

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные
процессы»

15.04.01. Машиностроение

(код и наименование направления подготовки)

Производство и ремонт сварных конструкций газонефтехимического
оборудования

(направленность (профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему: «Исследования процессов формирования и свойств жаростойких
покрытий системы титан-алюминий»

Обучающийся

Д.Н.Никитин

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный

Д.т.н., профессор А.И.Ковтунов

руководитель

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

Содержание

Введение.....	4
1 Структура и свойства алюминидов титана и способы формирования покрытий на их основе.....	6
1.1 Структура и фазовый состав алюминидов титана.....	6
1.2 Свойства алюминидов титана.....	8
1.3 Способы алитирования.....	12
2 Методика исследования процессов алитирования титана, структуры и свойств алитированных покрытий.....	19
2.1 Методики исследования процессов смачивания титана алюминиевыми расплавами.....	19
2.2 Методика исследования прочности сцепления слоев титана и алюминия.....	26
2.3 Методика проведения рентгеноспектрального анализа слоистого композиционного материала титан – алюминий.....	29
2.4 Исследования жаростойкости алитированных слоев.....	32
3 Исследование процессов алитирования титана.....	35
3.1 Исследования процессов смачивания и растекания алюминия по титану и прочности сцепления покрытия.....	35
3.2 Исследование влияния кремния на процессы смачивания и растекания алюминия по титану и прочность сцепления покрытия.....	37
3.3 Исследование влияния циркония на процессы смачивания и растекания алюминия по титану и прочность сцепления покрытия.....	41
3.4 Исследование влияния времени выдержки в алюминиевом расплаве на процессы алюминирования титана	47
3.5 Исследование влияния диффузионного отжига на структуру алитированных покрытий на титане.....	54

4 Исследование жаростойкости титана с алитированным покрытием.....	63
4.1 Жаростойкость алитированных покрытий в алюминиевом расплаве и в расплаве силумина.....	63
4.2 Жаростойкость алитированных покрытий в алюминиевом расплаве легированном цирконием	69
Заключение.....	72
Список используемых источников.....	74

Введение

В промышленности титан один из широко применяемых конструкционных металлов. Порядковый номер титана в таблице Д.И. Менделеева – 22. Плотность титана $4,51 \text{ г/см}^3$. Температура плавления - $T_{\text{пл}}=1668^\circ\text{C}$, а температура кипения - $T_{\text{кип}}=3260^\circ\text{C}$.

Преимуществами титана и его сплавов, которые обеспечивают его широкое применение в промышленности в качестве конструкционного металла являются:

- низкая плотность (4510 кг/м^3), которая обеспечивает уменьшению массы машин и агрегатов;
- высокие показатели прочности, в том числе и при повышенных температурах ($250\text{-}500^\circ\text{C}$);
- высокая стойкость в ряде агрессивных сред, которая определяется коррозионной стойкостью пленки оксида титана, образующейся на поверхности титана. Пленка оксида титана прочно связана с титаном и защищает его от взаимодействия с окружающей средой;
- Титан отличается высокой удельной прочностью. Удельная прочность ряда титановых сплавов достигает 30-35, что значительно выше удельной прочности, легированной стали, алюминия и магния, и их сплавов.

Титан наиболее широко применяется для изготовления изделий авиационной отрасли, ракетнокосмической техники и в морском судостроения. Титан, вследствие высокой коррозионной стойкости в ряде агрессивных сред, используется для производства цистерн, химических реакторов, технологических трубопроводов и деталей трубопроводов.

По объему применения в качестве конструкционного металла титан находится на четвертой позиции после железа, алюминия и магния. Широко применяются титановые сплавы и сплавы на основе интерметаллидных фаз титан-алюминий. Интерметаллидные сплавы на основе алюминидов титана

отличаются набором неповторяемых эксплуатационных свойств. Аллюминиды титана имеют высокую коррозионную стойкость, жаростойкость и жаропрочность, что позволяет их применять в авиастроении, автомобилестроении и химическом машиностроении. Аллюминиды титана благодаря биологической совместимости и безвредности применяются в медицине и пищевой промышленности.

Титановые сплавы незаменимый материал, вследствие высокой удельной прочности и низкой плотности, в авиастроении и ракетостроении. Из титановых сплавов изготавливают детали шасси, обшивку, агрегаты, детали реактивных двигателей.

В химическом машиностроении и судостроении титановые сплавы применяют вследствие высокой коррозионной стойкости. Титан обладает высокой коррозионной стойкостью в серной и соляной кислоте и их солях. Из титана изготавливают оборудование для хлорной промышленности, а так же работающее в азотной кислоте. В судостроении титан используется для изготовления винтов, обшивки морских судов, подводных лодок, торпед и т.д.

Однако жаростойкость титана и большинства титановых сплавов ограничена температурой 600 °С. При более высоких температурах наблюдается интенсивное взаимодействие титана с кислородом с образованием в основном диоксида титана. Для повышения жаростойкости титановых сплавов широко применяются защитные покрытия. В качестве защитных жаростойких покрытий неплохо зарекомендовали интерметаллиды на основе системы титан-аллюминий.

Целью работы является повышение жаростойкости титана и титановых сплавов, за счет проведения исследований и разработки технологий формирования на титане покрытий на основе интерметаллидных сплавов системы титан-аллюминий.

1 Структура и свойства алюминидов титана и способы формирования покрытий на их основе

1.1 Структура и фазовый состав алюминидов титана

Диаграмма состояния «системы «титан-алюминий отличается наличием широких областей твердых растворов на основе α и β Ti и соединения TiAl(γ)» [11,20].

Фаза «TiAl₃ практически не имеет область гомогенности. Исследования показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочения (α Ti), связанные с образованием новых промежуточных фаз. Результаты этих исследований нашли свое отражение в вариантах диаграммы состояния, приведенных в работах» [11,20]; «авторы исследований утверждают о существовании ряда других соединений в диаграмме состояния титан-алюминий Ti₃Al, Ti₂Al [3, 4], TiAl₆ [5] и TiAl₂. Известно из работ [1,31,13] о существовании следующих фа Ti₃Al [1,31], TiAl₂» [13].

В соответствии с результатами «дифференциального термического и электронно-микроскопического анализов соединение Ti₃Al образуется при упорядочении (α Ti) в интервале температур 850-1180°C» [20]. «По данным работы [7] возможно существование двух модификаций фазы TiAl₂. Высокотемпературная фаза δ образуется по перитектической реакции при температурах выше 1400°C и распадается по эвтектоидной реакции при температурах выше 1000°C на смесь TiAl₂ и TiAl₃. Сообщается также о существовании Ti₉Al₂₃» [12].

По результатам исследований предложен «обобщенный вариант диаграммы состояния Al-Ti [9], подтвержденный термодинамическим расчетом в интервале температур 700-1300°C и составов 12-40 % (ат.) Al [5,8]. На рисунке 2 показана диаграмма состояния алюминий -титан с учетом последних данных п Al-Ti [10]. Фаза TiAl₃ образуется по перитектической реакции при температуре 1395°C: Ж + Ti₅Al₁₁ (ϵ) \leftrightarrow TiAl₃. Сама фаза ϵ также

возникает по перитектической реакции $\text{Ж} + \text{TiAl} \leftrightarrow \varepsilon$ при температуре 1415°C . Фаза ε эвтектоидно распадается при температуре 990°C на $\text{TiAl}_2 + \text{TiAl}_3$ » [10].

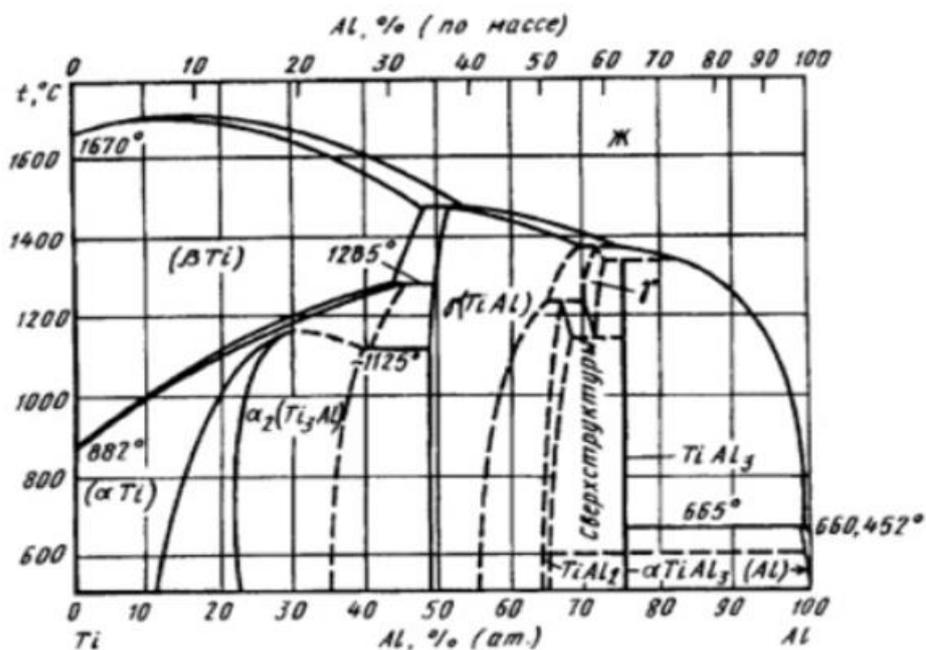


Рисунок 1 – Диаграмма состояния алюминий-титан [9]

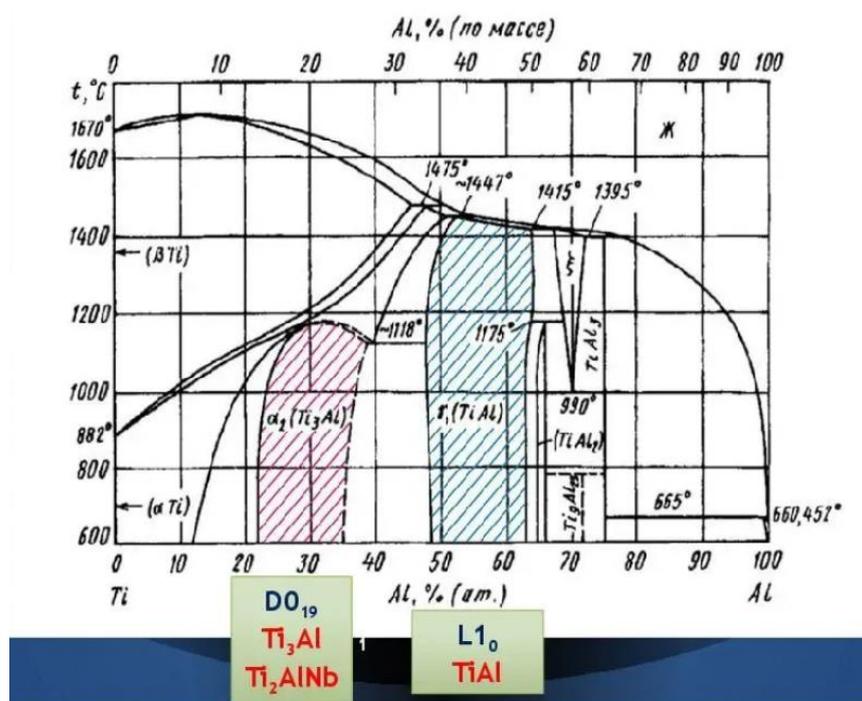


Рисунок 2 – Диаграмма состояния Al-Ti [10]

«С увеличением содержания алюминия в алюминиды титана заметно снижается твердость с одновременным повышением пластичности. Так, TiAl обладает высокой жаропрочностью и малой пластичностью при нормальной температуре. Это обусловлено тем, что в нем приблизительно 70 % металлической и 30 % ковалентной связи» [27].

«Область гомогенности Ti₃Al при комнатной температуре находится в пределах от 15 до 23 мас. % Al и сохраняет упорядоченную структуру до температуры 1090 °С [45,6]. Фаза α₂ имеет гексагональную плотноупакованную решетку, близкую к решетке α-фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия. Периоды решетки α₂-фазы: a_{α2} = 2a_α; c_{α2} = c_α (a_{α2} = 0,577 нм; c_{α2} = 0,460 нм; c/a = 0,797) плотность алюминиды Ti₃Al равна 4,20 г/см³» [33].

Сплав «TiAl обладает упорядоченной тетрагонально-искаженной гранцентрированной решеткой, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами алюминия. Периоды решетки γ-фазы: a = 0,3984...0,3949 нм; c = 0,4065...0,4089 нм; c/a = 1,020...1,035. Периоды решетки и соотношение c/a возрастают с увеличением содержания алюминия» [25].

1.2 Свойства алюминидов титана

Из интерметаллидных сплавов системы алюминий-титан наиболее перспективны и применимы алюминиды Ti₃Al и TiAl (таблица 1).

«Высокая температура плавления, низкая плотность, высокие модули упругости, возрастание предела текучести (для TiAl) с повышением температуры, стойкость к окислению и возгоранию, высокое соотношение прочность/плотность, жаропрочность — все это создает благоприятные условия для применения этих материалов в промышленности.

Механические свойства интерметаллида Ti₃Al при комнатной температуре сильно зависят от чистоты по примесям, типа и параметров

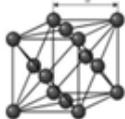
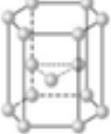
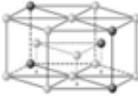
микроструктуры, величины и формы микрзерна. Поэтому механические свойства интерметаллида Ti_3Al изменяются в широких пределах: $\sigma_B = 220...600$ МПа, $\delta = 0...0,5$ %. Модули упругости в меньшей степени зависят от указанных выше факторов: $E \approx 140$; $G \approx 52,5$ ГПа. Механические свойства алюминида Ti_3Al могут быть улучшены легированием. Наилучшие результаты дает легирование алюминида Ti_3Al ниобием, так что система Ti_3Al-Nb является основополагающей при разработке сплавов на его основе» [21,30].

Предел прочности при растяжении «хрупкого малопрочного интерметаллида повышается примерно до 700 °С (рисунок 1,2), а затем снижается. Временное сопротивление разрыву более качественного интерметаллида не испытывает аномальной температурной зависимости. До 600 °С разрушение носит хрупкий характер, так что разрушение происходит до достижения предела текучести. При температурах выше 650 °С повышается подвижность дислокаций с векторами Бюргерса $1/3\langle 1120 \rangle$ и $1/6\langle 1126 \rangle$, начинается развиваться поперечное скольжение и переползание дислокаций, что и обуславливает повышение пластичности интерметаллида» [30].

«Создание мелкозернистой структуры термомеханической обработкой или методами порошковой металлургии приводит к существенному повышению пластичности. В области хрупкого разрушения (при 400 °С) относительное удлинение интерметаллида Ti_3Al с мелким зерном достигает $3,2\%$, а при переходе к вязкому разрушению ($600...650$ °С) относительное удлинение возрастает с 15 до 45% . Интерметаллид Ti_3Al с такой структурой при малой скорости деформации ($5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) обнаруживает при 1000 °С признаки сверхпластичности ($\delta \approx 120\%$; $m = 0,46$)» [30].

«Механические свойства алюминида Ti_3Al повышаются легированием Hf, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr. Наилучшие результаты дает легирование алюминида Ti_3Al ниобием, так что система Ti_3Al-Nb является основополагающей при разработке сплавов на его основе.

Таблица 1 – Физико-химические свойства алюминия, титана и алюминидов титана [32]

Свойства	Фазы				
	Al	Ti (α -фаза)	Ti ₃ Al (α_2 -фаза)	TiAl (γ -фаза)	TiAl ₃
Содержание Al, ат. %	0,0	0,0	25,0	50,0	75,0
Кристаллическая структура ● – Ti ● – Al	ГЦК 	Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) 	DO ₁₉ (ГПУ) 	L ₀ (гранцентрированная тетрагональная) 	DO ₂₂ (гранцентрированная тетрагональная) 
Параметры решетки, нм	a=0,4041	a=0,2951, c=0,4689	a=0,5782, c=0,4629	a=0,4005, c=0,4070	a=0,5436, c=0,8596
Плотность, г/см ³	2,70	4,50	4,1-4,7	3,874	2,74
Температура плавления, °С	660	1668	~1180	1460	1355
Температура кипения, °С	2500	3210	-	-	-
Энтальпия образования ΔH , кДж/моль	4,565	0,0	-100,5	-73,3	-142,4
Микротвердость, МПа	191	1420	-	2800	5020
Удельное электросопротивление, мкОм·см	26	55	-	27	15

«Алюминид TiAl(γ) обладает упорядоченной тетрагонально искаженной гранцентрированной структурой L₁₀, в которой плоскости {100}, заполненные атомами титана, чередуются плоскостями, занятыми атомами алюминия. Область гомогенности этого интерметаллида в системе Ti—Al довольно велика» [30].

«Пластичность интерметаллида TiAl при температурах ниже 700 °С ничтожно мала, что обусловлено особенностями его дислокационного

строения. Все дислокации TiAl при комнатной температуре заблокированы, даже монокристаллы этого интерметаллида разрушаются хрупко» [30].

Выше 700 °С пластичность TiAl повышается, что связано с усилением ковалентной составляющей связи и усилением ее металлических свойств.

«В зависимости от чистоты и микроструктуры механические свойства интерметаллида TiAl колеблются в довольно широких пределах и при комнатной температуре имеют значения: $\sigma_B = 350...580$ МПа, $\delta = 0,5...1,5$ %» [34,42]. «Модули упругости алюминида TiAl при 20 °С равны: $E = 175$, $G = 67$ Гпа [34].

«В зависимости от технологии получения заготовок, режимов горячей деформации и последующей термической обработки можно получить три основных типа структур интерметаллида TiAl: ламельную (пластинчатую), рекристаллизованную и смешанную (дулексную).

Ламельная (пластинчатая) структура представляет собой полностью сдвойникованные пластины γ —фазы, по границам которых расположены тонкие прослойки α_2 -фазы. В зависимости от скоростей кристаллизации и охлаждения толщина γ —пластин и α_2 —прослоек может колебаться от десятых долей до нескольких микрометров. Механические свойства интерметаллида TiAl с такой структурой при комнатной температуре невысоки (таблица 2). Рекристаллизованная структура выражается зернами γ -фазы и выделениями α_2 -фазы» [30].

Таблица 2 – Влияние типа структуры интерметаллида TiAl на механические свойства

Тип структуры	Механические свойства		
	σ_B ; МПа	δ ; %	σ_{100}^{700} ; МПа
Ламельная	350...400	0,5	480
Рекристаллизованная	580	0,8	310
Дулексная	550	1,5	380

«Смешанная (дуплексная) структура состоит из областей, представленных рекристаллизованными зернами, и областей lamellarного строения. Этот тип структуры можно получить в результате рекристаллизации в ($\gamma + \alpha$)-области. Интерметаллид TiAl при такой структуре обладает наилучшим комплексом механических свойств при комнатной температуре (таблица 2). Характеристики жаропрочности наиболее высоки при lamellarной структуре. Мелкозернистый интерметаллид TiAl проявляет определенную склонность к сверхпластичности, например, при 800 °C и скорости деформации $8,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ удлинение составляет 225 %» [27].

«Из двойных сплавов на основе интерметаллида TiAl наилучшей пластичностью обладают сплавы, содержащие 47...48%(ат.) Al. Пластичность алюминида TiAl может быть повышена при легировании третьими компонентами: Be, Cr, Nb, Mo, Ni, Si, Sn, Mn, V, W, Ag, Ga. Легирование интерметаллида TiAl такими элементами, как Nb, Si, Ta, W, приводит к повышению жаростойкости, в то время как ванадий увеличивает скорость его окисления при повышенных температурах. Наилучший комплекс свойств достигается при многокомпонентном легировании» [30].

«Благодаря низкой плотности и достаточно высоким прочностным характеристикам интерметаллид TiAl и сплавы на его основе превосходят существующие жаропрочные сплавы на основе титана, железа и никеля по удельным значениям модулей упругости и показателям жаропрочности в широком интервале температур, вплоть до 850...850 °C» [30].

1.3 Способы алитирования

Алитирование титана проводится с целью формирования покрытий на основе алюминидов титана. Алитирование может проходить в две или одну стадию. При одностадийном процессе на изделии из титана непосредственно после технологического воздействия формируется слой алюминидов титана, а при двухстадийном на первой стадии получают на титане алюминиевого

покрытия, а на второй трансформируют алюминиевого покрытия в покрытие на основе алюминидов титана за счет диффузионного отжига. «Алитирование прежде всего обеспечивает повышение стойкости поверхности титановых изделий против окисления при повышенных температурах, а так же покрытий с высокой износостойкостью, работающих в том числе и в ряде агрессивных сред» [33]. На рисунке 3 показаны основные возможные способы нанесения покрытий алюминия и алюминидов титана на титан.

Сущность горячего (жидкофазного) способа заключается в окунании в алюминиевый расплав титановых изделий.

«Горячее алюминирование применяют для получения покрытий на стальных листах и лентах, которые используются для изготовления труб и глушителей двигателей внутреннего сгорания, газовых и воздушных теплообменников, противопожарных устройств, облицовки печей и т. д.» [21]. «Горячее алюминирование эффективно защищает стальные изделия в строительстве и судовых конструкциях, трубы, используемые в промышленной атмосфере сероводорода, для транспортировки водяного пара и горячей воды» [38].

«Широко горячее алитирование для титановых изделий применяют не часто. Горячий способ позволяет получать алюминиевые покрытия на титане и для его трансформации необходимо применять высокотемпературный диффузионный отжиг. К преимуществам этого способа следует отнести универсальность, возможность получать покрытия как на стандартном прокате, так и на фасонных изделиях, высокая производительность. К недостаткам ограниченные размеры алитируемых изделий размерами жидкометаллической ванны, незначительная толщина алюминиевого слоя, возможность эрозии поверхности титановых изделий в алюминиевом расплаве, необходимость частой замены алюминиевого расплава из-за его насыщения титаном.

