

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.793.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-2-285-6-11

В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, В. П. Кулевич, М. А. Разуваев, В. Д. Гринцов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНЕ VT1-0 ПОСЛЕ ЖИДКОСТНОГО АЛИТИРОВАНИЯ*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: bogdanov@vstu.ru

Приведены результаты исследований структуры, химического и фазового состава покрытия, сформированного на поверхности технического титана VT1-0 после его алитирования погружением в расплав. Показано, что в результате алитирования на поверхности титана формируется сплошное покрытие толщиной ~15–30 мкм без дефектов кристаллизационного характера. На границе раздела «покрытие-титан» присутствуют глобулярные наноразмерные включения состава ~83–84 ат. % Al и ~16–17-ат. % Ti, соответствующие соединению $TiAl_3$, наиболее богатому алюминием.

Ключевые слова: алитирование, титан VT1-0, диффузия, покрытие.

V. G. Shmorgun, A. I. Bogdanov, V. P. Kulevich, M. A. Razuvaev, V. D. Grintsov

STUDY OF THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF COATING ON VT1-0 TITANIUM AFTER LIQUID ALUMINIZING

Volgograd State Technical University

The studies results of the structure, chemical and phase composition of the coating formed on the surface of technical VT1-0 titanium after its aluminizing by immersion in the melt are presented. It has been shown that as a result of aluminizing, a continuous coating with a thickness of ~15–30 μm without crystallization defects is formed on the titanium surface. At the “coating-titanium” interface there are globular nanosized inclusions with a composition of ~83–84 at. % Al and ~16–17-at. % Ti, corresponding to the $TiAl_3$ intermetallic, which is the richest in aluminum.

Keywords: aluminizing, titanium VT1-0, diffusion, coating.

Одним из эффективных способов повышения эксплуатационной надежности и срока службы деталей из титановых сплавов, работающих в условиях высокотемпературного окисления, является создание на их поверхности покрытий на основе алюминидов титана [1]. Основными технологиями получения таких покрытий являются лазерный синтез [2, 3], напыление [4–6], СВС [7], различные варианты осаждения [8–11], наплавки [12]. К главным недостаткам указанных технологических приемов следует отнести высокую энергоемкость, сложность оборудования, ограниченные возможности при формообразовании и пределах готового изделия.

Наиболее простым и технологически доступным методом насыщения алюминием яв-

ляется алитирование методом погружения заготовки в расплав [13]. Однако, литературные данные, касающиеся процессов, происходящих при взаимодействии титана с алюминием в условиях жидкостного алитирования, весьма органичны [14, 15].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры, химического и фазового состава покрытия, формируемого на поверхности титана VT1-0 после его алитирования погружением в расплав.

Материалы и методы исследования

Алитирование образцов из технического титана VT1-0 (табл. 1) размером $10 \times 10 \times 2$ мм осуществляли при их погружении в расплав

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

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10246, [https:// rscf.ru/project/21-79-10246/](https://rscf.ru/project/21-79-10246/)

алюминиевого сплава марки АД31 (табл. 2). Образцы предварительно были отшлифованы на наждачной бумаге и обезжирены. Для защиты от окисления на их поверхность наносили слой флюса на основе полиэфирной смолы. Для получения расплава навеску сплава марки

АД31 массой 100 г нагревали в печи SNOL 8.2/1100 до температуры 740 °С в керамическом тигле. Образцы погружали в расплав через слой флюса и выдерживали в течение 10 мин. Далее образцы извлекались из тигля и охлаждались на воздухе.

Таблица 1

Химический состав титана BT1-0 (мас. %) ГОСТ 19807–91

Fe	C	Si	N	Ti	O	H	Примесей
до 0,25	до 0,07	до 0,1	до 0,04	99,24–99,7	до 0,2	до 0,01	прочих 0,3

Таблица 2

Химический состав алюминиевого сплава марки АД31 (мас. %) ГОСТ 4784–97

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,3–0,6	0,15–0,35	0,10	0,15	0,60–0,90	0,05	0,15	0,10	Ост.

