

*А. И. Богданов, В. П. Кулевич, В. Г. Шморгун, М. А. Разуваев, И. А. Соколенко*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОСТТЕРМООБРАБОТКИ  
НА СТРУКТУРУ АЛИТИРОВАННОГО СЛОЯ НА ТИТАНЕ VT1-0\***

**Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: bogdanov@vstu.ru

Представлены результаты исследования влияния посттермообработки на структуру алитированного слоя на титане VT1-0. Показано, что покрытие после термообработки по режиму 700 и 850 °C, 20 ч состоит из двух слоев. Во внешнем слое округлые частицы  $TiAl_3$  разделены между собой оксидом алюминия  $Al_2O_3$ . На границе с титаном образуется сплошная диффузионная зона толщиной ~10 мкм, состоящая из нескольких прослоек, представляющих собой алюминиды  $TiAl_2$ ,  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ .

*Ключевые слова:* алитирование, термообработка, титан VT1-0, диффузия, покрытие

*A. I. Bogdanov, V. P. Kulevich, V. G. Shmorgun, M. A. Razuvaev, I. A. Sokolenko*

**INVESTIGATION OF THE POST-THERMAL TREATMENT EFFECT  
ON THE STRUCTURE OF THE ALITIZED LAYER ON VT1-0 TITANIUM**

**Volgograd State Technical University**

The study results of the post-heat treatment effect on the structure of the aluminized layer on VT1-0 titanium are presented. It is shown that the coating after heat treatment at 700 and 850 °C for 20 h consists of two layers. In the outer layer, rounded  $TiAl_3$  particles are separated by aluminum oxide  $Al_2O_3$ . A continuous diffusion zone of ~10 μm thickness is formed at the boundary with titanium, consisting of several layers representing  $TiAl_2$ ,  $TiAl$  and  $Ti_3Al$  aluminides.

*Keywords:* aluminizing, heat treatment, titanium VT1-0, diffusion, coating

---

© Богданов А. И., Кулевич В. П., Шморгун В. Г., Разуваев М. А., Соколенко И. А., 2024.

\* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00231, <https://rscf.ru/project/24-29-00231/>.

Жаростойкость титана и большинства титановых сплавов ограничена температурой 550–600 °С. При более высоких температурах наблюдается интенсивное взаимодействие титана с кислородом и образование диоксида титана. Традиционным подходом защиты титана от высокотемпературного окисления является нанесение защитного покрытия с образованием на его поверхности медленно растущего оксида  $Al_2O_3$ . Для того чтобы в бинарных сплавах  $Al-Ti$   $Al_2O_3$  был термодинамически стабилен содержание алюминия в покрытии должно быть не менее 50 ат. % [1]. Обычно алюминий на поверхность титана и титановых сплавов наносят методами плакирования [2], напыления [3–5], осаждения [6–9], лазерным синтезом [10, 11].

Анализ результатов исследований жидкофазного взаимодействия в системе  $Ti-Al$  [12, 13], позволил сделать вывод, что перспективным является получение жаростойких покрытий на поверхности титана по комплексной технологии, включающей горячее алитирование и последующую термообработку. Последнее базируется на том, что из всех способов получения алюминиевых покрытий способ горячего алитирования является наиболее экономичным и эффективным, а реакционное взаимодействие титана с расплавом алюминия при термообработке приводит к формированию интерметаллидных слоев, содержащих глобулиты интерметаллидных зерен  $TiAl_3$  в алюминиевой матрице.

Согласно диаграмме состояния  $Al-Ti$  из-за наличия градиента концентраций на границе « $Al$ -алюминид титана  $TiAl_3$ » термическая обработка покрытия при температуре выше температуры плавления алюминия должна приводить к стабильному фронтальному увеличению толщины  $TiAl_3$ . При достижении критической толщины  $TiAl_3$  должен разрушаться по изложенному в работе [14] механизму на отдельные фрагменты с последующим их выдавливанием из реакционного объема, а повышение температуры термообработки, снижая вязкость расплава, интенсифицировать тепловые потоки, транспортирующие отделяющиеся новые интерметаллидные фрагменты от реакционной поверхности в расплав. Фрагментации образующегося алюминида должен способствовать эффект Ребиндера [15], заключающийся в адсорбционном понижении прочности твердых тел, облегчении их деформации и разрушения при физико-химическом воздействии жидкой среды.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры, химического и фазового состава покрытия, формируемого на поверхности титана BT1-0 после его алитирования погружением в расплав и посттермообработки по режиму, обеспечивающему жидкофазное взаимодействие.