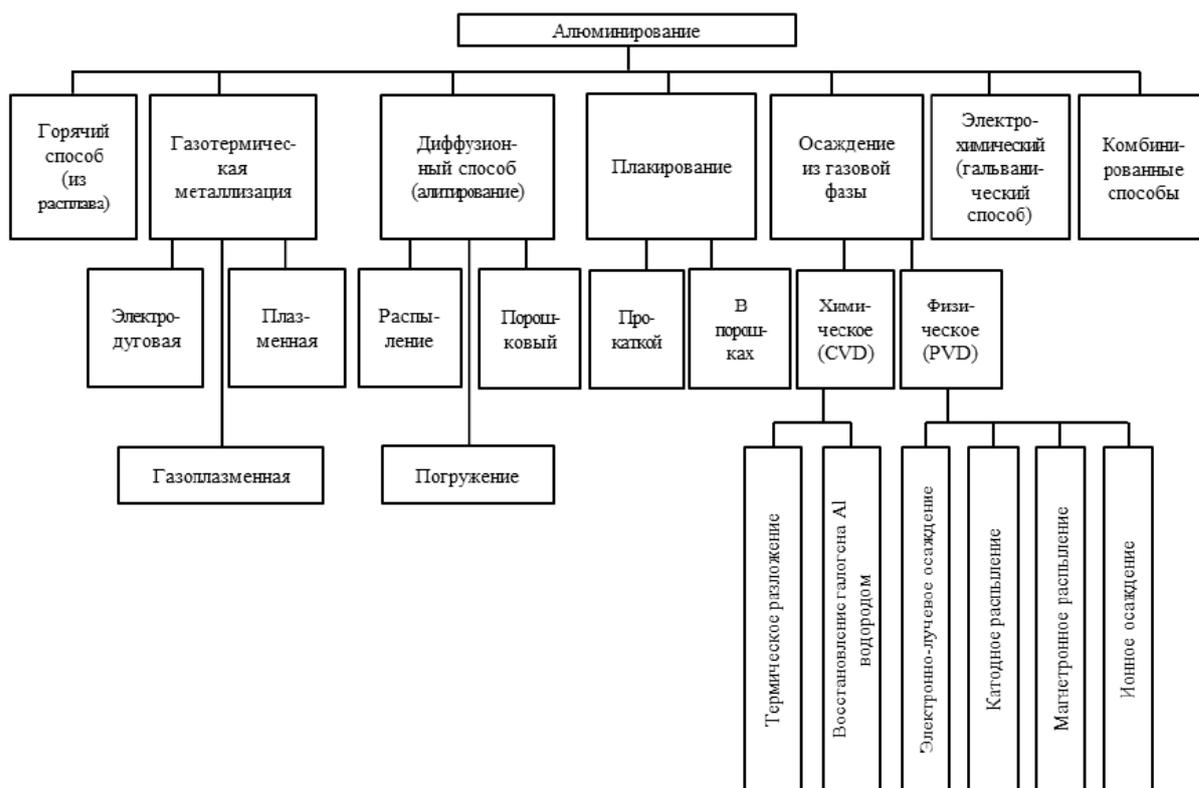


Рисунок 3 – Способы получения алюминиевых покрытий на стали

Газотермическое нанесение покрытий заключается в нагреве распыляемого материала до температуры плавления, образовании потока, переносе этим потоком напыляемого материала и формировании покрытия на поверхности изделия» [34]. «К группе этого метода относятся: «электродуговая металлизация, газоплазменное напыление, плазменное напыление. Преимуществами газотермического напыления являются:

- высокая производительность;
- простота и универсальность процесса;
- возможность нанесения покрытий различной толщины с различными свойствами.

Недостатки электродугового метода являются следующие особенности: высокая яркость излучения, большой уровень шума, значительная пористость покрытия, недостаточная адгезия. Покрытия, полученные плазменной металлизацией, имеют пористую большую пористость (5-9%) и слоистую структуру» [34].

В зависимости от применяемого напыляемого материала этот способ можно применять, как для формирования алюминиевого покрытия при применении алюминиевых порошков, проволок и т.д. Последующий диффузионный отжиг позволяет формировать на поверхности изделий слой алюминидов титана.

Плакирование -это еще один метод формирования алюминиевых и алюминидных покрытий, которое можно проводить — совместной прокаткой.

«При плакировании прокаткой стальную ленту (толщина 2-5 мм) и тонкую алюминиевую ленту (толщина 0,2 мм) накладывают одну на другую и подвергают совместной обработке прокаткой с обжатием. Полученную биметаллическую заготовку без промежуточного отжига прокатывают до требуемой толщины. В качестве плакирующего материала чаще всего используют чистый алюминий.

Плакировать можно с помощью алюминиевого порошка. Толщина плакированного слоя составляет 10-20% от общего диаметра проволоки. Плакированная проволока используется как проводник для открытых линий электропередач» [26].

«Метод химического осаждения из газовой (паровой) фазы различных металлсодержащих соединений основан на химической реакции, протекающей на поверхности или вблизи нее с дальнейшим формированием покрытия из атомарных или кластерных образований» [42].

«Известна технология нанесения алюминиевого покрытия из газовой фазы на лопатки газовых турбин. По этой технологии алюминиевое покрытие наносили диффузионным способом по подслою гальванической платины с последующим отжигом. Указанная технология позволила сократить время нанесения покрытия наполовину, при этом на наружных и внутренних поверхностях лопаток получены относительно равномерные по толщине слои алюминиевого покрытия» [41].

Применяется «метод нанесения алюминиевого покрытия из смеси испаряемого хлорида алюминия и аргона. При пропускании такой газовой

смеси над холодной поверхностью подложки на ней осаждается металлический алюминий. Осаждение алюминиевых слоев из газовой фазы жидких алюмоорганических соединений изучено в работе» [24]. «Для этого в основном использовали следующие алкилы алюминия: триизобутилалюминий (ТИБА), диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), триэтилалюминий (ТЭА)» [32].

Основным преимуществом является «возможность получения покрытий с высокой равномерностью по толщине на изделиях в том числе и со сложной формой. Способ металлоосаждения отличается высокой производительностью и экономичностью в отличие от способов физического осаждения из газовой фазы» [26].

«Способ физического осаждения из газовой фазы реализуется с помощью вакуумного испарения или вакуумным напылением. Этот способ основан на испарении чистого металла в вакууме и последующей его конденсации на поверхности изделия. Для испарения алюминия применяют варианты, основанные на различных физических признаках: испарение за счет электросопротивления, электронным лучом, путем катодного и магнетронного осаждения.

Для противокоррозионной защиты металлических деталей авиационных и космических аппаратов широко применяются покрытия, полученных ионно-плазменным напылением. Установка для получения покрытия данным способом описана в работе» [39].

Электрохимического осаждение применяется для создания слоя алюминия на сплавах на основе железа, титана никеля. «Для этого используются только безводные электролиты: эфирногидридные, алкилбензолные и металлоорганические» [51]. Электролитическое восстановление «алюмоорганических соединений для получения покрытий высокой чистоты описано в работе» [42].

По данным исследований указывается, что «алюминиевые покрытия теряют свои защитные свойства при их повреждении до подложки» [3].

Кроме того, из-за «пирофорности электролитов для получения гальванических алюминиевых покрытий, эти процессы требуют применения специальных ванн, защищенных от кислорода атмосферы» [49]. Тем не менее «ряд фирм серийно изготавливает установки для получения алюминиевых покрытий гальваническим способом» [4].

Для получения покрытий на основе алюминидов в данном случае требуется высокотемпературная обработка. При этом температура обработки может быть выше температуры плавления и может быть ниже температуры плавления алюминия.

«Комбинированные способы получения покрытий на основе алюминия можно разделить на три группы:

- покрытие сплавами на основе алюминия;
- многослойные покрытия с алюминиевым слоем;
- поверхностная обработка алюминиевого покрытия (химическое оксидирование, анодное оксидирование)» [36].

«В работах ряда исследователей отмечена высокая стойкость в морской и промышленной атмосфере стальных деталей, покрытых сплавом системы алюминий-цинк горячим способом. Известно покрытие на стали из алюминиевого сплава с хромом и одним или несколькими элементами группы железа (никель, железо или кобальт), нанесенное с помощью методов физического осаждения из паровой фазы» [47].

Методом «вакуумно-плазменной металлизации на лопатки газовых турбин наносится покрытие из сплава алюминия, хрома, иттрия» [37,16]. Известно о «применении в качестве покрытия на стали алюминиевого сплава, содержащего хром, титан, магний, олово; покрытия на основе сплава системы алюминий-титан осаждаются методом CVD или ионно-плазменной обработкой» [40,35,15]. «Магнетронным распылением наносится упрочняющее покрытие системы Ti-Al-N на металлорежущий инструмент из твердых сплавов» [23].

«Многообразие способов получения алюминиевых покрытий свидетельствует о значительном интересе к их использованию для защиты от коррозии стальных изделий. Источник сообщает, что алюминиевые покрытия и покрытия алюминиевыми сплавами могут быть использованы взамен электролитических кадмиевых покрытий» [46]. При этом «алюминиевых покрытий вполне можно заменить нержавеющей стали на углеродистые в определенных коррозионных и атмосферных средах. В работах показано, что алюминиевые покрытия теряют свои защитные свойства при их повреждении и тогда, когда покрытие пористое. Это объясняется контактной коррозией между металлами подложки и покрытия (пара «сталь-алюминий»). Поэтому для разработки системы покрытия на основе алюминия необходимо исследование коррозионного поведения этой пары в разных климатических и коррозионных средах, а также подбор переходных слоев (подслоев) между покрытием и подложкой» [3].

Исходя из выше сказанного хочется отметить, что универсальными способами формирования на титане покрытий на основе алюминидов титана являются жидкофазные. Однако при жидкофазных способах формируется на поверхности титана слой алюминия и для трансформации его в алюминидный слой необходима высокотемпературная выдержка титана с алюминиевым покрытием.

Исходя из этого задачами проекта являются:

- разработка методики исследования процессов алитирования титана, структуры и свойств алитированных покрытий;
- исследование процессов жидкофазного алитирования титана и структуры алитированных покрытий;
- исследование эксплуатационных свойств алитированных покрытий на титане.

2 Методика исследования процессов алитирования титана, структуры и свойств алитированных покрытий

2.1 Методики исследования процессов смачивания титана алюминиевыми расплавами

Жидкофазное алитирование проходит при относительно высоких температурах процесса и состоит из 2 стадий: алюминирование и диффузионный отжиг с целью формирования покрытий на основе интерметаллидов титан-алюминий.

В процессе алюминирования необходимо обеспечить условия для формирования адгезионной связи между алюминием и титаном.

Исследование процессов алюминирования проводили с применением титановых пластин ВТ 1-0 ГОСТ 22178-76 толщиной 1 мм проводилось в расплаве алюминия марки А7 ГОСТ 11069-01 и сплава АК12 при температурах расплава 750-950°C.

Образцы титана размером 50x25мм «предварительно травили в растворе, состоящем из 20-30 мл HNO₃, 30-40 мл HCl на 1 л воды» [50]. Для получения адгезионной связи между алюминием и титаном при алитировании поверхность образцов активировали флюсом [50,29]. Время нахождения образцов в жидкометаллической ванне составляло 3-300с. Варьирование временными параметрами позволило оценить динамику роста слоя интерметаллида на поверхности титана.

Процесс приготовления алюминиевого расплава проводили в печах сопротивления с применением графитовых тиглей или на установке высокочастотного индукционного нагрева СЭЛТ-001-15/44-Т (рисунок 4).

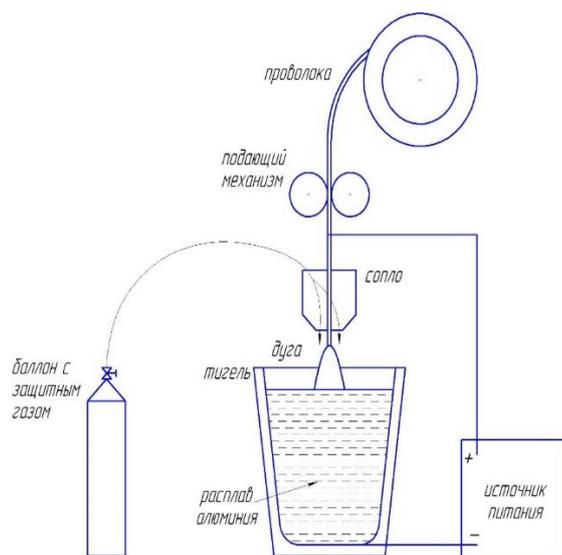


Рисунок 4 – Установка СЭЛТ-001-15/44-Т

Легирование цирконием проводили дуговым способом с использованием электродной проволоки из циркония (рисунок 5).

«Цирконий вводили в алюминиевый расплав при помощи дугового переплава проволоки в среде аргона на зеркале алюминиевого расплава» (рисунок 5) [28]. Легирование проводили при температурах расплава 850 - 900°C, количество проволоки вводили исходя из содержания циркония 1%; 2%.

«Смачивание титана жидким алюминием оценивали по следующим характеристикам: площадь растекания, краевому углу смачивания, начальной скорости и времени растекания» [50]. Так же оценивали влияние химического состава алюминиевого расплава и состава активирующих флюсов на указанные параметры смачивания.



а)



б)

Рисунок 5 – Схема процесса (а) и установка для получения алюминиевых лигатур (б) при использовании легирующего компонента в виде плавящегося электрода (проволоки)

Определение «площади растекания проводили в соответствии с ГОСТ 23904-79. Согласно которому на образец, представляющий собой пластину, вырезанную из титанового листа марки ВТ1-0, толщиной $\delta=1$ мм, размерами 40×40 мм, укладывали навески припоя, объемом $V = 64 \text{ мм}^3$, массой $m = 0,173$ г (рисунок 6), и выдерживали при определенной температуре в течение заданного времени» [50].

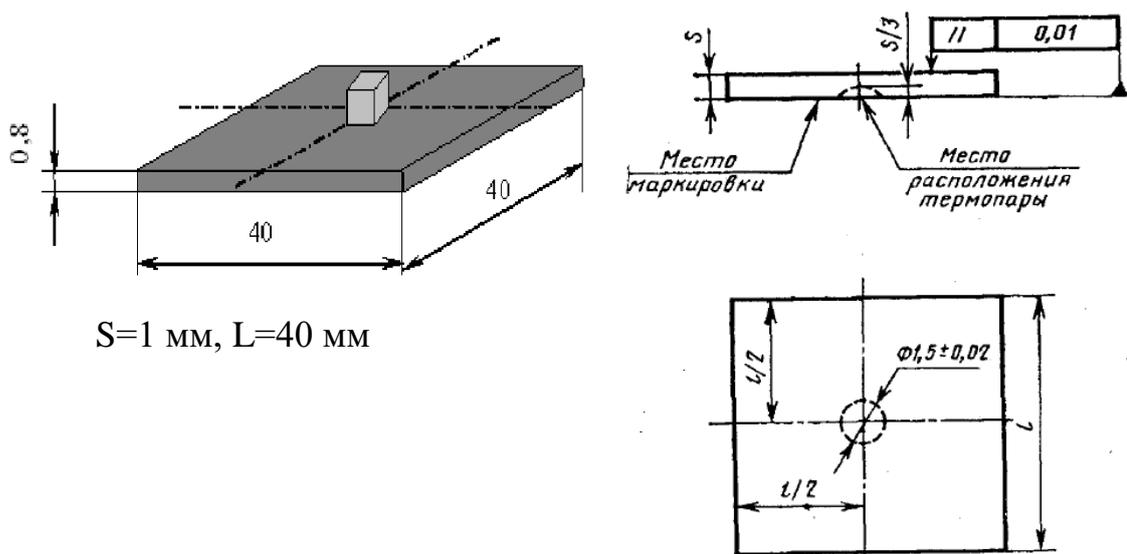


Рисунок 6 – Образец для исследования смачивания

«Нагрев производился в вертикальной муфельной печи сопротивлением МП2УМ, оснащенной потенциометром группы ХА с термопарой, спай которой устанавливается непосредственно на образце (рисунок 7).

Для более равномерного распределения температуры и точного ее поддержания установка образцов осуществлялась на массивную подложку. Титановые образцы и навеска алюминия обезжиривалась ацетоном перед проведением исследований» [50]. Для определения силы и скорости смачивания представляли использовали платины 25x50x1 мм из ВТ1-0, которые готовили и активировали флюсом по описанной выше технологии. Для активации поверхности титана использовали флюсы, широко применяемые при сварке, пайке и в литье алюминиевых сплавов следующих систем:

- KF-LiF,
- NaF - KF- AlF₃,
- NaF - LiF- AlF₃,
- KCl-NaCl-Na₃AlF₆-NaF,
- K₂Ti F₆,
- K₂ Zr F₆,

– 7-KF-AIF₃.

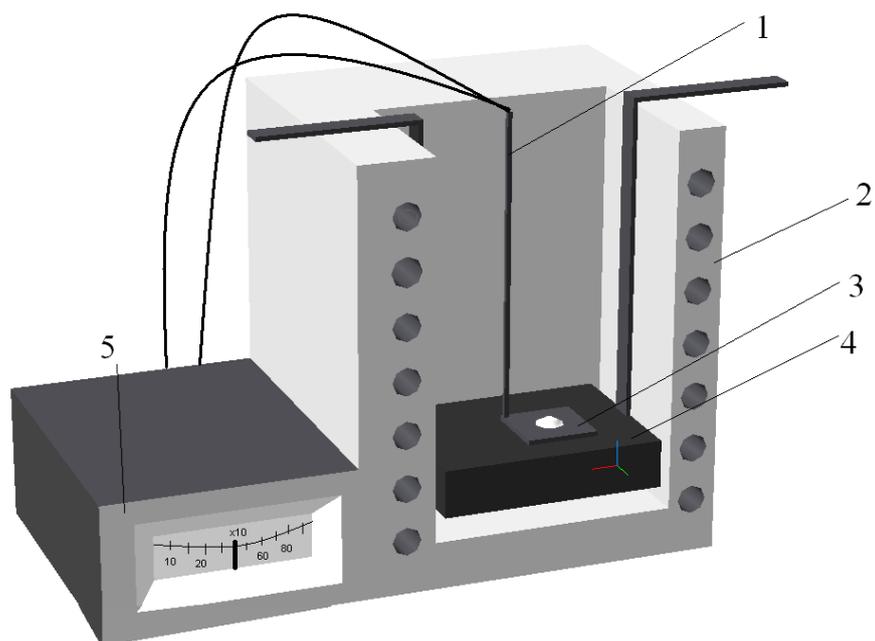


Рисунок 7 – Схема исследования растекания алюминия по титану, где:
1- ХА-термопара; 2- нагревательная печь сопротивлением; 3-титановый образец; 4- стальная плита ; 5- вторичный прибор

Для исследования влияния природы флюсов на параметры смачивания использовали специализированную установку (рисунок 8) разработанную в ТГУ. Исследования выполняли по ГОСТ 23904-79 «Пайка. Метод определения смачивания материалов припоями».

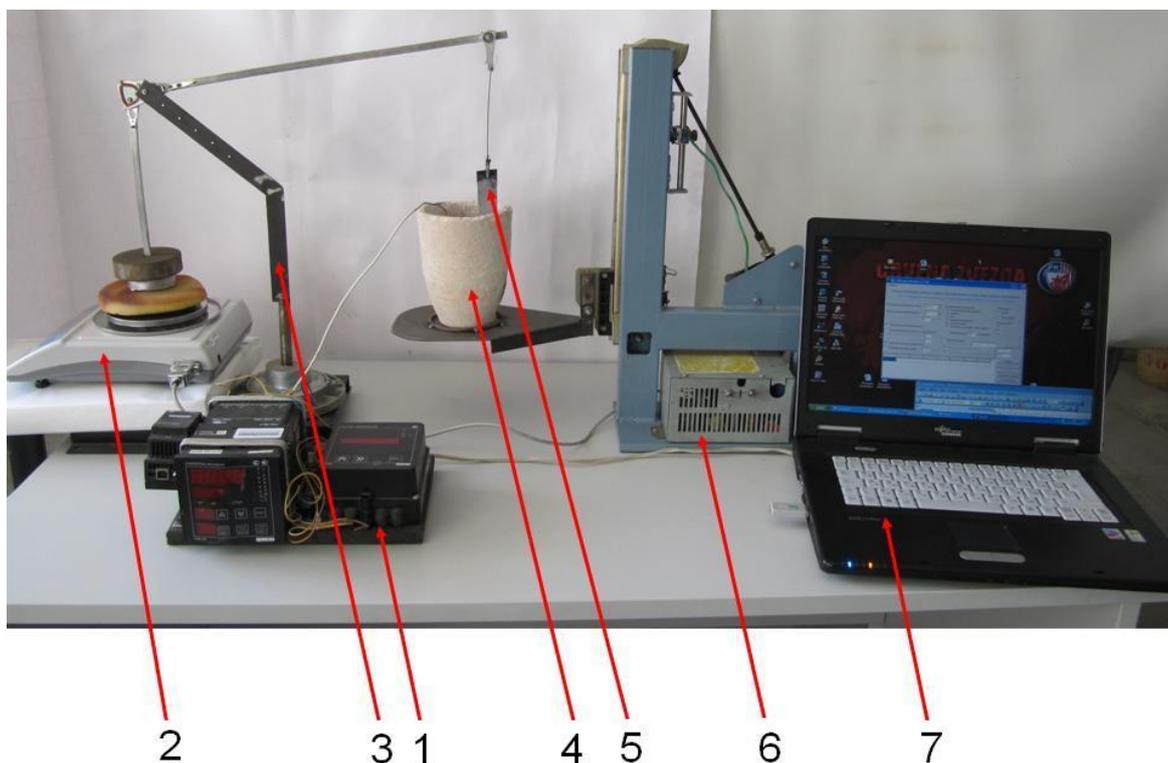


Рисунок 8 – «Установка исследования силы смачивания, где: 1- измеритель температуры, 2 – цифровых весов, 3 – опора рычажного подвеса, 4 – тигель с расплавом, 5 – образец, 6 – подъемный механизм с блоком питания, 7 – персональный компьютер» [29]

Данные «регистровались в форме графика, который характеризует зависимость изменения веса образцов от времени выдержки его в жидком припое (рисунок 9)» [29].

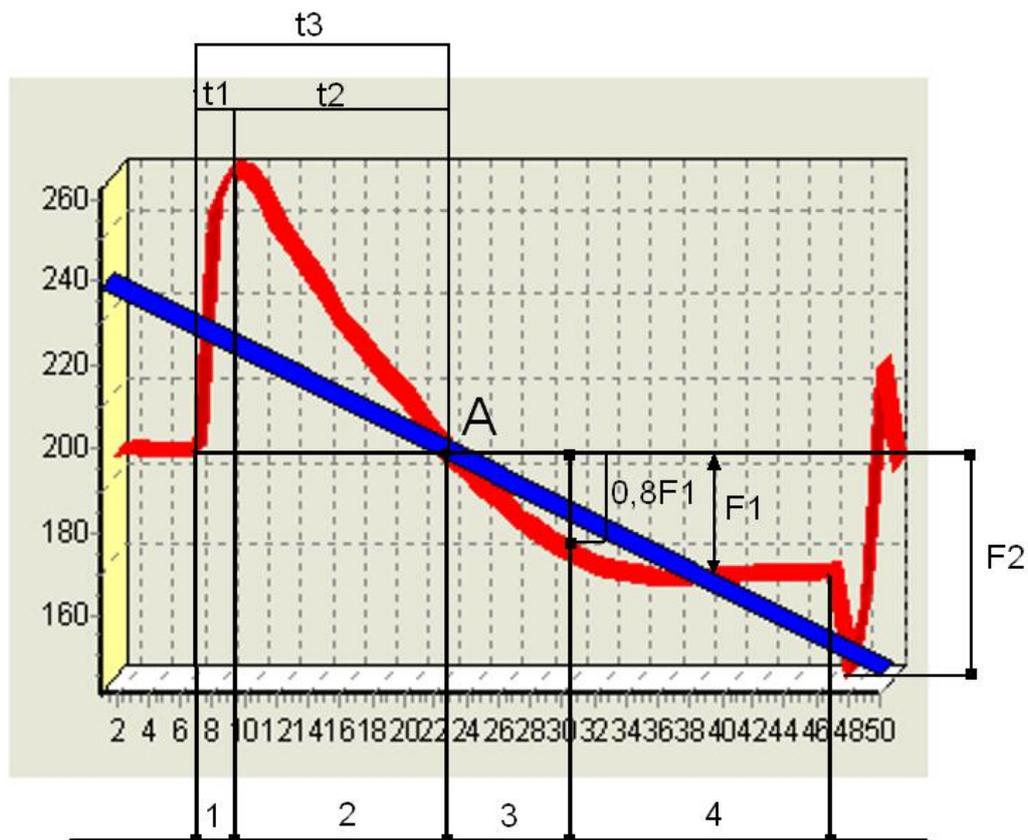


Рисунок 9 – Графические результаты исследований

«Из графика определялись следующие параметры процесса:

- время начала смачивания t_1 ;
- чистое время смачивания t_2 ;
- время полного смачивания t_3 ;
- сила смачивания F_1 ;
- сила отрыва образца F_2 .