Электроннооптические исследования и определение химического состава (ЭДС анализ) осуществляли на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO в излучении медного анода ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). В качестве монохроматора на первичном пучке устанавливалось зеркало Гебеля. Регистрация дифракционной картины осуществлялась с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160. Съемку производили коллимированным (диаметр 1 мм) пучком рентгеновского излучения с алитированной поверхности, которую предварительно шлифовали на наждачной бумаге для удаления оксидного слоя. МикродюрOMETрические исследования проводили на приборе ПМТ-3М.

Результаты и их обсуждение

Металлографические исследования (рис. 1) показали, что в результате взаимодействия титана с расплавленным алюминием на поверхности первого формируется диффузионный слой (покрытие) толщиной ~ 15–30 мкм. Поры и трещины в покрытии не визуализируются. МикродюрOMETрические исследования показали, что микротвердость покрытия составляет – 0,67 ГПа, титана – 1,68 ГПа, что соответствует твердости исходных сплавов.

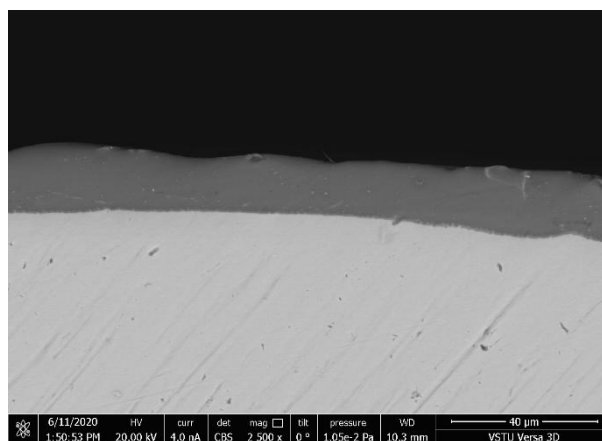
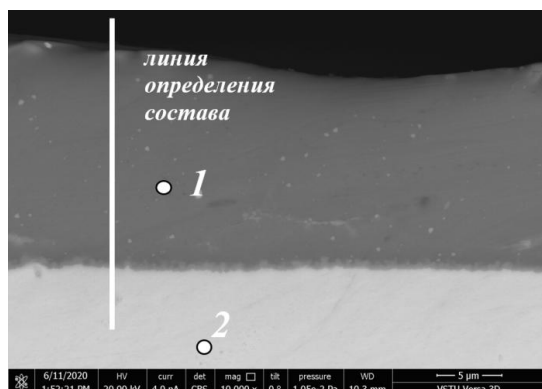


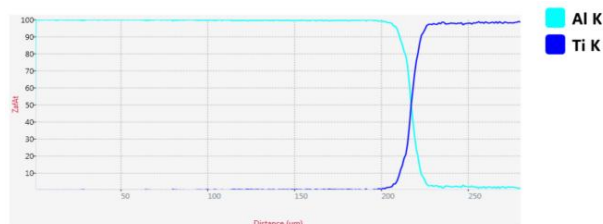
Рис. 1. СЭМ изображение покрытия на поверхности титана BT1-0 после алитирования

Более детальный анализ полученных СЭМ изображений (рис. 2) показывает, что структура покрытия имеет преимущественно гомогенное строение. В непосредственной близости к границе соединения присутствует слой из более светлых по отношению к матричному слою включений округлой формы размером 250–400 нм.