#### Материалы и методы исследования

Алитирование образцов из технического титана BT1-0 размером  $10 \times 10 \times 2$  мм осуществляли при их погружении в расплав алюминиевого сплава марки АД31. Для получения расплава навеску сплава АД31 массой 100 г нагревали в печи SNOL 8.2/1100 до температуры 740 °С в керамическом тигле. Титановые образцы после удаления окисной пленки погружали в ванну с расплавом через слой флюса на 10 мин, а затем извлекали из тигля и охлаждали на воздухе. В итоге титановые образцы были покрыты однородным слоем алюминиевого сплава толщиной около 30–40 мкм.

Посттермообработку по режиму, обеспечивающему жидкофазное взаимодействие, проводили при двух температурах – 700 и 850 °С в печи SNOL 8.2/1100.

Электроннооптические исследования и определение химического состава (ЭДС анализ) осуществляли на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam.

#### Результаты и их обсуждение

В работе [16] показано, что внешний слой покрытия после алитирования имеет преимущественно гомогенное строение и состоит из закристаллизовавшейся алюминиевой матрицы, а присутствующие на границе более светлые включения округлой формы размером 250–400 нм имеют состав (~83–84 ат. %  $Al$  и ~16–17-ат. %  $Ti$ ), соответствующий соединению  $TiAl_3$ .

Посттермообработку по режиму, обеспечивающему жидкофазное взаимодействие, проводили при двух температурах – 700 и 850 °С. Этот диапазон обеспечивал получение расплава алюминия и отсутствие полиморфного превращения в титане.

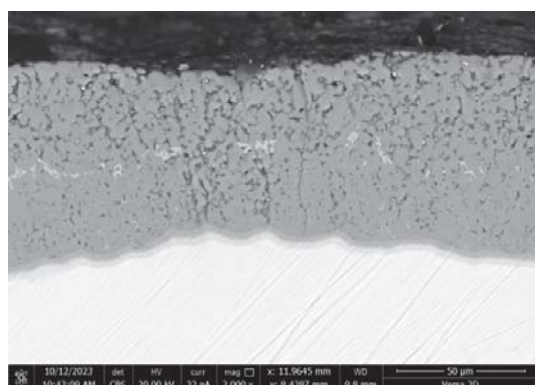
Анализ полученных экспериментальных данных показал, что посттермообработка приводит к формированию дисперсной структуры покрытия. Причем, чем ближе к поверхности, тем более выражен этот процесс. Выделяющиеся частицы  $TiAl_3$  формируют диффузионный слой, который за счет постепенного увеличения своей толщины заполняет весь объем расплава.

ленного алюминия. После его заполнения одновременно продолжается рост толщины диффузионного слоя (за счет растворения титана, т.к. коэффициент диффузии алюминия в три раза выше, чем у титана [17]) и происходит увеличение содержания в нем интерметаллида вплоть до полного исчезновения алюминиевой фазы. Таким образом, приращение толщины слоя  $TiAl_3$  практически контролируется диффузией атомов алюминия, а его толщина

увеличивается с температурой и временем.

Визуально поперечное сечение образцов после 20-часовой выдержки при 700 и 850 °C (рис. 1) можно разделить на два различных слоя - внешний слой и промежуточный (рис. 2), прилегающий к титановой подложке.

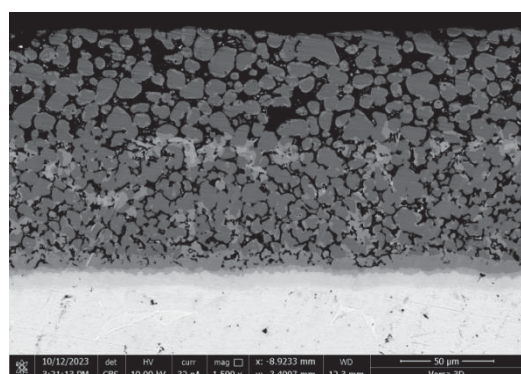
Во внешнем слое происходит как бы диспергирование структуры. Округлые частицы  $TiAl_3$  оказываются разделенными между собой оксидом алюминия  $Al_2O_3$  (табл. 1).