Скорость смачивания титана расплавом определялась тангенсом угла между касательной к кривой в т. А и перпендикуляром к оси ординат.

График зависимости характеризует 4 этапа процесса смачивания титана расплавом (рисунок 9):

- касание торцом образца зеркала расплава. На образец действует выталкивающая сила;
- этап начала смачивания;

- этап равновесного состояния системы. Расплав продолжает смачивать образец;
- происходит подъем и отрыв образца от припоя» [29].

Толщина покрытия алюминиевого слоя определялась в интервале температур 700-950°C.

Плавку алюминиевого расплава проводили под слоем флюса системы $KCl-NaCl-Na_3AlF_6$ в графитовом тигле.

Затем определялась толщина алюминиевого слоя на изготовленных микрошлифах (рисунок 10).



Рисунок 10 – Внешний вид микрошлифа

2.2 Методика испытания прочности сцепления титана и алюминиевого покрытия

Прочность «сцепления алюминиевого покрытия и титанового образца определяли на нахлесточных паяных образцах шириной 10 мм, длиной нахлестки 3 мм и длиной образца 100 – 150 мм. Для этого предварительно изготавливались Т-образные пластины» [29] (рисунок 11). Поверхность образцов проходила подготовку и флюсование по описанной технологии.



Рисунок 11 – Внешний вид пластины

«Между пластинами по краям отверстий устанавливались металлические прокладки толщиной 0,125 и пластины скреплялись. Подготовленные образцы покрывались алюминием в жидком расплаве» [29]. Края образцов обрезались и образцы (рисунок 12) проходили испытания. Для испытаний использовали разрывную машину WAW-1000.

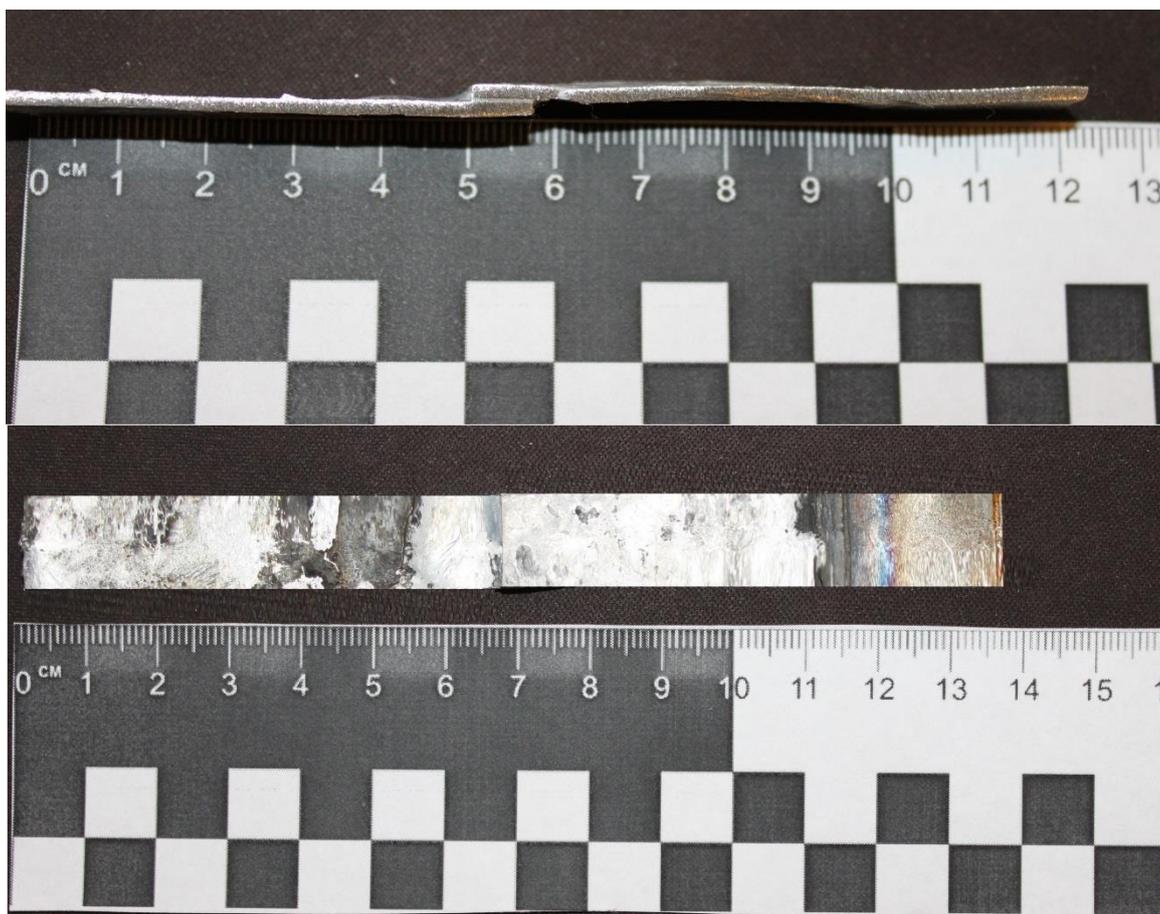


Рисунок 12 – Внешний вид образца для механических испытаний на отрыв

Для исследования макроструктуры использовался микроскоп Метам ЛВ-31/32. Для измерения микротвердости слоев используется комплекс для проведения металлографии на базе микротвердомера ПМТ-3М (погрешность измерений $\pm 2\%$), состоящий из микротвердомера ПМТ-3М -1, микрофотонасадки – 2, цифровой фотокамеры – 3, переходного кольца – 4 и ПК – 5 (рисунок 13).

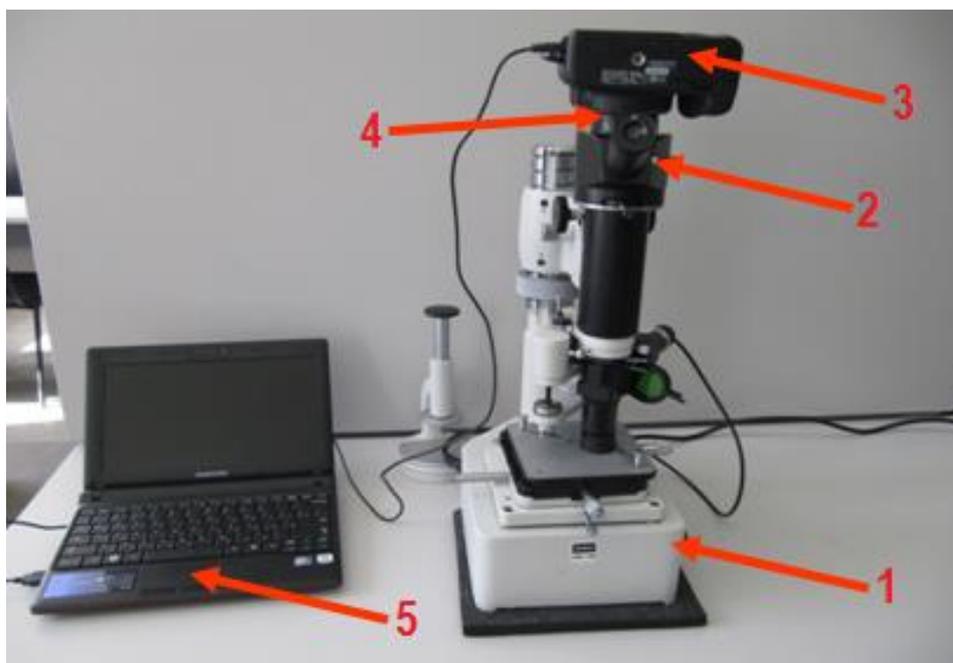


Рисунок 13 – Внешний вид комплекса для металлографии

Микротвердость определялась в поперечном сечении композиционного материала и биметалла послойно.

2.3 Методика проведения рентгеноспектрального анализа слоистого композиционного материала титан – алюминий

Рентгеноспектральный анализ производился на образцах титана, покрытых алюминиевым сплавом. «Рентгеноспектральный анализ проводился в условиях ОАО АВТОВАЗ на комплексе сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP (рисунок 14) с блоками рентгеновского энергетического спектрометра INCA Energy-300 и рентгеновского волнового спектрометра INCA Wave-500 и в условиях ФГУП НИАР на комплексе, состоящем из автоэмиссионного растрового микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55VP в комплекте с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350, волновым спектрометром Inca Wave 500 и системой регистрации и анализа дифракции отраженных электронов HKL EBSD Premium System» [29].

Основные характеристики:

- разрешающая способность – 3,5 нм;
- ускоряющее напряжение – от 200 В до 30 кВ;
- размеры рабочей камеры – 300x340x279 мм;
- максимальное увеличение – 320000х.



Рисунок 14 – Внешний вид комплекса LEO 1455 VP

Образцы для этого «протравливались на алюминий реактивом Келлера (2,5 % HNO_3 , 1,5% HCl , 1 % HF , остальное - вода), на титан – в 4 % спиртовом растворе азотной кислоты.

Последовательность проведения измерений была подобной для всех образцов.

На первом этапе регистрировались изображения исследуемой поверхности во вторичных электронах при небольших увеличениях с тем, чтобы определить особенности структурных изменений слоя по его толщине от алюминия до титанового слоя.

Далее, как в целом на больших участках поверхности наполнителя, так и на его локальных участках проводилось определение элементного состава

алюминиевого наполнителя, прежде всего, определялось соотношение титана и алюминия. В дальнейшем, как от отдельных участков поверхности «матрицы», так и от участков поверхности каких-либо выделений (карбиды, интерметаллиды) получали дифракционные картины. Одновременный анализ элементного состава и дифракционной картины одного и того же участка поверхности позволяет более достоверно определить принадлежность какого-либо выделения к определённому классу веществ» [29].

Химический анализ покрытия и основного металла проводился по сечению покрытия (рисунок 15).

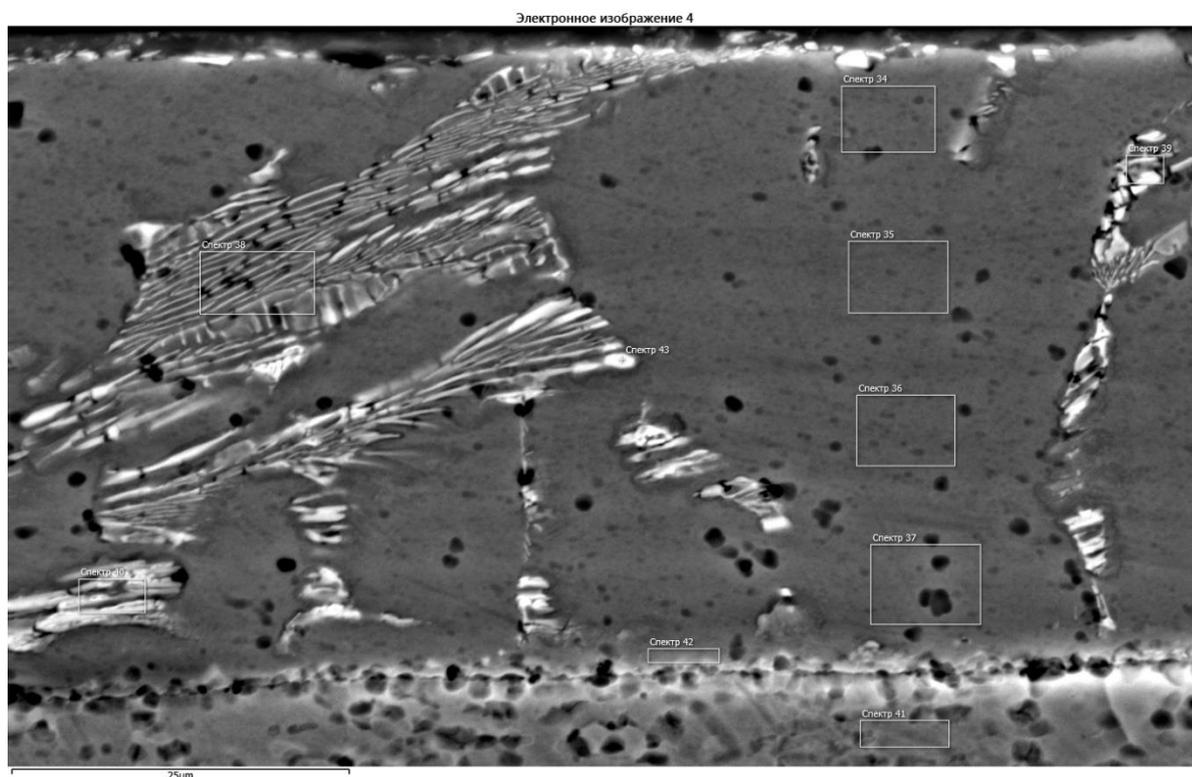


Рисунок 15 – Места отбора проб на химический анализ металла наполнителя слоистого композиционного материала

Строилась карта распределения легирующего элемента (рисунок 16), при помощи которой оценивалось концентрация и полнота легирования алюминиевого слоя.

Ni K α 1

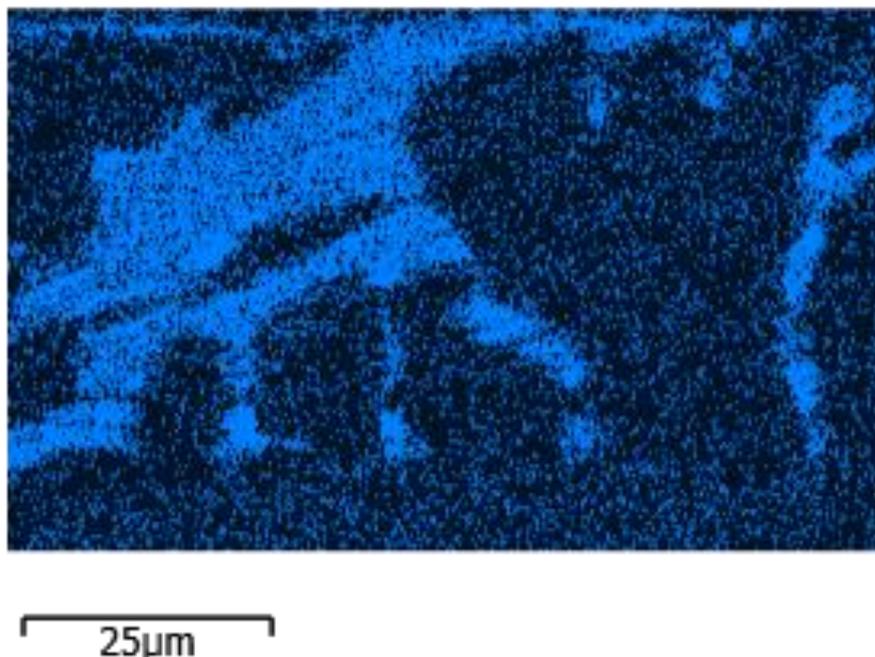


Рисунок 16 – Распределение легирующего элемента в слое наполнителя

Рентгенодифракционный анализ образцов выполняли по Брэггу-Брентано на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD-7000 (излучение CuK α , ток трубки 30 мА, напряжение 30 кВ, скорость сканирования 0,3° в минуту, шаг 0,02°). Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных Shimadzu PDF2. Расчет количественного фазового состава выполняли методом Ритвельда в ПО Jana 2006 с моделированием фона полиномом Чебышева и применением функции псевдо-Войта (Pseudo-Voigt) для описания рефлексов. Моделирование выполняли до достижения коэффициента достоверности аппроксимации экспериментальной дифрактограммы моделью не хуже 95%.

2.4 Исследования жаростойкости алитированных слоев

Жаростойкость образцов с алитированным слоем определялась по изменению веса образцов при высокотемпературной выдержке по ГОСТ 6130-71. В соответствии с ГОСТ 6130-70 из-за сложности удаления продуктов

окисления с поверхности образцов был выбран метод по увеличению массы образцов. Образцы выдерживались в печи сопротивления в условиях атмосферы печи (рисунок 17а). При испытаниях серия образцов устанавливалась в специальное приспособление из огнеупорного материала и вместе с приспособлением устанавливалась в печь (рисунок 17б).



а)



б)

Рисунок 17 – Печь для испытаний (а) и испытания жаростойкости (б) титановых образцов с алитированным покрытием

Температуры выдержки выбирали исходя из максимальной температуры эксплуатации изделий из алюминидов титана - 850°C . При исследовании влияния легирующих элементов на жаростойкость температуру повышали до 950°C .

Время выдержки образцов составляло 600-1000 часов при температуре 850°C . Образцы через каждые 100 часов извлекались из печи и взвешивались на лабораторных весах ВМ313М производства ОКБ «Веста» (рисунок 18).

При температуре 950°C в печи выдерживали образцы 5, 25, 50, 75 часов.

При обработке результатов исследования фиксировалась абсолютное изменение массы образцов, а так же рассчитывали относительное изменение массы образцов, используя выражение:

$$\Delta M = \frac{\Delta m}{F}, \quad (1)$$

Где Δm -изменение массы образцов, гр.;

F- площадь поверхности образца, м².

Кроме того, для исследования влияние времени выдержки на динамику процесса окисления фиксировались значения скорости окисления, которые рассчитывались по формуле:

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{F\tau}, \quad (2)$$

где τ – время выдержки образцов с покрытием, ч.



Рисунок 18 – Измерение массы образцов после высокотемпературной выдержки при испытании жаростойкости

3 Исследование процессов алитирования титана

3.1 Исследования процессов смачивания и растекания алюминия по титану и прочности сцепления покрытия

На основе проведенного анализа для активации поверхности титана при жидкофазных условиях формирования покрытий предложено использовать флюсы:

- NaF-KF-AlF₃,
- NaF-LiF-AlF₃,
- KCl-NaCl-Na₃AlF₆-NaF,
- KF-LiF,
- K₂F₆Ti,
- K₂F₆Zr,
- KF-AlF₃.

Исследования процессов смачивания как и формирование композиционных материалов исходя из температур заливки алюминиевого расплавы выбрали в интервале 700-950°C .

Установлено по результатам исследований, что площадь растекания при зависит температурой процесса и природой применяемого флюса (рисунок 19а). Увеличение температуры процесса позволяет увеличить площадь растекания алюминия по титану. Наибольшая площадь растекания наблюдалась при использовании флюса на основе соли K₂TiF₆. Высокие значения площади растекания наблюдались при использовании флюсов на основе соли K₂ZrF₆ и флюса на основе системы KF-AlF₃ эвтектической концентрации. Растекание алюминия по титану при температурах выше 850°C наблюдается при использовании следующих составов флюсов: KF-LiF, KCl-NaCl-Na₃AlF₆-NaF, NaF - KF- AlF₃.

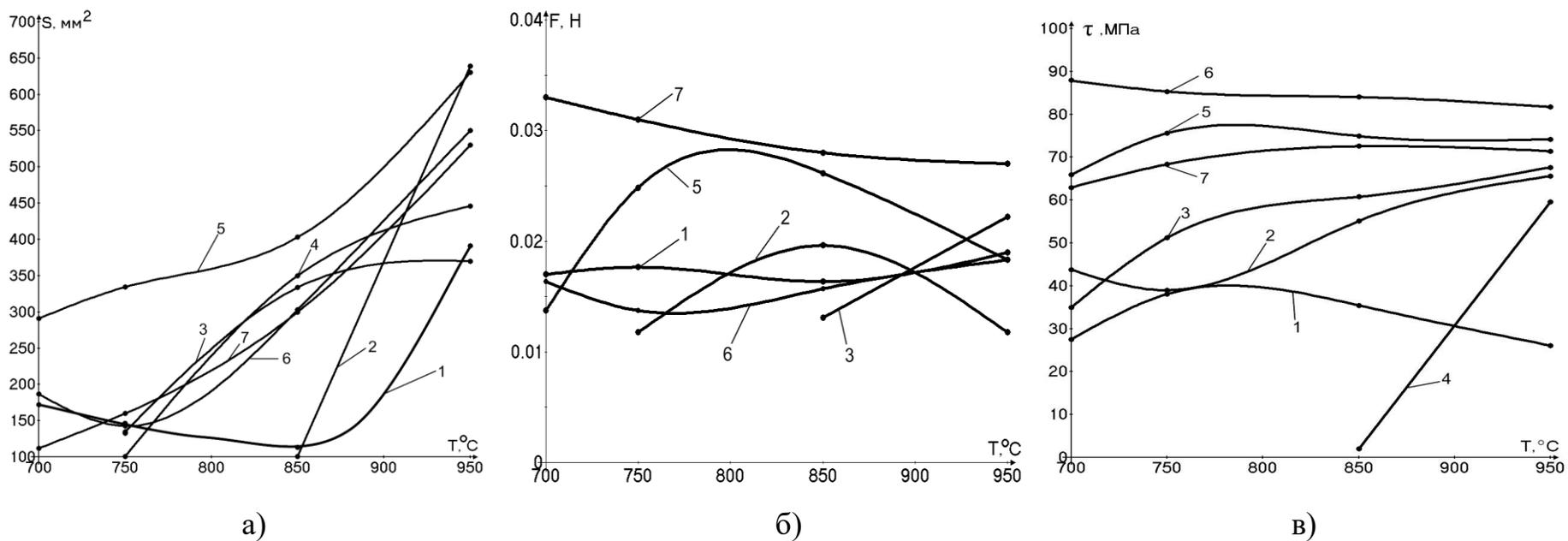


Рисунок 19 – Зависимость площади растекания (а), силы смачивания (б), прочности сцепления от температуры процесса и природы применяемых флюсов, где: 1 - KF-LiF, 2 - NaF - KF- AlF₃, 3 - NaF - LiF- AlF₃, 4 - KCl-NaCl-Na₃AlF₆-NaF, 5 - K₂Ti F₆, 6 - K₂ Zr F₆, 7-KF-AlF₃

Наиболее высокие значения силы смачивания наблюдаются при применении флюса на основе системы KF-AlF₃ эвтектической концентрации (рисунок 19б).

Соли K₂TiF₆ в качестве активирующего флюса показали более низкие значения силы смачивания. Остальные флюсы из указанных выше обеспечивали более низкие значения силы смачивания.

Прочность сцепления составляла 28-87 МПа (рисунок 19в) и зависела от состава активирующих флюсов и температуры алюминиевого расплава. Применении флюсов на основе солей K₂TiF₆, K₂ZrF₆ и флюса на основе системы KF-AlF₃ эвтектической концентрации обеспечивает наиболее высокие значения прочности сцепления.. Максимальные значения прочности сцепления наблюдались при температурах процесса 750-850 °С.

3.2 Исследование влияния кремния на процессы смачивания и растекания алюминия по титану и прочность сцепления покрытия

Исследования влияния легирования кремнием алюминиевого расплава на процессы формирования и свойств титаноалюминиевых СКМ проводились при использовании алюминия марки А7 ГОСТ 11069-2001, алюминиевых сплавов с содержанием кремния 3%, 6% и 12% и титанового сплава марки ОТ4 ГОСТ 22178-76. Для получения алюминиевых сплавов применяли алюминий марки А7 ГОСТ 11069-2001 и кремний марки Кр1 по ГОСТ2169-69. Алюминиевый сплав получали методом индукционного переплава под слоем защитного флюса.