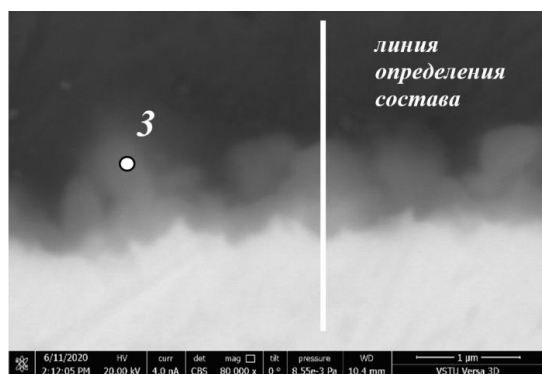
Анализ химического состава покрытия проводили ЭДС сканированием как по линии, так и в точечном режиме (см. рис. 2). Полученные в точечном режиме эмиссионные спектры приведены на рис. 3, а результаты их обработки сведены в табл. 3.



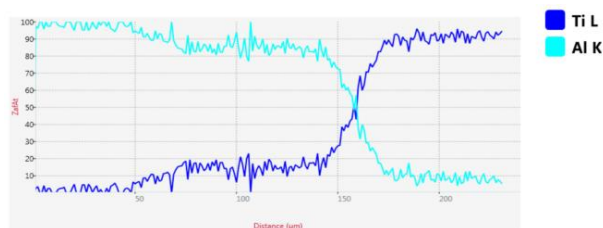
а



б



в



г

Рис. 2. СЭМ изображения структуры покрытия на поверхности титана BT1-0 после алитирования и результаты ЭДС анализа, полученные при сканировании по линии

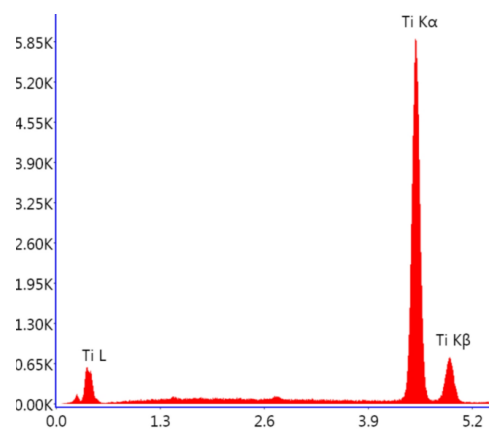
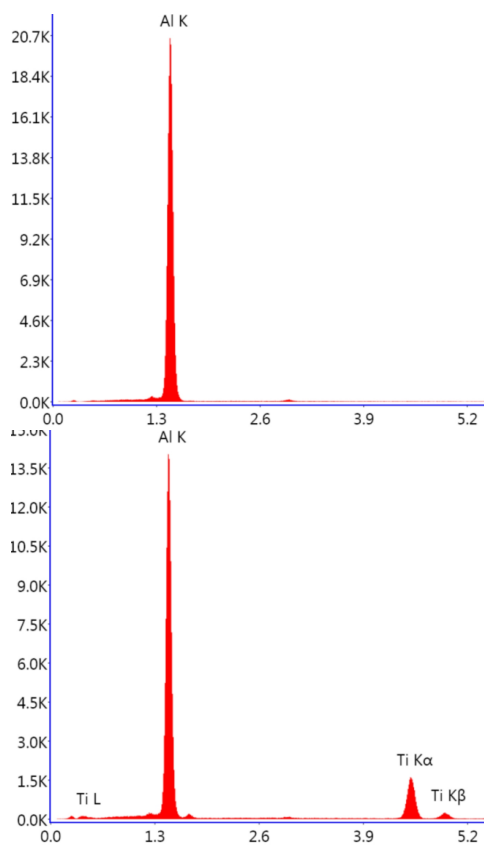


Рис. 3. Эмиссионные спектры, полученные при точечном анализе химического состава (точки сканирования указаны на рис. 2).

Таблица 3

Результаты точного ЭДС анализа

Анализируемая точка (см. рис. 2)	Содержание элемента, ат. %		Предполагаемая фаза
	Al	Ti	
1	100	–	(Al)
2	–	100	(Ti)
3	83,35	16,65	TiAl ₃

Исходя из полученных данных, можно заключить, что внешний слой состоит из закристаллизовавшейся алюминиевой матрицы. Присутствующие на границе включения имеют состав ~83–84 ат. % Al и ~16–17-ат. % Ti.

