УДК 621.762; 537.523.4
DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-55-61

Использование алюминидов титана для создания электроискровых покрытий

© 2015 г. **С.А. Пячин, Т.Б. Ершова, А.А. Бурков, Н.М. Власова, В.С. Комарова**

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН

Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН

Статья поступила в редакцию 12.02.14 г., доработана 18.07.14 г., подписана в печать 24.07.14 г.

Пячин С.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент, зав. лабораторией Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). Тел.: (4212) 72-52-29. Факс: (4212) 22-65-98. E-mail: pyachin@mail.ru.

Ершова Т.Б. – докт. техн. наук, зам. директора по науке этого института. Тел.: (4212) 22-65-98. E-mail: secretar@im.febras.net.

Бурков А.А. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. этого института. E-mail: burkovalex@mail.ru.

Власова Н.М. – канд. техн. наук, науч. сотр. этого института. Тел.: (4212) 22-69-56. E-mail: vlasova64@yandex.ru.

Комарова В.С. – мл. науч. сотр. Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Ким-Ю-Чена, 65). Тел.: (4212) 70-30-20. E-mail: komarova@itig.as.khb.ru.

В качестве легирующих электродов для создания электроискровых покрытий использованы алюминиды титана ($TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al), полученные методами порошковой металлургии. Интерметаллидные покрытия наносили на стальные подложки в среде аргона или азота. Микроструктуру и состав полученных покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Установлено, что в созданных покрытиях присутствуют исходные фазы Ti–Al-интерметаллидов, однако соотношение между концентрациями Ti и Al, по сравнению со стехиометрическим, смещается в сторону алюминия. При осаждении алюминидов титана в азоте дополнительно в поверхностных слоях образуется нитрид титана. Термические и триботехнические испытания показали, что Ti_3Al-покрытие, нанесенное в азоте, обладает высокой износостойкостью и жаростойкостью.

Ключевые слова: интерметаллиды, алюминиды титана, электроискровое легирование, покрытие, микротвердость, жаростойкость.

Titanium aluminides ($TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al) fabricated by powder metallurgy are used as alloying electrodes for the formation of electrospark coatings. Intermetallic coatings are deposited on steel substrates in the argon or nitrogen medium. The microstructure and composition of fabricated coatings are investigated by scanning electron microscopy, X-ray structural analysis, and electron probe microanalysis. It is established that initial phases of Ti–Al intermetallic compounds are present in fabricated coatings, but the ratio between Ti and Al concentrations shifts towards aluminum compared with the stoichiometric one. When depositing titanium aluminides in nitrogen, titanium nitride is additionally formed in surface layers. Thermal and tribotechnical tests showed that the Ti_3Al coating deposited in nitrogen possesses high wear resistance and heat resistance.

Keywords: intermetallic compounds, titanium aluminides, electrospark alloying, coating, microhardness, heat resistance.

Введение

В настоящее время повышенное внимание уделяется получению сплавов на основе интерметаллидов, в частности алюминидов титана, обладающих уникальной комбинацией прочностных свойств, малой плотности, высокой коррозионной стойкости, жаростойкости и жаропрочности, что делает их весьма привлекательными для различных областей машиностроения [1]. Интерметаллидные сплавы имеют особое значение как перспективные конструкционные материалы, но их все чаще используют для создания защитных покрытий [2—5].

Среди потенциальных методов нанесения интерметаллидных покрытий отдельно можно выделить технологию электроискрового легирования (ЭИЛ), которая обладает рядом преимуществ и основана на переносе металлов с анода на катод при импульсном воздействии электрических разрядов и перемешивании металлов в расплавленном состоянии, что позволяет формировать однородный по составу поверхностный слой с высокой адгезией с подложкой [6, 7]. Однако ограничение по толщине, шероховатость электроискровых покрытий и необходимость экспериментально

