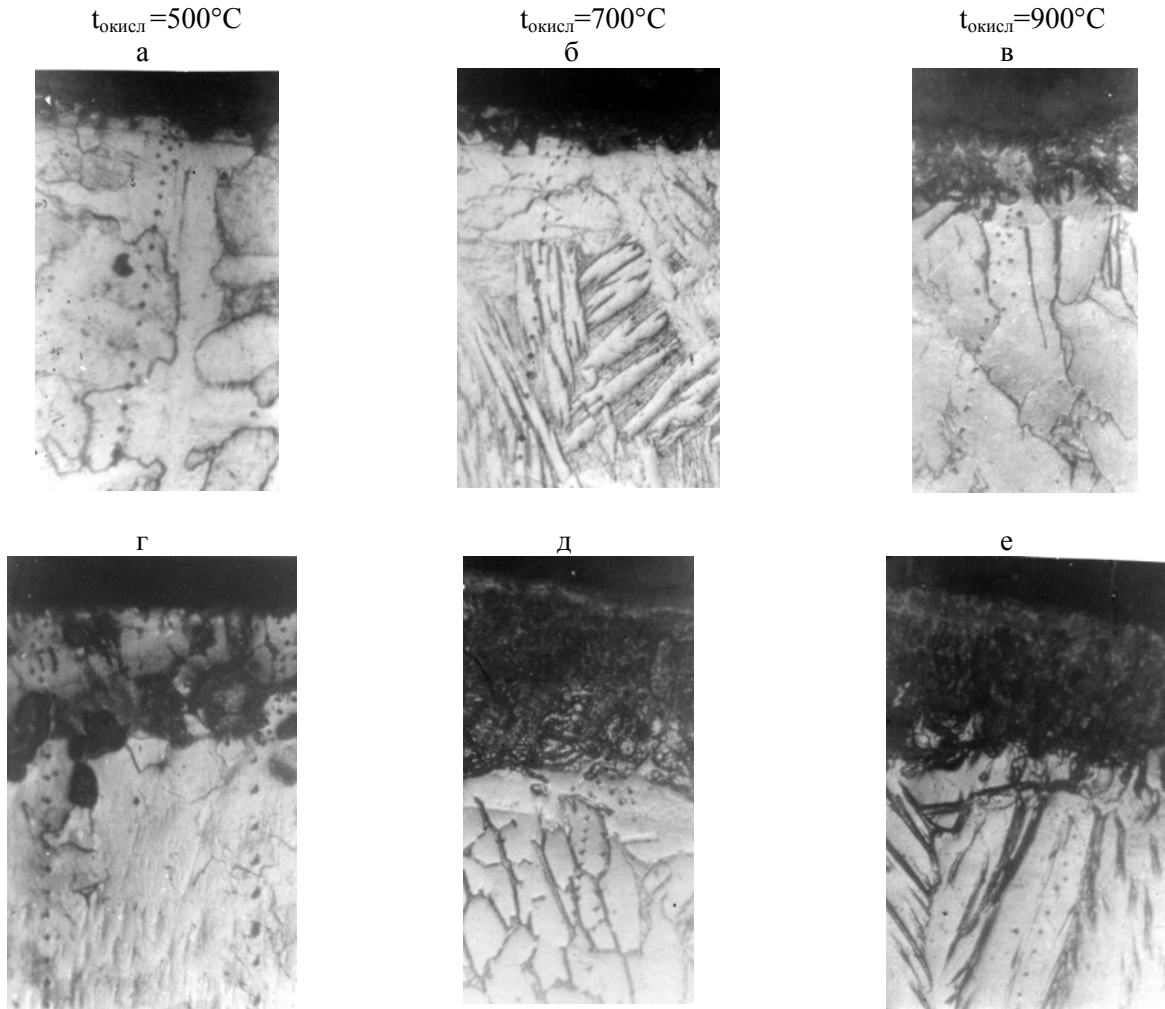


Рис. 3. Мікроструктура окисленого на протязі 3 годин при різних температурах цементованого титану ВТ1: а), б), в) – цементований титан в режимі термоцикування (850 – 950°C) та г), д), е) – цементований титан при постійній температурі 1100°C (час дифузійного насичення в обидвох випадках 5 год).^{x 115}.

