

УДК 665.018.2/8–52

## Структуроформування та фізико-хімічні властивості титану, дифузійно насиченого залізом

П.І. Мельник, Р.М. Федорак, І.Й. Перкатюк

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. В. Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Приведені результати досліджень структуроформування титану при його дифузійному насиченні залізом 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) – зносо-, окалинотійкості.

**Ключові слова:** титан, дифузійне насичення, термоциклування, поліморфні перетворення.

*Стаття поступила до редакції 25.01.2000; прийнята до друку 5.04.2000.*

### I. Вступ

Одним з найбільш ефективних і широко застосовуваних в промисловості методів підвищення довговічності багатьох важливих деталей є їх хіміко-термічна обробка (ХТО), яка впливає на поверхневі шари металу, тобто на ті шари, в яких концентруються максимальні напруження, виникають тріщини, розвиваються процеси зносу і корозії. В даний час відомо багато методів нанесення захисних покриттів, які покращують фізико-хімічні властивості металів і сплавів [1,2]. Серед них привертає увагу метод дифузійного насичення, який в даний час є найбільш поширеним в зв'язку з простотою технічної реалізації, а також можливістю напрямленого керування фазового складу і структури приповерхневих шарів матеріалу.

Серед конструкційних матеріалів значний інтерес представляє титан і сплави на його основі, які характеризуються малою густиною, високими механічними властивостями, корозійною стійкістю, але, водночас, низькою зносостійкістю і

здатністю до налипання і утворення задирок при роботі у вузлах тертя [3,4]. Покращення фізико-хімічних характеристик здійснюють шляхом його дифузійного насичення металами, або неметалами. Найчастіше використовують насичення поверхні титану алюмінієм, міддю, берилієм, вуглецем, бором, марганцем, кремнієм, молібденом, нікелем, кобальтом, хромом [5–8]. Однак майже нема відомостей про залізнення титану.

Якість дифузійних покриттів також в значній мірі залежить і від температурного режиму насичення. Традиційним є режим ізотермічної витримки. Авторами даної статті крім дифузійного залізнення титану використовувався режим термоциклічної обробки (ТЦО) навколо температури поліморфного перетворення титану (882°С).

### II. Методика експерименту

Дослідження проводилось на титані ВТ1.

Дифузійне залізнення забезпечувалось газофазовим методом в сумішах порошку заліза (55%), оксиду заліза (5%), оксиду титану (37,5%) та хлористого амонію (2,5%) від загальної маси. Зразки упаковувались в сталеві контейнери діаметром  $D=30$  мм і висотою  $H=70$  мм, товщина стінок контейнера  $d=1,7$  мм. Захисним середовищем служило деревне вугілля, яким на третину від верху заповнювався контейнер. Температура процесу змінювалася від  $800$  до  $1100^{\circ}\text{C}$  через кожні  $50^{\circ}\text{C}$  при ізотермічній витримці та  $850 - 950^{\circ}\text{C}$  в режимі ТЦО, яка охоплює поліморфне перетворення заліза ( $910^{\circ}\text{C}$ ) та титану ( $882^{\circ}\text{C}$ ). Час насичення в обидвох випадках становив 5 годин.

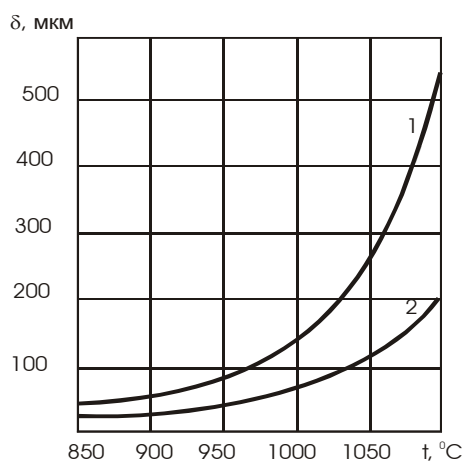
Випробування залізо-титанових покриттів на окислостійкість проводилися в атмосфері повітря при  $500, 700$  та  $900^{\circ}\text{C}$ . Через кожні 30 хв зразки зважувалися і визначався приріст маси, як результат окислення їх поверхні.

площина – основа циліндра.

Дана схема контакту дозволила оцінити зносостійкість матеріалу зразка по ширині ділянки зносу, яка вимірювалась на мікроскопі МБС-1 з подальшим математичним розрахунком площі і об'єму стертого матеріалу, а також масовим зносом зразка і контртіла до і після випробування. Лінійний знос пари тертя та коефіцієнт тертя визначався індуктивним датчиком електричного самописця БВ—662.