подбирать оптимальные режимы нанесения для каждой пары электродных материалов сдерживают широкое применение данного метода. Тем не менее электроискровое легирование весьма перспективно для создания интерметаллидных покрытий, что подтверждается результатами различных исследований. В работах [8, 9] показана возможность нанесения методом ЭИЛ сплава железа с алюминием в форме присадочной проволоки на поверхность хромсодержащей стали, а также осаждения интерметаллидного FeAl-сплава на аустенитную нержавеющую сталь 316L. Данные покрытия имели удовлетворительную коррозионную стойкость. Наноструктурное электроискровое покрытие на основе Al и Al_3Ni было получено с использованием эвтектического сплава алюминия и никеля, изготовленного литьем в кокиле [10]. Также методом ЭИЛ на стали 30 и 20Х13 были нанесены интерметаллидные сплавы никеля, алюминия и титана [11]. Установлено, что покрытие на основе сплава 79%Ni—20%Al обладает высокими жаростойкостью и сплошностью.

Для создания легирующих электродов широко применяют методы порошковой металлургии, позволяющие значительно сократить расходы на изготовление материалов без потери функциональных свойств [12]. Кроме того, посредством компактирования ультрамелкодисперсных порошков металлов с последующим спеканием можно получить сплавы с размером кристаллических зерен менее 100 нм.

Цель данной работы заключалась в синтезе алюминидов титана с различными стехиометрическими соотношениями методами порошковой металлургии и последующем использовании данных материалов в качестве легирующих электродов для нанесения электроискровых покрытий. Необходимо было выяснить условия формирования интерметаллидных покрытий, изучить их структуру и состав, а также стойкость при механических и термических испытаниях.

Методы получения и исследования материалов

В качестве исходных материалов для синтеза алюминидов титана использовали стружку технического титана ВТ1-0 и алюминиевую пудру ПАП-1. Титан размалывали в атмосфере аргона до среднего размера частиц 9 мкм. Средний размер частиц алюминия составлял 25 мкм.

Порошковые материалы смешивали в молярных отношениях 3Т : Al, Ti : Al, Ti : 3Al в шаровой мельнице РМ 400 в течение 4 ч в атмосфере аргона при частоте вращения 250 об/мин и соотношении масс измельчающих тел и обрабатываемого материала соответственно 13 : 1. Смеси были спрессованы и спечены при температуре 1100 °С в течение 4 ч в вакууме 10^{-2} Па с последующим охлаждением в печи. Интерметаллиды были получены в форме брусков размером 4×4×40 мм, что позволяло использовать их непосредственно в качестве легирующих электродов — анодов.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, основу полученных сплавов составляли необходимые фазы: $TiAl_3$, TiAl, Ti_3Al — только в последних двух материалах присутствовало небольшое количество непрореагировавшего титана (рис. 1). Внутренняя структура алюминидов титана представляла собой каркас из сплавленных частиц диаметром 100—200 мкм, внутри которых различимы более мелкие зерна. Границы кристаллитов покрыты тонким слоем оксидов, образовавшихся из-за остаточного кислорода в порах спрессованных образцов. Наличие пор хоть и снижало прочность сплавов, однако способствовало увеличению скорости электроэрозионного разрушения интерметаллидов и, как следствие, повышало количество перенесенного вещества с анода на катод.

Покрытия были нанесены с помощью электроискровой установки IMES-40, разработанной в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Частота следования разрядных импульсов составляла 1 кГц, а длительность разрядов — 0,1—0,2 мс. Амплитуда импульсов тока была 110±10 А, межэлектродное напряжение — 30±5 В. Частоту колебаний вибратора выбирали из диапазона 100—300 Гц таким образом, чтобы исключить «схватывание» электродов при остывании расплавленных металлов в области разряда. В качестве подложек-катодов применялись пластины из стали 35 размером 10×10×5 мм. Покрытия осаждали при обдуве поверхности катодов аргоном или азотом.