Согласно диаграмме состояния (рис. 4) Al-Ti алюминий и титан могут образовывать следующие химические соединения: TiAl₃, TiAl₂, TiAl и Ti₃Al [16]. Соединения TiAl и Ti₃Al имеют широкие области гомогенности. При 500 °C они простираются в интервалах 49–55,5

и 22–35 ат.% соответственно для TiAl и Ti₃Al. Растворимость алюминия в α-титане при этой температуре составляет 11 ат.%. Титан же в алюминии растворяется совсем незначительно. Соединения TiAl₃, TiAl₂ имеют очень узкие области существования при всех температурах. Поэтому образование твердого раствора Al (Ti) маловероятно даже с учетом влияния неравновесности кристаллизации. Указанный состав включений, вероятно, соответствует соединению TiAl₃, наиболее богатому алюминием.

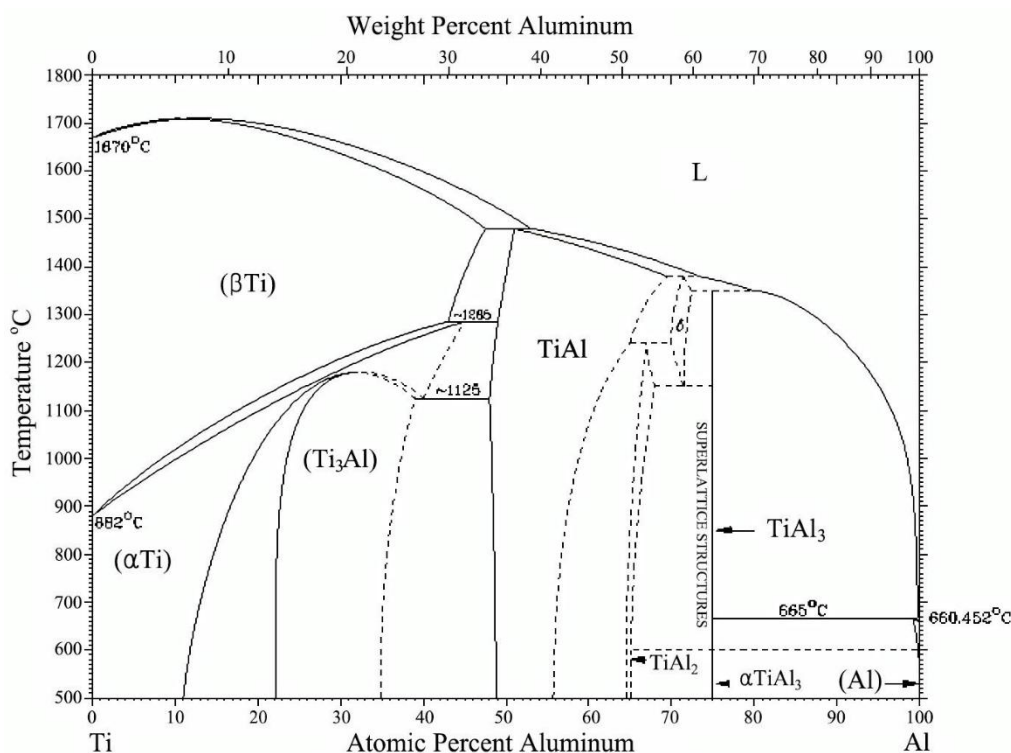


Рис. 4. Диаграмма состояния системы Al-Ti [16]

Интерпретация результатов ЭДС анализа состава мелкодисперсной области затруднена ввиду очень малого размера отдельных частиц (в некоторых случаях менее 200 нм), т.к. в область генерации характеристического излучения могут вовлекаться соседние участки с другим химическим составом.

