

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПОСЛЕ БОРИРОВАНИЯ В РАСПЛАВЕ

Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь

Исследованы микроструктура и фазовый состав поверхности сплава ВТ 1-0 после термодиффузионного насыщения из расплавленной буры. В результате насыщения на поверхности титана получен диффузионный слой, включающий зону внутреннего насыщения и зону боридов TiB и TiB_2 общей толщиной до 55 мкм.

The microstructure and phase composition of the surface of the alloy ВТ 1-0 (IMI125) after the thermodiffusion saturation of the molten borax have been investigated. As a result of saturation on the titanium surface the diffusion layer including the inner zone and TiB and TiB_2 boride zone, the total thickness is 55 microns have been obtained.

Введение

Титан и сплавы на его основе обладают высокой удельной прочностью и проявляют стойкость к коррозии в ряде агрессивных сред. Это определяет высокую значимость титана как конструкционного материала в различных отраслях промышленности [1–8]. Однако относительно невысокая износостойкость титана и его сплавов зачастую ограничивает область их практического использования. Повышение износостойкости титана за счет объемного легирования не всегда возможно или не выгодно. Поэтому наиболее перспективным является поверхностное упрочнение титана и его сплавов, в том числе путем диффузионного насыщения и создания диффузионных покрытий методами химико-термической обработки [3, 6, 8, 9].

Одним из наиболее эффективных способов упрочняющей химико-термической обработки титановых сплавов является борирование [8, 9]. Однако широкое применение борирования титана, в частности жидкостного безэлектролизного борирования, несколько сдерживается из-за недостаточной изученности процессов насыщения титана и его сплавов в расплавах для борирования, а также несовпадения и даже противоречивости информации о взаимосвязях между параметрами обработки со структурно-фазовым состоянием поверхности титана после насыщения [10].

В данной работе были исследованы структура и фазовый состав сплава ВТ 1-0 после борирования в расплаве буры. В отличие от таких широко применяемых процессов упрочняющей химико-термической обработки титана и его сплавов, как азотирование, оксидирование, цементация, процесс борирования представляет определенные сложности. Это связано с рядом особенно-

стей химико-термической обработки титана и его сплавов [11, 12], обусловленных как физико-химическими свойствами титана, так и самим процессом борирования, в частности борирования в жидких средах [13].

За последние десятилетия диаграмма состояния системы Ti-B претерпела ряд изменений, а отдельные области диаграммы, главным образом области высоких температур, до настоящего времени привлекают внимание исследователей. Современный упрощенный вид равновесной диаграммы Ti-B, полученной расчетным способом и хорошо согласующийся с известными эмпирическими данными, представлен на рис. 1.