Для контроля переноса вещества с анода на катод электроды взвешивали через каждую мину-

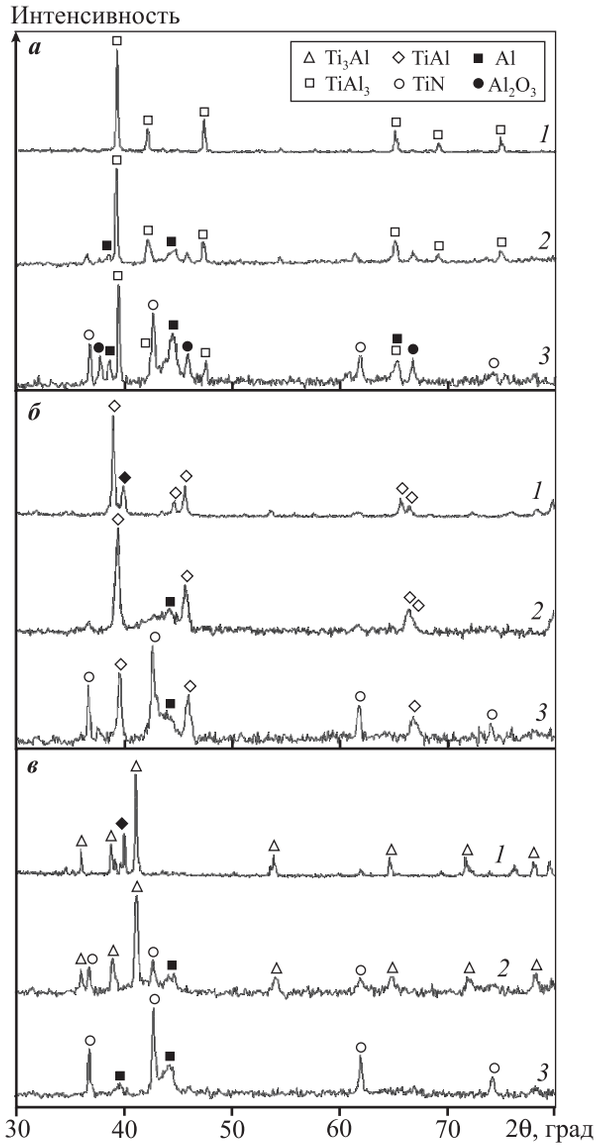

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы электроискровых покрытий на основе $TiAl_3$ (***а***), TiAl (***б***) и Ti_3Al (***в***)

1 – исходный сплав; ***2*** – покрытие, полученное в аргоне; ***3*** – покрытие, полученное в азоте

ту электроискровой обработки на весах «Vibra HT» с точностью 10^{-4} г. Микроструктуру покрытий исследовали с применением оптического микроскопа МИМ-10 и растрового электронного микроскопа EVO 40HV. Микрозондовый элементный анализ проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY 350, встроенного в электронный микроскоп. Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в CuK_α-излучении. В целях идентификации линий рентгенограмм применялся программный пакет PDWin (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Для измерения микротвердости по методу Виккерса использовали микротвердомер ПМТ-3М с нагрузкой 0,49 Н. Износостойкость и толщину покрытий определяли с помощью трибометра «Calotester CSM Instruments» по схеме «вращающийся шар — плоскость» с применением порошка оксида алюминия в качестве абразивного материала. Стойкость полученных образцов к высокотемпературной газовой коррозии исследовали на дериватографе 1000-Q посредством нагрева и изотермической выдержки образцов при t = 800 °С.

Кинетика массопереноса

Кинетические кривые изменения масс электродов при нанесении разных Ti—Al-интерметаллидов показаны на рис. 2. Видно, что масса анода уменьшается из-за разрушения под действием разрядов, а масса катода растет за счет осаждения анодного материала. Скорости электрической эрозии алюминидов титана отличаются: Ti_3Al подвержен наибольшему разрушению, а TiAl более стоек к воздействию разрядов. Интерметаллиды переносятся на катод также по-разному. По абсолютному значению наибольшего привеса катода удалось достичь при нанесении $TiAl_3$ в аргоне. Однако если сравнивать относительный параметр — коэффициент массопереноса k, равный отношению максимального привеса катода к соответствующему значению убыли анода, для разных алюминидов, то можно заметить, что TiAl переносится с меньшими потерями массы (см. таблицу). В противоположность ему, сплав Ti_3Al плохо закрепляется на поверхности стального катода (k < 20 %). Значения коэффициента k при нанесении покрытий в аргоне примерно в 2 раза выше, чем в случае использования азота.