### III. Процеси структуро- та фазоформування

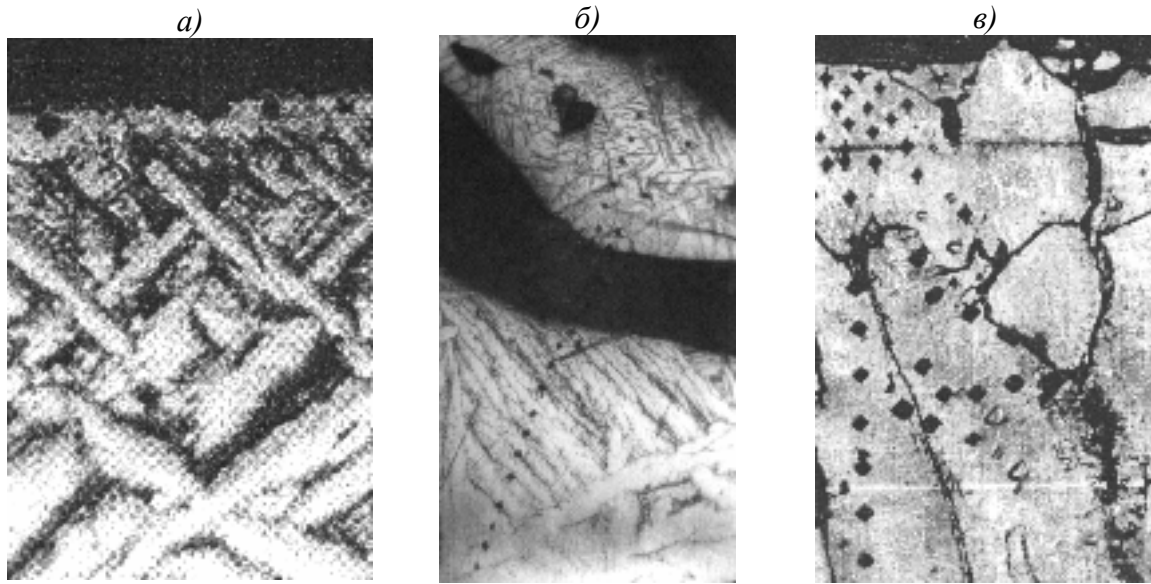
Ознаки формування шару спостерігалися при  $850^{\circ}\text{C}$  і при підвищенні температури глибина дифузійного шару зростала. Закономірність росту дифузійного шару від температури насичення приведена на рис.1, що відповідає експоненціальній залежності [1]. Однак, при температурі ізотермічної витримки рівної  $1100^{\circ}\text{C}$ , має місце



**Рис. 1.** Зміна глибини залізованого шару титану ВТ1 в залежності від температури процесу при витримці 5 год (крива 1) і 2 год (крива 2).

Дослідження зносостійких властивостей матеріалів покриттів проводилися по методиці випробувань на тертя і знос [9] на машині тертя М—22М, розробленої в Інституті проблем матеріалознавства НАН України, при наступних умовах випробувань: швидкість ковзання,  $v=1$  м/с; зовнішнє навантаження  $P = 50$  Н (0,5 МПа); шлях тертя,  $L = 1$  км; тертя без змащування; матеріал контртіла: сталь ШХ – 15 (HRC = 60 – 63,  $\varnothing 40$  мм). Схема зчеплення:

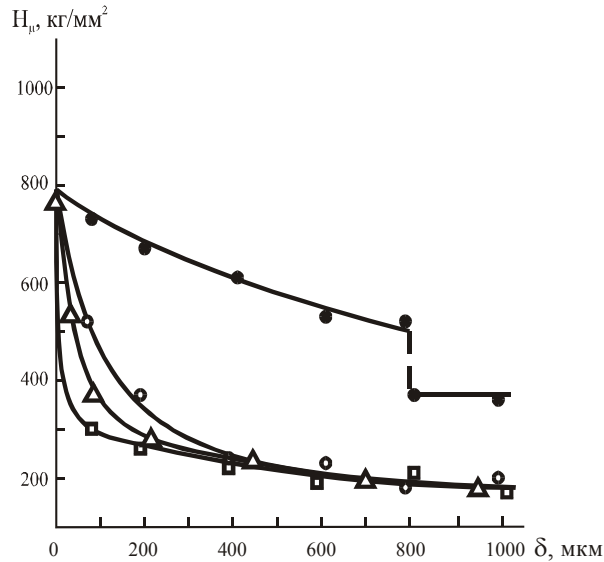
відшарування дифузійного покриття від основи. Товщина цієї зони становила  $\approx 540$  мкм (рис. 2, б). При дифузійному насиченні титану залізом в режимі ТЦО в межах температур  $850-950^{\circ}\text{C}$  товщина дифузійного шару становила 180 мкм, що переважає товщину покриття, створених в режимі ізотермічного насичення при  $900$  та  $1000^{\circ}\text{C}$  (60 і 140 мкм відповідно). Однак за структурою ці покриття суттєво відрізняються.



