

УДК 621.785.53:669.14

DOI: 10.20535/1810-0546.2016.1.58940

В.Г. Хижняк, О.Е. Дацюк, І.І. Білик, М.В. Карпець
Національний технічний університет України "КПІ", Київ, Україна

ДИФУЗІЙНЕ ТИТАНОАЛІТУВАННЯ НІКЕЛЮ З БАР'ЄРНИМ ШАРОМ (Ti,Zr)N

Background. The prevention of surface oxidation of high-temperature nickel-based alloys is possible by using diffusion coatings, composed of layers of barrier functions. The last inhibit undesirable redistribution of elements at high temperatures.

Objective. The aim is to establish the possibility of education in the nickel diffusion titan-aluminum cover with a layer of (Ti,Zr)N, the research phase and chemical composition, structure, properties.

Methods. The barrier layer is deposited by physical vapor deposition. Titanium colorizing has been carried out in the powder mixture of Ti, Al, Al₂O₃, NH₄Cl in the container with fusible gate for 4 hours at 1050 °C. The obtained coatings were studied by modern methods of materials science: X-ray diffraction, microprobe, metallographic and other physic-methods.

Results. The possibility of the coating formation on nickel with Ni₂Ti₄O, NiTi, Ni₂AlTi, Ni₃(Al_xTi_{1-x}) compounds, and the transition zone is established as well as the effect of the thickness of the barrier layer (Ti,Zr)N on the coating structure. The barrier layer thickness of 5.5–6.0 microns promotes the formation of jointing zone above the (Ti,Zr)N layer restricts a thickness of the transition zone, eliminates the formation of the Ni (Al,Ti) layer in the jointing zone, and Ni (O)layer in the transition zone.

Conclusions. It is found that during the process of titaniumaluminizing of nickel diffusion zone is formed on the basis of oxides, intermetallic compounds of titanium and aluminum, of (Ti,Zr)N layer with high micro hardness. The investigated coating may be promising for the production of nickel and its alloys at high temperature operating conditions.

Keywords: nickel; titanium; aluminum; barrier layer; oxides; intermetallic compounds; nitrides; micro hardness.

Вступ

У сучасній промисловості широко використовуються матеріали, які працюють за підвищених температур: це жароміцні сталі, нікель, кобальт, титан та їх сплави. Досягнення країни в матеріалознавстві жароміцних і жаростійких матеріалів значною мірою визначають рівень розвитку енергомашинобудування, авіаційної та ракетно-космічної техніки.

Можна зазначити, що вимоги збільшення довговічності виробів із жароміцних матеріалів зводяться переважно до вимог зростання жаростійкості цих матеріалів. За одночасної дії високих температур, агресивного середовища та напружень у нікелевих сплавах відбуваються фазові та структурні зміни, а саме: окиснення, коагуляція і часткове розчинення окремих складових, утворення поверхневих тріщин, руйнування [1–3]. Такі процеси призводять до виходу виробів з ладу.

Цілком зрозуміло, що запобігти поверхневому руйнуванню металів і сплавів за високих температур можливо лише при застосуванні захисних покриттів. Сьогодні найбільш широко для захисту жароміцних сплавів використовують комплексні покриття, які наносять поєднанням методів фізичного осадження з газової фази, азотуванням, дифузійною металізацією тощо [4–7]. Таким чином, з'являється можливість отримувати покриття з бар'єрною складовою, наявність якої сприяє підвищенню довго-

вічності виробів [2, 7, 8]. Задачею бар'єрного шару є гальмування за високих температур дифузії елементів покриття, кисню, азоту в основу, а елементів основи – в покриття. Таким чином, концентрація певних елементів у покритті, наприклад алюмінію, буде залишатися на необхідному рівні впродовж випробувань. У працях [2, 8] показано, що при виборі матеріалу бар'єрного шару необхідно враховувати властивості основного покриття, підкладки, а також матеріалу самого шару. В роботі [8] для сповільнення дифузійного розчинення покриттів дисилцидів ніобію, молібдену, вольфраму було використано спосіб боросиліціювання, при якому утворювався бар'єрний шар на основі боридів.

У покриттях нового покоління бар'єрні шари на основі нітридів, карбідів, карбооксидів не тільки гальмують небажаний дифузійний перерозподіл елементів за високих температур, але й виконують інші функції: зменшують при окисненні небажане дифузійне проникнення кисню, азоту в основу і таким чином запобігають утворенню зони внутрішнього окиснення; сприяють, завдяки високій твердості та низькій вірогідності дифузійного проникнення матеріалу контртіла в основу, зростанню зносостійкості за різних умов випробувань [8–10].

Бар'єрні шари, відповідно до результатів [2, 8–10], можуть бути сформовані в покритті різними способами. Відомі методи: борування пе-

рехідних металів з подальшим силіціюванням [8]; азотування сталей, твердих сплавів з подальшим титануванням, титаноалітуванням [7, 10]; нанесення фізичним осадженням із газової фази бар'єрного шару TiN на сталі, нікелі з подальшим титаноалітуванням [7, 11] тощо. Літературні джерела з нанесення на нікель і його сплави титаноалітованих покриттів з бар'єрною складовою практично відсутні.