Один из известных недостатков электроискрового легирования — это ограничение продолжительности осаждения металлов из-за накопления дефектов в поверхностных слоях и их разрушения при длительном электроискровом воздействии, что проявляется в снижении массы катода после определенного времени обработки. Выполненные исследования показали, что наиболее оптимальное удельное время нанесения интерметал-

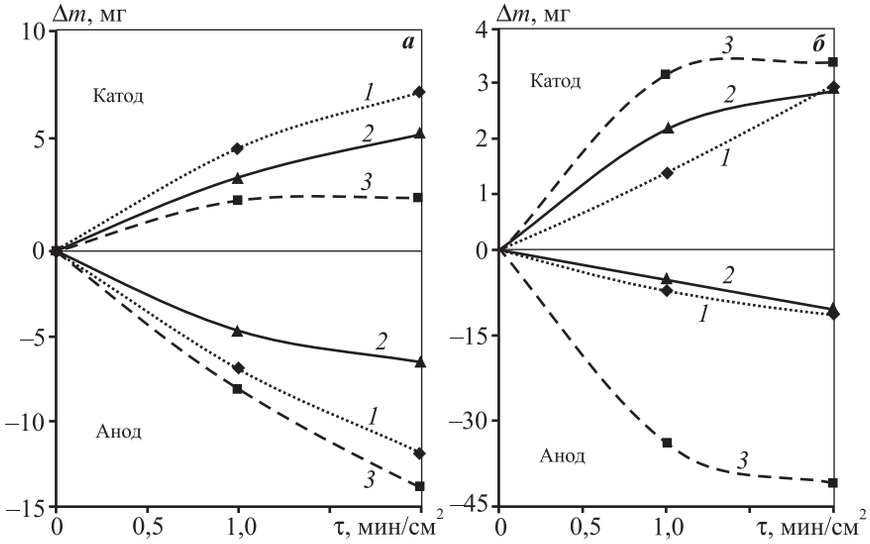

Рис. 2. Кинетика изменения масс электродов при электроискровом осаждении интерметаллидов на сталь 35 в аргоне (***а***) и азоте (***б***)
1 – $TiAl_3$, ***2*** – TiAl, ***3*** – Ti_3Al

Характеристики интерметаллидных покрытий, нанесенных в разных газах

Покрытие	Коэффициент массопереноса *k*, %		Средняя толщина покрытия, мкм		Микротвердость, ГПа		Износостойкость, 10^2 Н·м/мм^2	
	Аргон	Азот	Аргон	Азот	Аргон	Азот	Аргон	Азот
$TiAl_3$	58	30	31	29	3,0	5,4	4,4	4,7
TiAl	71	28	49	43	8,8	8,2	3,3	2,9
Ti_3Al	18	9	17	19	9,7	10,7	4,5	8,6

Примечание. Микротвердость стальной основы составляет 2,2 ГПа, а износостойкость стальной подложки без покрытия равна $3{,}0 \cdot 10^2$ Н·м/мм^2.

лидных покрытий составляет 1,5—2,0 мин/см^2. За этот период средняя толщина осажденных слоев достигает 17—49 мкм (см. таблицу).

Микроструктура и состав покрытий

Анализируя рентгеновские дифрактограммы электроискровых покрытий на основе алюминидов титана (см. рис. 1), можно заметить, что фазовые составы нанесенных в аргоне слоев близки к составам исходных интерметаллидных сплавов. На рентгенограммах покрытий, осажденных в азоте, дополнительно наблюдаются линии нитрида титана TiN. По микроструктуре поверхностные слои из алюминидов титана отличаются как друг от друга, так и от стальной основы. Особенно это характерно для покрытий, полученных в азоте, СЭМ-изображения поперечных сечений которых в режиме отраженных электронов представлены на рис. 3. Наиболее типичные концентрации элементов, измеренные в различных точках сечений методом микрозондового анализа, также приведены на рис. 3 вместе со спектрами характеристического рентгеновского излучения.