На рис. 3 приведені мікроструктури дифузійних покривів цементованого титану після випробування на окалиностійкість. З фотографій мікроструктур видно, що характер окислення цих зразків суттєво відрізняється – зразки, які були цементовані в режимі ізотермічної витримки значно сильніше окислились, порівняно із зразками, насичення вуглецем яких проводилось при ТЦО. Цей факт можна пояснити відмінністю у формуванні структури при ХТО в режимі ізотермічного насичення та термоцикуванні в інтервалі температур, який охоплює температуру поліморфного

кількість вакансій які зменшують енергетичні потенціальні бар'єри для дифундуючих атомів вуглецю і в результаті вони глибше проникають в зразок за однаковий час витримки, ніж в тих випадках коли ґратка стабільна (ізотермічний режим).

IV. Фазовий склад дифузійного шару

Рентгенофазові дослідження проводились на установці ДРОН-3 у випромінюванні мідного аноду $\text{Cu}_{K\alpha}$ з довжиною хвилі $\lambda=1,542 \text{ \AA}$. Результати

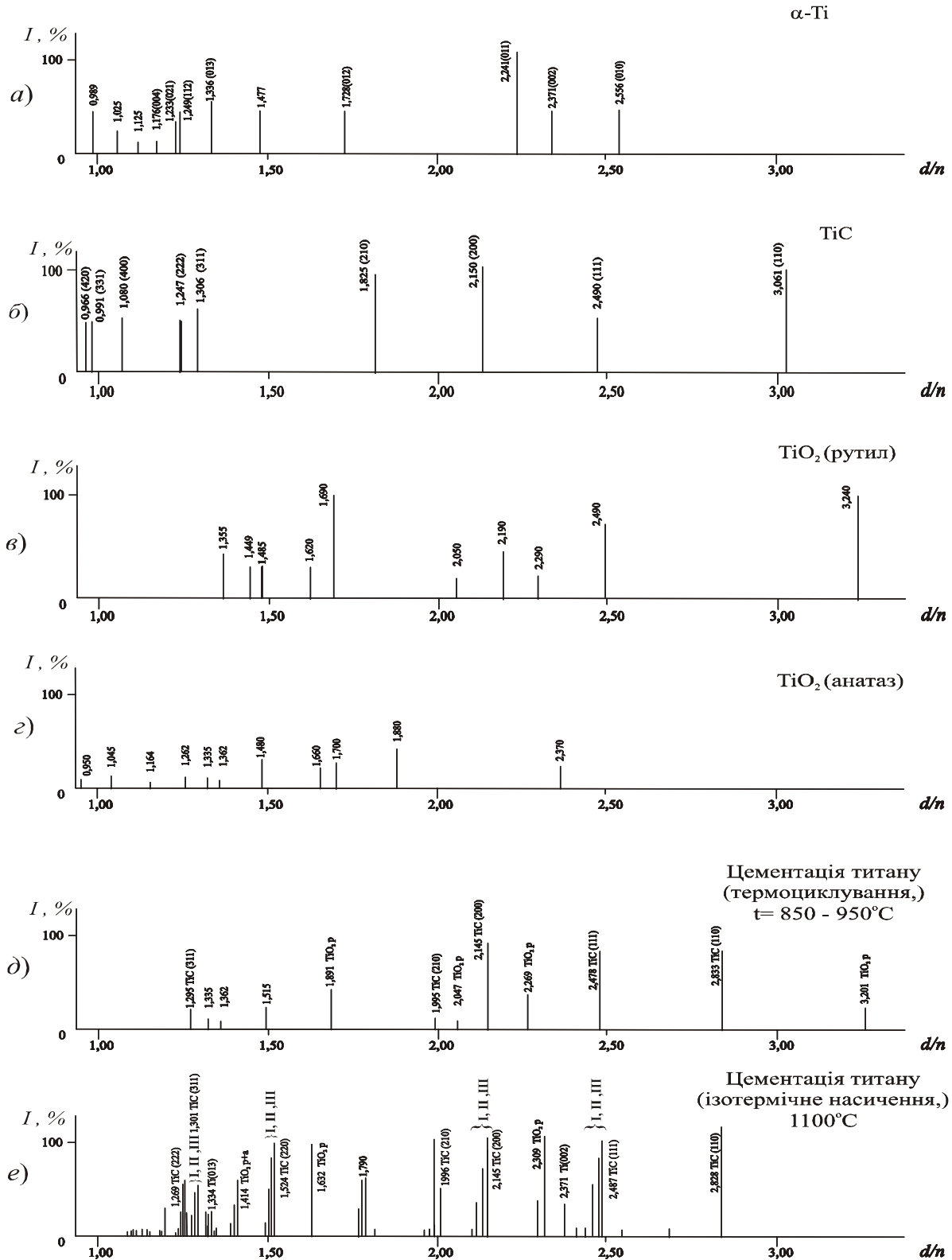


Рис. 4. Штрих-діаграми різних речовин: а) – α -Ti, б) – карбід титану; в) – оксид титану (рутил), г) оксид титану (анатаз). **Цементований титан:** д) – термоциклування (850-950°C); е) ізотермічне насичення (1100°C).

Примітка. Штрих-діаграми на рис. а, б, в, г – побудовані на основі даних [7], а на д і е – експериментальні.

рентгенофазових досліджень приведені на рис. 4-6.

На рис. 4 зображені штрих-діаграми

цементованого титану при різних температурних режимах ХТО (д, е), а на рис. 5 – їх дифрактограми. Для порівняння

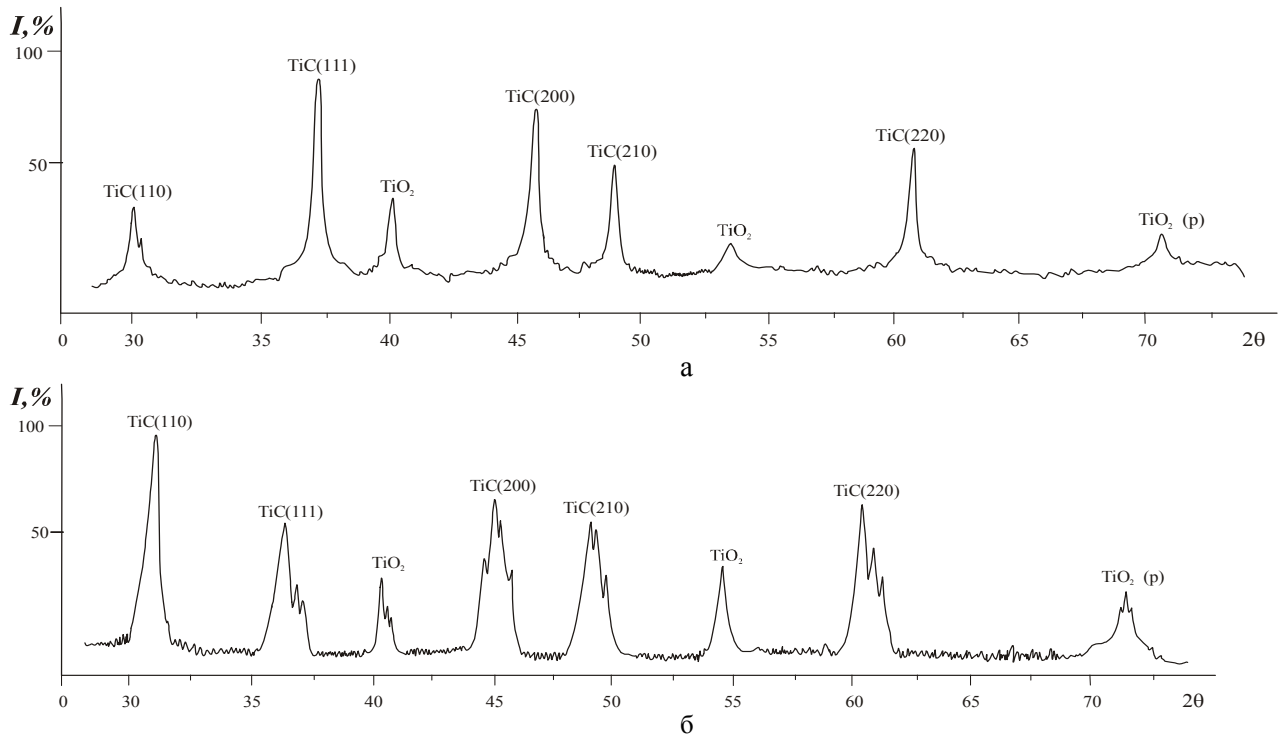


Рис. 5. Дифрактограми дифузійно насиченого вуглецем титану при різних режимах обробки: а – режим термоциклічної обробки (850-950°C), б – ізотермічна витримка (1100°C).

