СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.793.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-10-245-7-14

В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, В. П. Кулевич, А. С. Иванов
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАГРЕВОВ НА СТРУКТУРУ
И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Al-Ti***

Волгоградский государственный технический университет
e-mail: bogdanov@vstu.ru

Приведены результаты исследований диффузионного взаимодействия титана с алюминием при температуре 650 °С. Определены фазовый и химический состав зоны диффузионного взаимодействия, характер изменения ее толщины от времени выдержки. Показано, что ускоренное охлаждение сваренных взрывом композитов с температуры термообработки приводит к самопроизвольному отделению алюминиевого слоя с формированием на поверхности титана покрытия на основе интерметаллида $TiAl_3$.

Ключевые слова: сварка взрывом, алюминиды титана, высокотемпературные нагревы, диффузия, покрытие.

V. G. Shmorgun, A. I. Bogdanov, V. P. Kulevich, A. S. Ivanov
**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HEATING ON THE STRUCTURE
AND PHASE COMPOSITION OF Al-Ti COMPOSITES***

Volgograd State Technical University

The results of studies of the diffusion interaction of titanium with aluminum at a temperature of 650 °C are presented. The phase and chemical composition of the diffusion interaction zone and the nature of changes in its thickness from the exposure time are determined. It is shown that accelerated cooling of explosion-welded composites from the heat treatment temperature leads to spontaneous separation of the aluminum layer with the formation of a coating based on intermetallic $TiAl_3$ on the titanium surface.

Keywords: explosion welding, titanium aluminides, high-temperature heating, diffusion, coating.

Одним из эффективных способов повышения эксплуатационной надежности и срока службы деталей из титановых сплавов, работающих в условиях изнашивания, в том числе при высоких температурах, является создание на их поверхности покрытий на основе алюминидов титана [1]. Основными технологиями получения таких покрытий являются лазерный синтез [2, 3], напыление [4–6], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [7], различные варианты осаждения [8–11], наплавки [12], погружения в расплав [13, 14]. К главным недостаткам указанных технологических приемов следует отнести высокую энергоемкость, сложность оборудования, ограниченные возможности при формообразовании и переделах готового изделия.

Создание нового класса конструкционных материалов – слоистых металло-интерметаллидных композитов [15], комплексная технология получения которых включает высокоэнергетическое импульсное воздействие (сварку взрывом), обработку давлением и высокотемпературную термообработку, открывает возможности формирования функциональных покрытий различных систем, в том числе и системы Al-Ti. Вопросам формирования диффузионных зон в сваренных взрывом слоистых композитах системы Al-Ti посвящено значительное число работ [16–18]. Однако публикации по получению с использованием сварки взрывом слоистых материалов системы Al-Ti с поверхностным интерметаллидным упрочнением в мировой печати практически не встречаются.

© Шморгун В. Г., Богданов А. И., Кулевич В. П., Иванов А. С., 2020.

* Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 0637-2020-0006.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлась оценка принципиальной возможности формирования с применением комплексной технологии на поверхности титана покрытия системы Al-Ti на основе выявления влияния температурно-временных условий термообработки на кинетику диффузионного взаимодействия в зоне соединения алюминий-титан, фазовый состав образующихся диффузионных слоев и их свойства.

Материалы и методы исследования

Материалами для исследования служили образцы сваренного взрывом титана марки BT1-0 с алюминием марки АД1 (7+7 мм). Сварку взрывом осуществляли на оптимальных режимах по плоскопараллельной схеме.

Термическую обработку (ТО) образцов проводили в воздушной атмосфере печи LOIP LF-7/13-G1 при 650 °С с выдержкой 1-100 ч. Металлографические исследования выполняли на модульном металлографическом микроскопе Olympus BX-61. Электроннооптические исследования и определение химического состава осуществляли на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO в геометрии Брегга-Брентано при нормальных условиях в излучении медного анода ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) с использованием никелевого K_{β} -фильтра. Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Фазы идентифицировали с использованием по-

рошковой базы ICDD PDF-2 (2016). Расшифровку фазового состава осуществляли с помощью программного обеспечения к дифрактометру Diffrac.EVA (version 4.2.1). Измерение микротвердости осуществляли на приборе PMT-3M с нагрузкой на индентор 100 г.

Результаты и их обсуждение

Металлографически установлено, что после СВ граница соединения композиционного материала (КМ) имеет характерный волновой профиль, средние на базе 100 мм шаг и амплитуда которого составляют 1800 и 300 мкм, соответственно (рис. 1).