Для уточнения полученных данных по химическому составу проводили рентгенофазовый анализ в двух сечениях: с поверхности покрытия (рис. 5, а) и в непосредственной близости к границе раздела (часть слоя покрытия сошлифовывали) (рис. 5, б). На полученных дифрактограммах присутствуют только рефлек-

сы алюминия, титана и интерметаллида TiAl_3 (карточка PDF #03-065-0429). Последний пред-

ставлен тетрагональной ячейкой с параметрами $a=3,846\text{ \AA}$ и $c=8,594\text{ \AA}$.

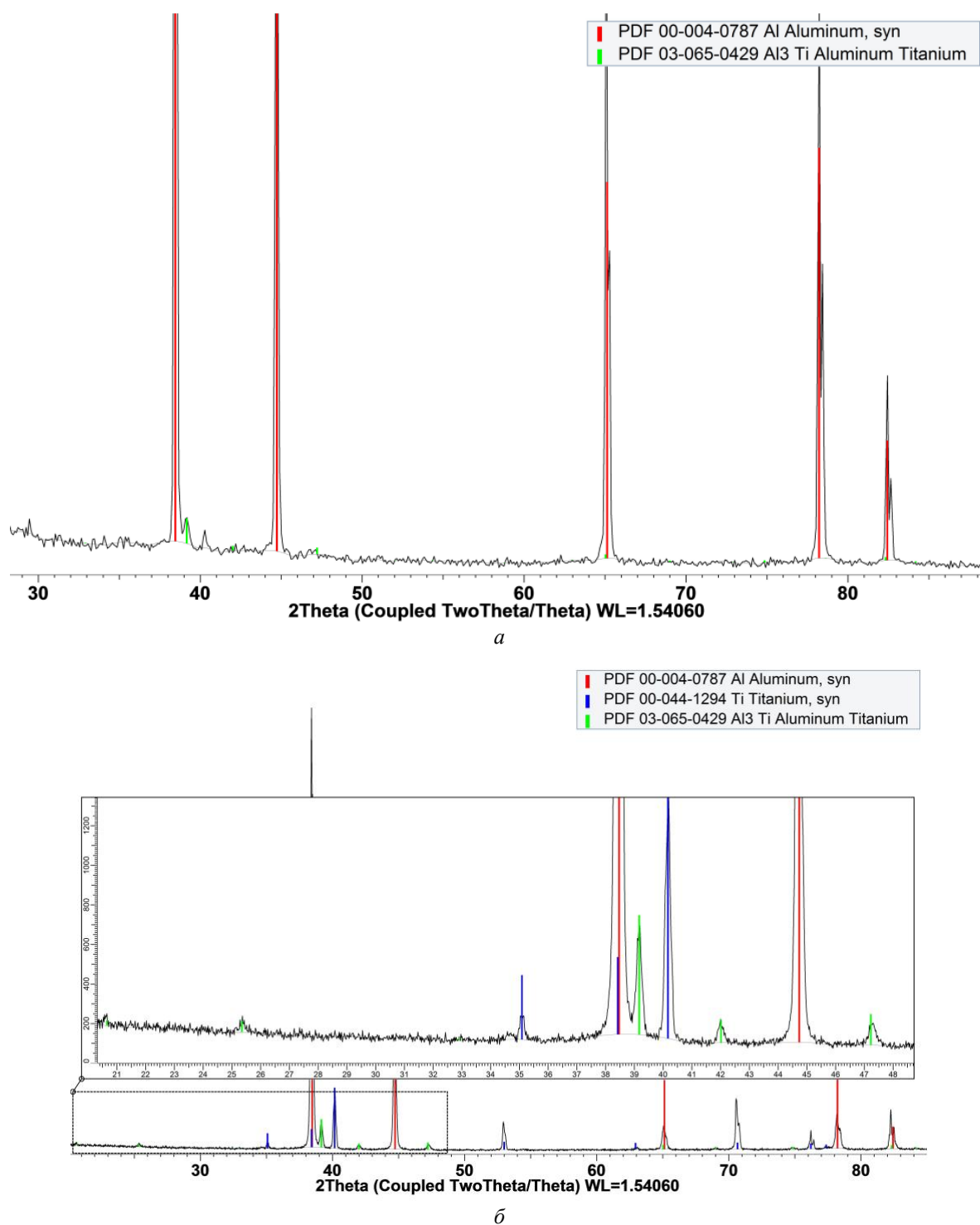


Рис. 5. Дифрактограммы, полученные с поверхности покрытия (а) и в непосредственной близости к границе раздела (б)