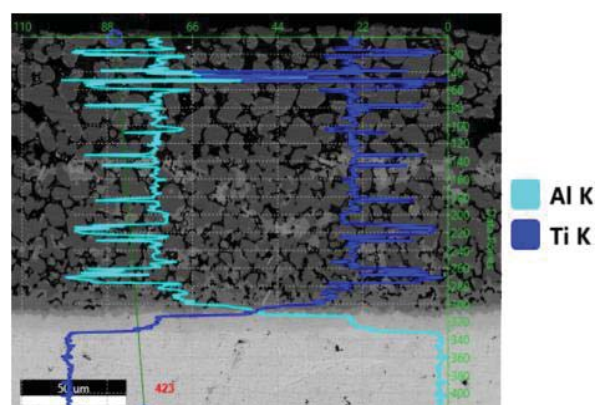
а



б

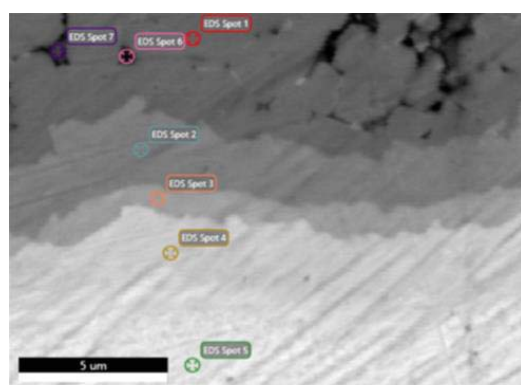


в

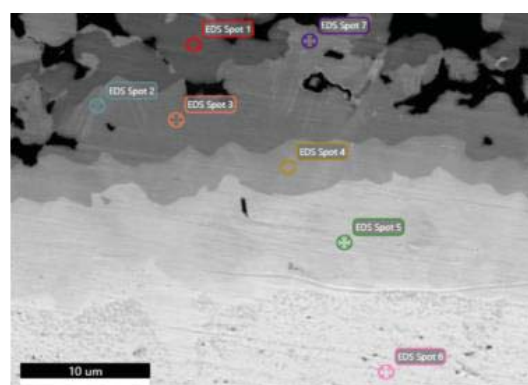


г

Рис. 1. СЭМ-изображение (а, в) и распределение элементов (б, г) по сечению покрытия после ТО по режиму 700 °C, 20 ч (а, б) и 800 °C, 20 ч (в, г)



а



б

Рис. 2. СЭМ-изображение промежуточного слоя покрытия после ТО по режиму 700 (а) и 850 °C (б), 20 ч

На границе с титаном (промежуточный слой) образуется сплошная диффузионная зона толщиной ~10 мкм, состоящая из нескольких прослоек, представляющих собой алюминиды  $TiAl_2$ ,  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  (по мере приближе-

ния к титану). Ее фазовый состав формируется в результате превращений, идущих в следующей последовательности: фаза  $TiAl_3$  превращается в  $TiAl_2$ , а фаза  $TiAl_2$  превращается в  $TiAl$  (табл. 2).

Таблица 1

Результаты точечного ЭДС анализа состава промежуточного слоя покрытия (700 °С, 20 ч)

| Содержание элемента, ат. % | Анализируемая точка (см. рис. 2, а) |          |        |          |     |               |               |
|----------------------------|-------------------------------------|----------|--------|----------|-----|---------------|---------------|
|                            | 1                                   | 2        | 3      | 4        | 5   | 6             | 7             |
| Ti                         | 24,59                               | 33,09    | 47,71  | 75,52    | 100 | 11,45         | 15,57         |
| Al                         | 75,41                               | 66,91    | 52,29  | 24,48    | –   | 63,66         | 62,98         |
| O                          | –                                   | –        | –      | –        | –   | 24,89         | 21,46         |
| Предполагаемая фаза        | $TiAl_3$                            | $TiAl_2$ | $TiAl$ | $Ti_3Al$ | Ti  | $Al_2O_3(Ti)$ | $Al_2O_3(Ti)$ |

