

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА В ВАКУУМЕ НА ПОВЕДЕНИЕ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА γ -TiAl

Ю. В. ФАЛЬЧЕНКО, Л. В. ПЕТРУШИНЕЦ, В. Е. ФЕДОРЧУК

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В работе рассмотрено влияние температуры нагрева в вакууме и времени выдержки на восстановление оксидной пленки на поверхности интерметаллидного сплава γ -TiAl. Анализ работ по диффузионной сварке алюминидов титана показал, что существует значительный разброс в рекомендованных авторами режимах сварки (температуре, давлении и продолжительности процесса). Проанализировано влияние концентрации кислорода, содержащегося в оксидном слое на контактных поверхностях образцов, на их схватывание в процессе нагрева в вакууме. Экспериментально установлено, что с повышением температуры нагрева предварительно окисленных образцов из алюминида титана с 900 до 1200 °С характер рельефа поверхности в зоне контакта меняется с плоскостного на объемный. Установлено, что нагрев окисленных образцов из интерметаллидного сплава γ -TiAl в условиях вакуума при 1200 °С в течение 20 мин под давлением 5 МПа позволяет уменьшить содержание кислорода в стыке в 5 раз с 40,99 до 6,12...7,74 мас. %. Библиогр. 18, табл. 2, рис. 7.

Ключевые слова: интерметаллидный сплав γ -TiAl, оксид, вакуум, температура нагрева

Интерметаллидные сплавы на основе γ -TiAl рассматриваются как перспективные материалы для изготовления узлов авиакосмической техники, которые работают при повышенных температурах. Преимущество таких сплавов перед другими обусловлено, главным образом, низкой удельной плотностью и высокой жаропрочностью.

В работах [1, 2] была показана возможность получения сварных соединений из γ -TiAl с применением многослойных фольг системы Al-Ti. При этом определены оптимальные режимы сварки: температура нагрева $T = 1200$ °С, давление сжатия $P = 20$ МПа, продолжительность выдержки под давлением $t = 20$ мин.

В работах других авторов [3–7] существуют значительные отличия по применяемым режимам сварки (табл. 1). Так в работе [3] рекомендуется температура сварки $T = 1350$ °С при величине давления $P = 10$ МПа и продолжительности процесса $t = 45$ мин. В работах [4, 5] оптимальным считают режим сварки: $T = 1150...1200$ °С при давлении $P = 15...20$ МПа и продолжительности процесса $t = 60$ мин. Авторы работы [6] рекомендуют значительное увеличение продолжительности процесса сварки до $t = 180$ мин при температуре $T = 1100$ °С и давлении $P = 20$ МПа. В работе [7] получены удовлетворительные результаты при применении повышенных значений давления $P = 300$ МПа и промежуточной прослойки из сплава титана VT1.

Известно, что свариваемость сплавов титана определяется их газопоглоще-

нием, толщиной оксидной пленки на контактных поверхностях, а также структурными превращениями в металле [8]. При диффузионной сварке в вакууме сплавов на основе титана очистку свариваемых поверхностей от оксидных пленок связывают с растворением их в металле, а также возникновением в стыке растягивающих напряжений при приложении давления, приводящих к растрескиванию более твердых и хрупких оксидных пленок, рекристаллизационными процессами.

При нагреве в вакууме на контактной поверхности состыкованных деталей происходят сложные физико-химические процессы, связанные с автовакуумированием их внутреннего объема, нагревом газа внутри него, сорбцией и десорбцией, разрушением оксидных пленок. Так в работе [9] показана принципиальная возможность при нагреве металлов их автовакуумирования и самоочистки контактных поверхностей от оксидных пленок.

