

УДК 621.762.4:621.785:69.2

ПОЛУЧЕНИЕ TI-AL-MO И TI-AL-NB ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТЖИГОМ

¹Пячин С.А., ¹Власова Н.М., ¹Кулик М.А., ¹Каминский О.И.,
¹Кириченко Е.А., ²Крутикова В.О.

¹ФГБУН «Институт материаловедения» ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск, e-mail: pyachin@mail.ru;

²ФГБУН «Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина» ДВО РАН, Хабаровск,
e-mail: nm32697@gmail.com

Методом механического легирования созданы покрытия на основе алюминидов титана TiAl, а также TiAl с 5 и 10 мас. % добавками молибдена и ниобия. Покрытия осаждали на подложки из титанового сплава VT1-0 с использованием шаровой мельницы планетарного типа Retsch PM 400 и шаров из Al₂O₃ в качестве ударных тел. Механосинтез проводили в контейнере из оксида алюминия при частоте вращения 300 об/мин в течение 1 ч в аргоне. Затем полученные образцы выдерживали в вакуумной печи при температуре 700 °С для повышения однородности осажденных слоев. Исследованы микроструктура, фазовый состав и микротвердость полученных покрытий до и после изотермического нагрева. Установлено, что толщина осажденных слоев неравномерна. Средние значения толщины полученных покрытий равны примерно 200 мкм. После механического синтеза покрытия состоят из частиц титана размером до 50 мкм, пространство между которыми заполнено алюминием и микрочастицами молибдена или ниобия. Кроме того, в осажденных слоях присутствуют отколовшиеся частицы размольных шаров и стенок контейнера из оксида алюминия. Высоко-температурный отжиг покрытий в вакууме приводит к формированию алюминидов титана, прежде всего TiAl. Средние значения микротвердости покрытий TiAl + 5%Mo и TiAl + 5%Nb выше в 1,5 раза, чем у подложки из титанового сплава VT1-0, и выше в 1,2 раза, чем у TiAl-покрытия. Максимальные значения микротвердости достигают 3,5 и 4,6 ГПа соответственно.

Ключевые слова: механическое легирование, изотермический нагрев, алюминиды титана, покрытие, микротвердость

PRODUCTION OF TI-AL-MO AND TI-AL-NB COATINGS BY MECHANICAL ALLOYING WITH FOLLOWING ANNEALING

¹Pyachin S.A., ¹Vlasova N.M., ¹Kulik M.A., ¹Kaminskiy O.I.,
¹Kirichenko E.A., ²Krutikova V.O.

¹Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center,

Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, e-mail: pyachin@mail.ru;

²Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics,

Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, e-mail: nm32697@gmail.com

Coatings of titanium aluminide TiAl and TiAl with 5 and 10 wt. % molybdenum and niobium additives were produced by mechanical alloying. The coatings were deposited on substrates of titanium alloy VT1-0 using a planetary ball mill Retsch RM 400 and of Al₂O₃ balls as shock bodies. The mechanical synthesis was carried out in an aluminum oxide container at a speed of 300 rpm for 1 hour in argon. Then the obtained samples were annealed in a vacuum furnace at a temperature of 700 °C to increase the homogeneity of the deposited layers. The microstructure, phase composition and micro-hardness of the obtained coatings before and after isothermal heating were investigated. It was found that the thickness of the deposited layers is uneven. The average thickness of the obtained coatings is approximately 200 microns. After mechanical synthesis, the coatings consist of titanium particles up to 50 microns in size. The area between them is filled with aluminum and micro-particles of molybdenum or niobium. In addition, the deposited layers contain breakaway particles of grinding balls and the walls of the aluminum oxide container. High-temperature annealing of coatings in vacuum leads to the formation of titanium aluminides, primarily TiAl. The average micro-hardness of TiAl + 5% Mo and TiAl + 5% Nb coatings is 1.5 times higher than that of the VT1-0 titanium alloy substrate and 1.2 times higher than that of the TiAl coating. The maximum values of micro-hardness reach 3.5 and 4.6 GPA, respectively.