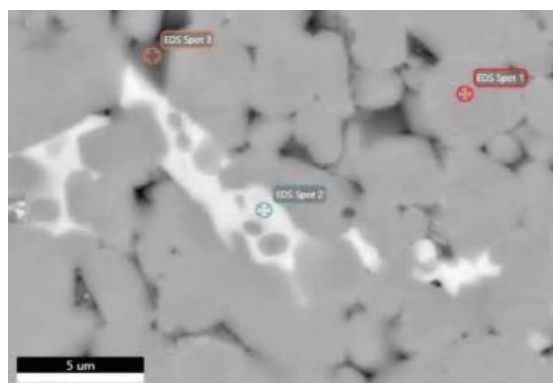
Таблица 2

Результаты точечного ЭДС анализа состава промежуточного слоя покрытия (850 °С, 20 ч)

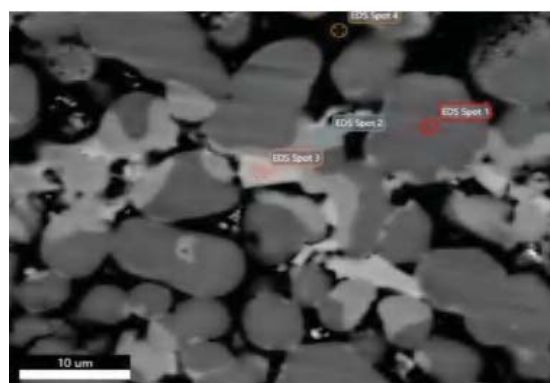
| Содержание элемента, ат. % | Анализируемая точка (см. рис. 2, б) |          |          |        |          |     |          |
|----------------------------|-------------------------------------|----------|----------|--------|----------|-----|----------|
|                            | 1                                   | 2        | 3        | 4      | 5        | 6   | 7        |
| Ti                         | 25,61                               | 31,42    | 34,04    | 50,72  | 77,45    | 100 | 30,64    |
| Al                         | 74,39                               | 68,57    | 65,96    | 49,28  | 22,55    | –   | 69,36    |
| Предполагаемая фаза        | $TiAl_3$                            | $TiAl_2$ | $TiAl_2$ | $TiAl$ | $Ti_3Al$ | Ti  | $TiAl_2$ |

В срединной части покрытия (рис. 3, (табл. 3, 4)) наблюдаются светлые включения, обусловленные наличием железа в составе исходного титана ВТ1-0 и сплава АД31. Согласно литературным данным [18], в системе Al-Ti-Fe

возможно образование тройных соединений, например, кубической фазы  $L12 Al_3Ti_{0.75}Fe_{0.25}$  или бинарного интерметаллида  $TiAl_3$ , в котором растворяется ~1,2 ат. % железа.



а



б

Рис. 3. СЭМ-изображение срединной части покрытия после ТО по режиму 700 (а) и 850 °С (б), 20 ч

Таблица 3

Результаты точечного ЭДС анализа состава срединной части покрытия (700 °С, 20 ч)

| Анализируемая точка (см. рис. 3, а) | Содержание элемента, ат. % |       |       | Предполагаемая фаза                     |
|-------------------------------------|----------------------------|-------|-------|-----------------------------------------|
|                                     | Al                         | Ti    | Fe    |                                         |
| 1                                   | 76,29                      | 23,71 | –     | $TiAl_3$                                |
| 2                                   | 74,92                      | 11,22 | 13,86 | $TiAl_3(Fe)$ , $FeAl_3(Ti)$ или тройная |
| 3                                   | 77,12                      | 22,88 | –     | $TiAl_3$                                |

Таблица 4

## Результаты точечного ЭДС анализа состава срединной части покрытия (850 °С, 20 ч)

| Анализируемая точка<br>(см. рис. 3, б) | Содержание элемента, ат. % |       |       | Предполагаемая фаза |
|----------------------------------------|----------------------------|-------|-------|---------------------|
|                                        | Al                         | Ti    | Fe    |                     |
| 1                                      | 74,09                      | 25,1  | –     | TiAl <sub>3</sub>   |
| 2                                      | 66,33                      | 25,21 | 8,46  | TiAl <sub>3</sub>   |
| 3                                      | 70,58                      | 4,51  | 24,91 | FeAl <sub>3</sub>   |

## Выводы

1. Посттермообработка алитированного титана ВТ1-0 приводит к формированию дисперсной структуры покрытия. Причем, чем ближе к поверхности, тем более выражен этот процесс.