**Рис. 2.** Структура дифузійно насиченого титану залізом при різних температурних режимах: *a*– ізотермічний,  $t=900^{\circ}\text{C}$ ; *b*– ізотермічний,  $t=1100^{\circ}\text{C}$ , *v* – ТЦО (850 – 950°C).  $\times 115$ .

На рис. 2 показана мікроструктура титану після дифузійного залізнєння в різних режимах насичення. В ізотермічному режимі насичення структура титану не змінюється і тільки на його поверхні

отриманий в режимі термоциклування, характеризується плавною зміною значень від поверхні до серцевини на відміну від ізотермічного режиму насичення, особливо при  $t = 1100^{\circ}\text{C}$  (рис.3).



**Рис. 3.** Розподіл мікротвердості  $H_{\text{ц}}$  по глибині  $\delta$  зразків титану після насичення залізом,  $\bullet$  — 1100,  $\Delta$  — 1000,  $\square$  — 900,  $\circ$  — термоциклування 850— 950°C.

утворюється шар титаніду заліза. Структура приповерхневої зони титану, залізнєного в режимі ТЦО, набуває вигляду витягнутих зерен при відсутності зони титаніду заліза на поверхні, що свідчить про формування твердого розчину в сплаві Fe – Ti на основі титану. Розподіл мікротвердості за глибиною показує, що дифузійний шар,

#### IV. Окалиностійкість

На рис. 4 приведені залежності приросту маси на одиницю поверхні від часу окислення зразків титану, які попередньо піддавалися залізнєнню і цементації в режимі термоциклування (а) та

ізотермічного дифузійного насичення (б) при 850 – 950 та 1100 °С відповідно. Для порівняння, на рис. 5 зображені криві окалиностійкості нелегованого титану ВТ1 при тих самих температурах випробування [1].

характер окислення цих зразків суттєво відрізняється. Це пояснюється різницею у формуванні структури при залізнінні в режимі ізотермічної витримки та термоцикуванні в інтервалі температур, який охоплює температуру поліморфного

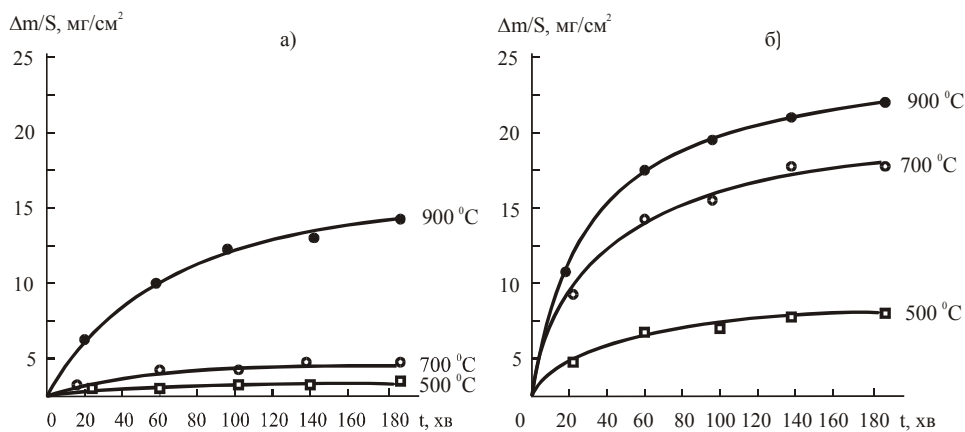


Рис. 4. Окалиностійкість залізного титану: а – в режимі термоцикування (850 – 950), б – при ізотермічній витримці при 1100 °С.