Исследования показали, что основу покрытия $TiAl_3$ составляет сплав титана и алюминия с малым количеством железа (не более 10 ат.%). Соотношение между атомными концентрациями Al и Ti близко к исходному 3 : 1 (рис. 3, спектр *3*). В покрытии имеются участки с пониженной плотностью (темные области на рис. 3, *а*), на которых концентрации алюминия и кислорода более высоки по сравнению с титаном и железом (рис. 3, спектр *1*). Вероятно, они представляют собой места сосредоточения оксида алюминия, который обнаружен посредством рентгенофазового анализа (РФА). Данные области, как правило, вытянуты и, по-видимому, представляют собой окисленные границы между перенесенными частицами исходного сплава. Более плотные участки (светлые области на рис. 3, *а*), распределенные равномерно по всему объему покрытия, содержат азот, близкий по содержанию к титану (рис. 3, спектр *2*), что указывает на присутствие в данных областях TiN.

Покрытие TiAl является достаточно однородным. Можно заметить, что граница между основой и осажденным слоем не так ярко выражена из-за интенсивного перемешивания элементов анода с материалом стальной подложки (см. рис. 3, *б*). На это указывает тот факт, что концентрация железа в покрытии больше, чем в $TiAl_3$-покрытии, и достигает 30—39 ат.%. По данным РФА, интерметаллид TiAl присутствует в поверхностном слое как отдельная фаза. Тем не менее концентрационное соотношение между Ti и Al, по сравнению

со стехиометрическим, смещено в сторону алюминия, содержание которого в 2,0—2,5 раза выше, чем титана (рис. 3, спектр *4*). Недостаток титана и отсутствие азота внутри осаждаемого слоя позволяют предположить наличие эрозии во время электроискровой обработки поверхностных участков, содержащих хрупкий нитрид титана, что косвенно подтверждается 3-кратным снижением скорости привеса катода при продолжительности осаждения TiAl свыше 1 мин/см^2 (см. рис. 2, *б*).

Основу покрытия из Ti_3Al составляет тройной сплав Ti—Al—Fe (рис. 3, *в*, спектр *5*), в котором концентрация титана в 2—3 раза выше, чем алюминия, и в 1,5—2,0 раза больше концентрации железа. Азот наблюдается лишь в верхних слоях осажденного слоя (рис. 3, спектр *б*). На рентгеновской