Таким чином, встановлення можливості отримання на нікелі дифузійних титаноалітованих покриттів з бар'єрним шаром, визначення їх фазового та хімічного складу, структури, мікротвердості має науковий і практичний інтерес і є актуальним.

Постановка задачі

Метою роботи є встановлення можливості нанесення на нікель захисного титаноалітованого покриття з бар'єрним шаром (Ti,Zr)N з використанням методів фізичного осадження з газової фази та дифузійної металізації.

Відповідно до мети в роботі були поставлені такі задачі:

1) експериментальне встановлення можливості отримання дифузійного титаноалітованого покриття з бар'єрним шаром (Ti,Zr)N;

2) визначення фазового і хімічного складу, структури, мікротвердості титаноалітованих покриттів на нікелі та їх залежності від товщини бар'єрного шару (Ti,Zr)N.

Методика досліджень

Як вихідний матеріал для нанесення покриттів було використано карбонільний нікель, що як домішку містить 0,04 % мас. заліза.

Титаноалітування проводили в контейнерах з плавким затвором в суміші порошоків титану – 50 % мас., алюмінію – 10 % мас., оксиду алюмінію – 35 % мас., хлористого амонію – 5 % мас. Процес насичення проводили за температури 1050 °C упродовж 4 год. На деякі зразки перед дифузійною металізацією методом осадження з газової фази на установці ВУІБ з титаноцирконієвим катодом наносили сполуку (Ti,Zr)N.

У роботі запропоновано 3 способи титаноалітування нікелю:

1) титаноалітування нікелю без бар'єрного шару;

2) титаноалітування нікелю з бар'єрним шаром (Ti,Zr)N товщиною 0,5–1,0 мкм;

3) титаноалітування нікелю з бар'єрним шаром (Ti,Zr)N товщиною 5,5–6,0 мкм.

Зразки з покриттями були досліджені методами фізичного матеріалознавства. Фазовий склад покриттів визначали на дифрактометрі "Ultima IV" у монохроматичному $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -випромінюванні з довжиною хвилі $\lambda = 0,1541841$ нм. Мікрорентгеноспектральний аналіз проводили на приладі CamScan 4D із системою енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізатора INCA-200 Energy. Визначення мікротвердості та геометричних розмірів структурних складових покриття проводили на приладі ПМТ-3 при навантаженні 0,196–0,49 Н. Величину навантаження вибирали залежно від товщини покриттів. Похибка вимірювань становила 0,05–0,1 ГПа. Мікроструктуру досліджували на оптичному мікроскопі НЕОРНОТ-21.

Експериментальні результати і їх обговорення

У роботі визначено період ґратки нікелю, який становив, відповідно до результатів рентгенофазового аналізу, $a = 0,3526$ нм. У той же час відомо [12], що період кристалічної ґратки чистого нікелю становить $a = 0,3524$ нм. Остання розбіжність зумовлена, вірогідніше за все, наявністю в нікелі для ХТО незначної кількості заліза (0,04 % мас.).

Період кристалічної ґратки шару сполуки (Ti,Zr)N, нанесеної на нікель фізичним осадженням із газової фази на установці ВУІБ, становить $a = 0,4372$ нм. Це більше, ніж період ґратки сполуки TiN, та менше, ніж ZrN [13]. Нітриди титану TiN та цирконію ZrN – ізоморфні сполуки. Відповідно до правила Вегарда [12], період ґратки сполуки (Ti,Zr)N зростає прямолінійно при збільшенні вмісту цирконію від $a = 0,4249$ нм (TiN) до $a = 0,4537$ нм (ZrN). Таким чином, вміст цирконію в шарі (Ti,Zr)N з періодом кристалічної ґратки $a = 0,4372$ становить 26,5 % мас. Отримані дані добре збігаються з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу, відповідно до яких вміст цирконію становить 25,4 % мас. Мікротвердість шару (Ti,Zr)N на нікелі до титаноалітування становила 25,6 ГПа.

Відмінність періоду кристалічної ґратки нікелю, розміщеного під шаром (Ti,Zr)N (0,3520 нм), від періоду ґратки основи (0,3526 нм) викликана, вірогідніше за все, дією розтягувальних напружень, які виникли при охолодженні зразків від температури нанесення нітриду (560 °C) до кімнатної і зумовлені різни-

цею в коефіцієнтах термічного розширення нікелю основи та сполуки (Ti,Zr)N.

Результати досліджень фазового складу, розподілу елементів за товщиною дифузійних титаноалітованих покриттів, мікротвердості та мікроструктури окремих зон наведено в табл. 1, 2 і на рис. 1–4.

Отримані в роботі покриття, відповідно до прийнятої в матеріалознавстві термінології, можна розділити на дві зони. Зовнішня – це зона сполук, до складу якої входять оксиди Al_2O_3 , Al_2Ni_4O та інтерметаліди Ni_2AlTi , $NiTi$, $Ni_3(Al,Ti)$ тощо. Хімічний склад і кристалічна будова виявлених сполук, наприклад Ni_2AlTi (структура типу CsCl), $Ni_3(Al,Ti)$ (структура типу $AuCu_3$), добре відповідають даним діаграми стану Al-Ti-Ni [14, 15]. Під зоною сполук роз-

мішена перехідна зона, яка в більшості випадків є твердим розчином заміщення або проникнення в нікелі.