Площадь растекания алюминия по титану зависит от содержания кремния в алюминиевом сплаве. Проведенные исследования показали, что при использовании активирующего флюса системы KF-AlF₃ при увеличении содержания кремния в алюминиевом сплаве происходит уменьшение площади растекания. Это происходит на всем исследуемом интервале температур (рисунок 20).

При активации поверхности титана флюсовыми составами K_2TiF_6 и K_2ZrF_6 , наблюдается рост значений площади растекания.

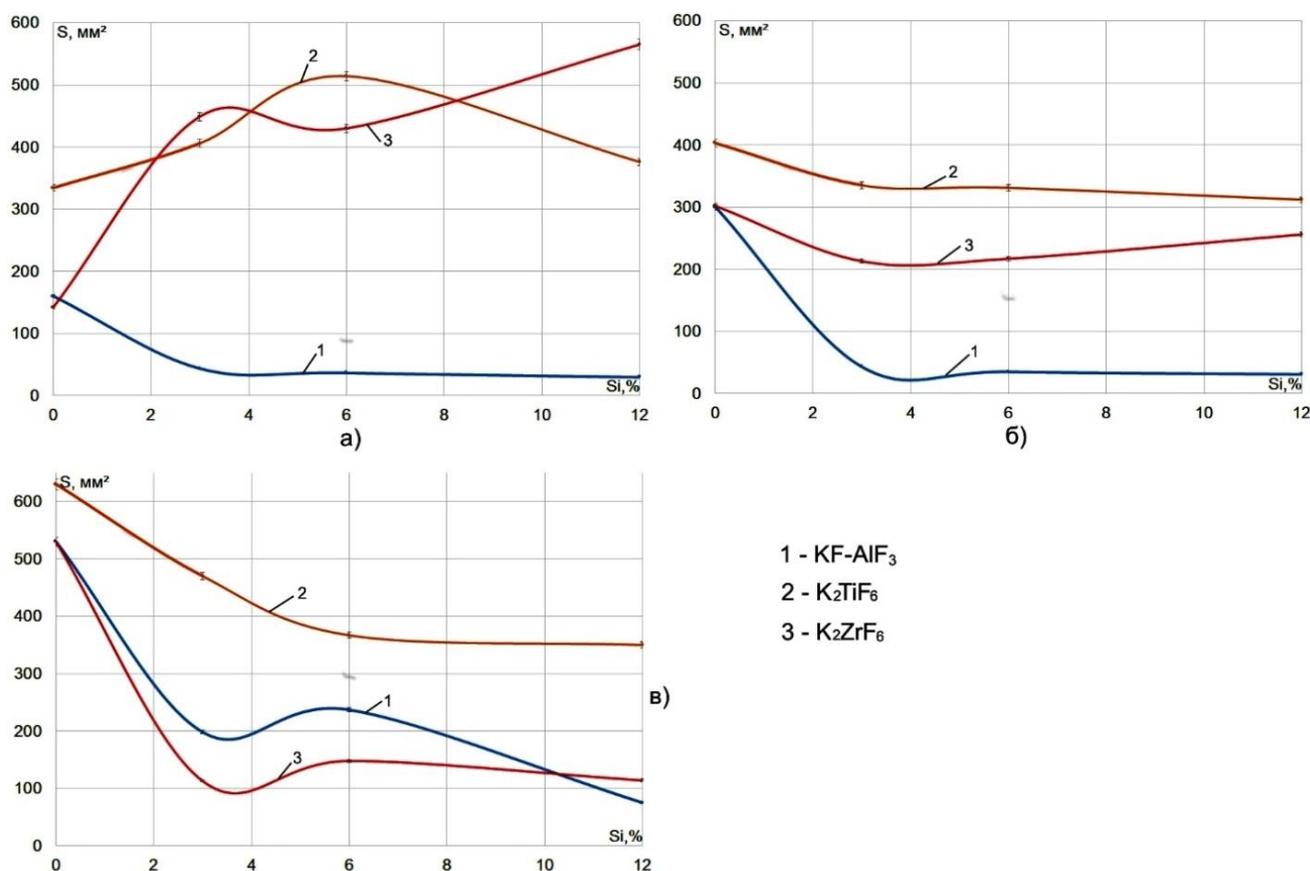


Рисунок 20 – Зависимость площади растекания от содержания кремния в алюминиевом сплаве при температурах, где: а) 750°C; б) 850°C; в) 950°C

Проведенные исследования показали, что при активации поверхности титана флюсом системы $KF-AlF_3$ происходит снижение значений силы смачивания при увеличении содержания кремния в расплаве. Также при увеличении температуры расплава значения силы смачивания снижаются.

При активации поверхности титана составами K_2TiF_6 и K_2ZrF_6 , наблюдается незначительный рост силы смачивания при повышении температуры расплава. Следует отметить, что активация поверхности титана этими флюсами не вызывает снижения силы смачивания при повышении концентрации кремния (рисунок 21).

При активации поверхности составом K_2TiF_6 с увеличением содержания кремния в расплаве до 3% наблюдается снижение показателей силы смачивания и при дальнейшем повышении содержания кремния в алюминиевом расплаве, сила смачивания незначительно изменяется. При активации поверхности титана K_2ZrF_6 показатели силы смачивания титана алюминиевым расплавом растут при повышении содержания кремния в расплаве до 6%. При дальнейшем увеличении содержания кремния в алюминиевом расплаве показатели силы смачивания не изменяются (рисунок 21).

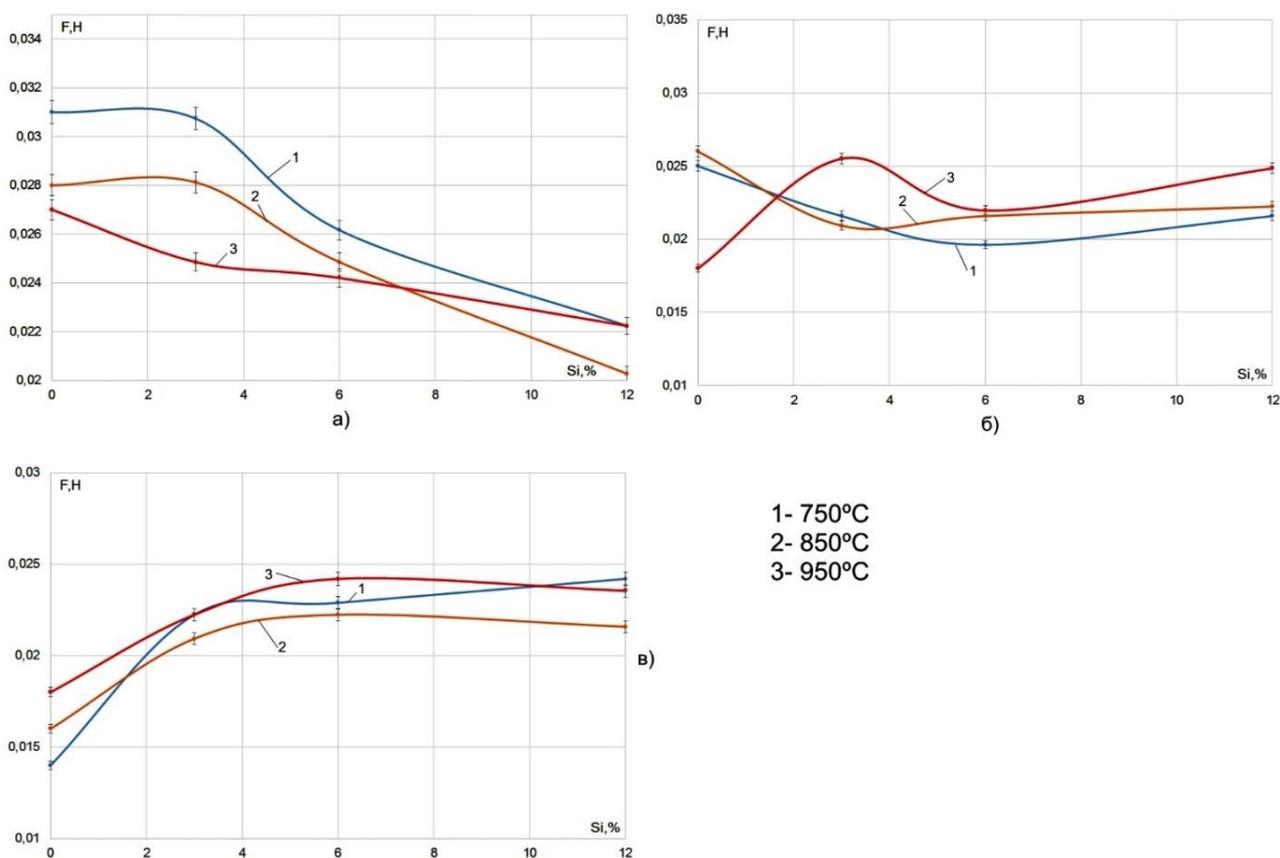


Рисунок 21 – Зависимость силы смачивания от содержания кремния в алюминиевом расплаве при активации поверхности флюсами, где: а) $KF-AlF_3$; б) K_2TiF_6 ; в) K_2ZrF_6

Прочность сцепления слоев титана и алюминия во многом определяется режимами формирования СКМ и содержанием кремния в алюминиевом

расплаве (рисунок 22). Кроме того, прочность сцепления во многом определяется толщиной и химическим составом переходного интерметаллидного слоя, образующегося между алюминием и титаном.

При активации поверхности титана флюсов системы KF-AlF_3 и температуре 750°C интерметаллидный слой практически отсутствует, что способствует увеличению прочности сцепления слоев при температуре 750°C (рисунок 22а). Повышение температуры приводит к увеличению толщины интерметаллидного слоя и снижению прочности сцепления слоев композита 850°C (рисунок 22а). Максимальная прочность сцепления при активации поверхности флюсом KF-AlF_3 при температурах процесса $850-950^\circ\text{C}$ наблюдается при концентрации кремния 2-4%.

Активация поверхности титана флюсом K_2TiF_6 так же способствует повышению прочности сцепления при легировании алюминиевого расплава до 3-4% (рисунок 22б). Дальнейшее повышение концентрации кремния приводит к снижению прочности сцепления слоев СКМ. Низкие значения прочности сцепления при 750°C (рисунок 22б.) объясняются более высокой температурой активности флюса на основе соли K_2TiF_6 и более низкой площадью растекания, и силой смачивания при этой температуре алюминиевым расплавом титана.

При активации поверхности флюсом K_2ZrF_6 наблюдается повышение прочности сцепления при повышении концентрации кремния при температурах расплава 750°C и 850°C , а при 950°C прочность сцепления практически не изменяется (рисунок 22в). Наиболее интенсивно повышается прочность сцепления при 2-6%.

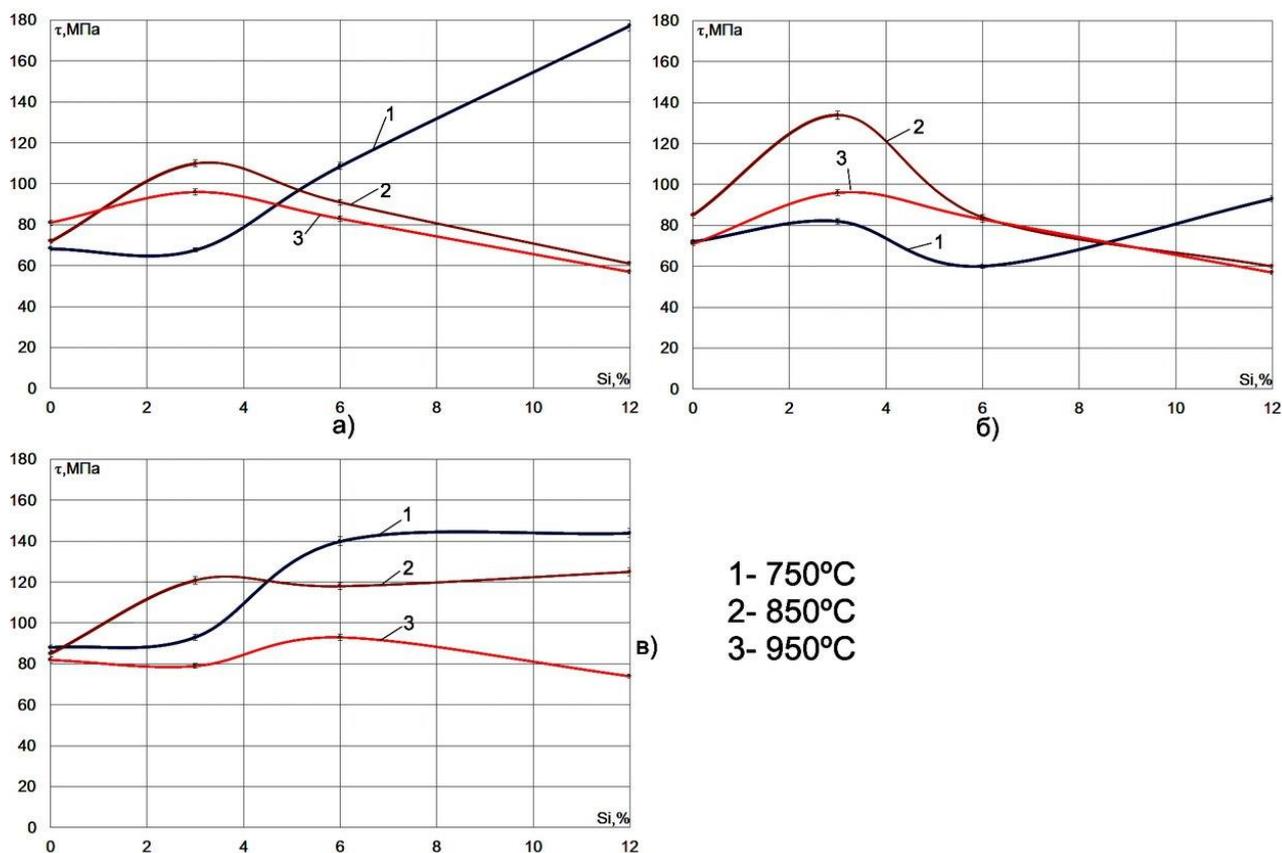


Рисунок 22 – Зависимость прочности сцепления слоев титана и алюминия от содержания кремния в алюминиевом расплаве при активации поверхности флюсами, где: а) $KF-AlF_3$; б) K_2TiF_6 ; в) K_2ZrF_6

3.3 Исследование влияния циркония на процессы смачивания и растекания алюминия по титану и прочность сцепления покрытия

Исследования влияния легирования цирконием алюминиевого расплава на процессы формирования и свойств титаноалюминиевых СКМ проводились при использовании алюминия марки А7 ГОСТ 11069-2001 и титанового сплава марки ОТ4 ГОСТ 22178-76. Для повышения прочности сцепления слоев композита было предложено легировать алюминиевый расплав марки А7 цирконием в количестве 0,1%, 0,25% и 0,5%. Цирконий вводили в алюминиевый расплав при помощи дугового переплава циркониевой проволоки в среде аргона на зеркале алюминиевого расплава (рисунок 23). [28].

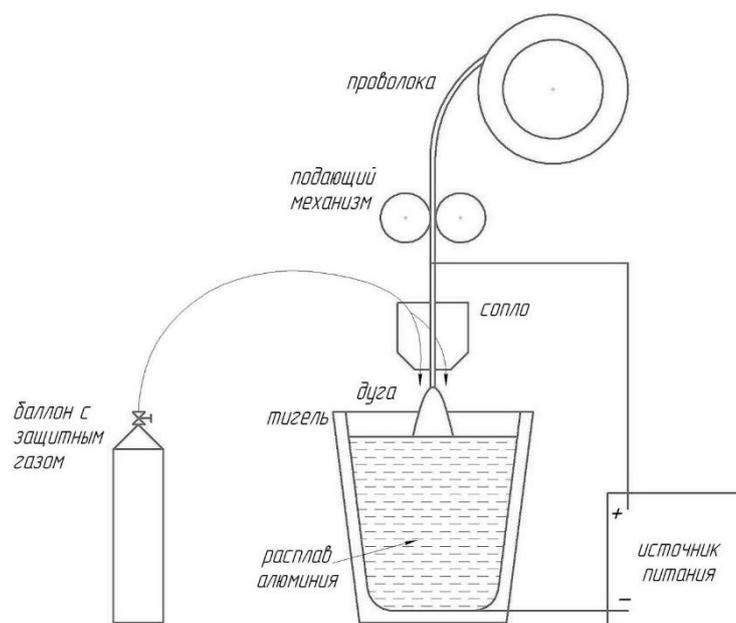


Рисунок 23 – Схема процесса легирования цирконием алюминиевого расплава

Для получения адгезионной связи между слоями титаноалюминиевого композита предложено использовать активирующий флюс на основе соли K_2TiF_6 , эффективно повышающий адгезионную связь между алюминием и титаном и дополнительно легирующий переходный и алюминиевый слой цирконием вследствие его восстановления по реакции:



Площадь растекания алюминия по титану, как показали исследования, зависит от температуры расплава и содержания циркония в алюминиевом расплаве. С повышением температуры расплава с 750 до 950 °С площадь растекания увеличивается при использовании нелегированного алюминиевого сплава с 150 до 550 мм² (рисунок 24). Легирование алюминиевого расплава до 0,25% цирконием при 750 °С - 850°С не приводит к заметному изменению площади растекания алюминиевого расплава по титану. При 950 °С увеличение концентрации циркония в сплаве до 0,25% приводит к уменьшению площади растекания с 550 до 300мм² (рисунок 24, рисунок 25).

Повышение концентрации циркония в алюминиевом расплаве до 0,5% уменьшает площади растекания до 100-150мм². Уменьшение площади растекания алюминия по титану при легировании цирконием связано со снижением вязкости и жидкотекучести расплава. С повышением содержания циркония увеличивается температура ликвидус сплавов, уменьшается величина перегрева, что и приводит к снижению вязкости и жидкотекучести расплава.

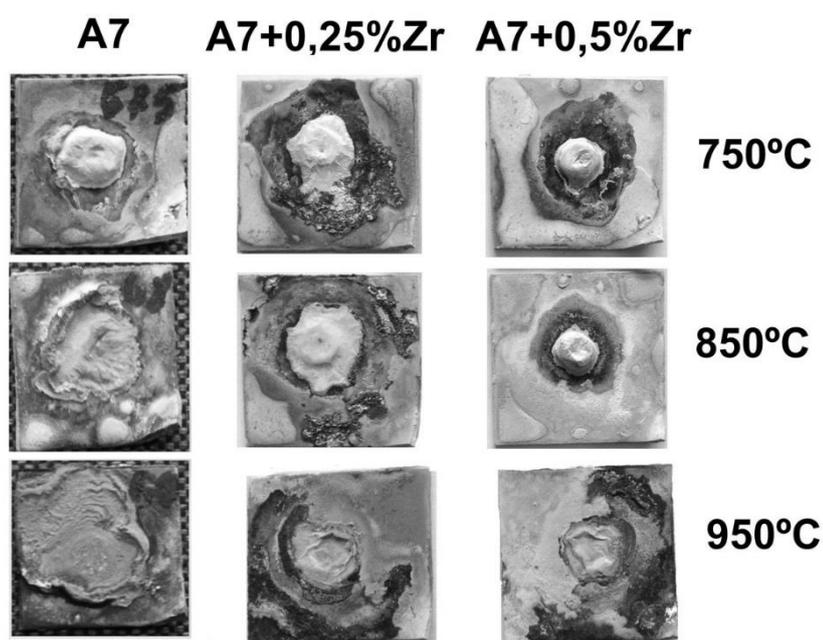


Рисунок 24 – Образцы после исследования влияния температуры на площадь растекания алюминия по титану

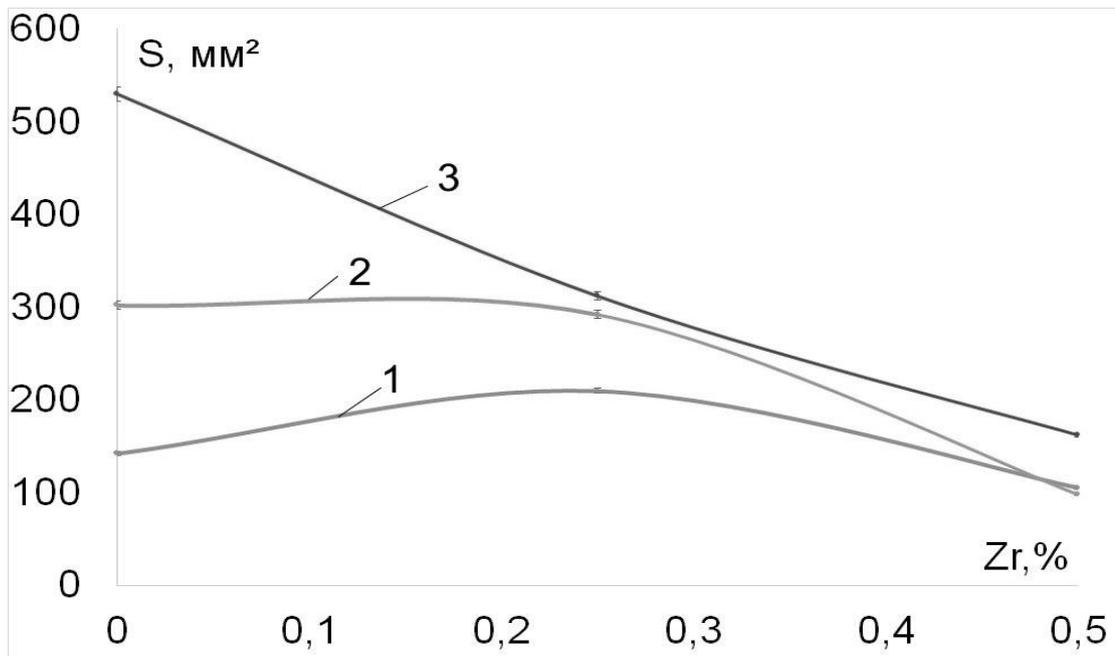


Рисунок 25 – Зависимость площади растекания от содержания циркония в алюминиевом расплаве, где: 1 - 750°C; 2 - 850°C; 3 - 950°C

Сила смачивания титана алюминиевым расплавом также определяется температурой процесса и содержанием циркония в сплаве (рисунок 26). Максимальные значения силы смачивания фиксируются при концентрации циркония около 0,25%. Дальнейшее повышение концентрации циркония снижает силу смачивания расплавом поверхности титановых образцов. Наиболее высокие значения силы смачивания наблюдаются при температуре расплава 750 °С.