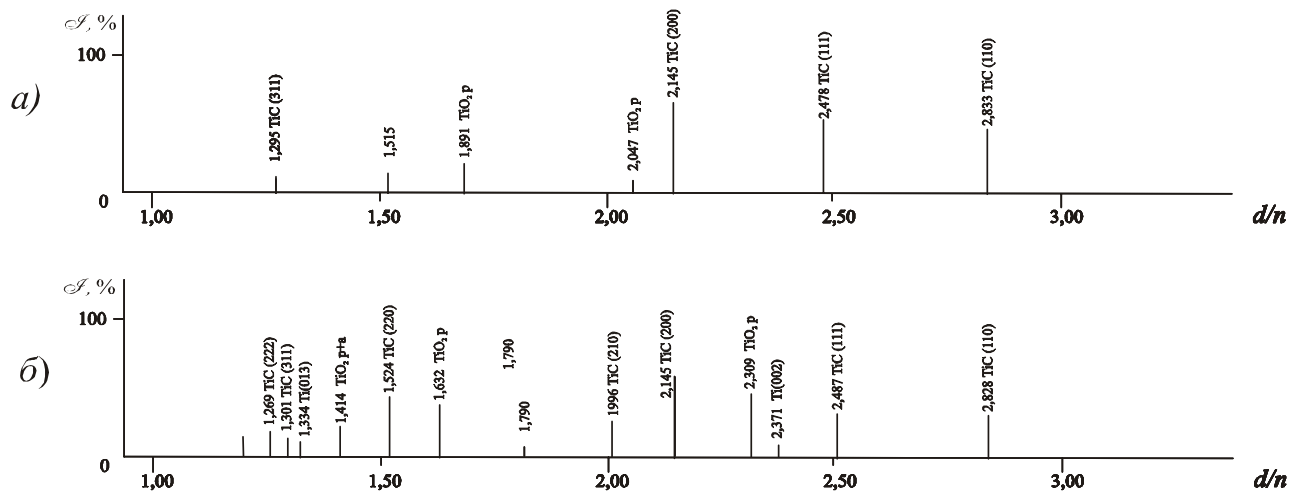


Рис. 6. Штрих-діаграми цементованого титану при різних температурних режимах насичення після протравлювання сумішшю водних розчинів кислот 1,5 % HF + 3% HNO₃: а) – ТСО (850–950°C); б) – ізотермічна витримка (1100°C).

на рис. 4 приведені штрих-діаграми титану (а), карбіду титану (б) та оксидів титану – рутилу (в) і анатазу (г), які були побудовані за даними [7].

На рис. 4 і 5 спостерігається суттєва відмінність у розташуванні ліній штрих-діаграм та дифракційних максимумів дифрактограм. Для титану, ізотермічно насиченого вуглецем при 1100°C, на штрих-діаграмі та дифрактограмі чітко

спостерігаються лінії карбіду титану TiC, які розташовані групами із декількох компонентів (в основному "трійки"), що свідчить про наявність кількох фаз, параметри кристалічних ґраток яких близькі одна до одної. Інтенсивність ліній у таких групах спадає у бік зменшення величини d/n (рис. 4, е; 5, б). Для зразків титану, цементованих в режимі ТСО (850-950°C) теж чітко спостерігаються

дифракційні максимуми, які можна віднести до TiC_x , але на відміну від ізотермічного насичення, розпад ліній відсутній (рис. 4, д; 5, а).

зразків цементованих в режимі ТЦО можна пояснити утворенням фаз, які складаються із сполуки TiC_x , склад якої майже стехіометричний, та твердого розчину