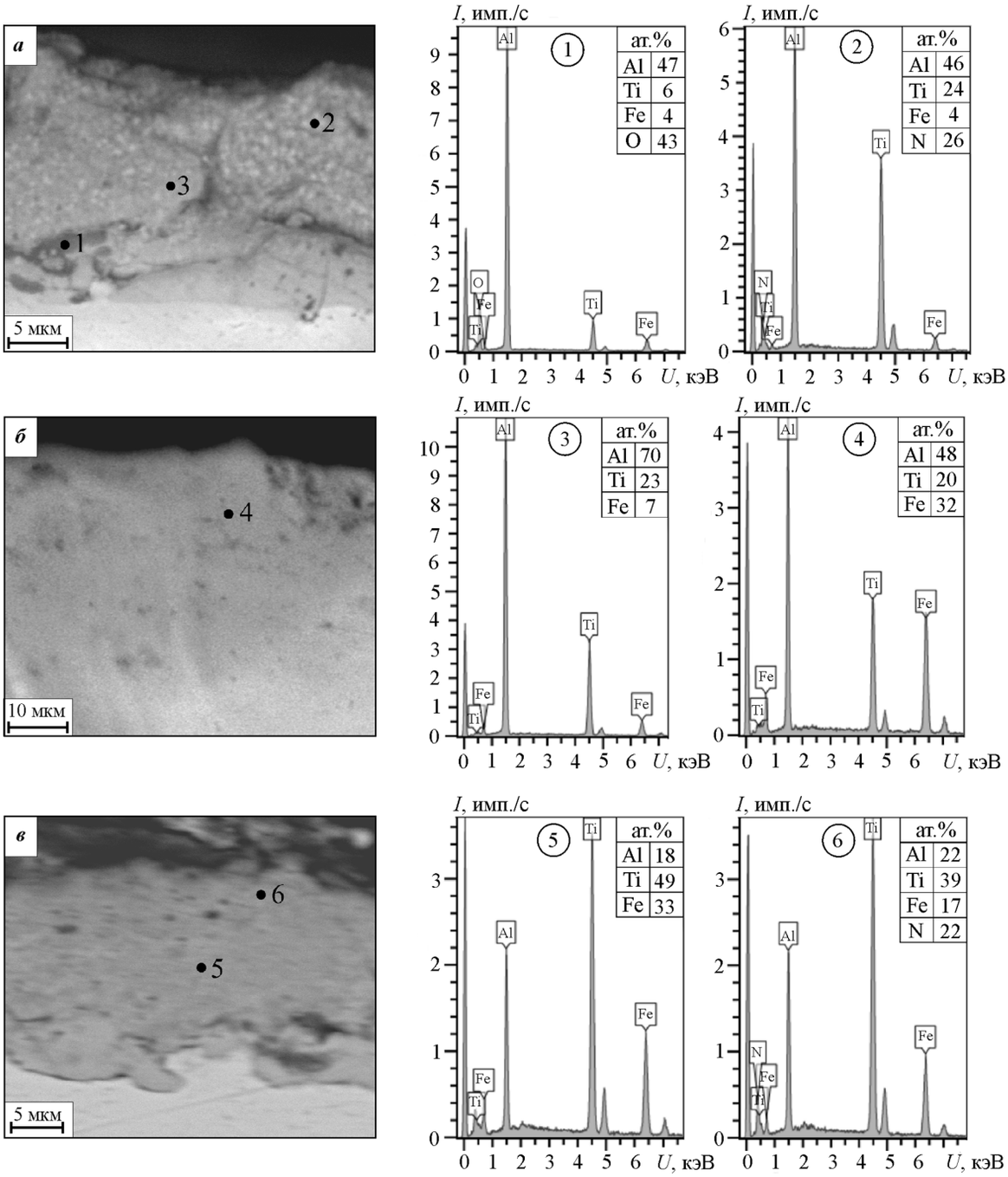

Рис. 3. Слева – СЭМ-изображения сечений образцов с покрытиями, полученными в азоте при нанесении $TiAl_3$ (***а***), TiAl (***б***) и Ti_3Al (***в***); справа – EDX-спектры и элементный состав в указанных на фотографиях слева точках

дифрактограмме покрытия, полученного в азоте, в отличие от нанесенного в аргоне, линии интерметаллида Ti_3Al не наблюдаются, зато присутствуют рефлексы нитрида титана (см. рис. 1, *в*). В осажденном слое встречаются поры. Граница между основой и покрытием различима, но она чрезвычайно изогнута, что является следствием конвективного перемешивания металлов разной плотности.

Результаты испытаний полученных покрытий

Микротвердость покрытий оценивали путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамидки в участки поверхностей полученных образцов. При этом глубина отпечатков индентора в среднем была равна 4 мкм и не превышала толщины покрытий. Результаты измерений микротвердости осажденных слоев представлены в таблице. Видно, что у всех интерметаллидных покрытий она выше по сравнению со сталью 35, на которую они наносились. Наибольшую микротвердость имеет Ti_3Al-покрытие, а наименьшую — $TiAl_3$, что вполне закономерно и соответствует твердости исходных сплавов. Прочностные характеристики модифицированных слоев из одного и того же интерметаллида не отличались существенно в зависимости от состава газа, за исключением покрытия из $TiAl_3$ — при осаждении в азоте микротвердость была в 1,8 раза выше, чем в аргоне.

Стойкость полученных интерметаллидных покрытий к микроабразивному износу оказалась не столь высока, как ожидалось (см. таблицу). Она была близка к износостойкости стальной подложки либо незначительно (в 1,5 раза) ее превышала. Анализ поверхности сфероидальных кратеров, образовавшихся во время трения, свидетельствует о том, что основным механизмом разрушения интерметаллидных покрытий при триботехнических испытаниях является абразивный износ за счет срезания металла частицами корунда. Только Ti_3Al-покрытие, осажденное в азоте, показало удовлетворительное сопротивление износу за счет насыщения поверхности нитридом титана.