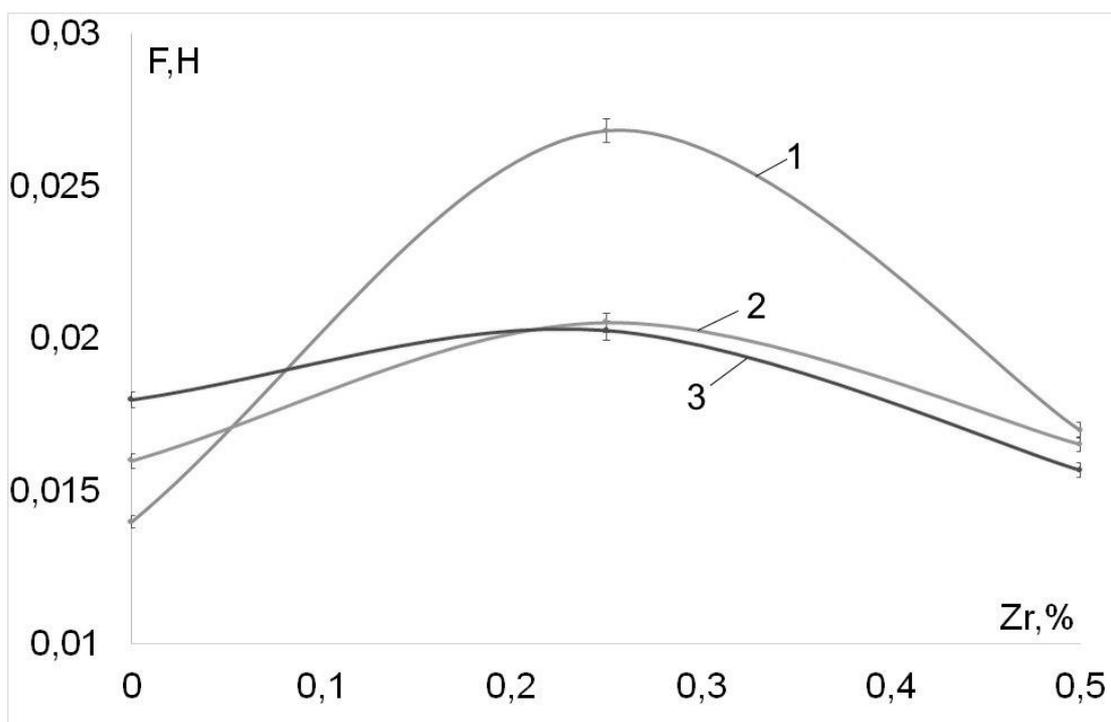


Рисунок 26 – Зависимость силы смачивания от содержания циркония в алюминиевом расплаве, где: 1-температура алюминиевого расплава 750°C; 2-850°C; 3-950°C

С повышением температуры алюминиевого расплава прочность сцепления слоев композита увеличивается (рисунок 27) несмотря на снижение силы смачивания и увеличения толщины переходного интерметаллидного слоя между алюминием и титаном. Повышение прочности сцепления алюминия и титана можно объяснить повышением качества формирования СКМ при повышении температуры алюминиевого расплава. Активирующий флюс на основе K_2F_6Zr имеет высокую температуру плавления выше 740°C и высокую температуру активного действия. При температуре формирования СКМ на уровне 750°C на поверхности образцов после разрушения наблюдаются флюсовые включения, непропаи и поры (рисунок 28). С повышением температуры формирования СКМ площадь непропаев, количество пор и флюсовых включений уменьшается, что и обеспечивает повышение прочности сцепления слоев композита.

Легирование цирконием алюминиевого до 0,25 повышает прочность сцепления слоев СКМ. При использовании нелегированного алюминиевого расплава прочность сцепления находилась в пределах 80-90МПа, а при содержании циркония 0,25% значения прочности сцепления в зависимости от температуры расплава составляет 120-155МПа. Повышение прочности сцепления алюминия и титана вероятно связано с легированием переходного интерметаллидного слоя цирконием. Дальнейшее повышение концентрации циркония в алюминиевом расплаве способствует уменьшению прочности сцепления (рисунок 27), что является следствием увеличения толщины слоя интерметаллида в композите.

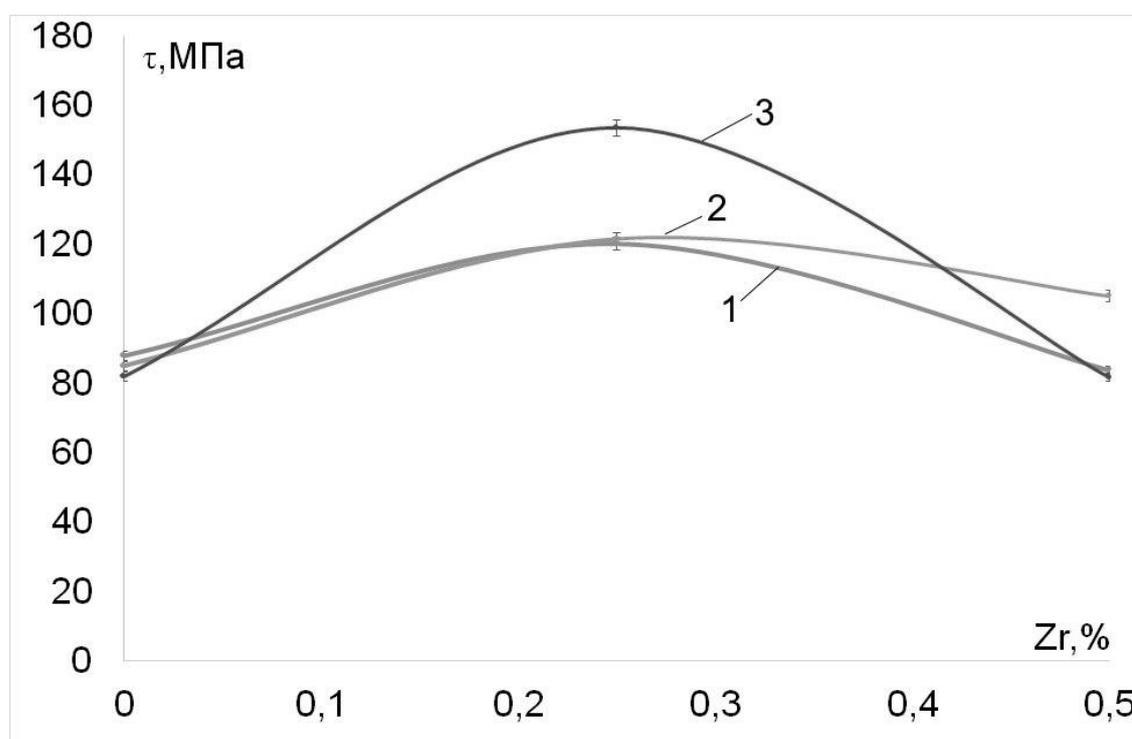


Рисунок 27 – Зависимость прочности сцепления слоев титана и алюминия от содержания циркония в алюминиевом расплаве, где: 1-температура алюминиевого расплава 750°C; 2-850°C; 3-950°C

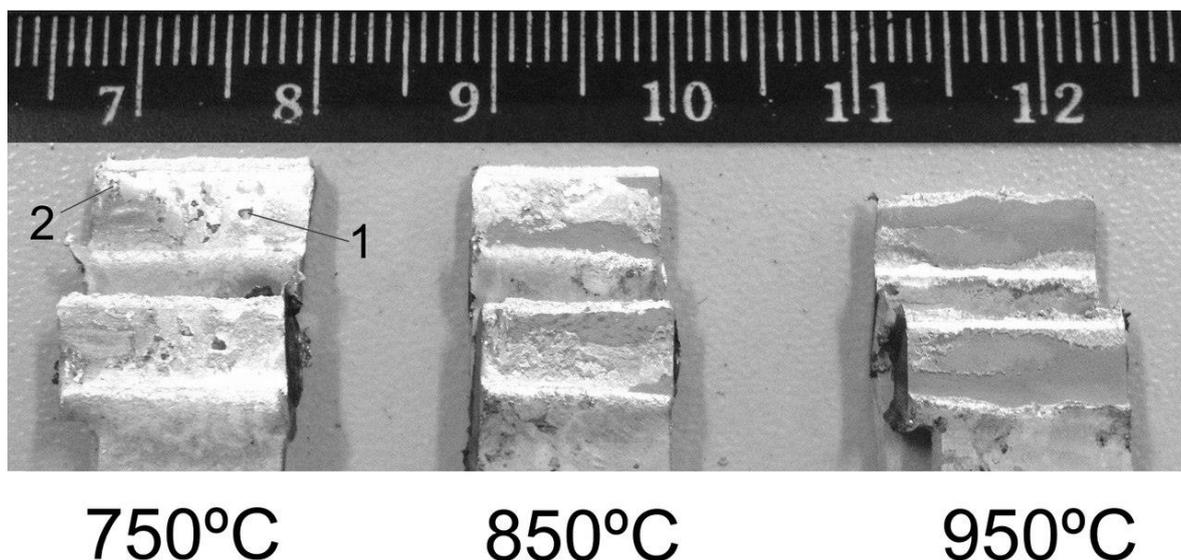


Рисунок 28 – Образцы титан-алюминий после разрушения при испытании прочности сцепления СКМ, где: 1-поры, 2-флюсовые включения

3.4 Исследование влияния времени выдержки в алюминиевом расплаве на процессы алюминирования титана

Проведенные исследования показали, что при жидкофазном взаимодействии алюминия с титаном при алитировании на поверхности титана формируется алюминиевый слой, а между алюминием и титаном переходный интерметаллидный слой. Толщина переходного слоя зависит от температуры и времени выдержки титановых образцов в алюминиевом расплаве (рисунок 29).

При выдержке в течении 3 сек. На поверхности титана формируется переходный слой толщиной не более 0,5 мкм при температуре алюминиевого расплава 750 °С, не более 0,8 мкм при 850 °С и не более 2 мкм при 950 °С. При увеличении времени выдержки до 30-60 сек толщина увеличивается 2-4 раза (рисунок 30).

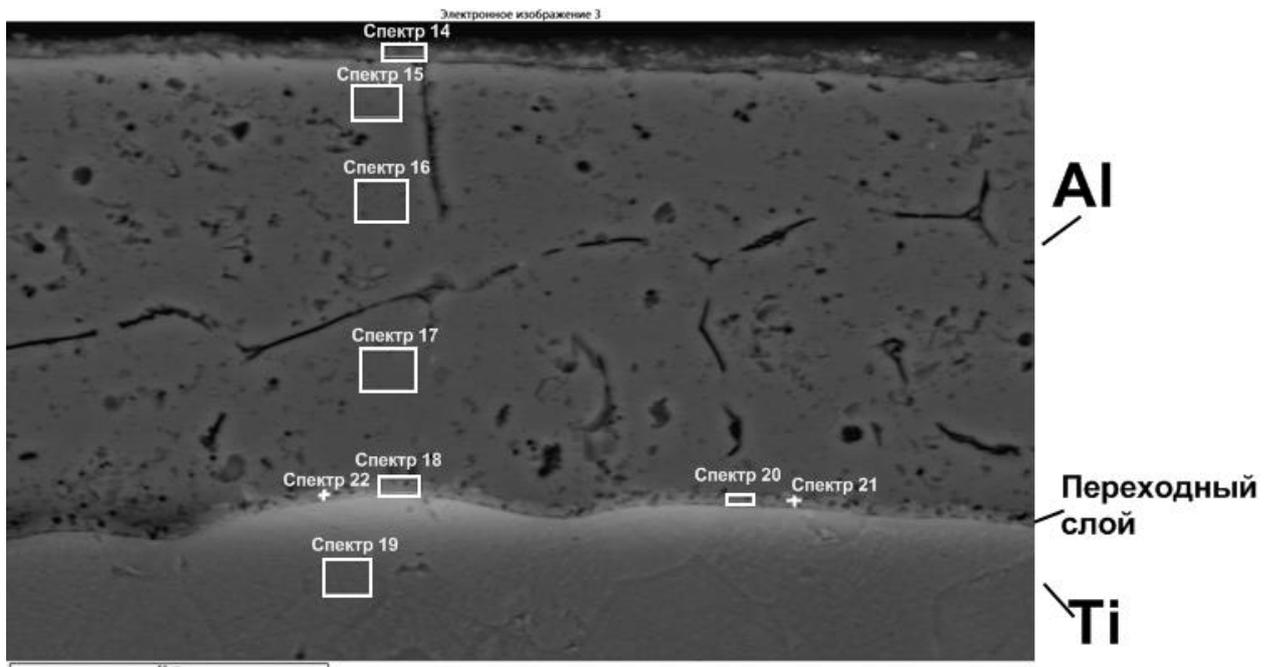


Рисунок 29 – Структура и химический состав биметалла титан-алюминий при температуре формирования алюминиевого слоя 950 °С и времени выдержки – 3 с

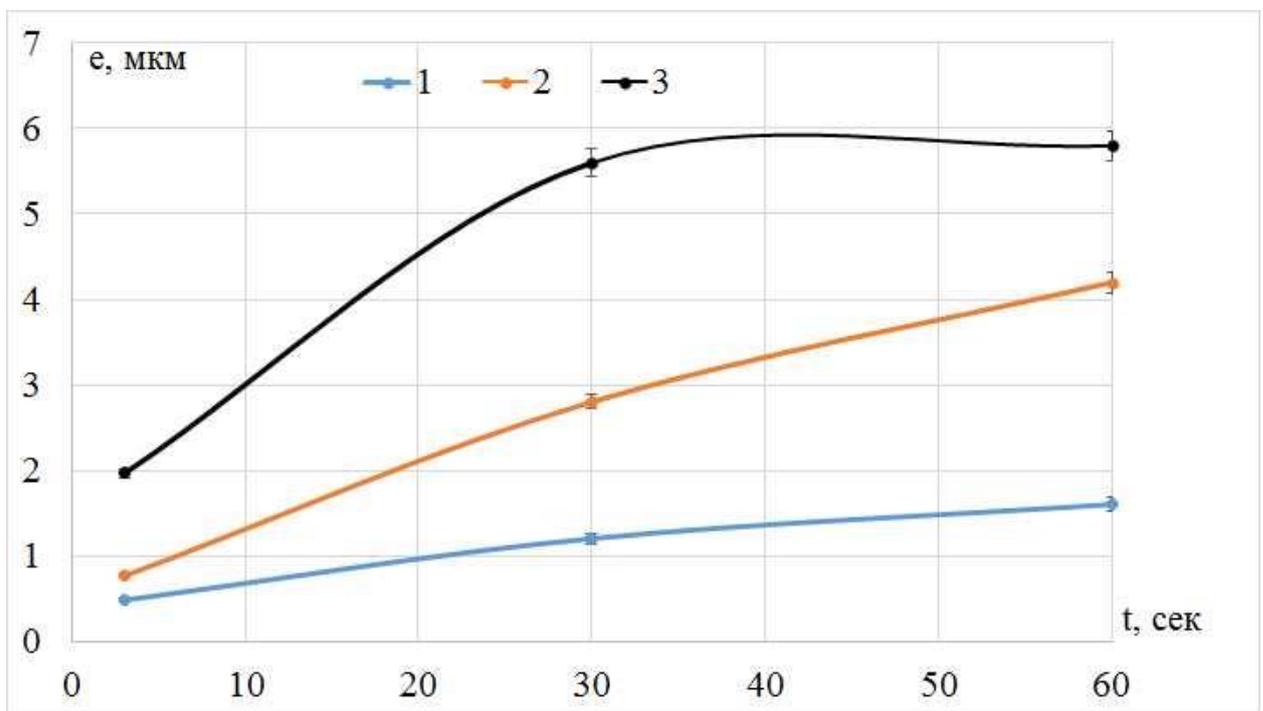


Рисунок 30 – Зависимость толщины интерметаллидного слоя от времени выдержки титана в алюминиевом расплаве при температуре расплава, где: 1 - 750 °С; 2 - 850 °С; 3 - 950 °С

«На основе полученных экспериментальных данных была определена закономерность роста переходного слоя.

Закон роста интерметаллидного слоя при режимах эксперимента имеет параболический характер» [49]:

$$x^2 = Kt, \quad (4)$$

где x – толщина слоя, K – коэффициент, пропорциональный коэффициенту диффузии, t – время нагрева.

Исходя из уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

Величина энергии активации Q и K_0 определяются по зависимости $\ln k = f(1/T)$, построенной по экспериментальным данным (рисунок 31).

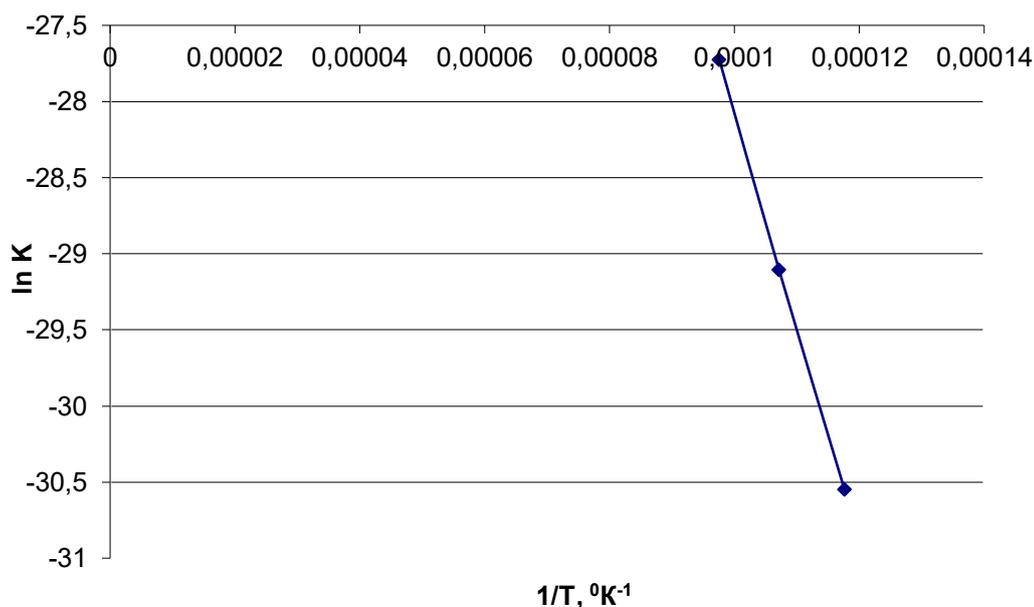


Рисунок 31 – Зависимость $\ln k = f(1/T)$ при алитировании при температурах 750-950°C

Исходя из этого, закон роста интерметаллидного слоя на поверхности титана при температурах алитирования 750-950°C можно записать следующим образом:

$$x^2 = 1,2 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{144420}{RT}\right)t \quad (6)$$

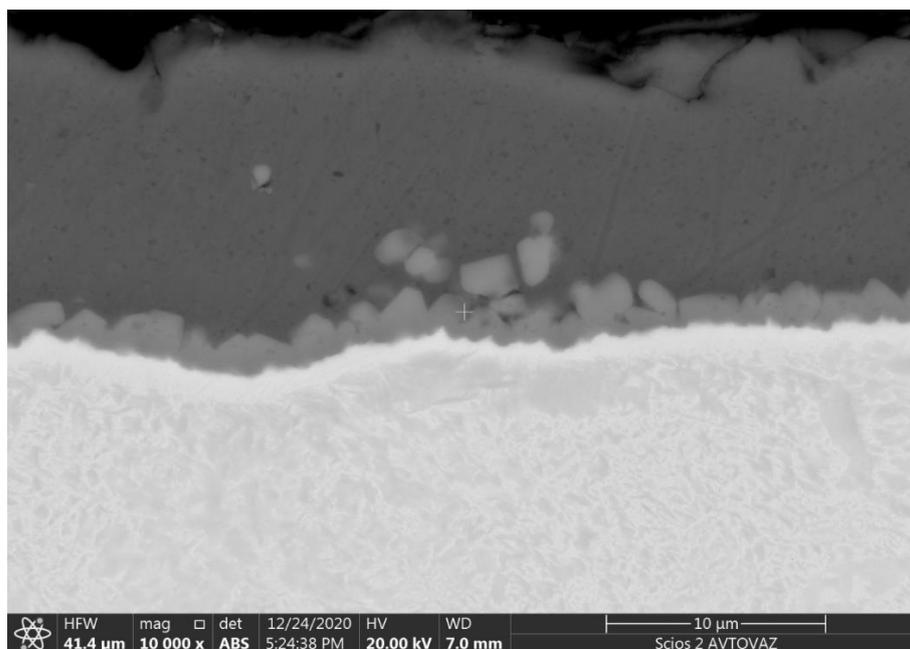
Микрорентгеноспектральный анализа показал, что переходный слой на границе раздела титана и алюминия содержит 63-65% алюминия, что соответствует, исходя из диаграммы состояния, области существования фазы $TiAl_3$ [30,20]. В процессе жидкофазного взаимодействия алюминия и титана при формировании биметаллов в следствие растворения титана алюминиевый слой насыщается титаном. Содержание титана в алюминиевом слое изменяется в зависимости от температуры и времени выдержки в расплаве от 0,2 до 2%. Увеличение температуры и времени выдержки приводит к увеличению содержания титана в алюминиевом слое биметалла. Толщина алюминиевого слоя, формируемого на титане так же зависит от температуры процесса и времени выдержки. При температурах 750 и 850 °С с увеличением времени выдержки толщина алюминиевого слоя увеличивается. При температуре алюминиевого расплава - 950 °С с увеличением времени нахождения образца в алюминиевой ванне толщина слоя уменьшается, что, вероятно, связано со значительным снижением вязкости алюминиевого расплава при увеличении перегрева [22,48].

Титан в свою очередь вследствие диффузии алюминия через переходный слой насыщается алюминием. Содержание алюминия в титане на расстоянии 5-10мкм от границы переходного слоя в зависимости температуры процесса и времени выдержки изменяется в пределах 0,2-1%.

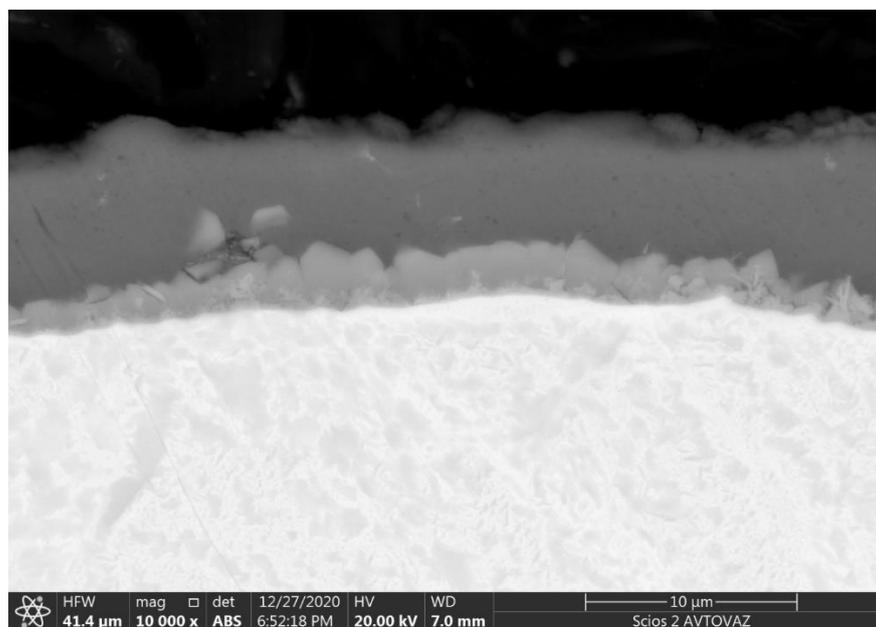
Проведенные исследования показали, что толщина интерметаллидного слоя не превышает 6 мкм, что не может являться достаточной толщиной алитированного слоя, поэтому была проведена вторая серия экспериментальных работ с более длительной выдержкой в алюминиевом расплаве. Первая серия экспериментов показала, что оптимальная температура алитирования - 850°С. При этой температуре наблюдается хорошее смачивание и растекание алюминиевого расплава по титану, а так же обеспечивается формирование бездефектного алюминиевого покрытия. Дальнейшие исследования проводили при этой температуре алюминиевого расплава. В качестве расплава использовали А7 и АК12.