Keywords: mechanical alloying, isothermal annealing, titanium aluminides, coating, micro-hardness

Интерметаллидные соединения на основе титана и алюминия являются перспективными материалами нового поколения. Они относятся к жаропрочным системам с малой плотностью, высокими прочностными и антикоррозионными свойствами [1]. Алюминиды титана вызывают особый интерес для создания покрытий на титановых сплавах с высокой стойкостью

к окислению при высоких температурах. Для этого применяют различные методы физического и химического осаждения [2, 3]. В наших предыдущих работах изучено формирование покрытий на основе алюминидов титана, в том числе с добавками тугоплавких соединений, методом электроискрового легирования [4, 5]. Было показано, что за счет нанесения электроискро-

вых интерметаллидных покрытий удается в несколько раз повысить износостойкость и жаростойкость титановых сплавов.

В данной работе интерметаллидные покрытия были получены методом механического легирования, основанным на сцеплении металлических частиц с поверхностью подложки за счет ударного воздействия движущихся шаров [6]. Этот метод практически не имеет ограничений по парам наносимого и основного металлов, не требует специальной подготовки поверхности образцов, имеет относительно небольшие энергетические затраты, позволяет наносить на подложки достаточно толстые и плотные слои. Возможность формировать поверхностные слои из алюминидов титана методом механического синтеза показана в работах [7–9]. За счет добавок тугоплавких металлов и соединений в смесь порошков титана и алюминия, из которых формируют интерметаллидные покрытия, можно улучшить их защитные свойства.

Цель исследования заключалась в получении интерметаллидных покрытий TiAl и покрытий системы TiAl-M (где M – Mo, Nb) на титановом сплаве с использованием метода механического легирования и последующего отжига, а также изучения их микроструктуры, фазового состава и микротвердости.

Материалы и методы исследования

Покрытия были получены в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 (Германия). Предварительно в контейнер объемом 250 мл из оксида алюминия засыпали порошки титана марки ПТОМ-1 (соответствует требованиям CAS № 7440-32-6; состав, мас. %: Ti – 99, H – 0,37, N – 0,08, Si – 0,09, Ca – 0,065) диаметром менее 45 мкм и алюминия марки ПА-1 (ГОСТ 5494-95; состав, мас. %: Al – 99, Fe – 0,3, Si – 0,4, Cu – 0,02) со средним диаметром 300 мкм в одинаковых мольных долях. Затем в эту смесь добавляли третий компонент – порошки молибдена или ниобия в количестве 5 и 10 мас. %. Составы смесей металлических порошков указаны в таблице.

Подложками служили пластины толщиной 2 мм из титанового сплава BT1-0 (ГОСТ 19807-91; состав, мас. %: Ti – 95,5; H – 3,5; O – 0,3; Si – 0,1; Fe – 0,1; C – 0,1). В качестве ударных тел были использованы шары из оксида алюминия диаметром 10–20 мм. Соотношение между общей массой шаров и массой смеси металлических порошков – 13:1. Механическое сцепление порошка с титановой подложкой осуществляли при скорости вращения контейнера

300 об/мин в течение 1 ч в среде аргона. Затем полученные образцы отжигали в вакуумной печи при температуре 700 °С для улучшения однородности структуры осадочных слоев и улучшения адгезии с подложкой. Продолжительность вакуумного отжига – 1 ч.