Проверкой образцов с интерметаллидными покрытиями на коррозионную стойкость путем нагрева в воздушной среде установлено, что их массы увеличиваются непрерывно в течение высокотемпературной выдержки, но с разной скоростью (рис. 4). Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, прирост массы происходит главным образом вследствие образования оксида Fe_2O_3 (рис. 5). Алюминий и титан окисляются значительно медленнее из-за возникновения оксидной пленки, затрудняющей диффузию кислорода, поэтому концентрации оксидов Al_2O_3 и TiO_2 малы. Отсутствие рефлексов алюминидов титана на дифрактограммах большинства покрытий после испытания на жаростойкость объясняется присутствием на поверхности окисленного слоя, толщина которого превышает глубину проникновения рентгеновского излучения.

Среди исследуемых образцов покрытия из TiAl и $TiAl_3$, полученные в аргоне, оказались менее стойкими к термическому нагреву. Покрытия Ti_3Al и TiAl, осажденные в азоте, обладают наибольшей жаростойкостью и снижают скорость окисления стали в 10—15 раз, что, по-видимому, объясняется повышенным содержанием нитрида титана и низкой скоростью его окисления до рутила [13]. Для получения более высокой стойкости образцов к газовой коррозии необходимо уменьшить концентрацию железа в осажденных поверхностных слоях. Таким образом, формирование нитрида титана при нанесении алюминидов титана в азоте благоприятно влияет как на коррозионную стойкость, так и на сопротивление износу интерметаллидных покрытий.

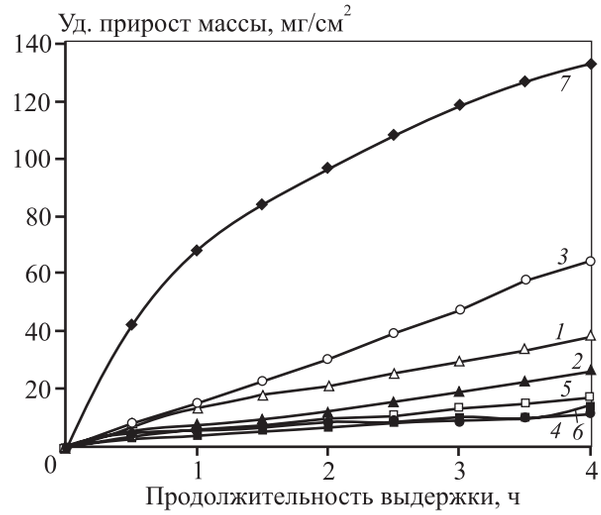

Рис. 4. Результаты термических испытаний (t = 800 °C) образцов с интерметаллидными покрытиями

1 – $TiAl_3$, аргон; ***2*** – $TiAl_3$, азот; ***3*** – TiAl, аргон; ***4*** – TiAl, азот; ***5*** – Ti_3Al, аргон; ***6*** – Ti_3Al, азот; ***7*** – сталь 35