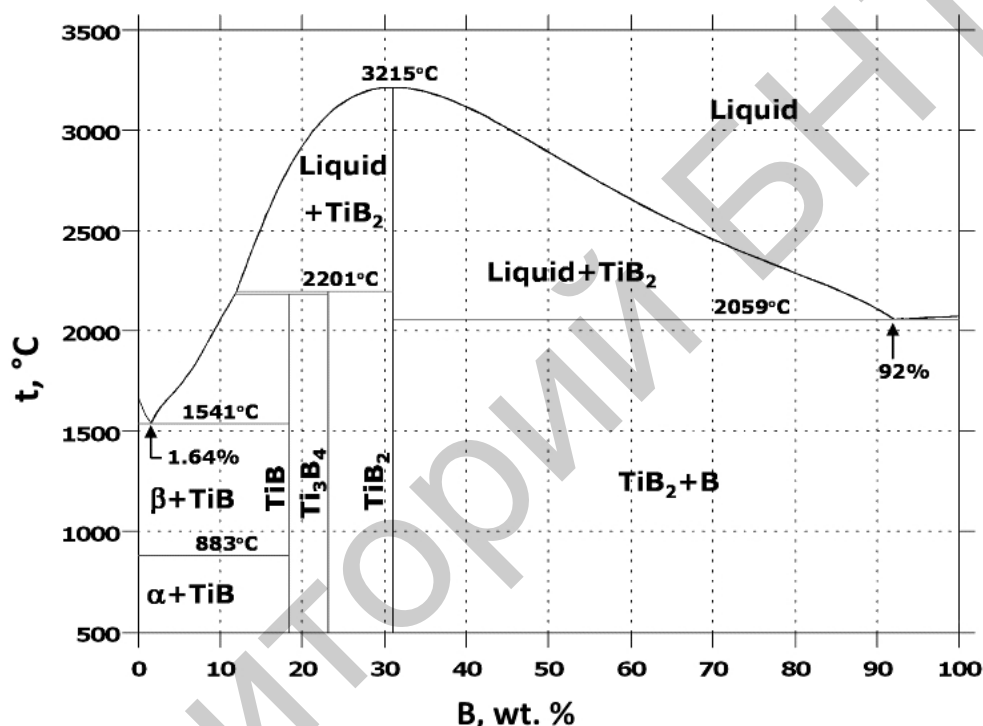


Рис. 1. Диаграмма состояния Ti-B [14]

Известно, что титан и бор обладают неограниченной растворимостью в жидком состоянии, а при кристаллизации образуется сложная система промежуточных фаз со стороны титана. Достоверно установлено, что в системе титан-бор могут образовываться следующие фазы: Ti_2B , TiB , Ti_3B_4 , TiB_2 , Ti_2B_5 , TiB_{12} , а также $\text{TiB}_{\sim 25}$, $\text{TiB}_{\sim 55}$, $\text{TiB}_{\sim 100}$, существование которых установлено относительно недавно [15–18]. Из приведенного ряда фаз самыми устойчивыми являются бориды TiB и TiB_2 , а их свойства в настоящее время изучены наиболее полно [19–21].

Не до конца выяснена растворимость бора в титане в твердом состоянии. В основном, ее считают незначительной (до 0,02 масс. %), а образующаяся в результате структура аналогична структуре титана. Бор слабо влияет на температуру полиморфного превращения. Растворение бора в титане незначительно (0,003–0,005 масс. %) и препятствует значительному росту зерна титана при нагреве [22].

Борирование титана в расплаве по сравнению с борированием в порошковых смесях гарантирует получение равномерного диффузионного слоя для деталей сложной геометрии, к тому же обладает технологическими преимуществами в виде простоты контроля процесса и возможностью непрерывной обработки [6]. Кроме того, обработкой в расплаве можно обеспечить полное отсутствие окисления титана за счет введения специальных добавок.

Методика эксперимента

В работе испытывали образцы (7×10×3 мм) технически чистого титана ВТ 1-0 (ГОСТ 19807). Насыщение проводили в расплаве в керамических тиглях при 900 °С в течение 1 и 2 ч. Для проведения процесса использовали шахтную электрическую печь с селитовыми нагревателями. Контроль температуры осуществляли при помощи потенциометра КСП-3П, градуировка ХА.

Критериями выбора состава расплава и температурно-временных параметров процесса являлись толщина диффузионного слоя и качество поверхности образцов после обработки. Температура насыщения соответствует традиционно применяемой в практике химико-термической обработки титана и находится выше температуры полиморфного превращения титана (883 °С).

В качестве источника бора была использована бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. После выдержки при температуре насыщения тигли доставали из печи и охлаждали на воздухе. После охлаждения извлекали образцы и промывали их от остатков буры в горячей воде.

Исследования микроструктуры проводились на микроскопе Neophot-2, в качестве травителя использовали смесь кислот HF (38 %), HNO_3 (65 %) и воды в соотношении компонентов 1:1:20.

Измерения микротвердости проводили по методу восстановленного отпечатка. Истинная микротвердость поверхности борированных образцов рассчитывалась согласно способу [23] по формуле:

$$H_{\text{ист.}} = (H_1)^2 / H_2, \quad (1)$$

где H_1 и H_2 – значения микротвердости, найденные соответственно при нагрузках 1 Н и 2 Н.