У покриттях, отриманих за способами 2, 3, до зони сполук входять шари нітриду (Ti,Zr)N. Слід зазначити, що товщина цих шарів після титаноалітування практично не змінилась і становить для способів 2, 3 відповідно 0,5–1,0 та 5,5–6,0 мкм.

Колір шарів у оптичному мікроскопі залишився, як і до ХТО, – жовто-золотавим; період ґратки сполуки (Ti,Zr)N при цьому зменшився порівняно з вихідним за рахунок розчинення значної кількості нікелю (2,5–4,5 % мас.). Можна вважати, що з тієї ж причини знизилась після титаноалітування мікротвердість шару (Ti,Zr)N з 25,6 до 22,4 ГПа.

Таблиця 1. Фазовий склад і характеристики титаноалітованих покриттів на нікелі. Температура титаноалітування $t = 1050$ °C, час $\tau = 4$ год, склад суміші (% мас): Ti (50); Al (10); Al_2O_3 (35); NH_4Cl (5)

Способи обробки	Зони покриття	Фазовий склад*	Період ґратки, нм	Товщина шару, мкм	Мікротвердість, ГПа
1. Титаноалітування нікелю	Зона сполук	Ni_2Ti_4O	$a = 1,1841$	2,0–2,5	5,1
		NiTi	$a = 0,3060$	2,0–4,5	9,1
		Ni_2AlTi	$a = 1,1385$	12,0–15,0	4,8–4,9
		Ni(Al,Ti)	$a = 0,3591$	2,0–8,5	1,8
		$Ni_3Al_{0,8}Ti_{0,2}$	$a = 0,3577$	10–18	4,2
	Перехідна зона	Ni(Al,Ti)	$a = 0,3581$	15,5	1,8
		Ni(Al)	$a = 0,3541$	20,0	0,8–1,5
		Ni(O)	$a = 0,3530$	44,5	0,8–1,4
	Основа	Ni	$a = 0,3526$	–	0,8–1,0
2. Титаноалітування нікелю з попередньо нанесеним шаром (Ti,Zr)N товщиною 0,5–1,0 мкм	Зона сполук	Ni_2Ti_4O	$a = 1,1836$	1,5–2,0	4,8
		NiTi	$a = 0,3062$	2,5–5,0	8,9
		Ni_2AlTi	$a = 1,1379$	14,0–15,0	4,7–4,8
		Ni(Al,Ti)	$a = 0,3588$	8,0–12,5	1,9–2,1
		(Ti,Zr)N	$a = 0,4360$	0,5–1,0	–
	Перехідна зона	$Ni_3Al_{0,8}Ti_{0,2}$	$a = 0,3579$	4,0–11,5	4,0–4,2
		Ni(Al,Ti)	$a = 0,3570$	11,0–12,5	1,8
		Ni(Al)	$a = 0,3540$	10,0–12,0	1,4–1,8
	Основа	Ni(O)	$a = 0,3531$	15,0–19,5	0,8–1,4
Основа	Ni	$a = 0,3526$	–	0,8–1,0	
3. Титаноалітування нікелю з попередньо нанесеним шаром (Ti,Zr)N товщиною 5,5–6,0 мкм	Зона сполук	Гетерогенна зона (Al_2Ni_4O , Al_2O_3 , Ni_3Al)		10,5	6,5
		$NiAl_{0,7}Ti_{0,3}$	$a = 0,2875$	7,0	6,0
		(Ti,Zr)N	$a = 0,4361$	6,0	22,4
		$Ni_3Al_{0,6}Ti_{0,4}$	$a = 0,3586$	8,0	5,2
	Перехідна зона	Ni(Al,Ti)	$a = 0,3565$	10,0–12,0	2,0–0,8
	Основа	Ni	$a = 0,3526$	–	0,8–1,0

* На поверхні титаноалітованого нікелю розміщена сполука Al_2O_3 .