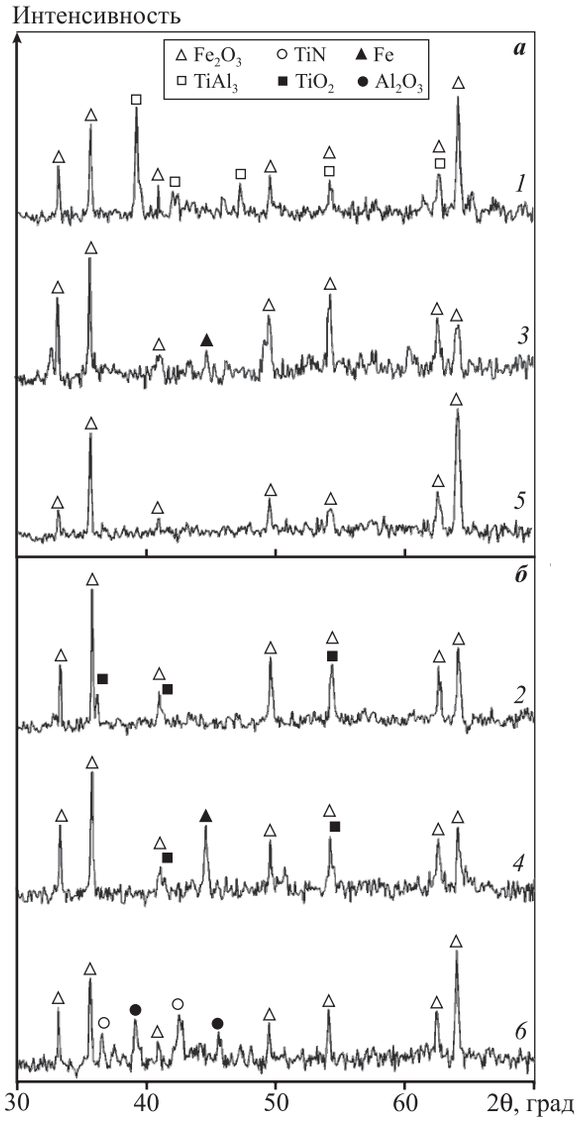

Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов с интерметаллидными покрытиями, полученными на стали 35 в аргоне (***а***) и азоте (***б***), после испытания на жаростойкость

1, 2 – $TiAl_3$; ***3, 4*** – TiAl; ***5, 6*** – Ti_3Al

Выводы

1. Методами порошковой металлургии получены алюминиды титана $TiAl_3$, TiAl и Ti_3Al, которые использованы для нанесения электроискровых покрытий на подложки из стали 35. Средняя толщина интерметаллидных покрытий составила 17—49 мкм. По данным РФА, состав интерметаллидного сплава, как правило, сохраняется при переносе его с анода на катод, однако в покрытиях, по сравнению с исходным алюминидом, концентрация алюминия несколько выше, а титана — ниже. При осаждении в азоте в поверхностных слоях дополнительно формируется нитрид титана, количество которого в покрытии возрастает с увеличением содержания титана в интерметаллиде.

2. Испытания показали, что нанесение Ti_3Al-покрытия в азоте обеспечивает повышение износостойкости стальной подложки в 3 раза, а жаростойкости — в 10 раз. При высокотемпературном нагреве деградация покрытий происходит за счет окисления железа, поэтому требуются дополнительные меры по снижению его проникновения из основы в осаждаемый слой.

Авторы благодарят Л.П. Метлицкую и Н.М. Потапову за помощь в подготовке и исследовании образцов. Работа выполнена в рамках реализации Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток».

Литература

1. *Ильин А.А., Колачёв Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.
2. *Budilov V., Kireev R., Kamalov Z.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375–377. P. 656.
3. *Setsuhara Y., Ohsako H., Makino Y., Miyake S.* // Surf. Coat. Technol. 1994. Vol. 66. P. 495.
4. *Kurzina I.A., Kozlov E.V., Sharkeev Yu.P.* et al. // Ibid. 2007. Vol. 201. P. 8463.
5. *Guo B., Zhou J., Zhang S.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. P. 9301.
6. *Лазаренко Н.И., Лазаренко Б.Р.* // Электрон. обраб. материалов. 1977. № 3. С. 12.
7. *Верхотуров А.Д.* Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995.
8. *Jamnapara N.I., Frangini S., Avtani D.U.* et al. // Surf. Eng. 2012. Vol. 28, № 9. P. 700.
9. *Frangini S., Masci A.* // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 184. P. 31.
10. *Heard D.W., Brochu M.* // J. Mater. Process. Technol. 2010. Vol. 210. P. 892.
11. *Ерёмина К.П., Астапов И.А., Химухин С.Н.* и др. // Упрочн. технологии и покрытия. 2013. № 10. С. 8.
12. *Николенко, С.В. Верхотуров А.Д.* Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005.
13. *Avasarala B., Haldar P.* // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 56. P. 9024.