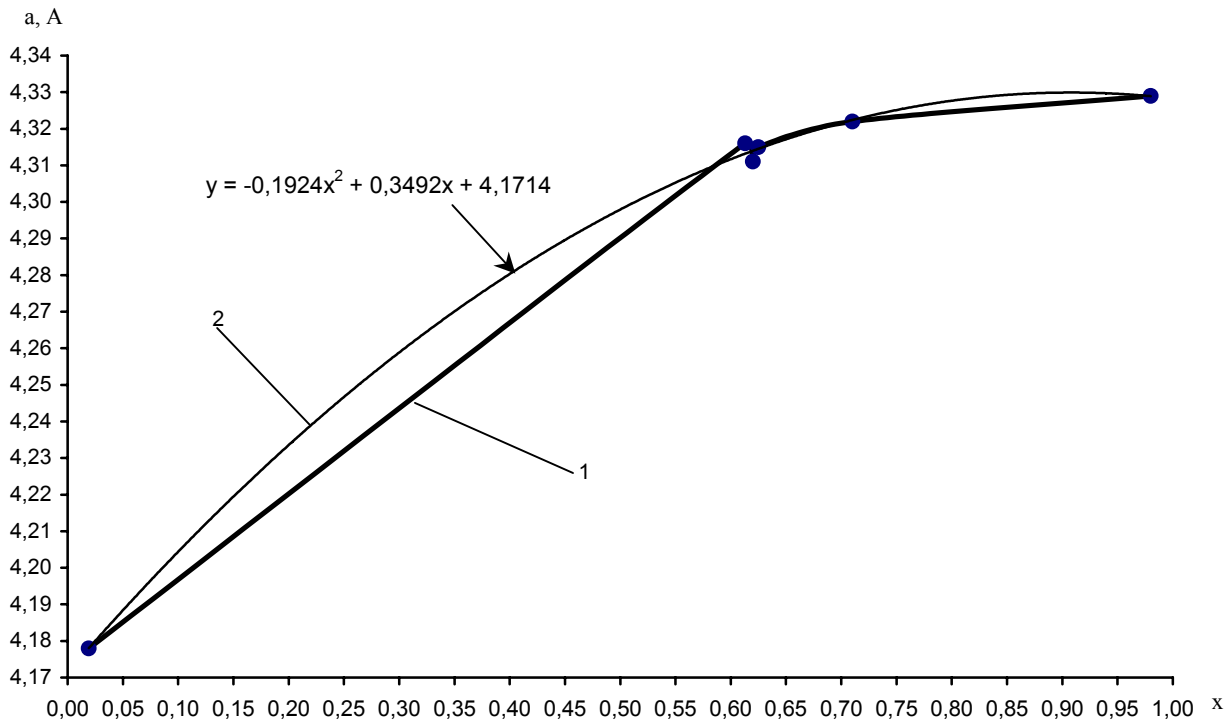


Рис. 7. Залежність сталої ґратки a сполуки TiC_x від концентрації вуглецю x . 1 – експериментальні дані [10], 2 – квадратична апроксимація залежності $a = f(x)$.

На рис. 6 зображені штрих-діаграми цементованого титану після протравлювання сумішшю кислот згідно методики, описаної в роботі [8]. З рис. 6 видно, що інтенсивність ліній зменшується в загальному випадку, а для ізотермічного насичення ще й відсутній розпад ліній на окремі складові. Це пояснюється, зазвичай, корозійним руйнуванням тих фаз структури покриття, лінії інтенсивностей яких були присутні на штрих-діаграмах до травлення.

Причину розпаду ліній після ізотермічного насичення можна пояснити утворенням у верхніх шарах покриття ряду сполук TiC_x , параметри кристалічної ґратки яких не суттєво відрізняються від сталої ґратки хімічної сполуки TiC , яка становить $a=4,329\text{Å}$. Карбід титану TiC_x існує в широкому інтервалі значень x : $0,47 < x < 0,98$ і має структуру типу $NaCl$, в якій атоми вуглецю займають статистично октаедричні міжвузля ГЦК-ґратки металу [9, 10]. Відсутність розпаду ліній на штрих-діаграми

вуглецю в титані.

На основі значень сталих ґраток a фаз TiC_x в залежності від концентрації x [10], був побудований графік залежності $a = f(x)$, (рис. 7, 1) і крива апроксимаційної залежності у квадратичній формі (рис. 7, 2), яка є найоптимальнішою для даного випадку. Рівняння цієї кривої $y = -0,1924x^2 + 0,3492x + 4,1714$. Розбіжність значень функції апроксимаційної залежності від експериментальної не перевищує 5,5%. Сталі ґраток фаз TiC_x були визначені з графіків, приведених на рис. 5 і 7 екстраполяційним методом. На основі кривих 1 і 2 (рис. 7) були визначені фази TiC_x , які приведені в табл. 1.