Полученный результат показывает принципиальную возможность получения в поверхностном слое титана ВТ1-0 диффузионного металло-интерметаллидного покрытия на базе алюминия

и соединения TiAl_3 . Очевидно, что формируемые в условиях быстрой кристаллизации состав и структура покрытия требуют проведения стабилизирующей термической обработки.

Выводы

1. В результате жидкостного алитирования при температуре 740 °С на поверхности титана BT1-0 происходит формирование сплошного покрытия толщиной ~ 15–30 мкм без дефектов в виде пор и трещин. Микротвердость покрытия составила 0,67 ГПа, что соответствует твердости алюминиевого сплава АД31.

2. Рентгеноструктурные исследования показали наличие на границе раздела «покрытие-титан» глобулярных наноразмерных включений состава ~83–84 ат. % Al и ~16–17-ат. % Ti, соответствующих соединению $TiAl_3$, наиболее богатому алюминием.

3. Ускоренная кристаллизация формирующегося диффузионного металло-интерметаллического покрытия требует проведения стабилизирующей термической обработки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Titanium Alloys: Modelling of microstructure, properties and applications, W. Sha and S. Malinov, Woodhead Publishing, Abington Hall, Abington, Cambridge, CB21 6AH, UK. 2009. 569pp.
2. Heat Treatment of In Situ Laser-Fabricated Titanium Aluminide/ Shaik E. Hoosain, Sisa Pityana, Christopher S. Freemantle and Monnamme Tlotleng// *Metals* 2018, 8, 655.
3. Structure and oxidation behavior of γ -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.
4. 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.
5. 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.
6. Tribological properties of detonation coatings based on titanium aluminides and aluminum titanate / V. E. Oliker [et al] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 44, Nos. 11–12, 2005, pp. 531–536.
7. Synthesis of porous Al/Al₃Ti composite with hierarchical openecell structure for combining with phase change material/ Asuka Suzuki, Shohei Miyake, Wataru Naruse, Naoki Takata, Makoto Kobashi// *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2019) 1100–1111.
8. 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.
9. 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.
10. Effect of oxidation resistant Al₃Ti coating on tensile properties of a near α -Ti alloy/ Chandrakant Parlikar, MdZafir Alam, Rajdeep Sarkar, Dipak K. Das// *Surface & Coatings Technology* 236 (2013) 107–117.
11. Thermodynamic study on pack aluminizing systems of pure titanium and nickel / H. R. KARIMI ZARCHI, M. SOLTANIEH, M. R. ABOUTALEBI, X. GUO// *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China* 23(2013) 1838–1846
12. Titanium aluminide coating on titanium surface using three-dimensional microwelder/ Naoki Mizutaa, Kiyotaka Matsuura, Soshu Kiriara, Yoshinari Miyamoto// *Materials Science and Engineering A* 492 (2008) 199–204.
13. V. G. Shmorgun, A. I. Bogdanov, V. P. Kulevich, L. D. Iskhakova, A. O. Taube, Microstructure and phase composition of diffusion coating formed in NiCr alloys by hot-dip aluminizing, *Surfaces and Interfaces*, 2021, Volume 23, 100988.
14. Deqing W., Ziyuan S., Yingli T. Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature // *Applied Surface Science*. – 2005. – Т. 250. – №. 1–4. – С. 238–246.
15. Wang Y. et al. Oxidation resistance and corrosion behavior of hot-dip aluminized coatings on commercial-purity titanium // *Surface and coatings technology*. – 2011. – Т. 206. – №. 6. – С. 1277–1282.
16. ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams; ASM International: Novelty, OH, USA, 1992.