Рис. 1. СЭМ-изображение зоны соединения BT1-0-АД1 после СВ

Металлографические исследования КМ после ТО показали, что повышение температуры и времени нагревов при достижении диффундирующими элементами концентраций, соответствующих пределу растворимости при данной температуре, приводит к зарождению и росту диффузионной зоны (ДЗ) на границе раздела титан-алюминий (рис. 2).

Рис. 2. Микроструктуры зоны соединения BT1-0-АД1 после ТО при 650 °С в течение 25 (а), 50 (б) и 100 (в) часов. $\times 200$

ДЗ представляет собой сплошной практически равномерный по толщине слой, повторяющий волнообразный контур границы свар-

ного соединения. Алюминиевый слой не содержит визуальных различимых пор (рис. 3).

Рис. 3. СЭМ-изображения ДЗ в КМ BT1-0-АД1 после ТО 650 °С, 100 ч с различным увеличением

Установлено, что в исследованном временном диапазоне (до 100 ч) зависимость толщины ДЗ от времени выдержки подчиняется параболическому закону (рис. 4). Расчетный коэффициент скорости роста прослойки при температуре ТО составил 670 мкм²/с. Сравнение полученных данных с данными по кинетике

роста ДЗ при 630 °С свидетельствует о значительной интенсификации процесса диффузии. Так, если после 100 часовой выдержки при 630 °С толщина ДЗ составляла ~ 160 мкм [19], то после аналогичной выдержки при 650 °С – 260 мкм, т. е. прирост составил почти 40 %.

Рис. 4. Кинетика роста ДЗ на межслойной границе композитов BT1-0-АД1 при температуре 650 °С (1) и 630 °С (2)

Микротвердость ДЗ составляла 5,3–5,5 ГПа и не зависела от времени выдержки, что косвенно подтверждает стабильность фазового и химического состава ДЗ, которые исследовали на втором этапе.

Более детальные электронномикроскопические исследования ДЗ свидетельствуют о том, что ее структура в непосредственной близости к алюминиевому слою гетерогенна и представляет собой округлые интерметаллидные включения в алюминиевой матрице (рис. 5).

Рис. 5. СЭМ-изображения ДЗ в КМ ВТ1-0-АД1 после ТО 650 °С, 25 ч с различным увеличением. Вертикальной линией и точками показаны области ЭДС анализа химического состава. Горизонтальные линии показывают сечения ДЗ, в которых проводился рентгенофазовый анализ

Обнаруженные различия в структуре ДЗ могут говорить о возможном частичном подплавлении алюминиевого слоя в процессе ТО вследствие протекания экзотермической реакции образования интерметаллида. Согласно результа-

там ЭДС анализа (сканирование по линии), в ДЗ в среднем содержится ~75 ат. % Al, ~25 ат. % Ti, т. е. состав соответствует интерметаллиду $TiAl_3$ (рис. 6).

Рис. 6. Распределение химических элементов по толщине ДЗ (линия сканирования указана на рис. 5)

На границе раздела гомогенного слоя, примыкающего к титану, и гетерогенного слоя, примыкающего к слою алюминия, присутствуют светлые включения микронных размеров (рис. 5, б) с составом ~75 ат. % Al, ~10 ат. % Ti и ~15 ат. % Fe. Эмиссионные спектры, полу-

ченные при точечном ЭДС анализе, приведены на рис. 7, а результаты их обработки сведены в таблицу. Следует отметить, что наличие в указанных фазах в качестве третьего компонента железа может быть обусловлено только составом исходных сплавов титана и алюминия.

Рис. 7. Эмиссионные спектры, полученные при точечном анализе химического состава ДЗ (точки сканирования указаны на рис. 5)

Результаты точечного ЭДС анализа состава ДЗ

Точка (см. рис. 5)	Содержание элемента, ат. %			Предполагаемая Фаза
	Al	Ti	Fe	
1	75,64	24,36	—	TiAl ₃
2	74.7	9.96	15.34	Al ₃ Ti _{0.75} Fe _{0.25}

Согласно литературным данным [20], в системе Al-Ti-Fe возможно образование тройных соединений, например, кубической фазы $L12$ Al₃Ti_{0.75}Fe_{0.25} или бинарного интерметаллида TiAl₃, в котором растворяется ~1,2 ат. % железа.