Авторы работы [10] на основе исследования сплавов титана VT1, OT4, VT6 приходят к выводу, что процесс растворения оксидных пленок в металлической матрице сплавов контролируется диффузией кислорода в ней. Анализ кинетиче-

Таблица 1. Рекомендованные режимы сварки интерметаллидных сплавов на основе γ -TiAl

Сплав, ат. %	Режим сварки			Источ-ник
	T , °С	P , МПа	t , мин	
Ti-48Al-2Mn-2Nb	1350	10	45	[3]
Ti-47Al-4 (Cr, Nb, Mn, B)	1200	20	60	[4]
Ti-47Al-4 (Cr, Nb, Mn, B)	1150	15	60	[5]
Ti-47,9Al	1100	20	180	[6]
Ti-44,7Al-4,65Nb-2,73Mn-0,31B	850	300	20	[7]

ских кривых растворения оксидов в сплаве ВТ1 свидетельствует о затухающем характере процесса растворения оксидов. В отличие от сплава ВТ1 в легированных алюминием сплавах ОТ4 (3,5Al, 1,5Mn) и ВТ6 (6Al, 4,5V) характер растворения оксидных пленок более сложный. Окисление на воздухе сплавов титана, легированных алюминием, сопровождается образованием на их поверхности слоя с повышенным содержанием алюминия.

Проведенные в работе [8] исследования показали, что отжиг при температуре нагрева $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12...15 мин в условиях автовакуумирования образцов из сплава ОТ4-1 (1,5Al, 1,0Mn) с исходной толщиной оксидной пленки около 54 нм (светло-голубого цвета) обеспечивает ее обесцвечивание, что соответствует толщине оксидной пленки около 20 нм.

По данным работы [11] по мере повышения температуры нагрева и развития физического контакта между свариваемыми поверхностями создаются условия для «безокислительного» отжига, что приводит к растворению кислорода в титане, а в зоне стыка в виде пленки остаются химические соединения алюминидов. Формирование сварного соединения будет контролироваться диффузионным процессом понижения концентрации алюминия до уровня, когда невозможно существование его химических соединений.

Таким образом, можно предположить, что для получения соединений из интерметаллидных сплавов на основе алюминидов титана, имеющих повышенное содержание алюминия, также важным является вопрос восстановления оксидной пленки на контактных поверхностях образцов.

Известны работы, посвященные исследованию стойкости к окислению как интерметаллидных сплавов на основе γ -TiAl [12–14], так и покрытий на этих сплавах [15, 16].

Однако для интерметаллидных сплавов γ -TiAl вопрос влияния технологических параметров диффузионной сварки на физико-химическое состояние контактной поверхности не исследован. В связи с этим цель данной работы состояла в исследовании влияния температуры нагрева на растворение оксидной пленки на поверхности γ -TiAl.

Материалы и методы исследования. Исследования проводили на образцах интерметаллида γ -TiAl (Ti–33,36Al–4,97Nb–2,68Cr, мас. %). Размер образцов составлял $10 \times 8 \times 3$ мм. Поверхности образцов шлифовали на наждачной бумаге Р400. Нагрев образцов проводили в установке У-394М (рис. 1). Образцы нагревали со скоростью $\nu = 150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали в течение 5 мин, после чего их окисляли на воздухе.

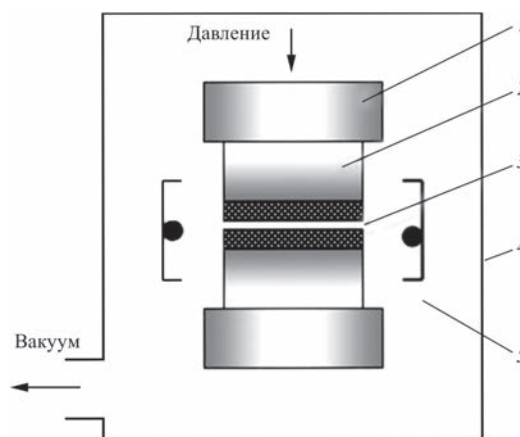


Рис. 1. Схема проведения экспериментов в установке У-394М (описание 1–5 см. в тексте)

В дальнейшем образцы из интерметаллида (2), имеющие на контактных поверхностях (3) слой оксида в состыкованном виде устанавливали между пуансонами (1) и нагревали в вакуумной камере установки (4) электроннолучевым нагревателем щелевого типа (5) до температуры: $T = 900, 1050$ и $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 20$ мин при вакууме $B = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Усилие поджатия образцов составляло $P = 5$ МПа. После остывания до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы вынимали из вакуумной камеры и разъединяли. Поверхности образцов исследовали методами оптической и электронной микроскопии. Микромеханические характеристики поверхностных слоев металла оценивали с помощью прибора ПМТ-3 с нагрузкой 2 Н.