Толщина алюминиевого и переходного интерметаллидного слоя зависит при постоянной температуре от времени выдержки образцов в расплаве (рисунок 32, рисунок 33). Средняя толщина алюминиевого слоя при алитировании в алюминиевом расплаве в зависимости от времени выдержки составляла 12-17 мкм. Толщина переходного интерметаллидного слоя при этом изменяется в пределах 0,8-2 мкм. Поверхность титана вследствие диффузии насыщается алюминием. Максимальная глубина диффузионного слоя составляет около 6 мкм. Содержание алюминия в диффузионном слое изменяется от 30,5 до 0,35%, что соответствует растворимости алюминия в α (Ti).

Алитирование титана в расплаве силумина АК12 приводит к формированию покрытий, состоящих из алюминиевого слоя и переходного алитированного слоя, состоящего из двух слоев с различным химическим составом (рисунок 32). Толщина алюминиевого слоя составляет 8-14 мкм (рисунок 33). Более низкие значения толщины алюминиевого слоя при алитировании в расплаве силумина связаны с большим перегревом над температурой ликвидус сплава и, следовательно, большей его жидкотекучестью и меньшей вязкостью. Общая толщина переходного слоя в зависимости от времени выдержки изменяется в пределах 2-4 мкм, что практически в 2 раза больше толщины слоя при алитировании в алюминиевом расплаве марки А7. Толщина второго слоя, прилегающего к титану, составляет 0,3-1 мкм, а при длительной выдержки кристаллиты второго слоя «прорастают» практически на всю толщину алитированного слоя. Анализ химического состава переходного слоя показывает его высокую степень легирования кремнием. Со стороны алюминия формируется слой, содержащий алюминия 60,2-67,1% и кремния 8,1 - 13,1% по составу соответствующий фазе $Ti(Al_xSi_{1-x})_3$, а со стороны титана слой, содержащий Al – 32,8-36,7% и Si – 19,8 -25,5%, что соответствует фазе τ_2 - $Ti(Al_xSi_{1-x})_2$ [2].

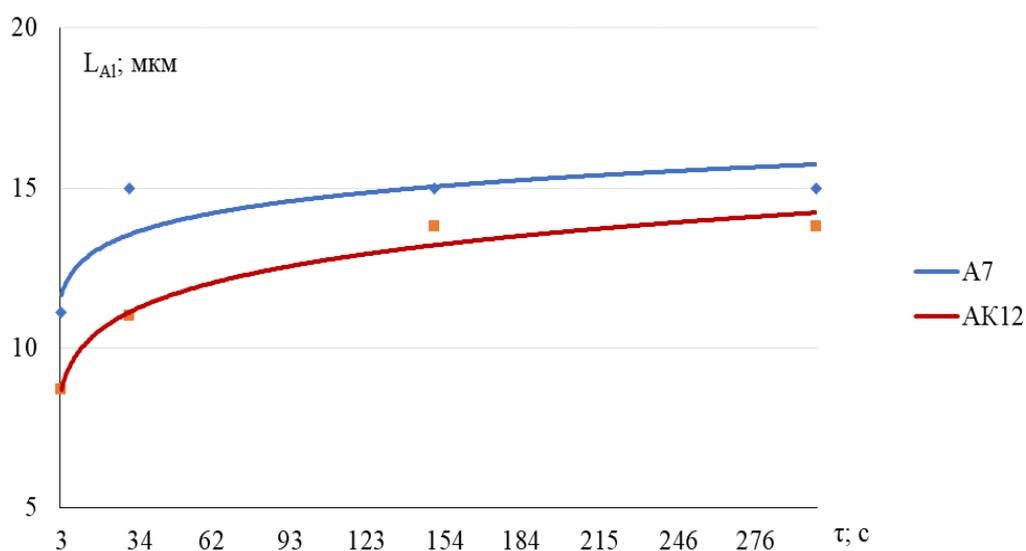


а)

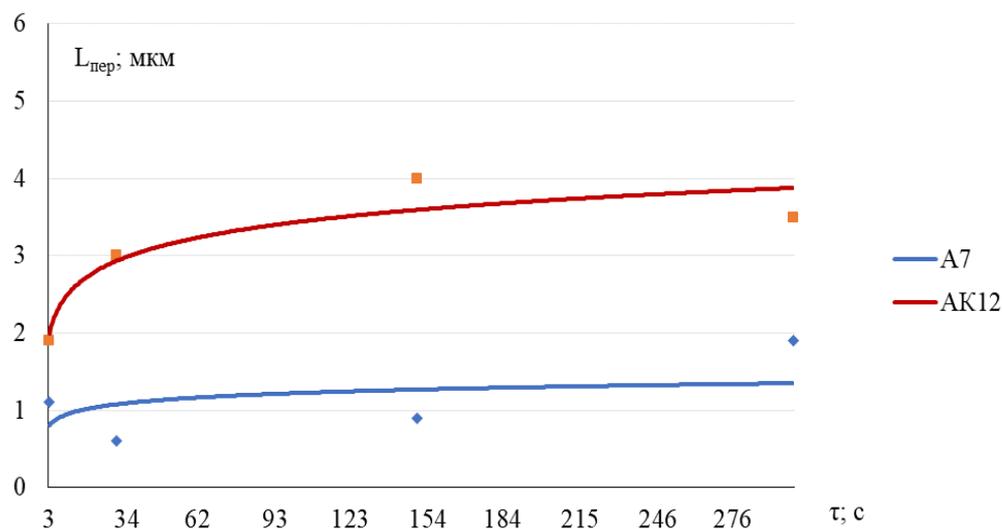


б)

Рисунок 32 – Структура покрытия на титановых образцах после алитирования в алюминиевом расплаве, где: а) А7; б) АК12 при температуре 850°С и времени выдержки 3с



а)



б)

Рисунок 33 – Зависимость толщины алюминиевого (а) и переходного интерметаллидного слоя от времени выдержки в расплаве А7 и АК12 при температуре 850°C

Невысокая скорость роста сплошного интерметаллидного слоя при алитировании объясняется особенностями взаимодействия титана с расплавленным алюминием, которое подробно рассмотрено в работах Гуревича Л.М. с соавторами [18,17]. В процессе выдержки титанового образца в алюминиевом расплаве происходит зарождение и рост интерметаллидной фазы $TiAl_3$ на границе титана и жидкого алюминия с периодическим

разрушением этого слоя вследствие протекания эффекта Ребиндера [43]. В результате фрагментирования алюминиевый расплав насыщается кристаллитами $TiAl_3$, а растущий переходный слой периодически уменьшает свою толщину. Фрагментирование интерметаллидного слоя подтверждается и результатами исследования структуры полученных образцов (рисунок 32).

Незначительная скорость роста переходного слоя затрудняет возможность получение алитированного слоя требуемых толщин (50-100мкм). Кроме того, длительная высокотемпературная выдержка в расплаве алюминия приводит к значительному растворению титана. Для формирования требуемых толщин алитированного слоя целесообразно проводить последующую термическую обработку алитированных образцов.

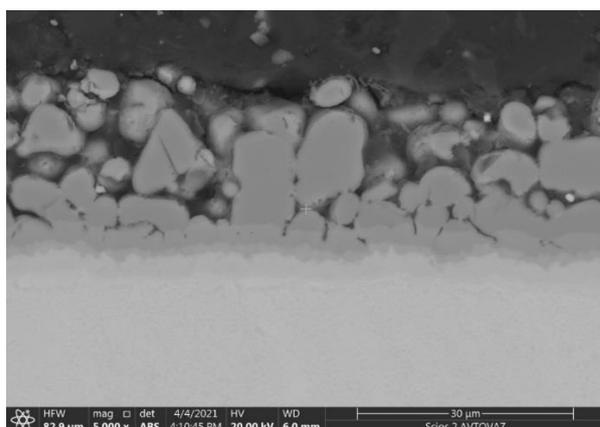
3.5 Исследование влияния диффузионного отжига на структуру алитированных покрытий на титане

Для формирования требуемых толщин слоя алюминидов титана целесообразно проводить после жидкофазного алитирования последующую высокотемпературную выдержку. Данные о условиях выдержки представлены в таблице 3.

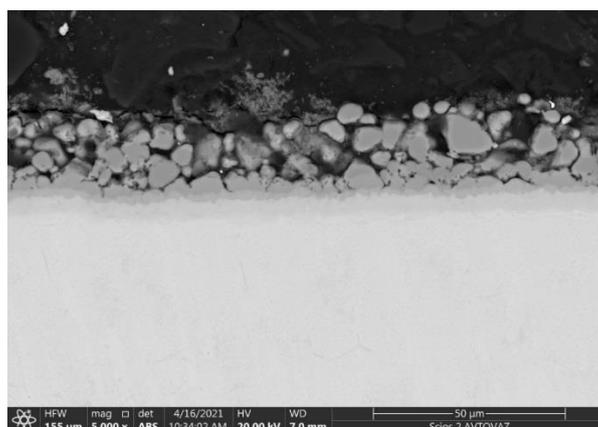
Таблица 3 – Режимы и условия высокотемпературной выдержки

Маркировка	Толщина пластины до алитирования, мм	Температура расплава, °С	Марка Расплава	Время выдержки (алитирования), сек	Температура отжига, °С	Время отжига, мин
1	1,0	850	A7	15	850	120
2	1,0	850	A7	15	850	240
3	1,0	850	A7	15	850	360
4	1,0	850	A7	15	850	600
5	1,0	850	AK12	15	850	120
6	1,0	850	AK12	15	850	240
7	1,0	850	AK12	15	850	360
8	1,0	850	AK12	15	850	600

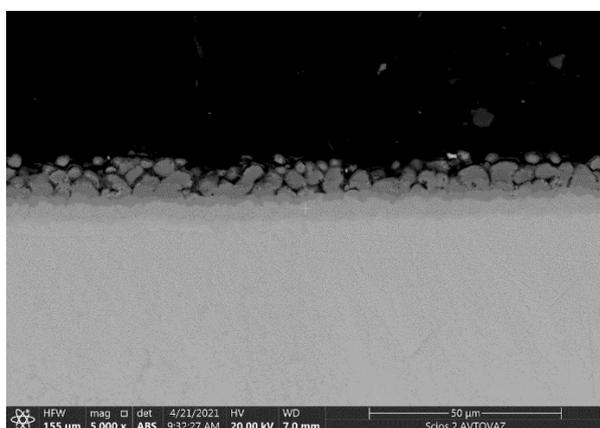
Металлографический, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ показали, что в результате высокотемпературной выдержки формируется многослойное покрытие интерметаллидное покрытие (рисунок 34). Толщина интерметаллидного слоя после диффузионного отжига в течение 2-10 часов составляет 25-35 мкм, что значительно выше толщины переходного слоя после жидкофазного алюминирования. Интерметаллидное покрытие при этом представлено 4 или 3 слоями, которые явно отличаются по химическому и фазовому составу (рисунок 34).



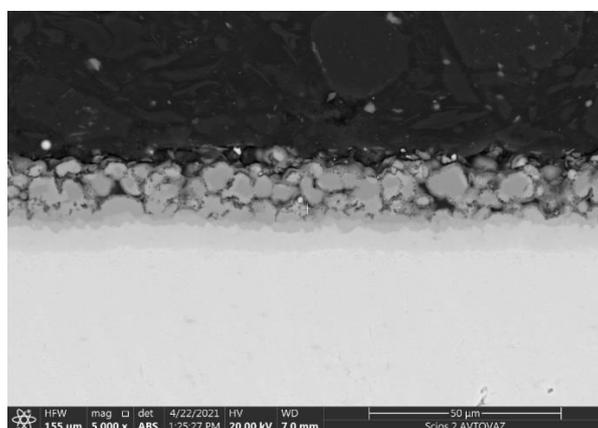
а)



б)



в)



г)

Рисунок 34 – Структура алитированных покрытий в расплаве А7 после диффузионного отжига при 850°С в течение: а) 2 часов; б) 4 часов; в) 6 часов; г) 10 часов

Рентгенофазовый анализ показал, что на титане последовательно формируются следующие слои стабильных алюминидов титана: Ti_3Al ; $TiAl$;

$TiAl_2$; $TiAl_3$. На образцах со временем выдержки 6-10 часов наблюдались рефлекссы метастабильной фазы Ti_2Al_5 .

В ходе диффузионного отжига при взаимодействии жидкого алюминия и титана в результате роста и разрушения слоя интерметаллида формируется фрагментированный наружный слой на основе фазы $TiAl_3$. Толщина этого слоя составляет 15-22 мкм. При дальнейшей выдержки этот слой в результате взаимодействия с атмосферой печи сильно окисляется и при выдержки в течении 200 часов представляет слой оксинитридов алюминия и титана с толщиной 20-45 мкм.

В результате взаимной диффузии алюминия и титана со стороны титана формируются сплошные слои на основе фаз Ti_3Al ; $TiAl$; $TiAl_2$. Суммарная толщина этих слоев изменяется от 6-10 мкм (рисунок 35, таблица 4).

Таблица 4 – Толщина слоев интерметаллидных фаз на алитированных образцах, мкм

Фазовый состав. № образца	Ti_3Al	$TiAl$	$TiAl_2$	Суммарная толщина сплошного слоя интерметаллида, мкм.
1	2,5-5	1,25-1,5	2-2,5	8,75-9
2	3,5-6	1,25-1,6	2-2,5	9-10
3	4,6-7,1	1,2-2	2,5-3,4	10-12
4	4,8-7,5	1,5-2,3	2,5-3,4	11-13

При выдержке в течение 200 часов толщина слоя интерметаллида составляет 15-25 мкм.

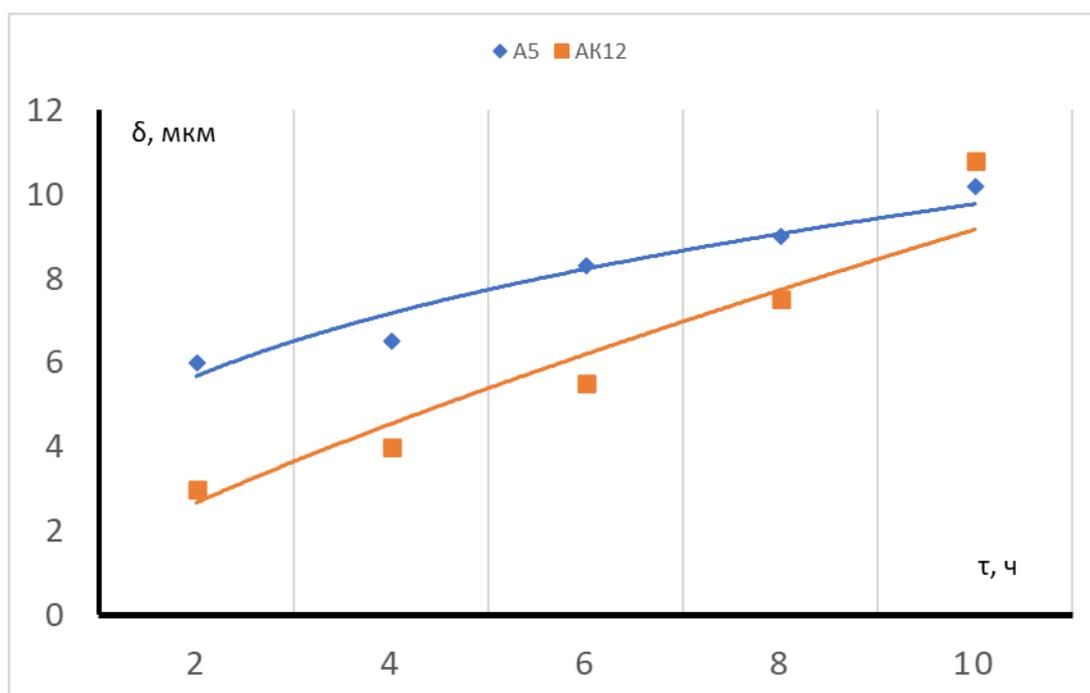
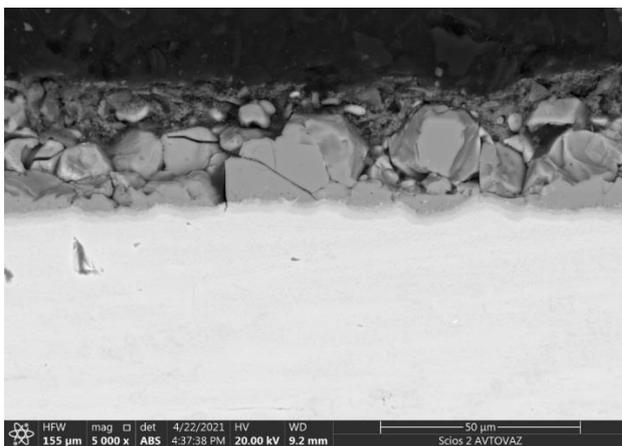


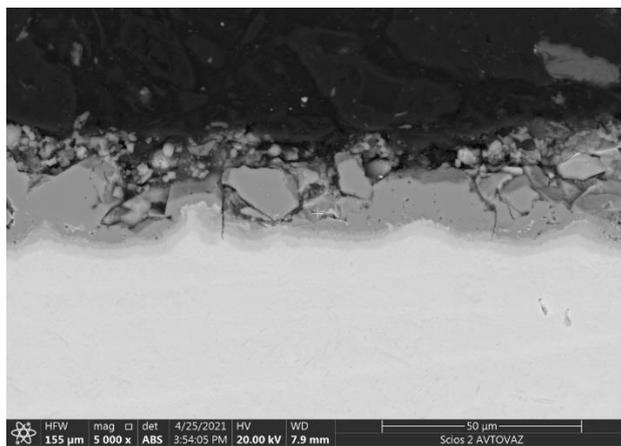
Рисунок 35 – Зависимость толщины внутренних сплошных слоев покрытия после диффузионного отжига при 850°C и времени выдержки 2-10 часов.

Покрытие при алитировании в расплаве АК12 после диффузионного отжига состоит из 3-4 слоев на основе фаз $TiAl_{2,4}Si_{0,6}$; $Ti(AlSi)$; $Ti_5(AlSi)_3$; $TiAl_3$ (рисунок 36). Наружный, фрагментированный слой, толщиной 17-30 мкм состоит из крупных кристаллитов фазы $TiAl_{2,4}Si_{0,6}$. Толщина этого слоя при диффузионном отжиге уменьшается с 25-33 мкм при 2 часовой выдержке до 17-25 при 10 часовой. Со стороны титана формируются сплошные слои на основе фаз $TiAl_3$; $Ti(AlSi)$; $Ti_5(AlSi)_3$, суммарная толщина которых увеличивается с 2 до 8 мкм при выдержке от 2 до 10 часов.

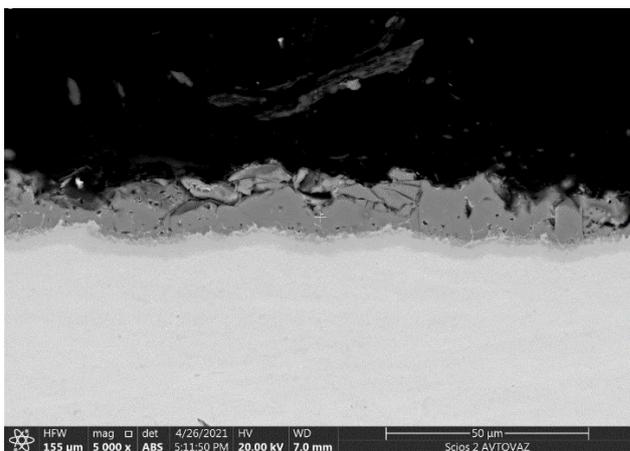
Таким образом, длительный высокотемпературный отжиг позволяет сформировать на поверхности титана с жидкофазным алюминиевым покрытием слой алюминидов титана толщиной до 30-35 мкм.



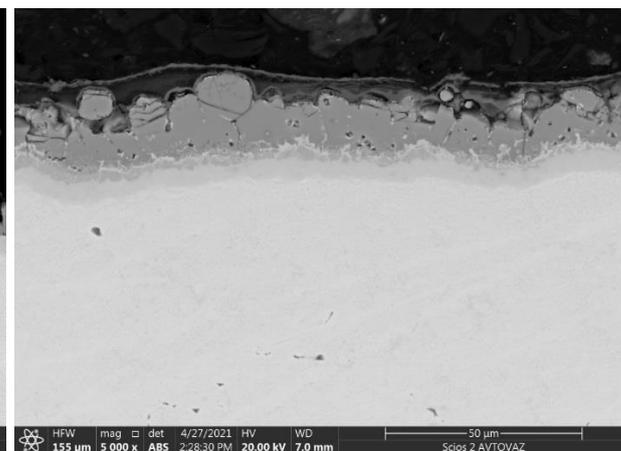
а)



б)



в)



г)

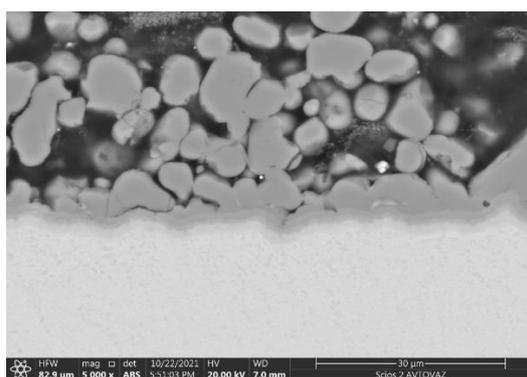
Рисунок 36 – Структура алитированных покрытий в расплаве А12 после диффузионного отжига при 850°С в течение: а) 2 часов; б) 4 часов; в) 6 часов; г) 10 часов

Проведенные исследования показали, что в течении минимально выбранного времени проведения диффузионного отжига уже сформировалось алюминидное покрытие. Поэтому было предложено провести вторую серию экспериментов, установив время выдержки при 850°С с 15 до 60 минут (таблица 5).

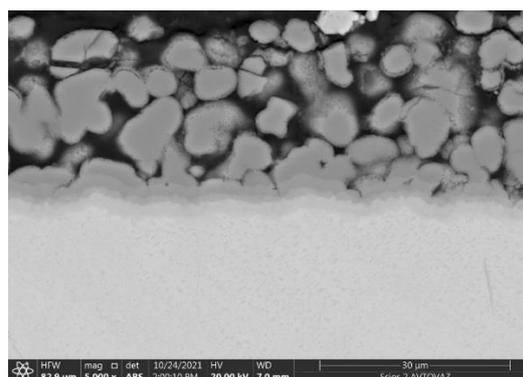
Таблица 5 – Режимы и условия высокотемпературной выдержки (вторая серия экспериментов)

Маркировка	Толщина пластины до алитирования, мм	Температура расплава, °С	Марк Расплава	Время выдержки (алитирования), сек	Температура отжига, °С	Время отжига, мин
1	1,0	850	A7	15	850	15
2	1,0	850	A7	15	850	30
3	1,0	850	A7	15	850	60
4	1,0	850	AK12	15	850	15
5	1,0	850	AK12	15	850	30
6	1,0	850	AK12	15	850	60

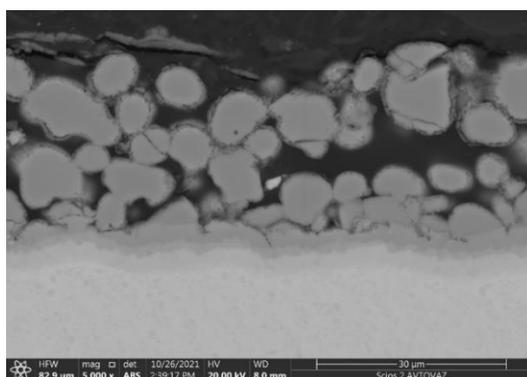
Результаты металлографических исследований структуры покрытий при алитировании в расплаве A7 представлены на рисунке 37.