Составы смесей металлических порошков для нанесения покрытий

Обозначение	C, мас. %				C, ат. %			
	Ti	Al	Mo	Nb	Ti	Al	Mo	Nb
TiAl	64	36	–	–	50	50	–	–
TiAl-5%Mo	61	34	5	–	49	49	2	–
TiAl-10%Mo	58	32	10	–	48	48	4	–
TiAl-5%Nb	61	34	–	5	49	49	–	2
TiAl-10%Nb	58	32	–	10	48	48	–	4

Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) в Cu-K α излучении. Для идентификации линий рентнограмм использовали программный пакет PDWin (НПП «Буревестник») и базу данных рентгеноструктурного анализа PDF-2. Микроструктуру покрытий исследовали с применением оптического микроскопа Altam1 и сканирующего электронного микроскопа Vega 3 («Tescan», Чехия) со спектральным энергоанализатором X-Max 80 («Oxford», Великобритания) в Хабаровском инновационно-аналитическом центре при Институте тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН. Изображения были получены в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Диаметр электронного зонда – 200 нм. Микротвердость покрытий определяли по методу Викерса с помощью твердомера ПМТ-3М при нагрузке на алмазный индентор 0,5 Н.

Результаты исследования и их обсуждение

Общая особенность TiAl, TiAl-Mo и TiAl-Nb слоев, осажденных методом механического легирования, заключается в их неравномерной толщине. Это связано с закреплением металлических частиц преимущественно в зонах, выступающих над поверхностью подложки, поэтому на титановой пластине формируется поверхностный слой с волнообразным рельефом. В течение часа нанесения образуются покрытия со средней толщиной приблизительно 200 мкм. На некоторых участках толщина покрытий достигает 500 мкм.

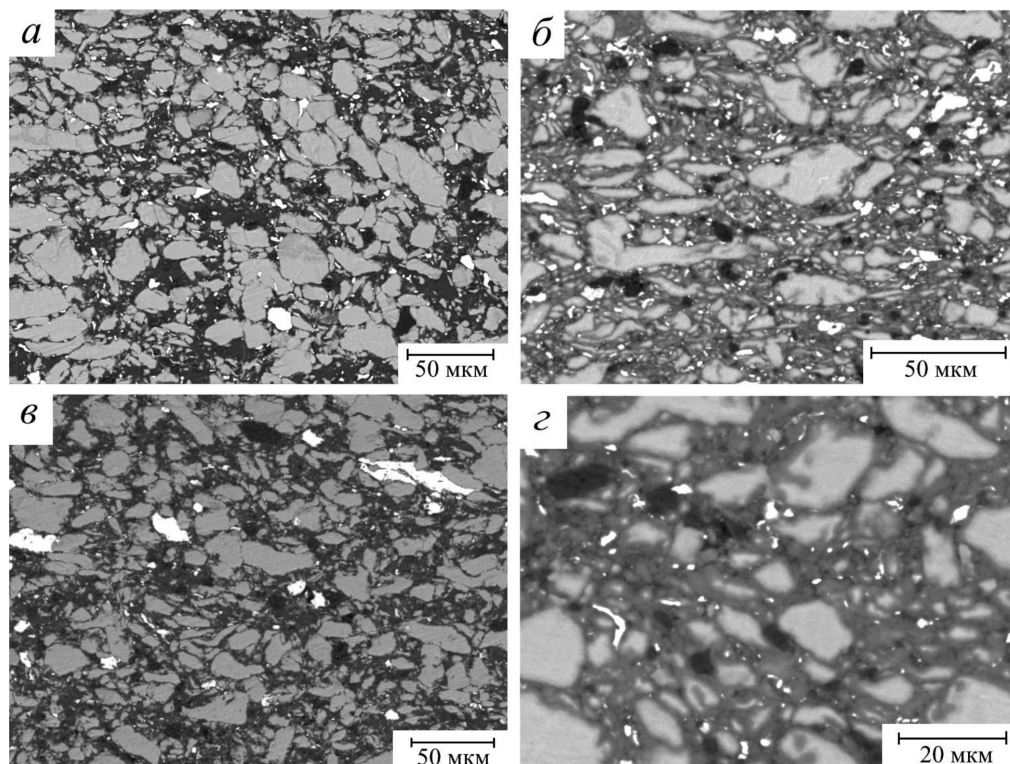


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных сечений покрытий (а, б) TiAl-5%Mo и (в, з) TiAl-5%Nb, полученных механическим легированием до (а, в) и после (б, з) изотермического отжига в вакууме

Микроструктура осажденных слоев TiAl-5%Mo и TiAl-5%Nb без термической обработки показана на рис. 1, а и в соответственно. Внутреннее строение этих слоев представляет собой консолидированную систему из микрозерен, которые, как правило, вытянуты вдоль границы раздела между покрытием и подложкой. Такое преимущественное направление обусловлено пластической деформацией металлов при ударном воздействии шаров на частицы порошка, закрепившихся на поверхности титановой пластины.