Необходимо отметить, что основными методами исследования кинетики взаимодействия сплавов титана с кислородом, которые проводились в 1970–1980 гг., были методы: интерференционной индикации, эллипсометрии и гравиметрии. В нашем случае исследование структуры и определение ее элементного состава проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на базе аналитического комплекса, состоящего из сканирующего электронного микроскопа JSM-35 CF фирмы «JEOL» и рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии рентгеновских квантов (модель INCA Energy-350 фирмы «Oxford Instruments»). Как отмечается в ряде работ [17, 18] данный метод успешно применяется для исследования кинетики окисления металлов.

Экспериментальные результаты и обсуждение. После окисления поверхность образцов имела плотную оксидную пленку темно-серого цвета (рис. 2). Микротвердость интерметаллидного сплава γ -TiAl в исходном виде составляет 4,6 ГПа. После окисления наблюдается значительное повышение микротвердости до 13 ГПа.

Согласно данным работы [6] оксидная пленка темно-серого цвета на поверхности γ -TiAl состоит из TiO_2 (рутила) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

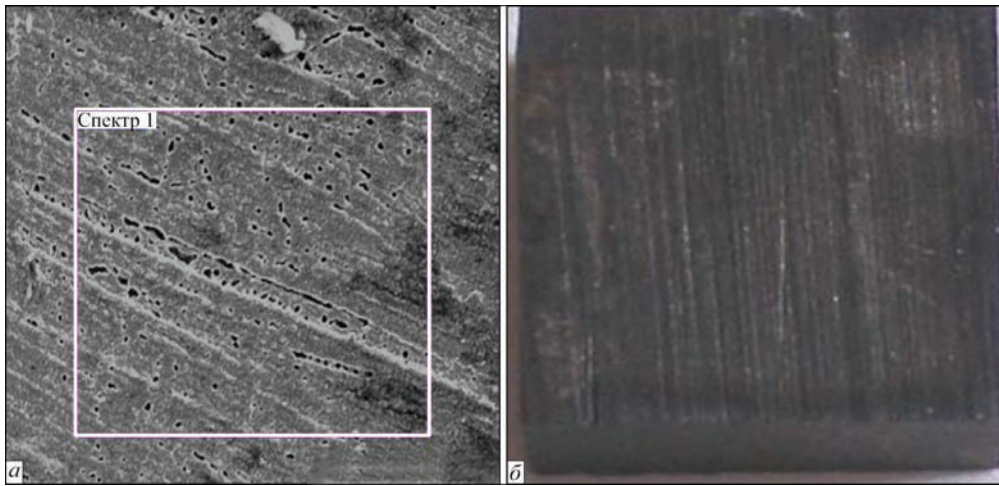


Рис. 2. Вид поверхности образца γ -TiAl после нагрева в вакууме и окисления на воздухе: *a* — электронная ($\times 250$); *б* — оптическая ($\times 25$) микроскопия

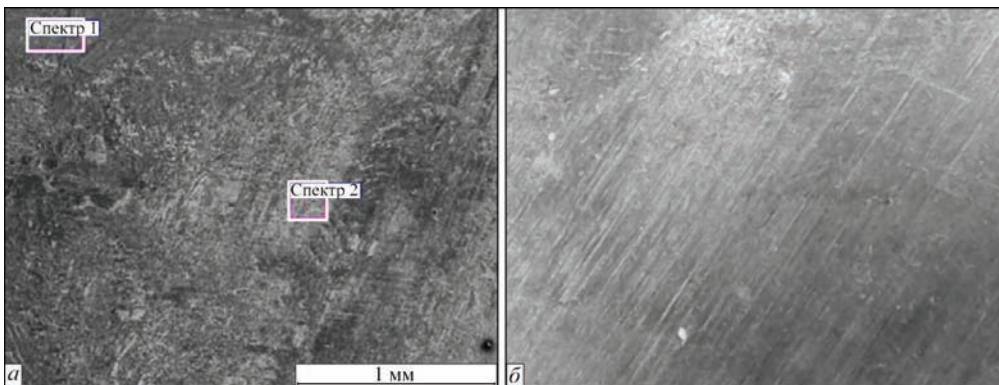


Рис. 3. Вид поверхности образца γ -TiAl после нагрева в вакууме при 900 °С: *a* — электронная ($\times 30$); *б* — оптическая ($\times 50$) микроскопия

После окисления содержание кислорода на поверхности образца составляет 40,99 мас. % (табл. 2).