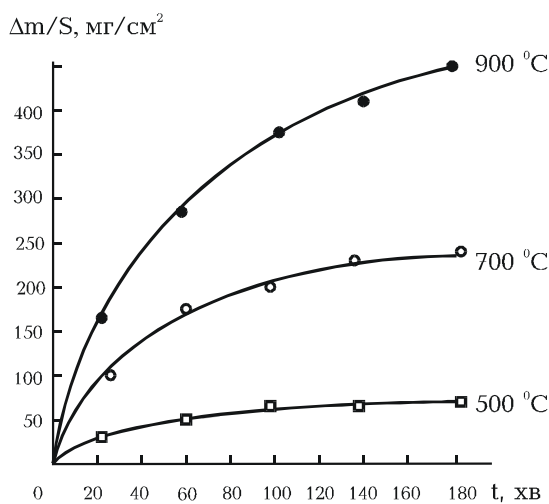


Рис. 5. Окалиностійкість нелегованого титану ВТ1.

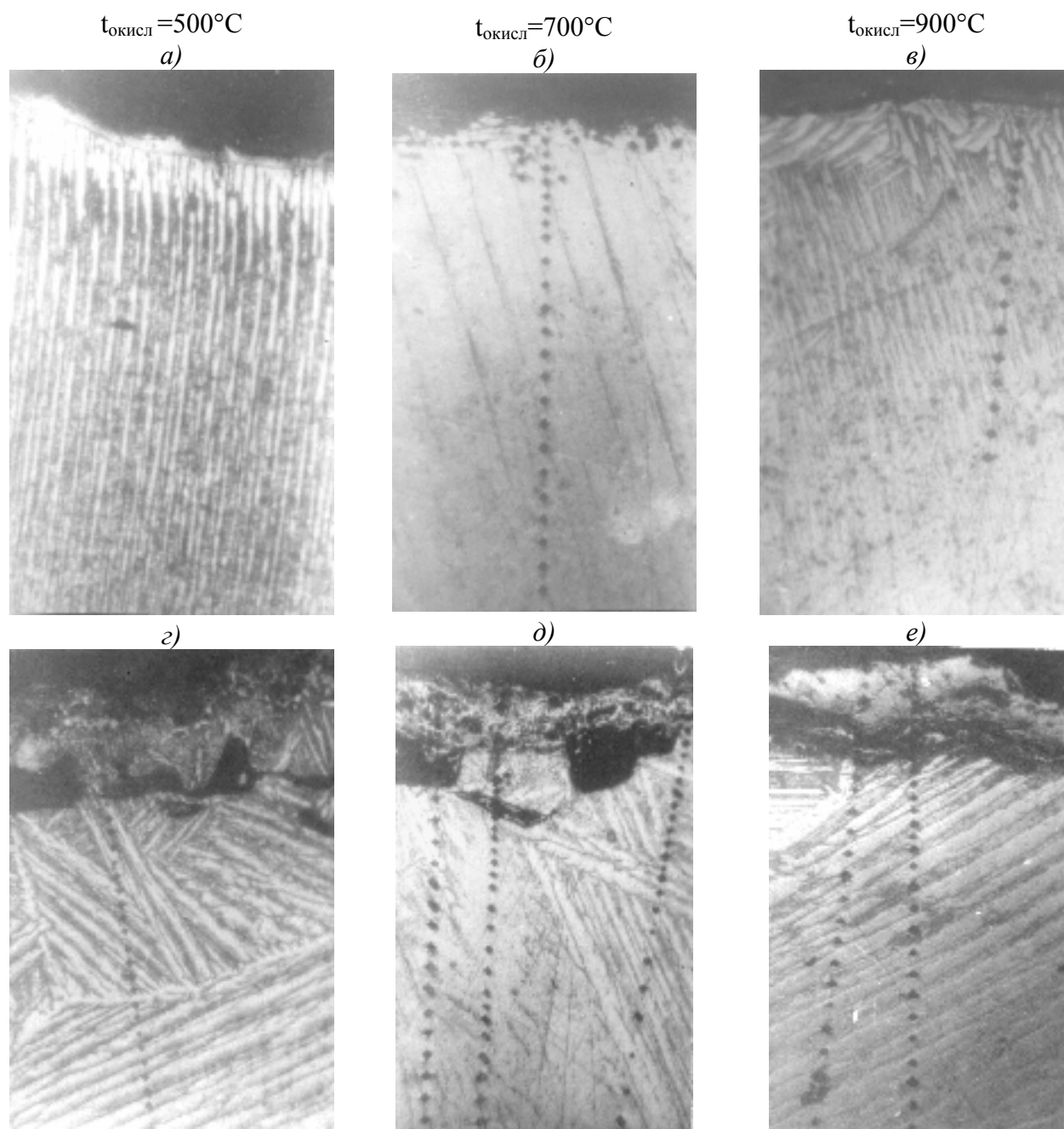
З рис. 4, 5 видно, що окалиностійкість ВТ1 з дифузійним покриттям майже на порядок вища в порівнянні із сплавом без покриття, особливо при температурах окислення вище 700 °С. Зокрема, жаростійкість залізного і цементованого шару титану, одержаного при термоцикуванні, вища за жаростійкість такого ж шару, одержаного в режимі ізотермічного насичення при 1100 °С (відповідно в 1,6 і 1,4 рази).