Электронный микрозондовый анализ показал, что кристаллические зерна серого цвета являются частицами титана. Их поперечный размер достигает 50 мкм. Между ними прослойки, имеющие толщину несколько микрон и обладающие более темным оттенком на фотографиях, заполнены алюминием. Ярко-светлые участки соответствуют частицам тугоплавких металлов – молибдена (рис. 1, а, б) и ниобия (рис. 1, в, г). После изотермического отжига покрытий в вакууме при температуре 700 °С алюминий растворяется в мелких зернах титана и проникает в поверхностные слои более крупных частиц титана и тугоплавких металлов, в результате края этих частиц на

СЭМ-изображениях (рис. 1, б и г) размываются. Черные пятна диаметром 1–10 мкм соответствуют частицам оксида алюминия – продуктам разрушения размольных шаров и внутренних стенок контейнера, которые захвачены в процессе роста покрытий.

Рентгенодифракционный анализ TiAl покрытия показал, что в результате механического легирования на поверхности титанового сплава VT1-0 сформирован слой, состоящий из смеси титана и алюминия (рис. 2, а, спектр 1). В покрытиях TiAl-5%Mo и TiAl-5%Nb помимо титана и алюминия присутствуют также ниобий и молибден (рис. 2, б и в, спектры 1). Интерметаллидные фазы титана и алюминия в этих поверхностных слоях не были обнаружены. Аналогичные закономерности наблюдаются и для покрытий TiAl-10%Mo и TiAl-10%Nb, с той лишь разницей, что концентрация тугоплавких металлов в этих слоях выше.

Изотермический нагрев образцов при $T = 700\text{ °C}$ в течение 1 ч в вакууме приводит к тому, что в покрытиях из смеси титана и алюминия без добавок образуется алюминид титана $\gamma\text{-TiAl}$ (рис. 2, а, спектр 2). Помимо него, в небольшом количестве присутствуют две другие структурные

модификации – $TiAl_3$ и Ti_3Al . Фазовые составы подвергшихся термической обработке покрытий $TiAl$ с 5% и 10% добавками Mo и Nb аналогичны – их основу составляет алюминид титана $\gamma-TiAl$ (рис. 2, б и в). Также можно заметить, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы оксида алюминия. Таким образом, покрытия представляют собой композиционный материал, состоящий из интерметаллидной матрицы с включениями титана, молибдена или ниобия, а также Al_2O_3 .

Результаты измерений микротвердости сформированных механическим сплавлением покрытий до и после отжига показаны

на рис. 3. Видно, что из-за неоднородности осажденных слоев разброс значений микротвердости достигает примерно 50% от ее средней величины. В целом можно констатировать, что 5 мас.% добавка молибдена и ниобия в $TiAl$ сплав приводит к полукратному росту микротвердости по сравнению с титановым сплавом и $TiAl$ -покрытием (около 1,7 ГПа). На некоторых участках $TiAl-5\%Mo$ и $TiAl-5\%Nb$ покрытий микротвердость равна 3,5 и 4,6 ГПа соответственно. Изотермический отжиг покрытий в вакууме не приводит к существенному увеличению их микротвердости, а в большинстве случаев она понижается.