Как показали наши исследования автовакуумирование образцов (рис. 1) при их нагреве в вакууме до 900 °С и выдержка в течение 20 мин позволяют снизить содержание кислорода на контактной поверхности с 40,99 до 28,62...29,32 мас. %. На поверхности образцов наблюдаются отдельные участки схватывания, однако их общее количество не значительно (рис. 3). Необходимо отметить, что в следствие автовакуумирования образцов изменяется цвет их контактных поверхностей из темно-серого в серый. Данное изменение цвета поверхности, по нашему мнению, может быть связано с растворением кислорода в металле образцов, что согласуется с данными работ [8, 10].

Повышение температуры выдержки образцов в вакууме до 1050 °С приводит к появлению более протяженных участков схватывания, содержание кислорода в которых составляет 13,01...13,89 мас. % (рис. 4). На контактной поверхности образцов кроме участков схватывания, имеющих цвет не окисленного

металла, также наблюдаются обособленные участки светло-серого цвета.

При дальнейшем повышении температуры нагрева до 1200 °С характер рельефа поверхности существенно изменяется (рис. 5), с плоскостного он преобразуется в объемный. На участках схватывания наблюдаются гребни отрыва, наличие которых свидетельствует об образовании связей между этими частями контактных поверхностей.

При температуре нагрева 1200 °С участки схватывания занимают 90 % поверхности образца. Выдержка при данной температуре обеспечивает полное обесцвечивание контактной поверх-

Таблица. 2. Содержание элементов на поверхности образца γ -TiAl

Режим обработки	Номер точки	Содержание элементов, мас. %				
		[O]	Ti	Al	Cr	Nb
После окисления	1	40,99	36,48	17,83	1,38	3,31
Нагрев при 900 °С	1	28,62	41,80	22,50	2,44	4,64
	2	29,32	44,71	21,32	1,79	3,03
Нагрев при 1050 °С	1	13,01	53,22	27,47	2,29	4,01
	2	13,89	53,84	25,46	2,20	4,62
Нагрев при 1200 °С	1	6,12	77,56	11,58	0,00	4,74
	2	7,74	67,06	16,70	1,26	7,25

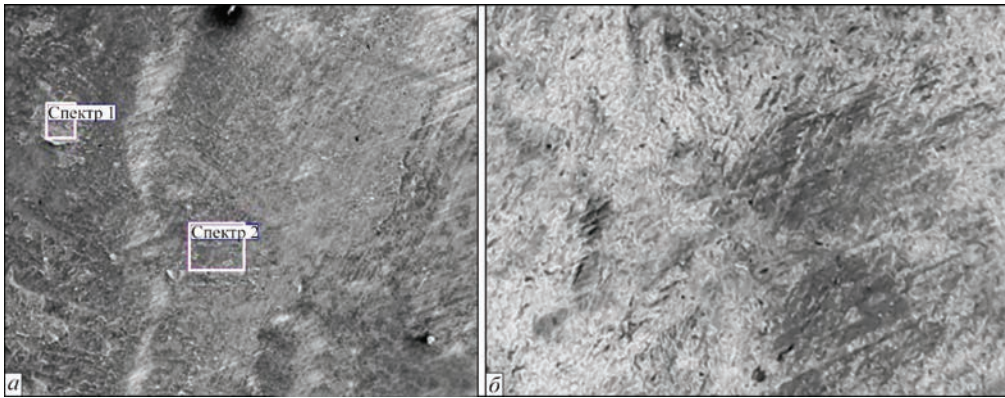


Рис. 4. Вид поверхности образца γ -TiAl после нагрева в вакууме при 1050 °С: а — электронная ($\times 30$); б — оптическая ($\times 50$) микроскопия