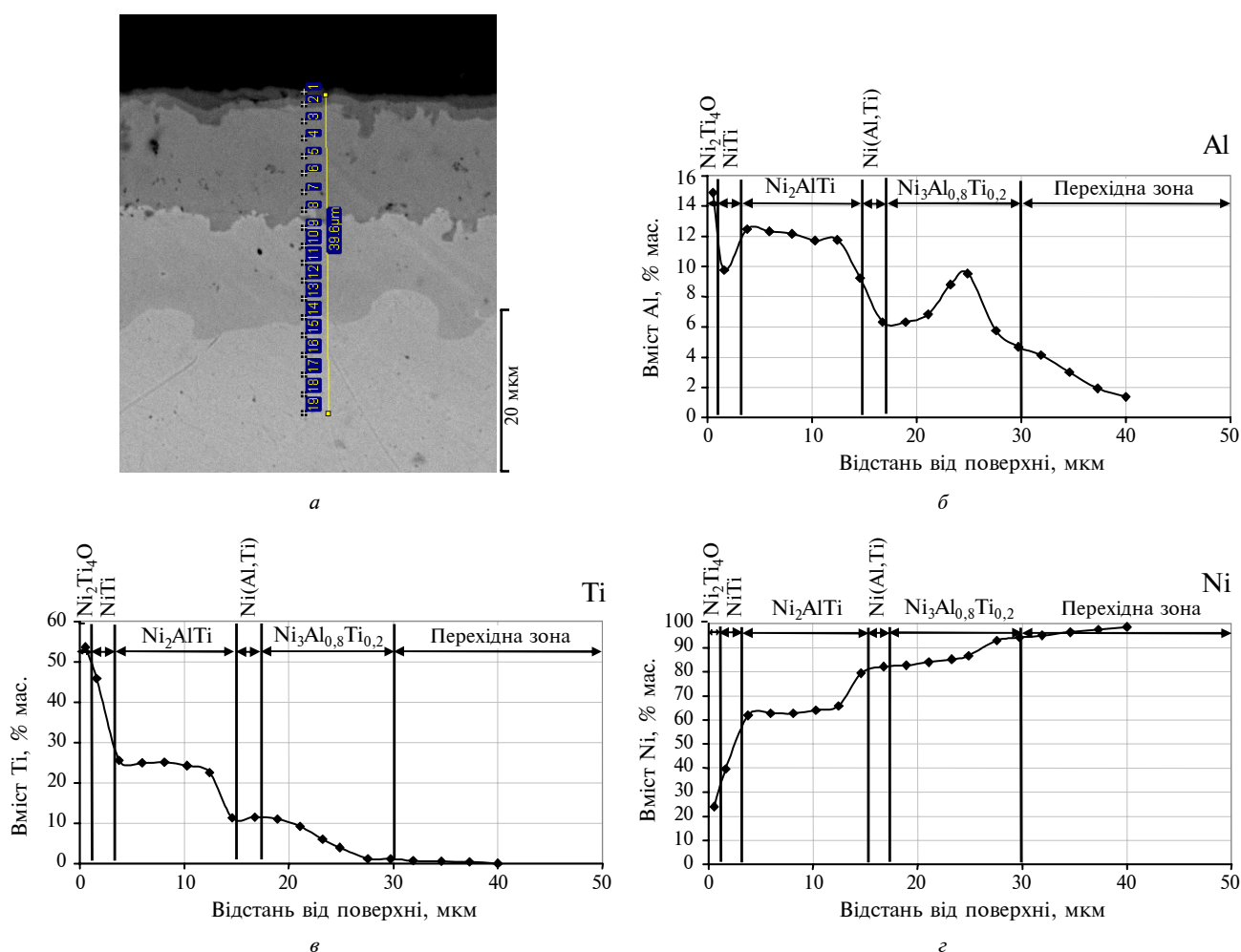


Рис. 1. Мікроструктура титаноалюмованого покриття на Ni (а); розподіл Al (б), Ti (в), Ni (г) за товщиною покриття. Спосіб 1

Таблиця 2. Хімічний склад окремих зон зовнішньої сторони титаноалюмованого за способом 3 покриття

Точки в покритті	Вміст елементів, % мас.				
	O	Al	Ti	Fe	Ni
1	4,6	9,9	—	0,2	85,3
2	7,4	6,8	0,7	—	85,1
3	6,2	9,4	0,4	0,3	83,7
4	2,0	13,1	—	0,2	84,7
5	1,1	13,9	0,5	—	84,5
6	3,3	9,8	—	0,4	86,5

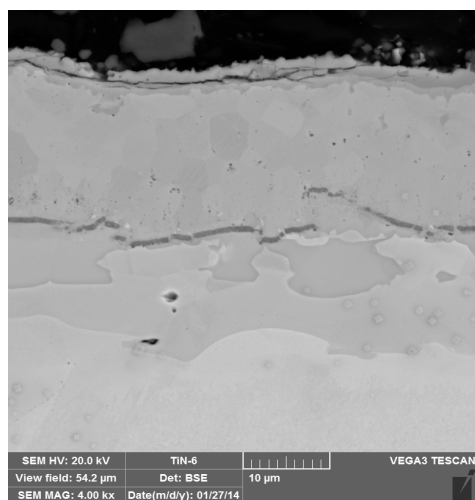


Рис. 2. Мікроструктура титаноалюмованого покриття на нікелі з шаром (Ti,Zr)N товщиною 0,5–1,0 мкм; електронний мікроскоп. Спосіб 2

Певний інтерес має гетерогенна зона на зовнішній стороні покриття, отриманого за способом 3. Відповідно до мікроструктурного аналізу, зона складається зі світлих і темних включень переважно витягнутої форми, розміщених нормально до поверхні (рис. 3, 4). Мікрорентгеноспектральний аналіз, результати якого на-