2. Визуально поперечное сечение покрытия после 20-часовой выдержки при 700 и 800 °С состоит из двух слоев: внешнего и прилегающего к титановой подложке.

3. Во внешнем слое округлые частицы TiAl<sub>3</sub> разделены между собой оксидом алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На границе с титаном образуется сплошная диффузионная зона толщиной ~10 мкм, состоящая из нескольких прослоек, представляющих собой алюминиды TiAl<sub>2</sub>, TiAl и Ti<sub>3</sub>Al.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Alloy phase transformations driven by high temperature corrosion processes/ D. J. Young, B. Gleeson. // Corrosion Science, Volume 44, Issue 2, February 2002, Pages 345–357.
2. Слоистые интерметаллидные композиты и покрытия / Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, А. И. Богданов. – М.: Металлургиздат, 2016. – 346 с.
3. Effect of surface aluminizing on long-term high-temperature thermal stability of TC4 titanium alloy/ Jingjie Dai, Jiyun Zhu, Lei Zhuang and Shouying Li// Surface Review and Letters, Vol. 23, No. 2 (2016) 1550102.
4. Aluminizing of TiAl-Based Alloy Using Thermal Spray Coating /Tomohiro Sasaki,Takahiro Yagi and Takehiko Watanabe// Materials Science Forum. Vols. 654-656, pp 1884-1887.
5. Tribological properties of detonation coatings based on titanium aluminides and aluminum titanate / V. E. Olikier [et al] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 44, Nos. 11-12, 2005, pp. 531–536.
6. In situ synthesis of titanium-aluminides in coating with supersonic free-jet PVD using Ti and Al nanoparticles/ A. Yumoto, F. Hiroki, I. Shiota, N. Niwa// Surface and Coatings Technology 169 – 170(2003)499–503.
7. Formation and Study of Electrospray Coatings Based on Titanium Aluminides/S. A. Pyachin, A. A. Burkov and V. S. Komarova// Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2013, Vol.7, No. 3, pp. 515–522.
8. Effect of oxidation resistant Al<sub>3</sub>Ti coating on tensile properties of a near  $\alpha$ -Ti alloy/ Chandrakant Parlikar, MdZafir Alam, Rajdeep Sarkar, Dipak K. Das// Surface & Coatings Technology 236 (2013) 107–117.
9. Thermodynamic study on pack aluminizing systems of pure titanium and nickel / H. R. Karimi Zarchi, M. Soltanieh, M. R. Aboutalebi, X. Guo// Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23(2013) 1838-1846
10. Heat Treatment of In Situ Laser-Fabricated Titanium Aluminide/ Shaik E. Hoosain, Sisa Pityana, Christopher S. Freemantle and Monnamme Tlotleng// Metals 2018, 8, 655.
11. Structure and oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy / I. N. Malutina, H. Si-Mohand, J. Sijobert, P. Bertrand, D. V. Lazurenko, I. A. Bataev // Surface & Coatings Technology (Surface and Coatings Technology). – 2017. – Vol. 319. – P. 136–144.
12. Формирование интерметаллидов при взаимодействии расплава алюминия с титаном / Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун // Металлург. – 2015. № 12. – С. 68–74.
13. Структурообразование в титано-алюминиевых композитах в присутствии жидкой фазы / Л. М. Гуревич [и др.] // Журнал функциональных материалов. – 2008. – Т. 2. – № 4. – С. 153–157.
14. Microstructural Features of TiAl<sub>3</sub> Base Compounds Formed by Reaction Synthesis / M. Sujata, S. Bhargava and S. Sangal //Materials & Design. Volume 32. Issue 1. January 2011. – P. 207 – 216.
15. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108. – Вып. 1. – С. 3–42.
16. Исследование структуры и состава покрытия на титане ВТ1-0 после жидкостного алитирования / В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, В. П. Кулевич, М. А. Разуваев, В. Д. Гринцов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 2 (285) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 6–11.
17. Surface Modification of TiAl Intermetallics by Liquid Aluminizing/ I.C.Hsu, S.K.Wu, R.Y.Lin // Materials Chemistry and Physics, Vol.49, p. 184-190, The Netherland. (SCI) (CS83-0210-D002-003)
18. Reassessment of the Binary Aluminum-Titanium Phase Diagram / Julius C. Schuster, Martin Palm // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. Vol. 27. № 3. 2006. – P. 255 – 277.