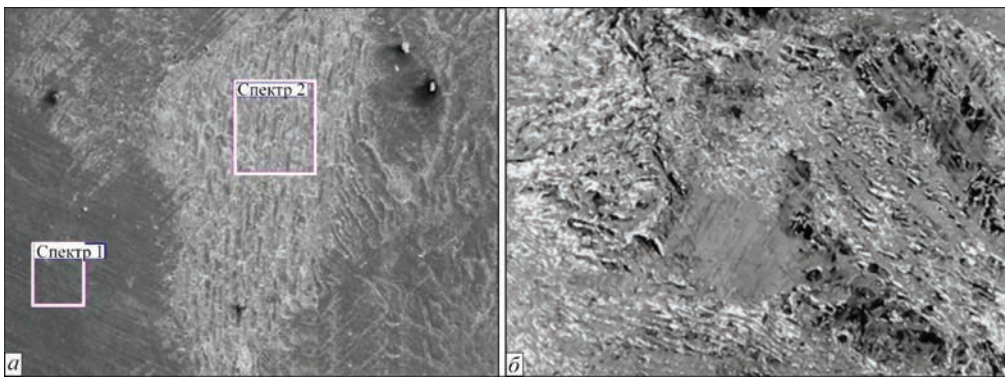


Рис. 5. Вид поверхности образца γ -TiAl после нагрева в вакууме при 1200 °С: а — электронная ($\times 30$); б — оптическая ($\times 50$) микроскопия

ности, что сходно с механизмом самоочистки от оксидов легированных сплавов титана [8]. Содержание кислорода на поверхности образцов γ -TiAl составляет 6,12...7,74 мас. %. Оценка микромеханических характеристик на поверхности образцов после их автовакуумирования при $T = 1200$ °С показывает, что вследствие растворения кислорода в матрице интерметаллида микротвердость снижается с 13 (после окисления) до 6,5 ГПа.

На рис. 6 приведен график влияния температуры нагрева на содержание кислорода на контактной поверхности образцов γ -TiAl.

Как видно из графика нагрев алюминиды титана при 1200 °С в течение 20 мин в вакууме позволяет уменьшить содержание кислорода в сты-

ке в 5 раз с 40,99 в состоянии после окисления до 6,12...7,74 мас. %.

Результаты экспериментов согласуются с результатами работы [6], в которой на сплаве γ -TiAl исследовали влияние параметров диффузионной сварки на формирование в стыке физического контакта. Авторы работы приходят к выводу, что оптимальной температурой сварки является температура $T = 1200$ °С при времени выдержки $t = 60$ мин, давления $P = 10$ МПа, что по мнению авторов позволяет получать сварные соединения без наличия остатков оксидной пленки в стыке.

Как показали наши исследования диффузионная сварка в вакууме интерметаллидного сплава γ -TiAl на режиме: $T = 1200$ °С, $t = 20$ мин, $P = 70$ МПа, также обеспечивает получение соединений (рис. 7), в которых дефекты в виде микропор и остатков оксидных включений отсутствуют.

Таким образом, на примере исследования содержания кислорода на поверхностях γ -TiAl после окисления на воздухе и нагрева в вакууме, показано, что нагрев образцов до 1200 °С при выдержке в течение 20 мин способствует уменьшению содержания кислорода на контактных поверхностях более чем в 5 раз с 40,99 в состоянии после окисления до 6,12...7,74 мас. %. Анализ поверхности разрушения образцов после их автовакуумирования показывает, что вследствие растворения оксидной пленки в матрице интерметаллидного сплава

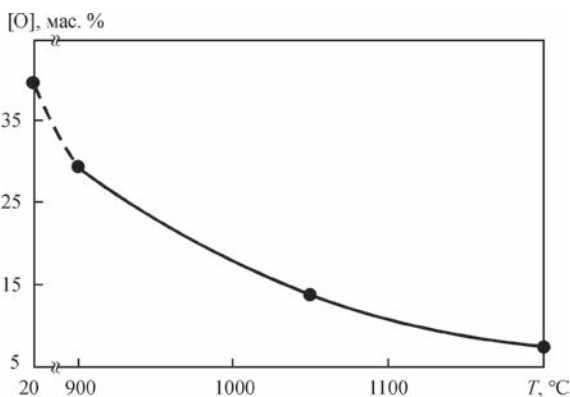


Рис. 6. Влияние температуры нагрева на содержание кислорода на контактной поверхности образцов γ -TiAl