Для уточнения полученных данных по химическому составу ДЗ и отдельных включений проводили послойный рентгенофазовый анализ (рис. 8). На всех полученных дифрактограммах присутствуют только рефлексы алю-

миния, титана и интерметаллида TiAl₃. Это, с одной стороны, подтверждает выводы о составе ДЗ, а с другой стороны, свидетельствует об отсутствии ясности в природе железосодержащих включений. Отсутствие соответствующих рефлексов интерметаллидных соединений, может быть обусловлено малым количеством включений (ниже предела обнаружения) и низкой симметрией представляющих их фаз или же свидетельствовать о формировании твердого раствора на базе интерметаллида TiAl₃.

Рис. 8. Дифрактограммы, снятые на различной глубине (см. рис. 5, а) ДЗ в КМ состава ВТ1-0-АД1 после ТО по режиму 650 °С, 25 ч

В ходе экспериментов был обнаружен факт разрушения КМ после ускоренного охлаждения в воде с температуры ТО. Наиболее вероятной причиной этого являются внутренние термические напряжения, возникающие в ком-

позите при охлаждении. Исследования показали, что разрушение происходит по гетерогенной зоне, где мелкие интерметаллидные включения $TiAl_3$ расположены в алюминиевой матрице (рис. 9).

а

б

Рис. 9. СЭМ-изображения структуры КМ BT1-0-AD1 после ТО 650 °C и ускоренного охлаждения в воде в течение 50 (а) и 100 ч (б)

Полученный результат является чрезвычайно важным с точки зрения реализации комплексной технологии получения покрытия, поскольку с одной стороны позволяет без каких-либо дополнительных операций удалять алюминиевый слой, не вовлеченный в диффузионные процессы, а с другой - формировать на поверхности титана интерметаллическое покрытие. Причем варьирование временем выдержки в довольно широких пределах позволяет изменять толщину покрытия.

Выводы

1. В результате ТО при температуре 650 °C на межслойной границе сваренного взрывом титано-алюминиевого композита происходит формирование сплошной ДЗ, которая с ростом времени выдержки увеличивается в толщине согласно параболическому закону. Микротвердость ДЗ составила 5,3-5,5 ГПа.

2. Рентгеноструктурные и энергодисперсионные исследования показали содержание по всей толщине ДЗ 75 ат. % Al и 25 ат. % Ti, свидетельствующее о наличии интерметаллида $TiAl_3$. В составе ДЗ имеются железосодержащие включения микронных размеров. Фазовый и химический состав ДЗ не зависит от времени выдержки при ТО.

3. Ускоренное охлаждение сваренных взрывом композитов с температуры термообработки приводит к самопроизвольному отделению алюминиевого слоя с формированием на по-

верхности титана покрытия на основе интерметаллида $TiAl_3$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pöttgen, R. Intermetallics : Synthesis, Structure, Function/ Rainer Pöttgen, Dirk Johrendt.-Walter de Gruyter GmbH Berlin/Boston.- 2014.- 294 p.
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. Olikier [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 open-cell 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 Kirihaara, Yoshinari Miyamoto// Materials Science and Engineering A 492 (2008) 199–204.

13. Wear and Corrosion Resistance of Pure Titanium Subjected to Aluminization and Coated with a Microarc Oxidation Ceramic Coating/ Chia-Jung Hu, Po-Han Chiu// Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 4290 – 4302.

14. Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature/ Wang Deqing, Shi Ziyuan, Teng Yingli// Applied Surface Science 250 (2005) 238–246.

15. Слоистые интерметаллидные композиты и покрытия: монография / Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин,

А. И. Богданов. – Москва: Металлургиздат, 2016. – 346 с.

16. Трыков, Ю.П. Диффузионные процессы в сваренных взрывом титано-алюминиевых соединениях / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, А. Н. Жоров // Конструкции из композиционных материалов. – 2005. – № 2. – С. 19–23.

17. Гуревич, Л. М. Структурообразование в титано-алюминиевых композитах в присутствии жидкой фазы / Л. М. Гуревич [и др.] // Журнал функциональных материалов. – 2008. – Т. 2, № 4. – С. 153–157.

18. Трыков, Ю. П. Диффузия в слоистом титано-алюминиевом композите ВТ1-АД1 при повышенных температурах / Ю. П. Трыков [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №3(29)/ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – 5-8.

19. Киселев, О. С. Разработка технологии получения слоистых интерметаллидных титано-алюминиевых композитов на основе изучения трансформации структурно-механической неоднородности : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / О. С. Киселев. – Волгоград, 2013. – 205 с.

20. Schuster, J. C. 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.