На рис. 6 приведені мікроструктури дифузійного покриття (залізного і цементованого відповідно) титану після випробування на окалиностійкість.

З фотографій мікроструктур видно, що

перетворення титану (882°C). В режимі термоцикування структура приповерхневого 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.

Отже, залізнення сплаву ВТ1 значно підвищує його окалиностійкість і більш суттєвою є жаростійкість покриттів одержаних в режимі термоцикування, що прямо пов'язано з особливостями структуроформування в процесі дифузійного насичення, здійсненого в різних режимах.



**Рис. 6.** Мікроструктура залізненних зразків ВТ1 після окислення протягом 3 годин при різних температурах: *а), б), в)* – залізнений титан в режимі термоцикування (850 – 950°C ) і *г), д), е)* – залізнений титан при постійній температурі 1100°C (час дифузійного насичення в обидвох випадках 5 год).<sup>X 115.</sup>

## V. Зносостійкість

В таблиці 1 приведені дані експерименту на зносостійкість твердих покриттів на титані ВТ1. З таблиці видно, що зносостійкість покриттів, створених в режимі термоцикування краща, ніж при ізотермічній цементації і залізненні (в 1,61

та 5,42 рази відповідно).

Причина суттєвого зносу вихідних зразків титану ВТ1 при незначному коефіцієнті тертя полягає, очевидно, в тому, що титан є хімічно активним елементом при підвищених температурах, характеризується низькою теплопровідністю та здатністю утворювати тонку стружку і як результат – газонасичення та скрихчування поверхневих

його шарів, налипання стружки на поверхню контртіла та періодичне зривання наросту під дією набігаючої стружки, що і обумовлює великий знос титану при незначному зношуванні контртіла [10].

перетворення кристалічної ґратки, а тому дифузія легуючих атомів проходить в сформовану кристалічну структуру. При цьому основною фазою сформованого покриття є інтерметалід  $Fe_2Ti$ . Таке

Таблиця 1

Результати випробування на зносостійкість зразків ВТ1 після хіміко-термічної обробки (ХТО)

| № зразка | Коефіцієнт тертя, $f$ | Масовий знос зразка, $I_{зр}$ , мг/км | Масовий знос контртіла, $I_{кт}$ , мг/км | Лінійний знос пари тертя, $I_{пт}$ , мкм/км |
|----------|-----------------------|---------------------------------------|--|---|
| 1        | 0,183                 | 2,55                                  | 9  | 38,25                                       |
| 2        | 0,224                 | 13,1                                  | 6,47                                     | 93,33                                       |
| 3        | 0,125                 | 59,0                                  | 1,63                                     | 303,3                                       |

Зауваження. 1. Об’ємна температура вузла тертя при випробуваннях досягала  $+90^{\circ}C$ .

2. Зразки №:1 – залізнений титан (ТЦО,  $t = 850-950^{\circ}C$ ); 2 – залізнений титан (ізотермічна витримка,  $t = 1100^{\circ}C = const$ ); 3 – титан ВТ1 (вихідний матеріал без покриттів).

У випадку твердих покриттів на титані знос набагато менший і залежить від режиму та виду насичення. Це пояснюється значною відмінністю властивостей покриттів від основи. Кращий результат зносостійкості зразків, дифузійно насичених в режимі ТЦО є наслідком того, що такий режим супроводжується розвитком релаксаційних процесів, які підвищують пластичність нанесених покриттів, і це підтверджується відсутністю тріщин на відбитках алмазної пірамідки при вимірюванні мікротвердості. Цей режим також сприяє збільшенню товщини і адгезії шару з основою при більш рівномірному розподілі в ньому легуючого елемента – вуглецю чи заліза.