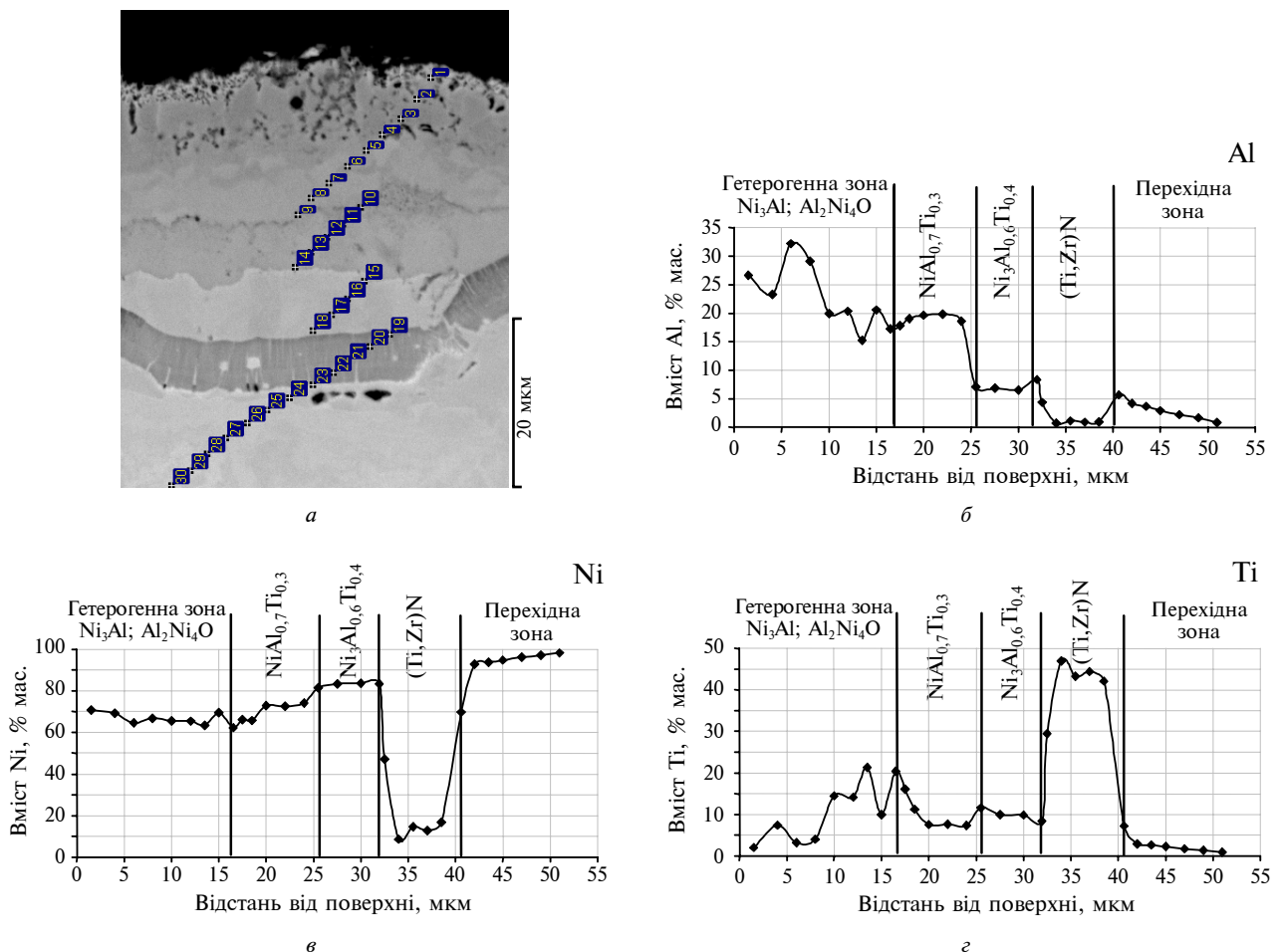


Рис. 3. Мікроструктура титаноалітованого покриття на Ni з шаром (Ti,Zr)N, товщиною 5,5–6,0 мкм (а); розподіл Al (б), Ni (с), Ti (д), за товщиною покриття. Спосіб 3

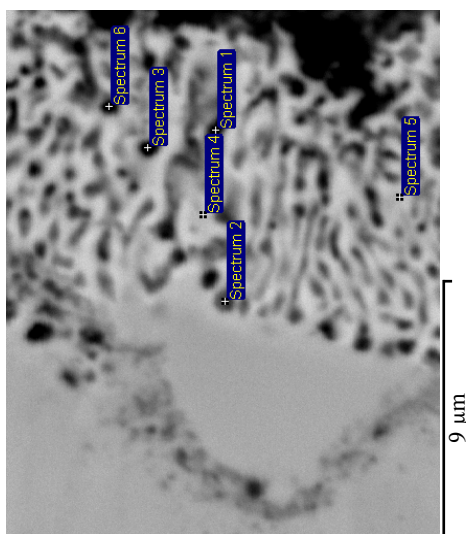


Рис. 4. Мікроструктура титаноалітованого покриття на Ni з шаром (Ti,Zr)N товщиною 5,5–6,0 мкм; зовнішня сторона; електронна мікроскопія. Спосіб 3

ведені в табл. 2, показав, що основними складовими цієї зони є нікель, алюміній, кисень. Титан у цій зоні міститься в незначній кількості (0,4–0,5 % мас.). Світлі складові, відповідно до рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів, відповідають сполуці Ni_3Al , темні – оксиду Al_2Ni_4O .