Згідно [11], на рис. 8, області хімічних сполук відповідає горизонтальна ділянка графіку залежності сталої ґратки сполуки A_nB_m від концентрації в ній B , а області твердих розчинів – похила. Тоді, з рис. 7, табл. 1, та інтенсивності ліній на штрих-діаграмах цементованого титану, знятих до і

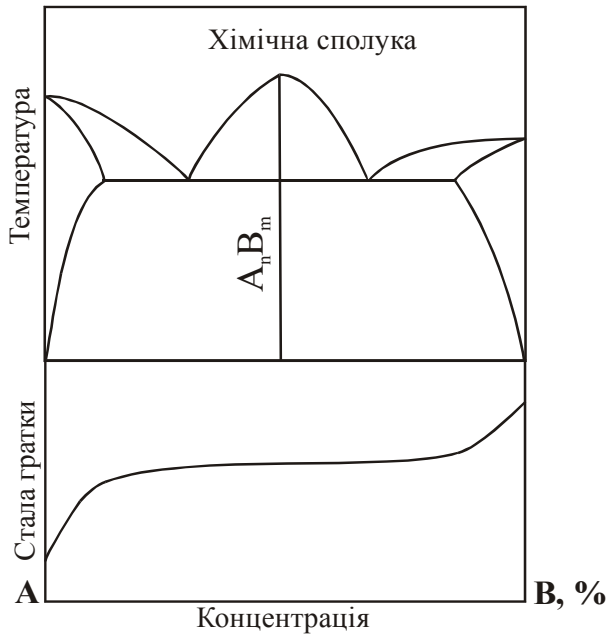


Рис. 8. Схематична залежність сталої гратки системи сполук А-В від концентрації В [28].

після протравлювання розчинами кислот (рис. 4 (д, е) і 6 (а, б)), можна зробити висновок, що при дифузійному насиченні в режимі ізотермічної витримки формується структура, яка складається з фаз $TiC_{0,78}$ (домінуюча, карбід) та $TiC_{0,57}$ і $TiC_{0,55}$ (не основні, тверді розчини вилучення вуглецю в титані), а при ТЦО – домінуюча фаза $TiC_{0,53}$ (твердий розчин вилучення вуглецю в титані) [10].

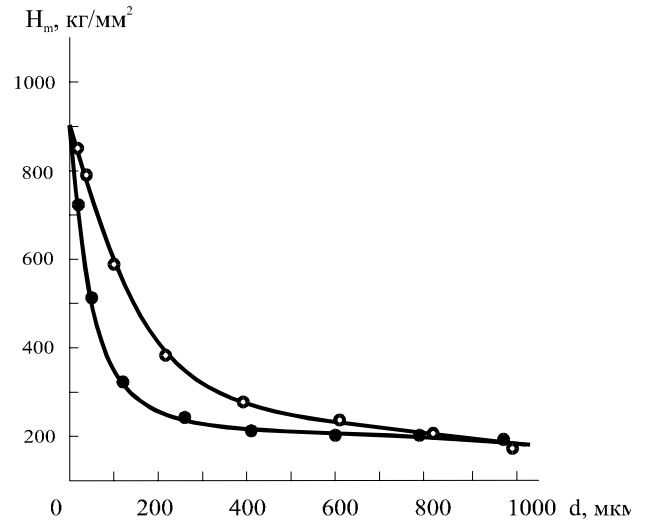


Рис. 9. Розподіл мікротвердості H_m по глибині d зразків титану після насичення вуглецем при різних температурних режимах: ● – ізотермічна витримка (1100°C), ○ – термоциклування (850-950°C).

V. Фізико-хімічні властивості дифузійного шару

Дифузійні покриття, одержані в режимі термоциклування характеризуються досить плавним розподілом мікротвердості H_m (рис. 9), що характеризує їх хорошу зчепленість з основою і пластичність в порівнянні з покриттями, одержаними в при ізотермічному режимі (при 900°C недостатня глибина, при 1000°C і 1100°C – висока пористість, яка спричиняє слабшу