При термоциклуванні перехідна зона між покриттям і основою досить плавна і представляє собою тверді розчини насичуючих елементів в титані. Така структура здатна рівномірно розподіляти навантаження в об’ємі пружнозв’язаної матриці і чинити опір руйнуванню під дією тангенціально напрямлених сил, так як енергія тертя, акумулюючись в підповерхневих шарах покриття, створює поля напружень, викликаючи значний ріст кількості дефектів кристалічної ґратки.

При ізотермічному дифузійному насиченні не відбувається циклічного

покриття значно відрізняється за своїми властивостями від основи (мікротвердість, крихкість, хімічна активність) а також гіршою адгезією з нею, ніж в сформованих у випадку термоциклування. Це стає причиною утворення численної кількості мікротріщин, які сприяють руйнуванню при випробуванні його на зносостійкість.

Для деталей, що працюють в умовах абразивного зносу, тертя ковзання (матриці, пуансони, деталі конструкцій) критерієм стійкості виробів можна вважати твердість поверхневих зон матеріалу. В умовах зносу при знакозмінному навантаженні стійкість виробів визначається не тільки твердістю покриттів, але і такими характеристиками як тріщиностійкість, крихкість, величина напруги сколу тертя. За попередньою оцінкою, поряд з хорошими зносостійкими характеристиками, утворені дифузійні покриття в режимі ТЦО навколо точки поліморфного перетворення титану ( $882^{\circ}C$ ) не схильні до утворення тріщин і можуть бути рекомендовані у вузлах тертя ковзання.

## VI. Висновки

Показано, що дифузійне насичення титану залізом в режимі термоциклування навколо температури його поліморфного перетворення має суттєві переваги над

ізотермічним дифузійним насиченням, а підвищення окалиностійкості (в 1,6 рази);  
покаращення формування структури зносостійкість титану збільшується в (розподіл мікротвердості  $H_{\mu}$  по глибині  $\delta$  5,42 рази.  
рівномірніший, без різких перепадів);

- [1] Минкевич А. И. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. М., Машиностроение, (1965).
- [2] Г.В.Самсонов, А.П.Эпик. *Тугоплавкие покрытия*. М; Metallurgiya, (1973).
- [3] Макквиллэн А.Д., Макквиллэн М.К. *Титан*. М., Metallurgizdat, (1958).
- [4] Еременко В.Н. *Титан и его сплавы*. Изд. АН УССР, 1955. -198с.
- [5] Ляхович Л. С. Перспективы химико-термической обработки титана и его сплавов // *Защитные покрытия на металлах*, **10**, с. 20-24 (1976).
- [6] Ляхович Л. С. и др. *Многокомпонентные диффузионные покрытия*. “Наука и техника”, Минск, (1974).
- [7] Анфиногенов А. И., Беляева Г. И., Илющенко Н. Г., Звонцов В. Ф. Повышение жаростойкости титана ВТ1 методом алюминирования в расплавленных солевых средах // *Защитные покрытия на металлах*, **9**, с. 72-74 (1975).
- [8] Смирнов А.В., Начинков А.Д. Поверхностное упрочнение титана методами химико-термической обработки // *Металловедение и термическая обработка металлов*, **3** (1960).
- [9] Ясь Д.С., Подмоков В.Б., Дяденко Н.С. *Испытания на трение и износ*. К.; Техніка, (1971).
- [10] Шеленков Г.М., Блащук В.Е., Мелехов Р.К., Романов О.Н., Вовк С.Т. *Изготовление и эксплуатация оборудования из титана*. К.; Техніка, (1984).

## **The formation of frame and physico-chemical property of a titanium, is diffusive by saturated iron**

P.I. Melnyk, R.M. Fedorak, I.Y. Perkatyuk

*Physics and chemistry institute at the Precarpathian University named by V.Stefanyk, 76025, Ivano-Frankivsc, Shevchenko str., 57*

The results of researches of the formation structures of titanium at the diffusive by saturated iron in a mode thermo-cyclical processing in temperature range 850–950°C with a point of polymorphs transformation of titanium (882°C) is shown. It is investigated physical and chemical properties of titanium after the aforesaid thermo-chemical treatment and wear, oxidation stability both.