Рентгенофазовим аналізом була встановлена наявність у зоні сполук, між шарами інтерметалідів, включень на основі твердого розчину нікелю з періодом кристалічної ґратки значно вищим за період кристалічної ґратки вихідного нікелю та нікелю перехідної зони (див. табл. 1, рис. 1). Ці включення світлого кольору, витягнуті вздовж фронту дифузії, розміщені між шарами сполук Ni_2AlTi та $Ni_3(Al_xTi_{1-x})$, іноді на межі між зоною сполук і перехідною зоною. Товщина цих включень становить 5,0–15,0 мкм, довжина – 10,0–50,5 мкм.

Мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що вміст алюмінію, титану в виявлених прошарках значно вищий, ніж у перехідній зоні. Формування такої структури пов'язане, вірогідніше за все, з різною дифузійною рухливістю в поверхневих зонах при ХТО атомів алюмінію, титану, нікелю. Щодо нерівномірної дифузії певного елемента до поверхні або від поверхні до основи можна судити за зміною форми бар'єрного шару. Після титаноалітування (способи 2, 3) замість рівномірного за товщиною шару (Ti,Zr)N у вигляді прямої смуги на шліфі сформувалась зигзагоподібна лінія, іноді з тріщинами в місцях сильного вигину (див. рис. 3). Відповідно до отриманих результатів формування шару сполук при способі 2 частково, а при способі 3 повною мірою відбувається на бар'єрному шарі (Ti,Zr)N через пряму хемосорбційну фіксацію титану й алюмінію нікелем, який екстрагується з основи.

При титаноалітуванні (способами 2, 3) нікель, вірогідніше за все, проникає до поверхні значною мірою крізь пори і тріщини бар'єрного шару, деформує і руйнує його. Останнє прискорює формування саме в цих ділянках бар'єрного шару твердого розчину Ni(Al,Ti) за способом 2 або сполук Ni₃(Al,Ti) за способом 3. Слід зазначити, що в покриттях за способом 3 прошарки Ni(Al,Ti) в зоні сполук не виявлені.

У роботі [11] показано, що перехідна зона на титаноалітованому нікелі частково складається з шару твердого розчину насичувальних елементів у нікелі та шару твердого розчину кисню в нікелі. Останній розміщений на межі з основою. В цій же роботі було показано, що бар'єрний шар сполуки TiN товщиною 0,5–1,0 мкм зменшує товщину шару Ni(O) в 2 рази. Проведені в роботі дослідження показали, що запропонований бар'єрний шар (Ti,Zr)N товщиною 5,5–6,0 мкм виключає можливість формування шару Ni(O).

Мікроструктурно окремі складові зони сполук дифузійних покриттів, отриманих за способами 1–3, проявляються у вигляді сірих, світло-сірих шарів з розвиненими границями. По-

ри, тріщини в покриттях відсутні. Бар'єрний шар сполуки (Ti,Zr)N після титаноалітування (способи 2, 3) не змінив колір при легуванні алюмінієм та нікелем і залишився, як вже зазначалося, жовто-золотавим.

Як і очікували, максимальна мікротвердість була виявлена в шарах (Ti,Zr)N (спосіб 3) – 22,4 ГПа, твердість інтерметалідів у зоні сполук коливалась від 4,2 ГПа, для сполуки Ni₃Al_{0,8}Ti_{0,2} (спосіб 1) до 9,1 ГПа – NiTi (спосіб 1).

Отримані на нікелі титаноалітовані покриття завдяки фазовому складу, значному вмісту алюмінію, наявності бар'єрного шару зі значною твердістю можуть бути перспективними для підвищення жаростійкості, зносостійкості нікелю та сплавів на його основі.

Висновки

Встановлена можливість формування на нікелі з бар'єрним шаром (Ti,Zr)N дифузійних титаноалітованих покриттів за участю сполук Ni₂Ti₄O, NiTi, Ni₂AlTi, Ni₃(Al_xTi_{1-x}) і перехідної зони.

Показано вплив товщини бар'єрного шару (Ti,Zr)N на будову покриттів. Бар'єрний шар товщиною 5,5–6,0 мкм сприяє формуванню при титаноалітуванні зони сполук на зовнішній стороні зразка, обмежує товщину перехідної зони, виключає утворення в перехідній зоні твердого розчину Ni(O).

Максимальну мікротвердість в отриманих покриттях мають шари сполуки (Ti,Zr)N – 22,4 ГПа, мікротвердість шарів за участю інтерметалідів Ni₃Al_{0,6}Ti_{0,4}, NiAl_{0,7}Ti_{0,3}, Ni₃Al, Ni₂AlTi, NiTi становить 4,2–9,1 ГПа.

Розроблені покриття можуть сприяти зростанню властивостей виробів з нікелю і його сплавів в умовах дії високих температур і навантажень.

Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення жаростійкості, механічних властивостей титаноалітованого нікелю з шаром (Ti,Zr)N, а також удосконалення технологічних прийомів ХТО.