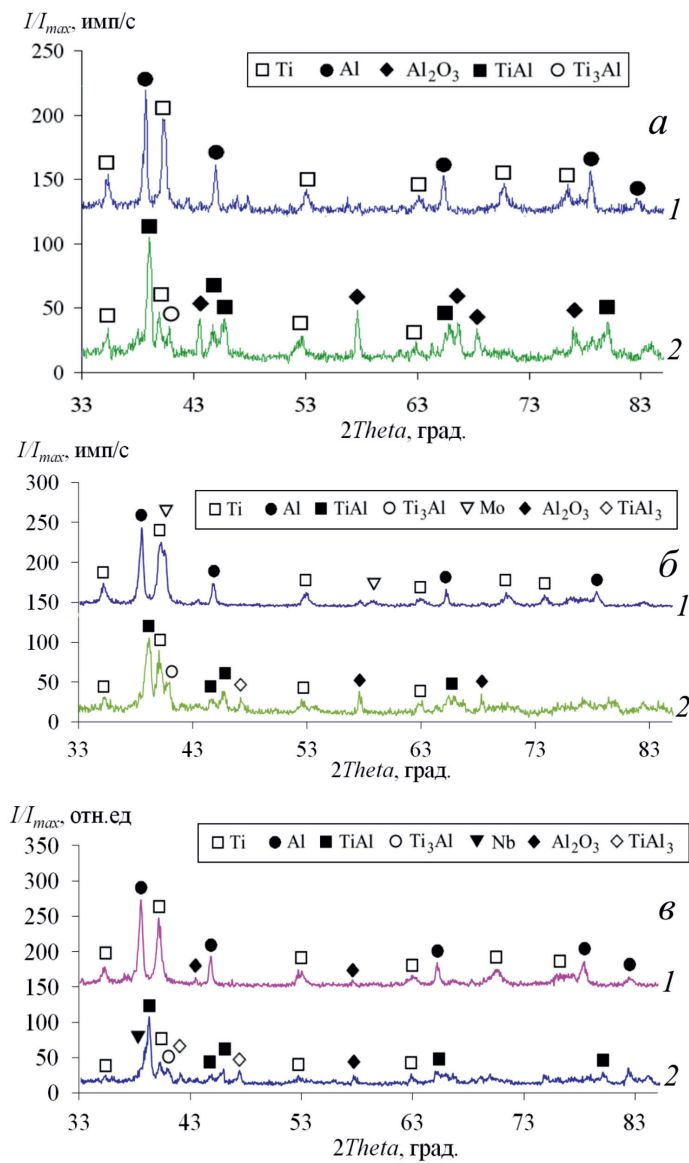


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов с покрытиями (а) $TiAl$, (б) $TiAl-5\%Mo$ и (в) $TiAl-5\%Nb$, полученными механическим легированием, до (1) и после (2) изотермического нагрева при $T = 700^\circ C$ в вакууме