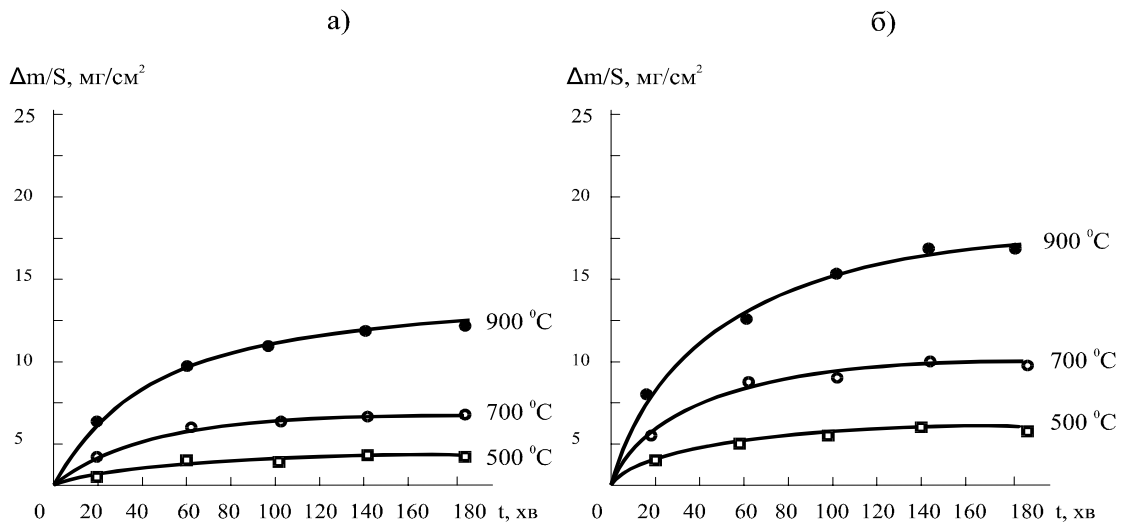


Рис. 10. Окалинистійкість цементованого титану: а) – режим термоциклування (850 – 950°C), б) – ізотермічна витримка (1100 °C). Температури окислення вказані біля кривих.

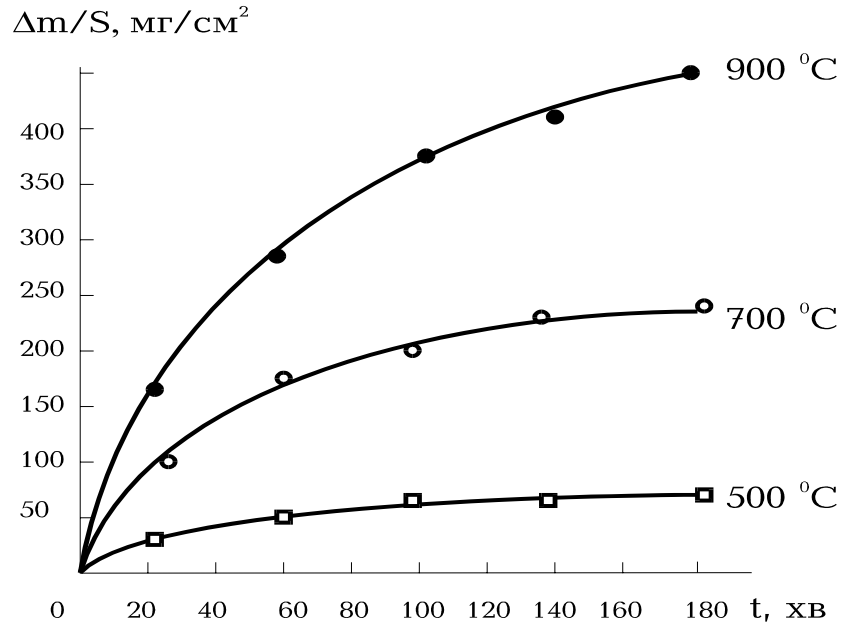


Рис. 11. Окалиностійкість титану до хіміко-термічної обробки.

зчепленість покриття з основою).

Випробування на окалиностійкість

порядок вища в порівнянні із сплавом без покриття, особливо при температурах

Таблиця 1.

Значення x , які знайдені із залежності $a = f(x)$ для сполуки TiC_x , утвореної при цементації титану в різних режимах насичення.

№ лінії, (рис.12, е)	Режим ХТО	Т-ра, °C	a , Å	x_1 (експеримент)	x_2 (апроксимація)	Δx	ϵ , %
I	Ізотерм. насич.	1100	4,324	0,78	0,74	0,04	5,13
II			4,308	0,57	0,57	0,00	0,00
III			4,301	0,55	0,52	0,03	5,45
–	ТЦО	850 – 950	4,298	0,53	0,50	0,03	5,66

проводилися в атмосфері повітря при 500, 700 та 900 °C. Через кожні 30 хв зразки зважувалися і визначався приріст маси, як результат окислення їх поверхні.