Рентгеноструктурный анализ проводили в Центре структурных исследований и трибомеханических испытаний материалов и изделий машиностроения ОИМ НАН Беларуси под руководством д.ф.-м.н. В.А. Кукареко на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном CoK_α излучении. Для фазового анализа использовалась стандартная картотека PDF.

Результаты и их обсуждение

После диффузионного насыщения в течение 1 ч на поверхности сплава ВТ 1-0 формируется сплошной монофазный слой толщиной до 20 мкм, выраженная переходная зона между сформировавшимся слоем и основным материалом отсутствует (рис. 2 а). Граница между сформировавшимся диффу-

зионным слоем и основным материалом не отличается от основного материала размытостью рельефа и двойниковой структурой. Характер микроструктуры с учетом времени выдержки и значения истинной микротвердости (табл. 1), рассчитанные для образцов после борирования в течение 1 ч, указывают на формирование на поверхности слоя моноборида титана TiB.

После диффузионного насыщения в течение 2 ч на поверхности сплава ВТ 1-0 формируется диффузионный слой общей толщиной до 55 мкм. Диффузионный слой отличается наличием выраженной межфазной границы, что говорит о появлении как минимум двух боридов титана (рис. 2 б). Рассчитанные значения истинной микротвердости указывают на формирование на поверхности поверх моноборида титана TiB диборида TiB₂ толщиной до 15–17 мкм. Под зоной боридов располагается переходная зона повышенной тривимости (\cong 10–12 мкм), представляющая собой α -твердый раствор бора в титане с включениями TiB, микротвердость 2300–2500 МПа.

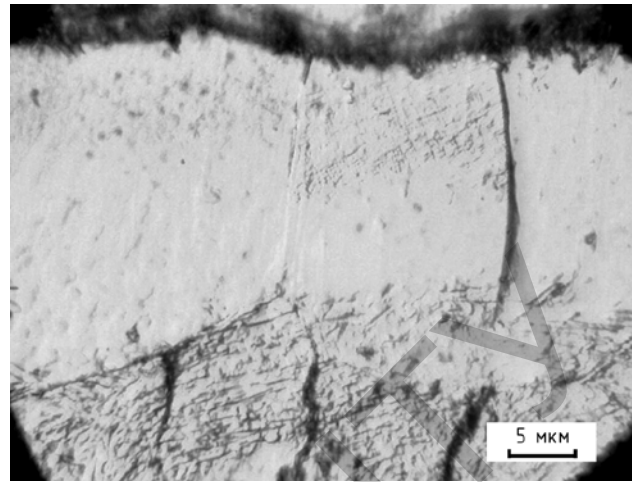
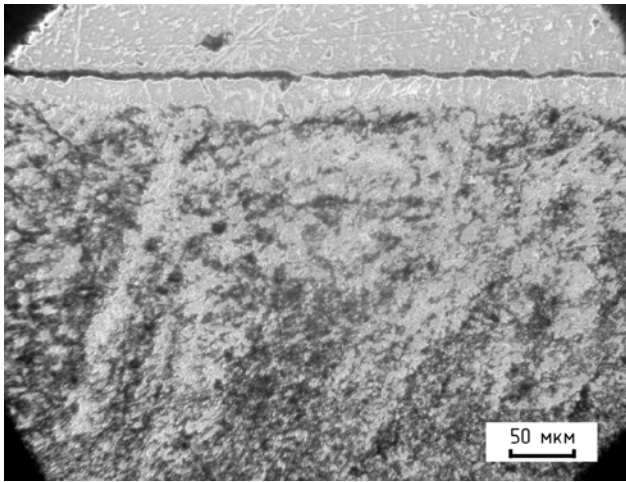
На границе между диффузионным слоем и основным материалом наблюдается значительное количество двойников (рис. 2 в), которые характерны для технического титана [24]. И, хотя точечные включения фазы TiB не мешают распространению двойников, в переходной зоне происходит ограничение двойникования из-за измельчения структуры и скопление двойников. В самом диффузионном слое двойников не наблюдалось, что указывает на его однородность.