а)



б)



в)

Рисунок 37 – Структура алитированных покрытий в расплаве A7 после диффузионного отжига при 850°С в течение: а) 15 минут; б) 30 минут; в) 60 минут

Анализируя структуру покрытий, следует отметить, что уже в течение 15 минут алюминиевый слой на титане трансформируется в многослойное интерметаллидное покрытие. При отжиге в течение 15 минут формируется покрытие, явно состоящее из 4 слоев (рисунок 38). По направлению от основного металла располагаются слои следующих интерметаллидных фаз: Ti_3Al ; $TiAl$; $TiAl_2$ и фрагментированный слой $TiAl_3$. Изменение толщин слоев алюминидов в процессе высокотемпературной обработке представлены в таблице 6. Исходя из результатов исследований подтверждается увеличение толщины сплошного интерметаллидного слоя в 2-3 раза. Доминирующий рост при этом слоя фазы Ti_3Al . Его толщина увеличилась в 2-3 раза при выдержке с 15 до 60 минут. Толщина слоев $TiAl$; $TiAl_2$ увеличилась незначительно, а фрагментированного слоя $TiAl_3$ практически не изменилась.

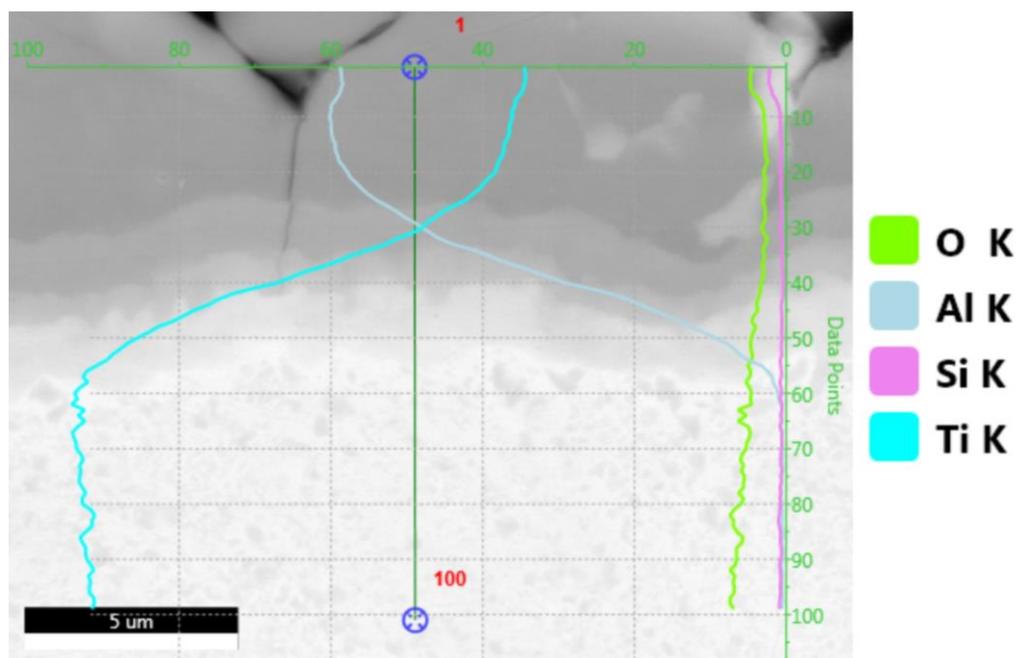
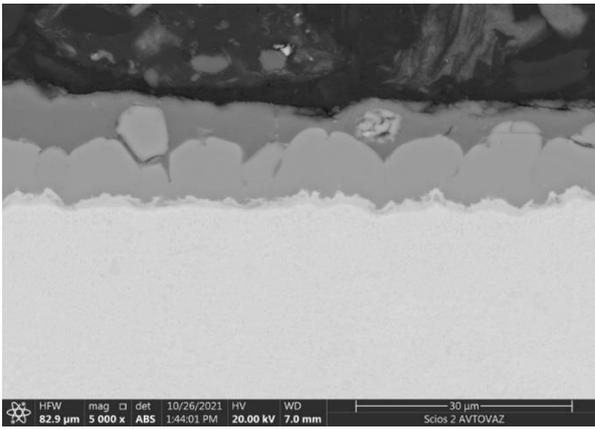


Рисунок 38 – Структура и изменение химического состава покрытий, отожженных в течение 15 минут

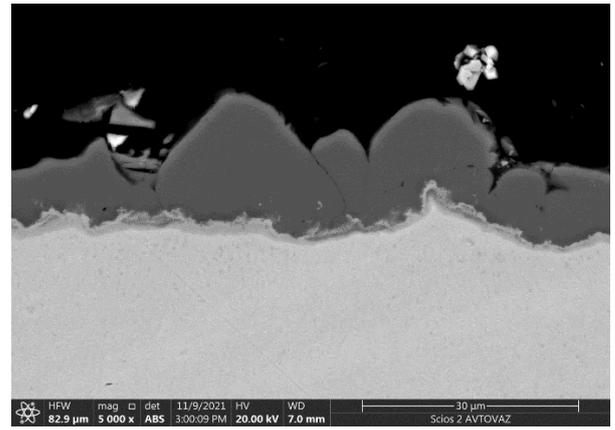
Таблица 6 – Толщина слоев интерметаллидных фаз на алитированных образцах, мкм

№ образца	Толщина слоев интерметаллидных фаз, мкм					Суммарная толщина интерметаллидного слоя; мкм.
	Ti ₃ Al	TiAl	TiAl ₂	Суммарная толщина сплошного слоя	Фрагментированный слой TiAl ₃	
1	1,25-2,5	0,5-0,75	1,25-1,75	3,75-4,5	25-30	30-35
2	2-3	0,5-1,5	1,25-2	4,2-5,2	25-28	30-32
3	3,25-4	1-1,5	1,25-3	7,5-8,75	25-32	34-40

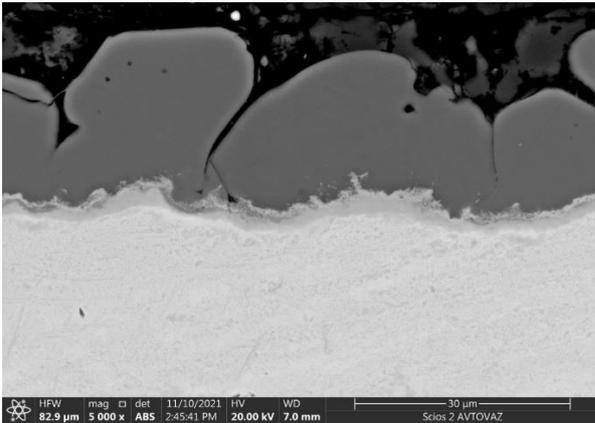
Алитирование в расплаве АК 12 и последующая выдержка по режимам, представленным в таблице 6 позволили сформировать покрытия на титане представленные на рисунке 39. При выдержке в течение 15 минут покрытие представлено слоем алюминия и как тремя слоями алюминидов титана: TiAl_{2,4}Si_{0,6}; Ti(AlSi); Ti₅(AlSi)₃; TiAl₃, легированного кремнием (рисунок 39а). Толщина слоя TiAl_{2,4}Si_{0,6} составляет 7,5-11 мкм. Толщина сплошных алюминидных слоев 0,75-1,5 мкм. При выдержке в течение 30-60 минут алюминиевый слой трансформируется в слой алюминидов титана. Толщина внешнего слоя TiAl_{2,4}Si_{0,6} составляет при этом 13-20 мкм, а толщина внутренних слоев составляет 2-3,5 мкм (рисунок 39в).



а)



б)



в)

Рисунок 39 – Структура алитированных покрытий в расплаве АК12 после диффузионного отжига при 850°C в течение: а) 15 минут; б) 30 минут; в) 60 минут.

Таким образом, для формирования сплошного слоя алюминидов титана при алитировании в расплаве А7 время выдержки должно быть около 15 минут при температуре 850°C, а при алитировании в расплаве АК12 не менее 30 минут.

4 Исследование жаростойкости титана с алитированным покрытием

4.1 Жаростойкость алитированных покрытий в алюминиевом расплаве и в расплаве силумина

Изменение массы образцов при испытаниях жаростойкости определялась химическим составом алитированной ванны и, следовательно, химическим составом покрытий, а также временем выдержки. Изменение массы образцов (ΔM_{A7}) алитированных в расплаве А7 при испытаниях в течение 600 часов при 850°С составляла не более 240 г/м², а при алитировании в расплаве АК12 (ΔM_{AK12}) не более 90 г/м², что в 5-100 раз ниже потери массы неалитированных образцов из титана ВТ1-0, испытанных при тех же условиях (рисунок 40).

Наличие покрытия на основе алюминидов титана при алитировании в расплаве А7 и алюминидов и силицидов титана при легировании в расплаве силумина обеспечивало высокую жаростойкость титановых образцов. Снижение потери массы алитированных образцов связано с уменьшением скорости их окисления при наличии слоя алюминида титана. Легирование кремнием алюминидов титана также способствует повышению их жаростойкости.

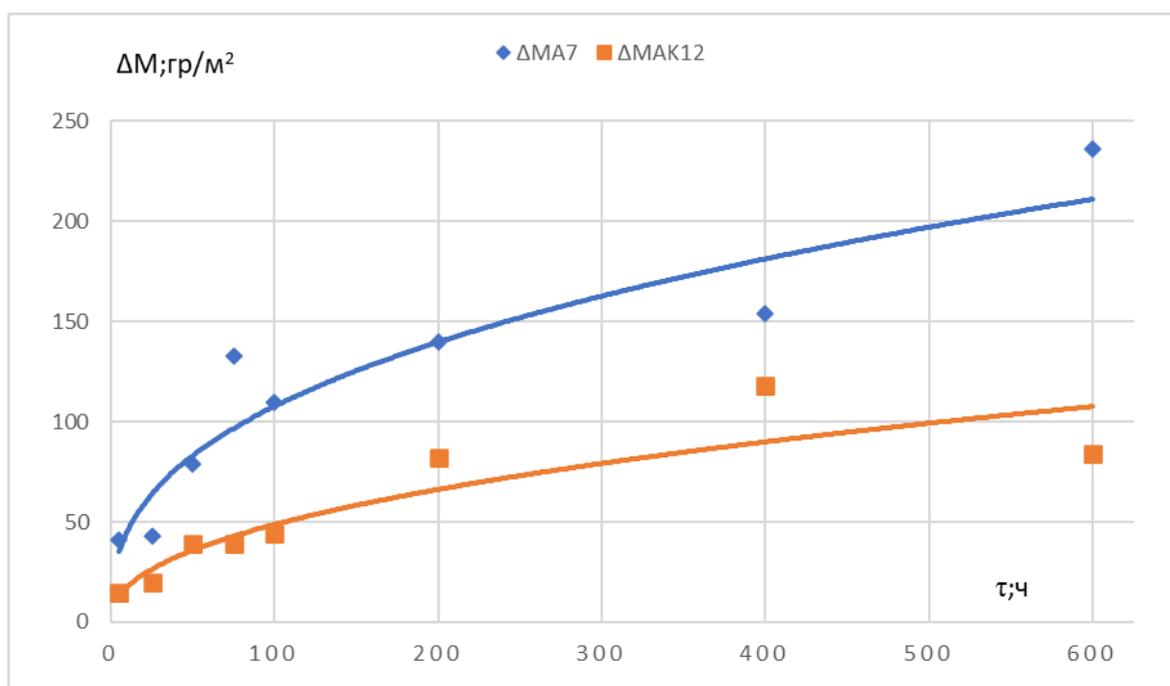


Рисунок 40 – Зависимость потери массы при испытаниях жаростойкости алитированных титановых образцов от времени выдержки при температуре 850°C.

Скорость окисления при испытаниях образцов с увеличением времени выдержки значительно уменьшалась. Скорость окисления (ΔV_{Ti}) неалитированных образцов из титана BT1-0 в процессе испытаний при 850°C уменьшалась с 20 до 5 г/(м²ч). Алитированных в расплаве A7 (ΔV_{A7}) с 8 до 0,5 г/(м²ч), а в АК12 (ΔV_{AK12}) с 3 до 0,15 г/(м²ч) (рисунок 41).

Наиболее значительно снижалась скорость окисления алитированных образцов при выдержке до 200 часов, что связано с формированием на их поверхности оксинитридного слоя. Дальнейшая выдержка приводит к незначительному изменению скорости окисления.

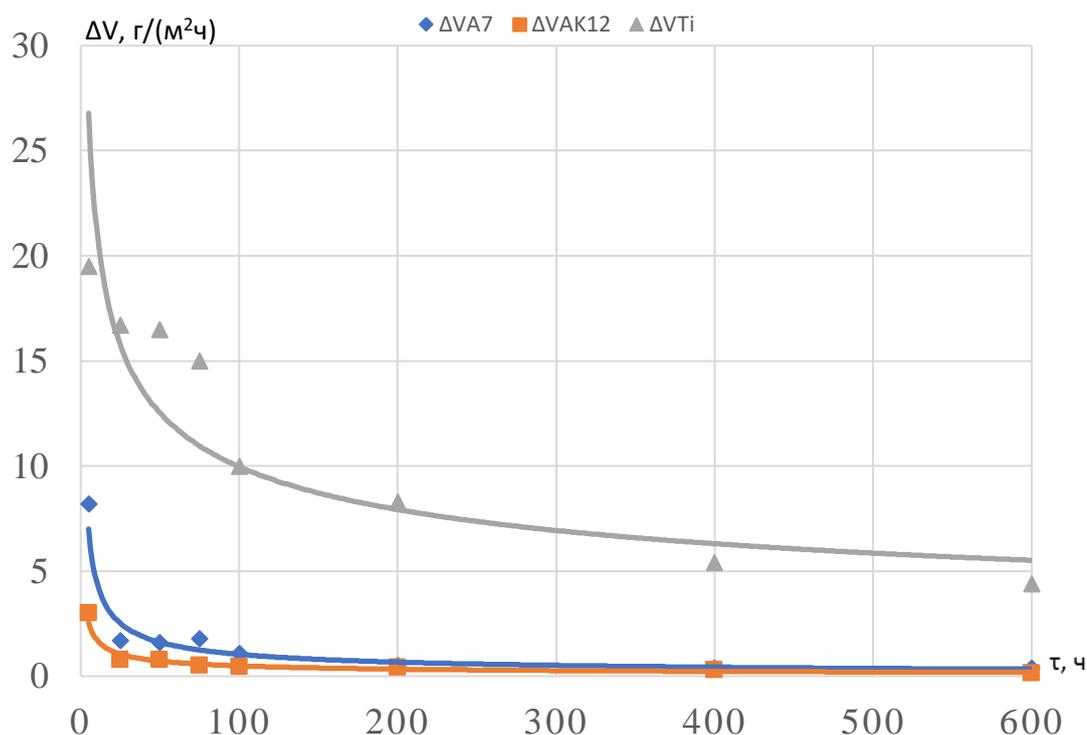
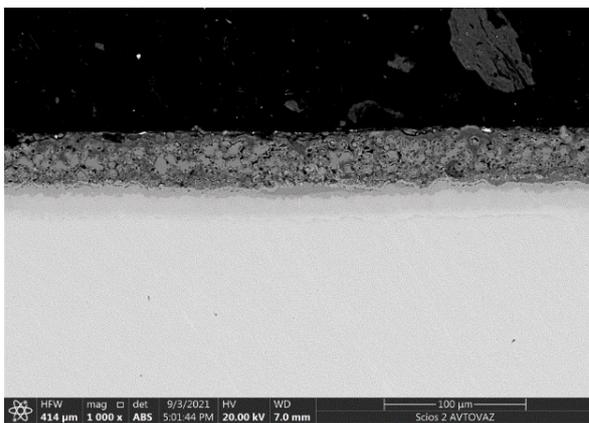


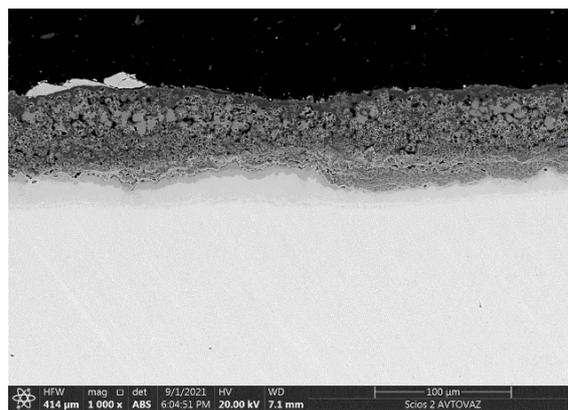
Рисунок 41 – Зависимость скорости окисления образцов от времени выдержки при температуре 850°C

Структура покрытий при испытаниях жаростойкости трансформируется из алюминидной в алюминидную и оксинитридную (рисунок 42). Внешний слой $TiAl_3$ вследствие взаимодействия с печной атмосферой трансформируется в оксинитридный слой. Заметное окисление фрагментированных зерен $TiAl_3$ наблюдается уже при 10 часовой выдержке образцов. При 200 часовой выдержке во внешнем оксинитридном слое встречаются только одиночные включения фазы $TiAl_3$, а при 600 часовой эти включения практически не наблюдаются. Изменение толщины алюминидных и оксинитридных слоев представлены в таблице 7.

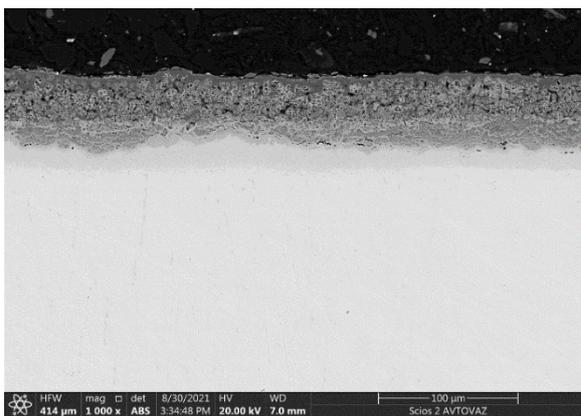
Рентгенофазовый анализ показал, что оксинитридный слой представлен фазами: TiO_2 , Al_2O_3 ; TiN ; $AlNTi_2$. Со стороны алюминида титана формируется слой TiN , а на наружной поверхности слой Al_2O_3 .



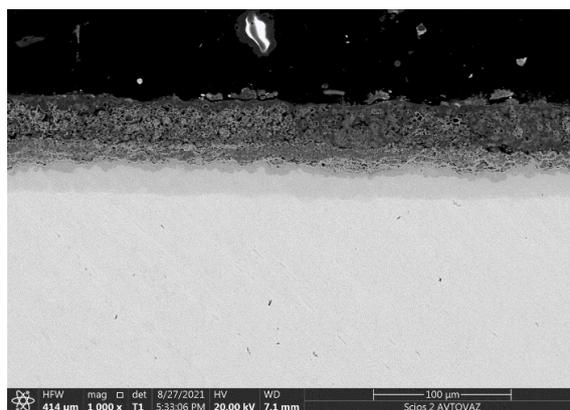
а)



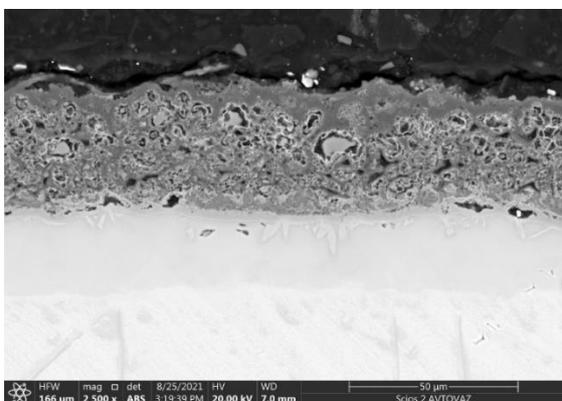
б)



в)



г)



д)

Рисунок 42 – Структура алитированных покрытий в расплаве А7 после испытаний на жаростойкость при 850°C в течение: а) 200 часов; б) 400 часов; в) 600 часов; г) 800 часов; д) 1000 часов

Доминирующий рост при испытаниях жаростойкости наблюдается в слое Ti_3Al . Его толщина в среднем увеличивается с 14,5 мкм при 200 часовой выдержке до 22,5 мкм при выдержке в течение 1000 часов. Слои $TiAl$; $TiAl_2$ при

испытаниях локализуются и вырождаются. Слой $TiAl_2$ не наблюдается при выдержке более 600 часов, а слой $TiAl$ при выдержки более 800 часов становится фрагментарным.

Таблица 7 – Толщина слоев покрытия после испытания жаростойкости при $850^{\circ}C$

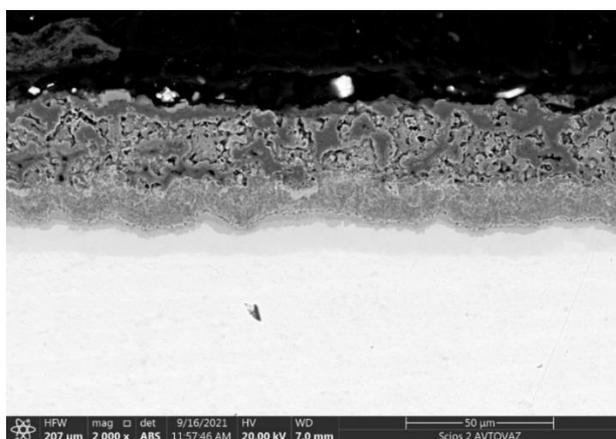
№ образца	Время выдержки, ч	Толщина слоев покрытия, мкм			
		Ti_3Al	$TiAl$	$TiAl_2$	Оксинитридный слой
1	200	13-16	1,6-3,2	0-6	32-40
2	400	14,5-17,5	1,6-4,8	0-6,5	33-45
3	600	16,1-20	2,5-5	-	33-45
4	800	16,4-20,5	0-7,5	-	40-47
5	1000	20-25	0-5	-	43-50

При испытаниях алитированных образцов в расплаве АК12, как показали исследования, значительно снижается скорость окисления алюминидов титана, что связано с легирование покрытия кремнием.