На рис. 10 приведені криві залежностей приросту маси на одиницю поверхні від часу окислення зразків цементованого титану в режимі термоцикування (а) та ізотермічного дифузійного насичення (б) при температурах 850-950 та 1100°C відповідно. Для порівняння, на рис. 11 зображені криві окалиностійкості титану VT1 до хіміко-термічної обробки при тих самих температурах окислення [12].

З рис. 10 і 11 видно, що окалиностійкість VT1 з дифузійним покриттям майже на

окислення вище 700°C. Зокрема, жаростійкість цементованого шару титану, одержаного при ТЦО, вища за жаростійкість дифузійного покриття, одержаного у режимі ізотермічного насичення при 1100°C (у 1,4 рази)

В режимі термоцикування структура дифузійного шару характеризується більш рівномірним фазовим та хімічним складом по глибині і досить плавним переходом від покриття до основи на відміну від покриття, одержаного при ізотермічному дифузійному насиченні, що і обумовлює його кращу окалиностійкість і зносостійкість (табл. 2).

VI. Висновки

Досліджено структуроформування на поверхні титану VT1 при його цементації в режимі ТЦО (850-950°C) навколо температури фазового перетворення титану (882°C).

Встановлено, що режим ТЦО значно покращує зносо- та окалинотійкість титану.

Методами рентгеноструктурного аналізу виявлений розпад ліній на штрих-діаграмах зразків титану після їх ізотермічного насичення та відсутність розпаду ліній у випадку ТЦО.

Встановлений фазовий склад

дифузійного покриття на титані після його цементації при різних температурних режимах:

а) ізотермічна витримка – домінуюча фаза $TiC_{0,78}$ (нестехіометричний карбід титану), неосновні – $TiC_{0,57}$, $TiC_{0,55}$ (тверді розчини вуглецю в титані);

б) термоцикування – основна фаза $TiC_{0,53}$ (твердий розчин вуглецю в титані).

Автори висловлюють вдячність професору Фреїку Д.М. за постановку задачі досліджень, допомогу у виконанні експерименту та обговорення результатів роботи.

- [1] А.Д. Маквиллэн, М.К. Маквиллэн. *Титан и его сплавы*. М.: Metallurgizdat, 341 с. (1958).
- [2] В.Н. Еременко. *Титан и его сплавы*. Изд. АН УССР, 263 с.(1955).
- [3] Г.В. Самсонов, Г.Л. Жунковский, М.В. Лучка. Некоторые физико-химические процессы получения покрытий, как основа их систематизации // *Защитные покрытия на металлах*. 9, сс. 190-193 (1975)
- [4] Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. *Покрyтия из тугоплавких соединений*. М.: Металлургия, 108 с. (1964)
- [5] Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. *Тугоплавкие покрытия*. М.: Металлургия. 399 с. (1973)
- [6] А. Н. Минкевич. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. М.: Машиностроение, 491 с. (1965)
- [7] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу*. М.: Госиздат. физмат. Литературы, 863 с. (1961)
- [8] Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример, П.П. Арсентьев, К.В. Попов, М.Я. Цвилинг. *Лаборатория металлографии*. М.: Металлургия, 439 с. (1965)
- [9] Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор. *Физическое материаловедение карбидов*. Киев: Наукова думка. 358 с. (1974)
- [10] М. Ю. Ташметов, В.Т. Эм, М.У. Каланов, В.М. Шкиро. Структура упорядочения и фазовые превращения в карбиде титана // *Металлофизика*. 13(5), сс. 100-105 (1991)
- [11] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов*. М.: Атомиздат, 352 с. (1978)
- [12] Р.М.Федорак. Окалинотійкість залізного та цементованого сплаву VT1 // *Вісник Прикарпатського університету Математика. Фізика. Хімія*. 2, сс. 78-81 (1999)

P.I. Melnyk, R.M. Fedorak, V.M. Klanichka

Influence of Phases Transformations on Diffusion Saturation Carbonium of Titanium Processes

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000

Is explored features structure formation of titanium at its diffuse saturation by carbon in a mode thermocyclical processing (TCP) in an interval of temperatures 850-950 C envelops a point of polymorphic transformation of titanium (882 C). The physicochemical properties of titanium after the indicated chemical-heat treatment (CHT) – wear and high temperature oxidation are explored. By methods of a X-ray diffraction analysis set phase composition protective covers, generated at a temperature cycling and isothermal mode of cementation.