Балл макроструктуры (ГОСТ 26492) образцов сплава ВТ 1-0 после насыщения в расплаве при 900 °С в течение 2 ч изменился с 2 до 3. При этом можно наблюдать более тонкую структуру вблизи переходной зоны и в переходной зоне между основой и диффузионным слоем, что, по-видимому, объясняется торможением роста кристаллитов за счет скопления бора по границам зерен и растворения бора в α -Ti. Перекристаллизованная структура глобулярно-волокнустая. Можно утверждать, что перекристаллизация после насыщения в течение 2 ч прошла более полно, так как температура насыщения лежит на границе температурного интервала полиморфного превращения для сплава ВТ 1-0 – 885–900 °С [25].

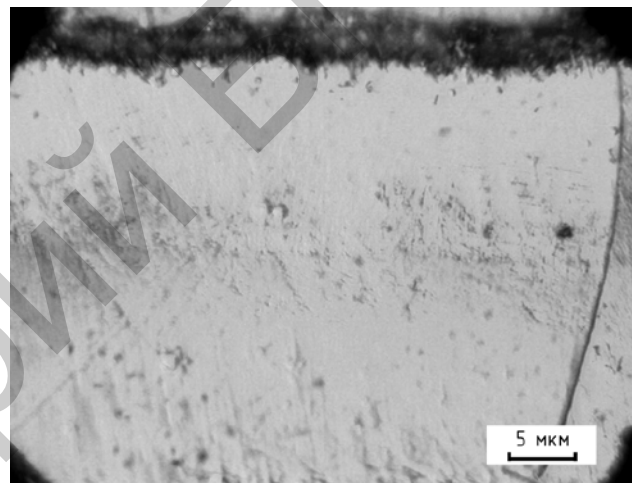
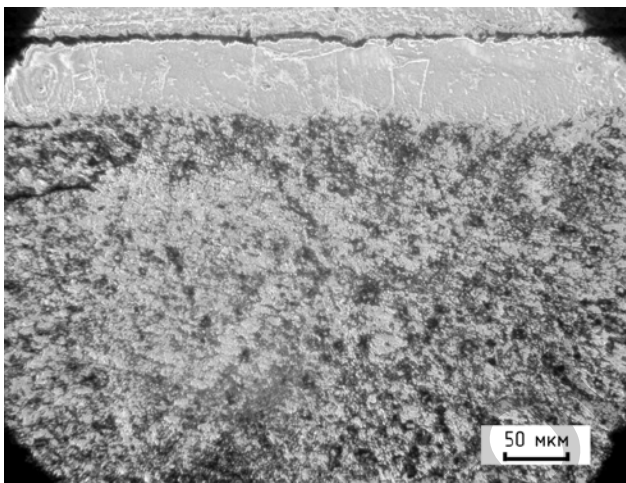
Табл. 1

Микротвердость поверхности борированных образцов

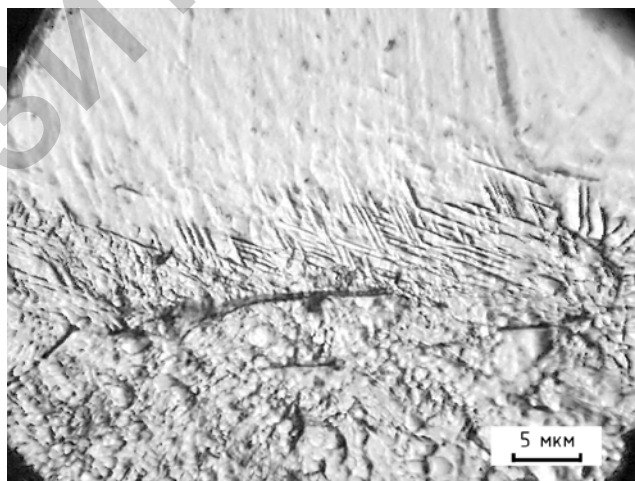
Вид обработки	Значение микротвердости при нагрузке 1 Н, Н ₁ , ГПа	Значение микротвердости при нагрузке 2 Н, Н ₂ , ГПа	Истинная микротвердость, Н _{ист.} , ГПа
Борирование 900 °С, 1 ч	11,2	5,4	23,2
Борирование 900 °С, 2 ч	15,3	7,6	30,8