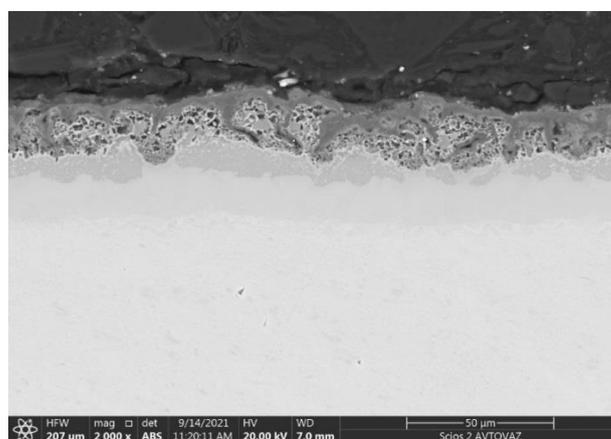
Структура покрытия представлена на рисунке 43 Фазовый состав показан в таблице 8. В ходе испытаний заметно медленнее, чем при испытаниях нелегированных покрытий, окисляется фрагментированный слой $TiAl_{2,4}Si_{0,6}$. Остатки этого слоя наблюдаются еще при 800 часовой выдержке. В процессе выдержки вырождается слой $Ti_5(AlSi)_3$. При 200 часовых испытаниях наблюдаются только фрагменты этой фазы. Слой $Ti(AlSi)$ фрагментируется при выдержке в течение 400 часов. Скорость роста слоя Ti_3Al в среднем аналогичная как при алитировании и выдержке в расплаве А7.

Скорость роста оксинитридного слоя ниже, чем в образцах алитированных в расплаве А7. Оксинитридный слой содержит оксиды кремния. Более низкая скорость роста этого слоя является так же следствием

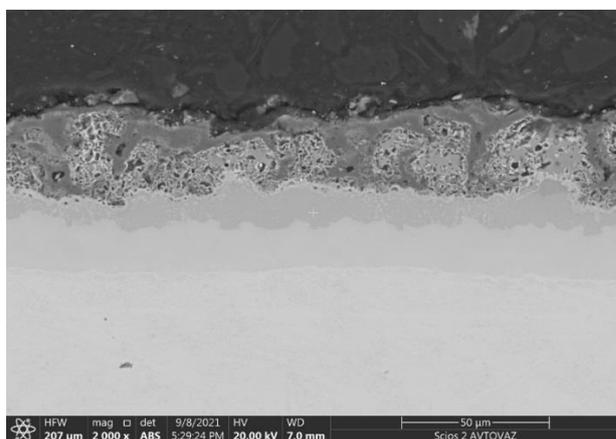
более высокой жаростойкости алитированных слоев на титане при их легировании кремнием.



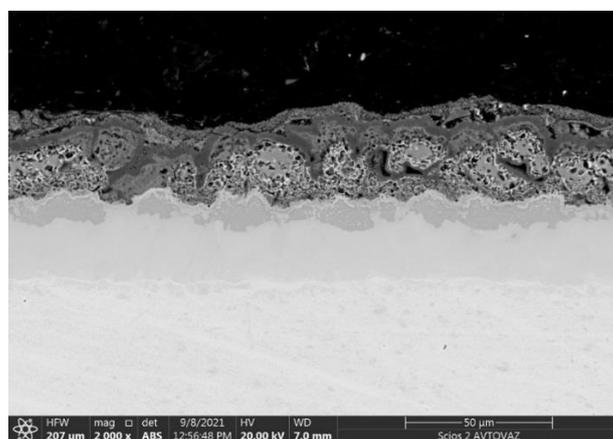
а)



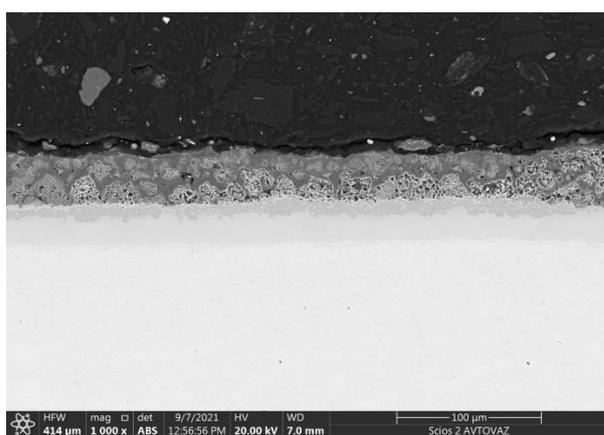
б)



в)



г)



д)

Рисунок 43 – Структура алитированных покрытий в расплаве АК12 после испытаний на жаростойкость при 850°C в течение: а) 200 часов; б) 400 часов; в) 600 часов; г) 800 часов; д) 1000 часов

Таблица 8 – Толщина алитированных в АК12 слоев покрытия после испытания жаростойкости при 850°C

№ образца	Время выдержки, ч	Толщина слоев покрытия, мкм			
		Ti ₃ Al	Ti(Al Si)	Ti ₅ (AlSi) ₃	Оксинитридный слой
1	200	7-10	1-3	0-3	35-40
2	400	10-18	0-10	-	20-35
3	600	15-20	0-15	-	20-35
4	800	15-22	0-10	-	25-35
5	1000	18-25	0-5	-	30-40

4.2 Жаростойкость алитированных покрытий в алюминиевом расплаве, легированном цирконием

Однако жаростойкость алитированных покрытий на титане весьма ограничена и может быть повышена легированием алюминидов титана. В качестве легирующих элементов для повышения жаростойкости алюминидных покрытий весьма перспективно применение циркония [19,14]. Плавку вели в лабораторной печи сопротивления в графитовом тигле под слоем защитного флюса. Цирконий вводили в алюминиевый расплав при помощи дугового переплава проволоки в среде аргона на зеркале алюминиевого расплава (рисунок 44).

Жаростойкость алитированных образцов оценивали по увеличению их веса при выдержке в атмосфере печи сопротивления в течении 5, 25, 50, 75 часов при температуре 950 °С. Жаростойкость алитированных образцов сравнивалась с жаростойкостью образцов титана марки ВТ 1-0, испытываемых одновременно с алитированными.

Потеря массы образцов при испытаниях жаростойкости определялась химическим составом алитированной ванны и, следовательно, химическим

составом покрытий, временем высокотемпературной выдержки, а так же качеством покрытия (рисунок 44).

Изменение массы при испытаниях при 950°C составляла для образцов алитированных в А7 около 400 г/м², а для неалитированных около 1500 г/м² (рисунок 44). Наличие покрытия на основе алюминидов титана при алитировании в расплаве А7 и алюминидов обеспечивало высокую жаростойкость титановых образцов

Легирование алюминиевого расплава цирконием незначительно уменьшило изменение массы образцов по сравнению с алитированием в нелегированном алюминиевом расплаве (рисунок 44), хотя в литературе указывается на повышение жаростойкости алюминидов титана при легировании цирконием [19,14]. Это вероятно связано с низким качеством алитированного слоя, наличием пор и несплошностей в этом слое.

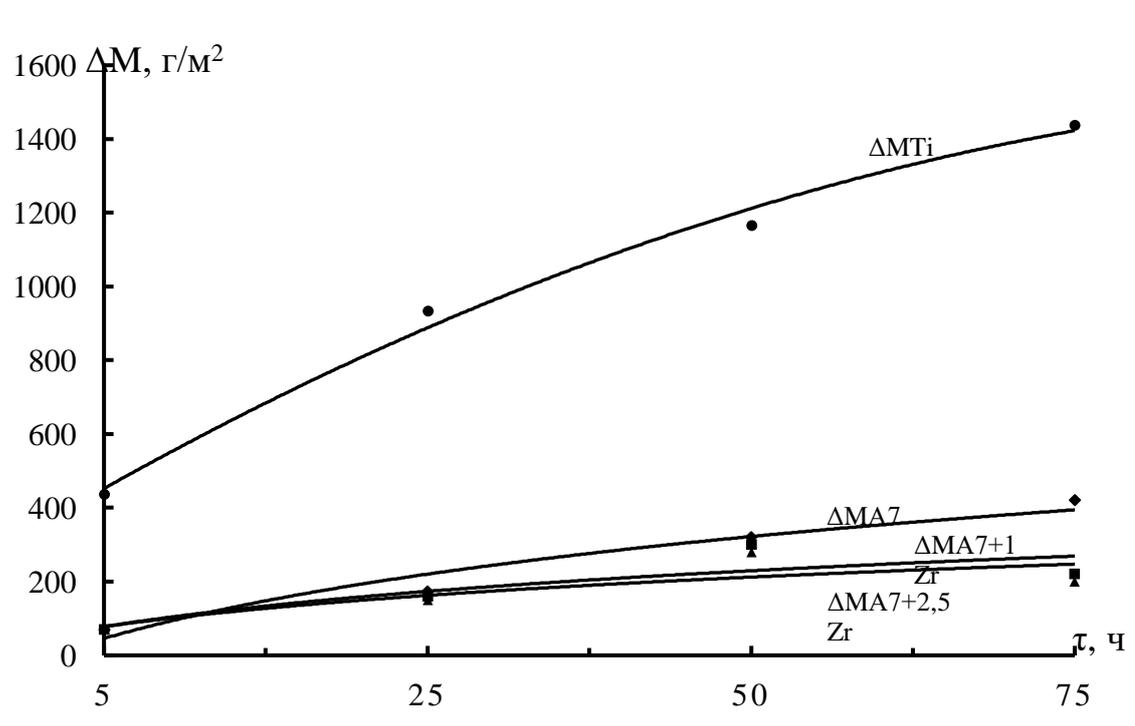


Рисунок 44 – Зависимость изменения массы при испытаниях жаростойкости при 950°C алитированных титановых образцов от времени выдержки

Скорость окисления неалитированных образцов из титана ВТ1-0 в процессе испытаний при 950°С уменьшалась с 87 до 19 г/(м²ч), а алитированных в расплаве А7 (ΔV_{A7}) с 12,8 до 5,6 г/(м²ч) (рисунок 45).

Легирование цирконием значительно не изменило скорости окисления алитированных образцов.

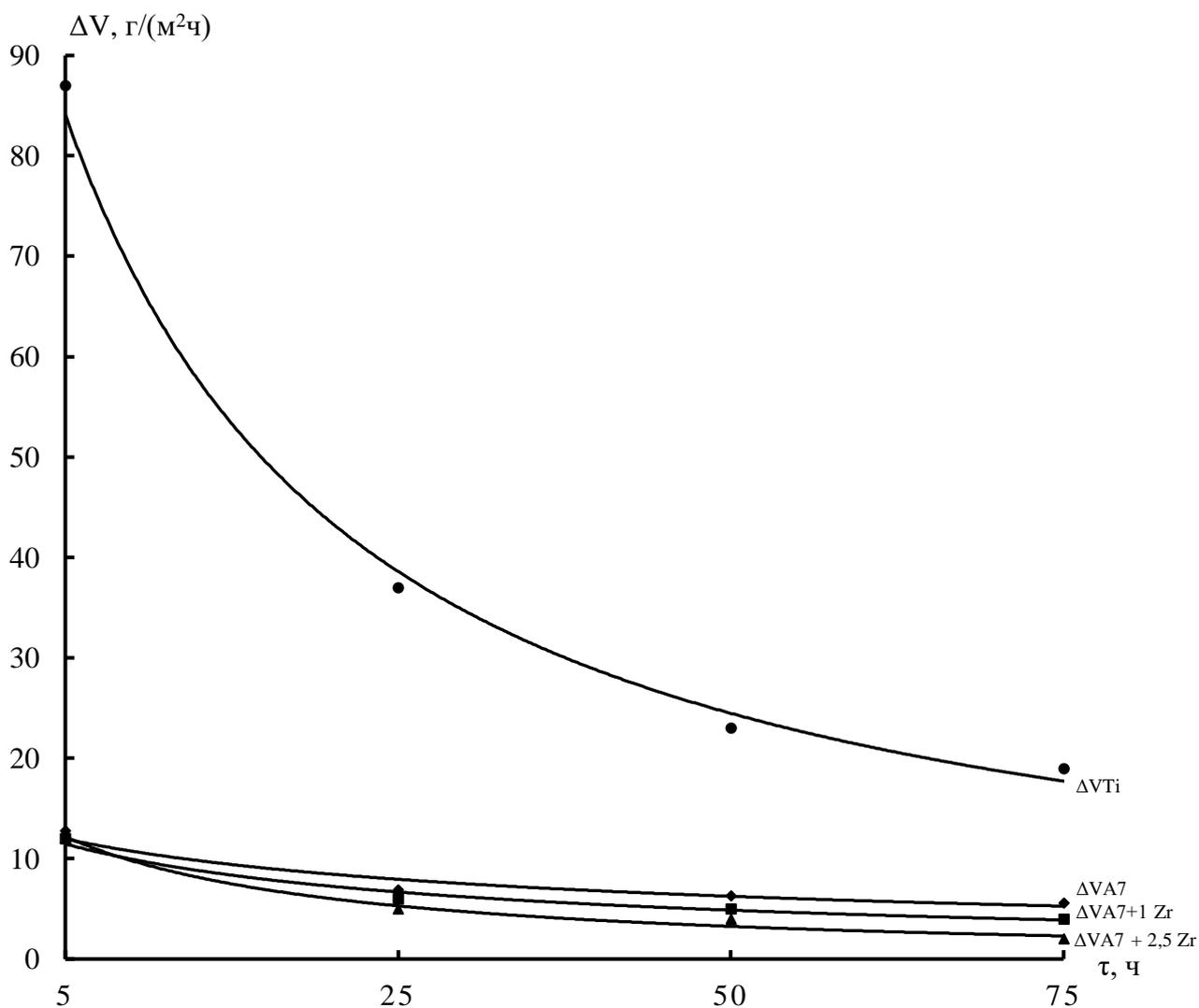


Рисунок 45 – Зависимость скорости окисления образцов от времени выдержки

Заключение

Проведенные исследования процессов алитирования титана в жидком алюминиевом расплаве с последующим диффузионным отжигом, а также исследование структуры, химического и фазового состава покрытия и его жаростойкости позволили сделать следующие выводы:

- для повышения жаростойкости изделий из титана и титановых сплавов предложено формировать на их поверхности покрытия на основе алюминидов титана;
- проведенный анализ позволил установить наиболее универсальный, производительный способ формирования алюминидов титана на поверхности изделий из титана и титановых сплавов-жидкофазное алитирование;
- на основании проведенных исследований установлены оптимальные составы активирующих флюсов и режимы жидкофазного алитирования тита;
- проведенные исследования показали, что при жидкофазном алитировании в результате фрагментации интерметаллидного слоя нельзя получить алюминидные покрытия требуемых толщин (30-100мкм);
- для получения покрытий на основе алюминидов титана на титане и титановых сплавов предложена двухстадийная технология, включающая жидкофазное алитирование и диффузионный отжиг;
- установлено влияние режимов диффузионного отжига на химический и фазовый состав многослойного алитированного покрытия на титане. Установлено влияние времени выдержки на процессы трансформации алюминидных слоев. Доминирующим слоем при двухстадийном алитировании является слой Ti_3Al ;

- проведенные исследования показали значительное увеличение жаростойкости, снижение скорости окисления в 2,5-10 раз титановых изделий с алитированным слоем;
- легирование алитированного слоя кремнием и цирконием повышает жаростойкость покрытия в 1,5-2 раза.

Проведенные исследования показали, что дальнейшая работа в направлении алитирования титана должна быть направлена на поиск наиболее эффективных легирующих компонентов, значительно повышающих жаростойкость поверхности изделий из титана и его сплавов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Blackburn M.J. // Trans. AIME. 1967. V. 239. N 8. P. 1200-1208.
2. Dezellus O. On the Liquid/Solid Phase Equilibria in the Al-Rich Corner of the Al-Si-Ti Ternary System // Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Springer Verlag. 2014. 35 (2). P. 137-145.
3. Ersatz für Cadmiumueberzüge in der Luftfahrt // Galvanotechnik. 1991. 82. №5. P. 1559.
4. Fischer I. Fortschritte bei der Verfahrenstechnik der galvanischen Aluminierung // Galvanotechnik. 1997. V. 88. №6. P. 1852.
5. Gros J.P., Sundman B., Ansara I. // Scr. Metall. 1988. V. 22. N 10. P. 1587-1591.
6. Kim K. W., Clemens H. (Eds.) (2003) Gamma Titanium Aluminides. TMS, Warrendale. PA. USA.
7. Loiseau A., Tendeloo G., Portier R. Ducastelle F. // J. Phys. 1985. V. 46. N 4. P. 595-613.
8. McCullough C., Valencia J.J., Levi C.G., Mehrabian R. // Acta Metall. 1989. V. 37. N 5. P. 1321-1336.
9. Murray J.L. // Metall. Trans. A. 1988. V. 19. N 2. P. 243-247.
10. Petzow G., Effenberg G. Ternary Alloys // Weinheim: VCH. 1990. V. 3. 646 p.
11. Sagel K., Schulz E., Zwicker U. // Z. Metallkunde. 1956. Bd. 48 № 8. P. 529-533.
12. Schubert K., Meissner H.G., Raman A., Rossteutscher W. // Naturwissenschaften. 1964. Bd. 51. P. 287.
13. Schull R.D., McAlister A.J., Reno R.C. // Titanium: Sci. and Technol. Proc. 5th Int. Conf. Munich. 1984. Oberursel. 1985. V. 3. P. 1459-1466.
14. Yang M.-R., Wu S.-K. Oxidation Resistance Improvement of TiAl Intermetallics Using Surface Modification // Bulletin of the College of Engineering, 2003. Vol. 89. P. 3–19.

15. Белоус В.Я., Варламова В.Е. и др. Ионно-плазменные покрытия для защиты от коррозии компрессорных лопаток и других деталей ГТД, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 20-24.

16. Богданович В.И., Докукина И.А. и др. Теплозащитные плазменные покрытия деталей двигателей / В сб. докл. Международной науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития двигателестроения». В 2 ч. Самара: СГАУ. 2009. Ч. 1. С. 49-50.

17. Гуревич Л. М., Трыков Ю. П., Жоров А. Н., Арисова В. Н. Диффузионное взаимодействие в титано-алюминиевом биметалле ВТ1-АД1 в присутствии жидкой фазы // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 3. ВолгГТУ. Волгоград. 2005. вып. 1. С. 9-12.

18. Гуревич Л.М. Механизмы структурообразования при взаимодействии титана с расплавом алюминия // Известия Волгоградского технического университета. 2013. № 6. С. 6-13.

19. Даутов С.С. Дегратация поверхности лопаток авиационных двигателей ГТД из интерметаллидного сплава TNM-B1 и разработка способов их защиты: дис. кандидата технических наук 05.07.05 / Даутов Станислав Сагитович. Уфа. 2017. 135 с.

20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общ. ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

21. Дриц М.Е., Райтбарг Л.Х. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение. М.: Металлургия. 1979. 678 с.

22. Емильянов А.В., Базин Ю.А., Замятин В.М., Найсыйров Я. А. О структурных превращениях в жидком алюминии // Изв. видов. Черная металлургия. 1985. № 5. С. 28-33.

23. Замалетдинов И.И., Сметкин А.А. и др. Влияние состояния поверхности стали 20Х3МВФ-Ш на коррозионные свойства нанопокртия TiAlN, нанесенного методом магнетронного распыления // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 3. С. 34а 1.

24. Земсков Г.В., Артющенко Н.И. Осаждение алюминия из газовой фазы // Защита металлов. 1970. № 4. С. 473-474.
25. Ильин А. А., Колачев Б. А., Польшкин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Москва. 2009. ВИЛС-МАТИ.
26. Ильин В.А., Панарин А.В. Алюминиевые покрытия и способы получения // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 4. С. 37-41.
27. Имаев Р. М., Имаев В. М. Механическое поведение субмикроструктурного интерметаллида TiAl при повышенных температурах. Физика металлов и металловедение. 1992. № 2. с. 125-129.
28. Ковтунов А.И., Семистенов Д.А., Сидоров В.П., Чермашенцева Т.В. Способ получения алюминиевых лигатур. Патент №2406774 от 29.12.2010.
29. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В. Исследование процессов смачивания и растекания алюминия по титану при формировании композиционных материалов пеноалюминий–титан // Цветные металлы. 2017. № 6. С. 74-78.
30. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов // МИСИС. 2005. 432 с.
31. Корнилов И.И., Нартова Т.Т., Чернышева С.П. // Изв. АН СССР. Металлы 1976. № 6. С. 192-198.
32. Кошелев В.Н. Особенности технологии нанесения пиролитических алюминиевых покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 2. С. 10-14.
33. Кошелев В.Н., Губенкова О.А. Исследование защитной способности пиролитических алюминиевых покрытий на стали 30ХГСА // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 1. С. 6-10.
34. Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение. 1981. 192 с.
35. Мигранов М.Ш., Шустер Л.Ш. Применение инструментальных нанокристаллических покрытий для интенсификации металлообработки деталей ГТД / В сб. докл. Международной науч.-техн. конф. «Проблемы и

перспективы развития двигателестроения». В 2 ч. Самара: СГАУ. 2009. Ч. 2. С. 122-123.

36. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С. и др. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 71-81.

37. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М. и др. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 3-8.

38. Пересыпкин В.И. Прочность корпуса морских судов и защита от коррозии: Сб. науч. тр. М.: Транспорт. 1990. 121 с.

39. Плихунов В.В., Петров Л.М. Оборудование, технологии и методы контроля для осуществления комплексного подхода к формированию многофункциональных покрытий и модифицированных слоев методом вакуумной ионно-плазменной обработки Ф сб. докл. VIII науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон 2010». М.: ЦАГИ. 2010. С. 183-193.

40. Плихунов В.В., Петров Л.М. Комбинированная вакуумная ионно-плазменная обработка поверхности конструкционных металлических материалов / В сб. докл. VIII науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон—2010». М.: ЦАГИ. 2010. С. 194-198.

41. Разуваев Г.А. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М.: Наука. 1986. 256 с.

42. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г. Металлоорганические соединения в электронике. М.: Наука. 1972. 479 с.

43. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Успехи физических наук. 1972. Т. 108. Вып. 1. С. 3-42.

44. Рябов В.Р., Рабкин Д.М., Курочко Р.С., Стрижевская Л.Г. Сварка разнородных металлов и сплавов. М.: Машиностроение. 1984. 239 с.

45. Серода Б. П., Жеребцов А. А. Исследование структурообразования алюминидов титана при их получении методом СВС. 2008.

46. Симанавичюс Л.Э., Карнавичус А.П. Электроосаждение алюминия из о-, м-, п-ксилольных растворов $AlBr_3$ и некоторые свойства покрытий // Труды АН ЛитССР. Сер. Б. 1971. Т. 1(64). С. 83-93.

47. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия. 1989. 456 с.

48. Х. Ри, Э. Х. Ри, С. Н. Химухин, В. Э. Ри, Т. С. Зернова, Г. А. Князев. Тепловое воздействие на структурообразование и свойства алюминиевых сплавов // Вестник ТОГУ. 2013. № 2 С. 137-144.

49. Шавкунов С.П., Чернышев В.Е. Исследование электрохимических превращений в ортоксидольном электролите алюминирования и влияние следов воды на эти процессы // Вестник Пермского университета. Сер. «Химия». 2011. № 3. С. 3936.

50. Шашкин О.В. Вакуумная контейнерная пайка титановых и титано - алюминиевых конструкций припоями на основе алюминия: дис. канд. тех. наук: (27.10.2006) / Шашкин Олег Валентинович. ТГУ Тольятти. 2006. 164 с.

51. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник. М.: Машиностроение. 1985. 248 с.