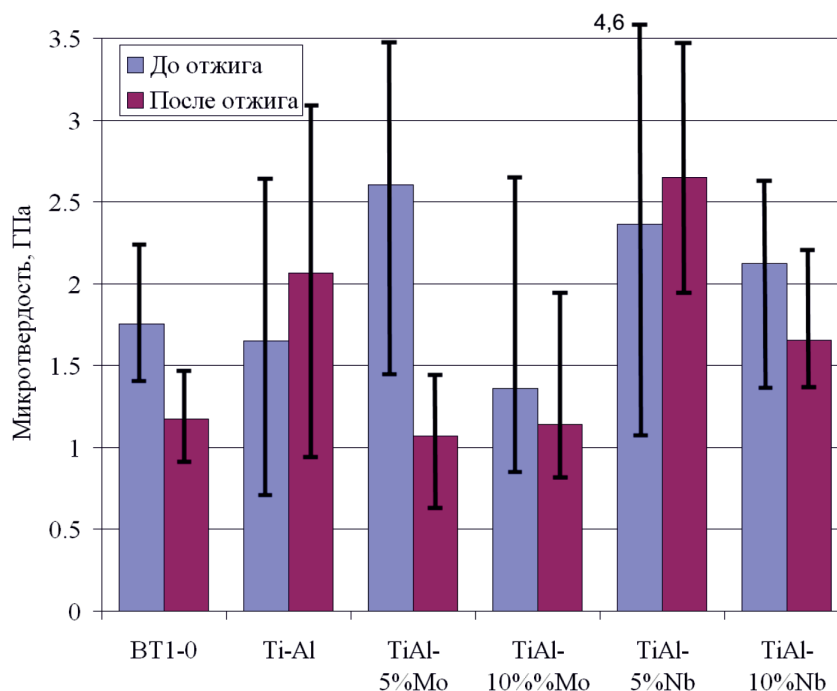


Рис. 3. Микротвердость полученных покрытий по сравнению с микротвердостью титановой подложки

Выводы

Показана возможность формирования покрытий из порошковых композиций Ti-Al, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Nb на подложках из титанового сплава VT1-0 методом механического легирования в шаровой мельнице планетарного типа с последующим отжигом в вакуумной печи. Средняя толщина осажденных покрытий составляет порядка 200 мкм. Изотермический нагрев образцов при температуре 700 °С в течение 1 ч в вакууме приводит к образованию в поверхностных слоях алюминидов титана TiAl, Ti₃Al и TiAl₃. Микротвердость покрытий TiAl + 5%Mo и TiAl + 5%Nb выше в 1,5 раза, чем у подложки из титанового сплава VT1-0, и выше в 1,2 раза, чем у TiAl-покрытия. Полученные результаты представляют интерес для создания на титановых сплавах защитных поверхностных слоев с повышенной прочностью.

Список литературы

1. Клопотов А.А., Потекаев А.И., Козлов Э.В., Тюрин Ю.И., Арефьев К.П., Солоницина Н.О., Клопотов В.Д. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 312 с.
2. Zhang M., Shen M., Xin L., Ding X., Zhu S., Wang F. High vacuum arc ion plating TiAl coatings for protecting

titanium alloy against oxidation at medium high temperatures // Corrosion Science. 2016. vol. 112. no. 36–43. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.07.005.

3. Sitek R., Bolek T., Mizera J. Microstructure and properties of Ti-Al intermetallic/Al₂O₃ layers produced on Ti6Al2Mo2Cr titanium alloy by PACVD method. Applied Surface Science. 2018. vol. 437. P. 19–27. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.169.

4. Пячин С.А., Бурков А.А., Комарова В.С. Формирование и исследование электроискровых покрытий на основе алюминидов титана // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 6. С. 16–24. DOI: 10.1134/S1027451013030336.

5. Пячин С.А., Бурков А.А., Власова Н.М., Кириченко Е.А. Влияние добавок оксидов и карбидов металлов на свойства интерметаллидных Ti₃Al электроискровых покрытий // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т. 13. № 2. С. 168–173.

6. Каевитцер В.Е. Структурные и фазовые превращения при механическом синтезе интерметаллидных покрытий: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 2010. 24 с.

7. Romankov S., Kaloshkin S.D., Hayasaka Y., Sagdoldina Zh., Komarov S.V., Hayashi N., Kasai E. Structural evolution of the Ti–Al coatings produced by mechanical alloying technique. Journal Of Alloys and Compounds. 2009. vol. 483. no. 1. P. 386–388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.07.199.

8. Romankov S., Sha W., Kaloshkin S.D., Kaevitser K. Fabrication of Ti–Al coatings by mechanical alloying method // Surface and Coatings Technology. 2006. vol. 201. no. 6. P. 3235–3245. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.06.044.

9. Shahzad A., Zadorozhnyy V.Yu., Pavlov M.D., Zheleznyi M.V., Chirkov A.M., Zagrebin D.S., Semenov D.V., Khasanova R.S., Kaloshkin S.D. Deposition of the Ti-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment. Journal of Alloys and Compounds. 2018. vol. 731. P. 1295–1302. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.090.