a)



б)



в)

Рис. 2. Микроструктуры диффузионного слоя на сплаве ВТ 1-0 после борирования в расплаве 900 °С, (*a*) 1 ч, (*б*) 2 ч и переходной зоны (*в*) после борирования 900 °С, 2 ч

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа [26] образцов сплава ВТ 1-0 после борирования в течение 2 ч, подтверждают наличие нескольких фаз в диффузионном слое на α -Ti: TiB и TiB₂ (рис. 3) и хорошо согласуются с литературными данными о двухфазной структуре титана после борирования в различных насыщающих средах [27–30]. Присутствие фазы β -Ti не установлено.

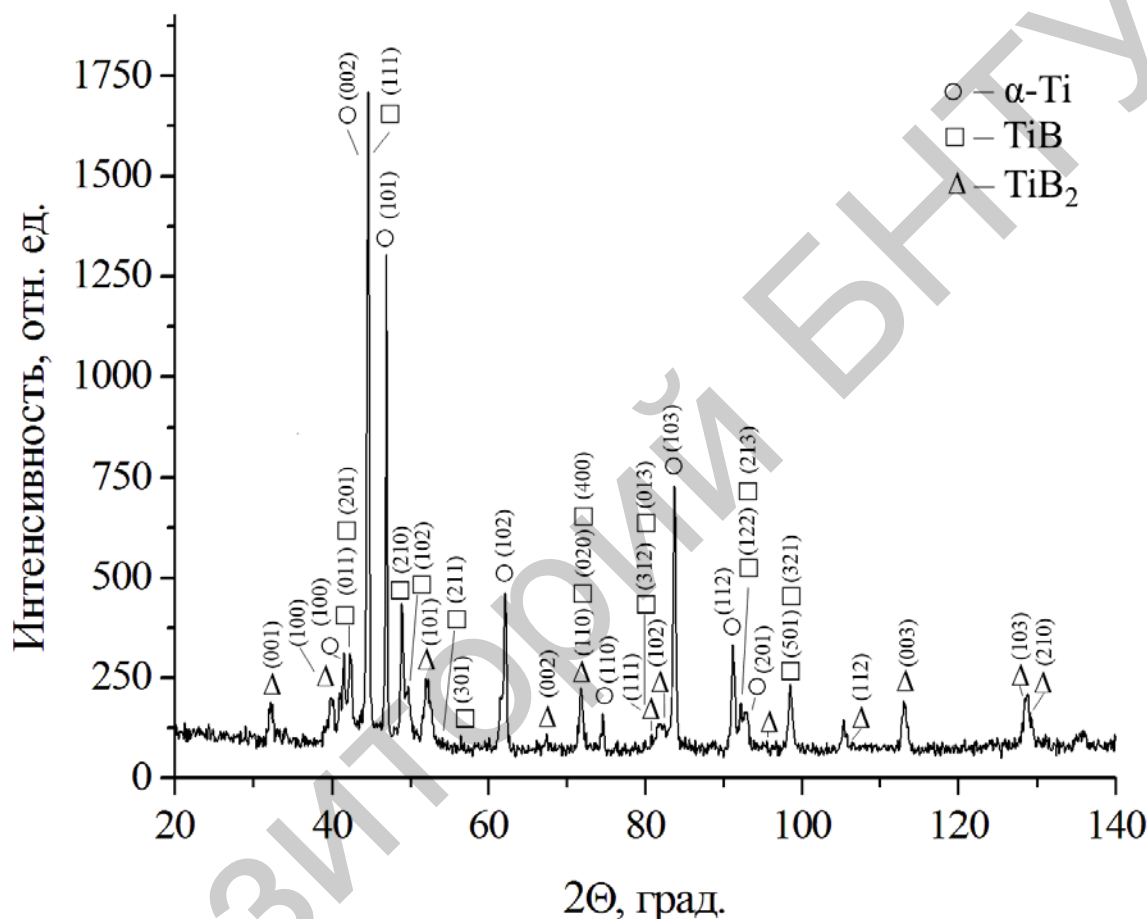


Рис. 3. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы (CoK_α) сплава ВТ 1-0 после борирования в расплаве буры 900 °С, 2 ч

Стоит отметить, что при увеличении времени диффузионного насыщения в расплаве в 2 раза (с 1 до 2 ч) толщина диффузионного слоя увеличивается более чем в 2,7 раза. Образцы с диффузионным слоем имеют высокое качество поверхности, геометрия образцов после обработки в расплаве полностью сохраняется.

Формирование на поверхности сплава ВТ 1-0 диборида титана, подтверждающееся рентгеноструктурным фазовым анализом и значениями микротвердости, позволяет ожидать повышения износостойкости поверхности по сравнению с неупрочненными образцами в 6–8 раз [8, 13], модуля упругости в 2–3 раза [13], повышения жаростойкости вплоть до 700–800 °С [13, 31].

Заключение

Исследовано структурно-фазовое состояние поверхности сплава ВТ 1-0 после борирования в расплаве на основе тетрабората натрия и установлено, что диффузионное насыщение при температуре 900 °С в течение 2 ч формирует на поверхности сплава ВТ 1-0 диффузионный слой общей толщиной до 55 микрон. Образующийся диффузионный слой состоит из зоны боридов, включающей низкобористую TiB и высокобористую TiB₂ фазы, и переходной зоны, представляющей собой α-твердый раствор бора в титане с включениями TiB. Истинная микротвердость поверхности после борирования в течение 1 ч составила 23,2 ГПа, после 2 ч – 30,8 ГПа что согласуется с литературными данными о значениях твердости боридов TiB на уровне 27–28 ГПа и TiB₂ на уровне 33–34 ГПа с учетом разницы, обусловленной некоторой пористостью полученных боридных слоев.