Список літератури

1. *Абрамов Н.В., Елисеев Ю.С.* Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 622 с.
2. *Коломыйцев П.Т.* Жаростойкие диффузионные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
3. *Rapp R.A.* Fundamental aspects of high-temperature corrosion // Journal de Physique IV. – 1993. – 3 (C9). – P. 1–13.
4. *Длительная прочность композиции комплексное жаростойкое покрытие – монокристаллический никелевый сплав, легированный рением, после высокотемпературных выдержек / В.П. Кузнецов, В.П. Лесников, Е.В. Мороз и др. // Металловедение и термическая обработка. – 2013. – № 8 (692). – С. 7–12.*

5. *Surface* characterization of oxides grown on the Ti–BNb–BZr alloy and their corrosion protection / L.T. Duarte, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi // *Corr. Sci.* – 2013. – 72. – P. 35–40.
6. Oxidation resistant Ti–Al–Cr alloy for protective coating applications / G.S. Fox-Rabinovich, D.S. Wilkinson, S.C. Veldhuis et al. // *Intermetallics.* – 2006. – 14. – P. 189–197.
7. Аршук М.В., Хиженяк В.Г., Лоскутова Т.В. Жаростійкість титаноалітованої сталі 12X18H10T // *Металознавство та обробка металів.* – 2012. – № 3 (63). – С. 44–49.
8. Бурькина А.Л. Некоторые закономерности твердофазного взаимодействия, возникающего в условиях формирования и эксплуатации высокотемпературных покрытий // *Защитные высокотемпературные покрытия.* – Л.: Наука, 1972. – С. 14–22.
9. Влияние добавок углерода, бора и кремния на контактное взаимодействие в системе тугоплавкое соединение – жидкий сплав / Г.В. Самсонов, А.Д. Панасюк, Г.К. Козина, М.С. Боровикова // *Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов.* – Л.: Наука, 1977. – С. 178–180.
10. Харченко Н.А., Хиженяк В.Г., Сігова В.І. Ультрадисперсні дифузійні карбонітридні покриття на сталях та твердих сплавах. – Суми: СОІППО, 2011. – 112 с.
11. Хиженяк В.Г., Лоскутова Т.В., Дацюк О.Е. Дифузійне титаноалітування нікелю // *Металознавство та обробка металів.* – 2015. – № 1. – С. 34–40.
12. *Физическое металловедение.* В 3-х т. / Под редакцией Р.У. Кана. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgy, 1987. – Т. 1. – 640 с.
13. *Тугоплавкие соединения* / Под ред. Г.В. Самсонова, И.М. Винницкого. – М.: Metallurgy, 1976. – 560 с.
14. Тройные диаграммы на основе алюминиды титана. Анализ и построение / В.Д. Клопотов, А.И. Потеекаев, А.А. Клопотов и др. // *Известия Томского политехн. ун-та.* – 2013. – 323, № 2. – С. 96–97.
15. On the constitution of the ternary system Al–Ni–Ti / I.C. Schuster, Z. Pan, S. Lin et al. // *Intermetallics.* – 2007. – 15. – P. 1257–1267.

References

1. N.V. Abramov and Y.S. Yeliseyev, *Chemical Heat Treatment of Heat Resisting Steels and Alloys.* Moscow, Russia: Internet Inzhiniring, 2001, 622 p. (in Russian).
2. P.T. Kolomytsev, *Heat-Resistant Diffusive Coatings.* Moscow, Russia: Metallurgy, 1979, 272 p. (in Russian).
3. A.R. Rapp, “Fundamental aspects of high-temperature corrosion”, *Journal de Physique IV*, vol. 3 (C9), pp. 1–13, 1993.
4. V.P. Kuznetsov et al., “Long durability of composition a complex heat-resistant covering – the single-crystal nickel alloy alloyed by rhenium after high-temperature excerpts”, *Metallovedenie i Termicheskaja Obrabotka*, no. 8 (692), pp. 7–12, 2013 (in Russian).
5. L.T. Duarte et al., “Surface characterization of oxides grown on the Ti–BNb–BZr alloy and their corrosion protection”, *Corr. Sci.*, vol. 72, pp. 35–40, 2013.
6. G.S. Fox-Rabinovich et al., “Oxidation resistant Ti–Al–Cr alloy for protective coating applications”, *Intermetallics*, no. 14, pp. 189–197, 2006.
7. M.V. Arshuk et al., “Heat resistance of titanium aluminising steel 12X18H10T”, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, no. 3 (63), pp. 44–49, 2012 (in Ukrainian).
8. A.L. Burykina, “Some regularities of the solid-phase interaction arising in the conditions of formation and operation of high-temperature coatings”, in *Protective high-temperature coating.* Leningrad, Russia: Nauka, pp. 14–22, 1972 (in Russian).
9. G.V. Samsonov et al., “Influence of carbon, boron and silicon additives on contact interaction in the system of refractory joint – a liquid alloy”, in *Heat-Resistant Coatings for Protection of Constructional Materials.* Leningrad, Russia: Nauka, pp. 178–180, 1977 (in Russian).
10. N.A. Harchenko et al., *Superdispersed Karbonitryd-Diffusion Coatings on Steel and Hard Alloys.* Sumy, Ukraine: SOIPPO, 2011, 112 p. (in Ukrainian).
11. V.G. Hizhnyak et al., “Titanium nickel diffusion treatment”, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, no.1, pp. 34–40, 2015 (in Ukrainian).
12. *Physical Metallurgical Science*, R.U. Kan, Ed., 3rd ed., vol. 1. Moscow, Russia: Metallurgy, 1987, 640 p. (in Russian).
13. *Refractory Compounds*, G.V. Samsonov and I.M. Vinnytskyi, Eds. Moscow, Russia: Metallurgy, 1976, 560 p. (in Russian).
14. V.D. Klopotov et al., “Threefold charts on the basis of the alyuminid of the titan. Analysis and construction”, *Izvestija Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*, vol. 323, no. 2, pp. 96–97, 2013 (in Russian).
15. I.C. Schuster et al., “On the constitution of the ternary system Al–Ni–Ti”, *Intermetallics*, vol. 15, pp. 1257–1267, 2007.