Список использованных источников

1. Гордиенко, А.И. *Научные исследования и применение титановых сплавов в Республике Беларусь* / А.И. Гордиенко // *Титан*. – 2009. – № 1 (23). – С. 42–49.
2. *Перспективные материалы технологии* / Под ред. В.В. Клубовича – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2013. – 655 с.
3. Астапчик, С.А. *Лазерные технологии в машиностроении и металлообработке* / С.А. Астапчик, В.С. Голубев, А.Г. Маслаков. – Минск: Беларуская навука, 2008. – 251 с.
4. Гордиенко, А.И. *Влияние режимов нагрева на механические свойства технического титана, претерпевшего равноканальное угловое прессование* / А.И. Гордиенко, В.В. Ивашко // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сборник научных трудов : в 3 кн.* – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2013. – Книга 2. – С. 224–230.
5. Синявский С.В. *Сопротивление титановых сплавов различным видам коррозионного растрескивания* // *Технология легких сплавов*. 2010. №4. С. 80–85.
6. *Восстановление деталей машин: Справочник* / Ф.И. Пантелеенко, В.П. Лялякин, В.П. Иванов, В.М. Константинов Под ред. В.П. Иванова. – М.: Машиностроение, 2013. – 672 с.
7. Горынин, И.В. *Титан в машиностроении* / И.В. Горынин, Б.Б. Чечулин – М.: Машиностроение, 1990. – 399 с.
8. Пресман, Ю.Н. *Исследование процессов химико-термической обработки титановых сплавов в металлотермических смесях : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01* / Ю.Н. Пресман. – Минск, 1974. – 24 с.
9. Минкевич, А.Н. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов* / А.Н. Минкевич – М.: Машиностроение, 1965. – 493 с.
10. Колачев, Б.А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов* / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов М.: МИСИ, 1999. – 416 с.
11. *Бор, его соединения и сплавы* / Г.В. Самсонов и [др.] – Киев: Изд-во «Академия наук УССР», 1960. – 590 с.
12. Murray, J.L. *The B-Ti (Boron-Titanium) System* / J.L. Murray, P.K. Liao, K.E. Spear // *Bulletin of alloy Phase Diagrams*. – 1986. – Vol. 7, № 6. – P. 550–555.
13. Вульф, Б.К. *Термическая обработка титановых сплавов* / Б.К. Вульф. – М.: Металлургия, 1969. – 376 с.

14. *Computational Thermodynamics CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams)* [Electronic resource] – Mode of access : <http://www.calphad.com/titanium-boron.html>. – Date of access : 09.02.2015.
15. Лепанова, О.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов титана в системах Ti-B и Ti-B-Fe : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / О.К. Лепанова. – Томск, 2000. – 209 л.
16. Серебрякова, Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М.: Металлургия, 1991. – 368 с.
17. Ивановский, А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения / А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 400 с.
18. Манашев, И.Р. Разработка СВС-технологии получения композиционной борсодержащей лигатуры для микролегирования стали : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / И.Р. Манашев. – Магнитогорск, 2010. – 113 л.
19. Двойные и тройные системы, содержащие бор ; справочн. изд. / ред.-сост. Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. – М.: Металлургия, 1990. – 320 с.
20. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
21. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.П. Серебрякова, В.А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – 316 с.
22. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин. – М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 520 с.
23. Способ измерения микротвердости тонких металлических покрытий : пат. 2132546 РФ, МПК7 G 01 N 3/44 / А.Б. Чумиков, В.А. Анифьев ; заявитель Акционерное общество «АВТОВАЗ» – № 97114357/28 ; заявл. 07.0.97 ; опубл. 27.06.99.
24. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова и [др.] ; под ред. Н.Ф. Аношкина и [др.] – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
25. Колачев, Б.А. Физическое материаловедение титана / Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1976. – 184с.
26. Shmueli, U. Theories and Techniques of Crystal Structure Determination / U. Shmueli // N. Y.: Oxford. University press. – 2007. – 269 p.
27. Пресман, Ю.Н. Химико-термическая обработка титана и его сплавов / Ю.Н. Пресман // Металлургия: республ. межвед. сборник научн. тр. – Минск: «Высшая школа», 1979. – Вып. 13. – С. 183–185.
28. Расплав для борирования изделий из титана и его сплавов : пат. 2031972 РФ, МПК7 С 23 С 8/68 В.А. Жабров, С.И. Свиридов, Н.Д. Лапис, Н.А. Сулейманова, Н.П. Лопатина; заявитель Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова РАН – № 4932682/02 ; заявл. 04.04.91; опубл. 27.03.95.
29. Состав для борирования титана и его сплавов : изобретение (а.с.) 891799 СССР, МПК С 23 С 9/04 Л.А. Васильев, Г.В. Борисенок, В.С. Жерносеков, А.А. Стефанович; заявитель Белорусский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт – № 2846644/22-02 ; заявл. 06.12.79; опубл. 26.12.81.
30. Состав для химико-термической обработки изделий из титана и его сплавов : изобретение (а.с.) 602602 СССР, МПК С 23 С 12/02 Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, А.А. Инякин, Э.А. Штессель, Е.П. Костогоров; заявитель Институт структурной макрокинетики АН СССР – № 4766455/02 ; заявл. 10.10.89; опубл. 15.09.91.
31. Андриевский, Р.А. Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Успехи физических наук, 2009. – Т. 179, № 4. – С.337–358.