В.Г. Хижняк, О.Е. Дацюк, І.І. Білик, М.В. Карпець

ДИФУЗІЙНЕ ТИТАНОАЛІТУВАННЯ НІКЕЛЮ З БАР'ЄРНИМ ШАРОМ (Ti,Zr)N

Проблематика. Запобігти поверхневому окисненню жароміцних сплавів на основі нікелю можна завдяки використанню дифузійних покриттів, до складу яких входять шари з бар'єрними функціями. Останні гальмують небажаний перерозподіл елементів за високих температур.

Мета дослідження. Метою роботи є встановлення можливості утворення на нікелі дифузійного титаноалітованого покриття з шаром (Ti,Zr)N, дослідження його фазового та хімічного складу, структури, властивостей.

Методика реалізації. Бар'єрний шар наносили методом фізичного осадження з газової фази. Титаноалітування проводили в порошковій суміші Ti, Al, Al₂O₃, NH₄Cl у контейнері з плавким затвором упродовж 4 год за температури 1050 °С. Отриманні в роботі покриття були досліджені сучасними методами фізичного матеріалознавства: рентгеноструктурним, мікрорентгено-спектральним, металографічним, дюрOMETричним.

Результати досліджень. Встановлено можливість утворення на нікелі покриттів за участю сполук Ni₂Ti₄O, NiTi, Ni₂AlTi, Ni₃(Al_xTi_{1-x}) і перехідної зони. Показано вплив товщини бар'єрного шару (Ti,Zr)N на будову покриттів. Бар'єрний шар товщиною 5,5–6,0 мкм сприяє утворенню зони сполук над шаром (Ti,Zr)N, обмежує товщину перехідної зони, виключає утворення в зоні сполук шару Ni(Al,Ti), а в перехідній зоні – шару Ni(O).

Висновки. Встановлено, що при титаноалітуванні нікелю формується дифузійна зона на основі оксидів, інтерметалідів титану й алюмінію, бар'єрного шару (Ti,Zr)N з високою мікротвердістю. Досліджене в роботі покриття може бути перспективним для виробів з нікелю та його сплавів за умов роботи за високих температур.

Ключові слова: нікель; титан; алюміній; бар'єрний шар; оксиди; інтерметаліди; нітриди; мікротвердість.

В.Г. Хижняк, О.Э. Дацюк, И.И. Билык, М.В. Карпец

ДИФУЗИОННОЕ ТИТАНОАЛИТИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ С БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ (Ti,Zr)N

Проблематика. Предотвратить поверхностное окисление жаропрочных сплавов на основе никеля возможно благодаря использованию диффузионных покрытий, в состав которых входят слои с барьерными функциями. Последние тормозят нежелательное перераспределение элементов при высоких температурах.

Цель исследования. Целью работы является установление возможности образования на никеле диффузионного титаноалитированного покрытия со слоем (Ti,Zr)N, исследование его фазового и химического состава, структуры, свойств.

Методика реализации. Барьерный слой наносили методом физического осаждения из газовой фазы. Титаноалитирование проводили в порошковой смеси Ti, Al, Al₂O₃, NH₄Cl в контейнере с плавким затвором в течение 4 ч при температуре 1050 °С. Полученные в работе покрытия были исследованы современными методами физического материаловедения: рентгеноструктурным, микрорентгеноспектральным, металлографическим, дюрOMETрическим.

Результаты исследований. Установлена возможность образования покрытий на никеле с участием соединений Ni₂Ti₄O, NiTi, Ni₂AlTi, Ni₃(Al_xTi_{1-x}) и переходной зоны. Установлено влияние толщины барьерного слоя (Ti,Zr)N на строение покрытий. Барьерный слой толщиной 5,5–6,0 мкм способствует образованию зоны соединений над слоем (Ti,Zr)N, ограничивает толщину переходной зоны, исключает образование в зоне слоя соединений Ni(Al,Ti), а в переходной зоне – слоя Ni(O).

Выводы. Установлено, что при титаноалитировании никеля формируется диффузионная зона на основе оксидов, интерметаллидов титана и алюминия, барьерного слоя (Ti,Zr)N с высокой микротвердостью. Исследованное в работе покрытие может быть перспективным для изделий из никеля и его сплавов в условиях работы при высоких температурах.

Ключевые слова: никель; титан; алюминий; барьерный слой; оксиды; интерметаллиды; нитриды; микротвердость.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
25 вересня 2015 року