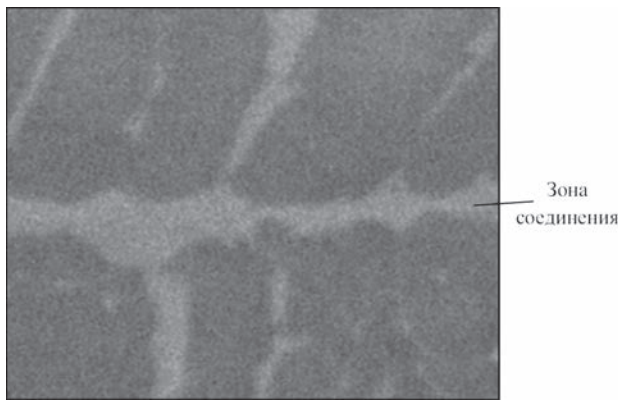


Рис. 7. Микроструктура ($\times 3000$) зоны соединения γ -TiAl, полученного при диффузионной сварке на режиме: $T = 1200$ °C, $t = 20$ мин, $P = 70$ МПа

в зоне контакта происходит полное обесцвечивание сопрягаемых поверхностей, что сходно с механизмом самоочистки от оксидов легированных сплавов титана. Диффузионная сварка в вакууме γ -TiAl (Ti-33,36Al-4,79Nb-2,68Cr, мас. %) на режиме: температура $T = 1200$ °C, давление $P = 70$ МПа, продолжительность процесса $t = 20$ мин обеспечивает формирование бездефектных соединений.

Список литературы

1. Diffusion welding of γ -TiAl based alloys through nano-layered foil of Ti/Al system / A. I. Ustinov et al. // *Intermetallics*. – 2008. – Vol. 16, № 8. – P. 1043–1045.
2. Харченко Г. К., Фальченко Ю. В., Петрушинец Л. В. Дифузійне зварювання у вакуумі інтерметалідного сплаву γ -TiAl із сплавом титану ВТ8 // *Вісник ЧДТУ. Серія технічні науки*. – 2012. – № 1. – С. 131–135.
3. Godfrey S. P., Threadgill P. L., Strangwood M. S. High temperature phase transformation kinetics and their effects on diffusion bonding of Ti48Al-2Mn-2Nb // *Journal de Physique IV*. – 1993. – Vol. 3, № 11. – P. 485–488.
4. Bohm K.-H., Cam G., Kocak M. Charakterisierung diffusionsgeschweißter Titanaluminide // *Schweissen und Schneiden*. – 1997. – № 9. – P. 660–671.
5. Cam G., Bohm K.-H., Kocak M. Diffusionsschweißen feingegossener Titanaluminide // *Ibid.* – 1999. – № 8. – P. 470–475.
6. Nakao Y., Shinozaki K., Hamada M. Diffusion bonding of intermetallic compound TiAl // *ISIJ International*. – 1991. – Vol. 31, № 10. – P. 1260–1266.
7. Сварка давлением интерметаллидного сплава γ -TiAl / А. Н. Юштин и др. // *Автоматическая сварка*. – 2001. – № 1. – С. 33–37.
8. Диффузионная сварка титана / Э. С. Каракозов и др. – М.: *Металлургия*, 1977. – 272 с.
9. Самоочистка от оксидов стыкуемых поверхностей при сварке в твердой фазе с нагревом (Аналитический обзор) / С. И. Кучук-Яценко и др. // *Автоматическая сварка*. – 1998. – № 2. – С. 16–23.
10. Пешков В. В., Холодов В. П. Кинетика растворения оксидных пленок в титане при диффузионной сварке // *Сварочное производство*. – 1985. – № 4. – С. 35–37.
11. Диффузионная сварка титана и его сплавов / А. В. Бондарь и др. – Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 1998. – 256 с.
12. Фишгойт Л. А., Мешков Л. Л. Коррозионно-электрохимические свойства интерметаллидов системы титан-алюминий // *Вестник московского университета. Серия 2. Химия*. – 1990. – т. 40, № 6. – С. 369–372.
13. Malecka J. The surface layer degradation of γ -TiAl phase based alloy // *Journal of Achievements in materials and manufacturing engineering*. – 2013. – Vol. 58, № 5. – P. 31–37.
14. Влияние легирования на жаростойкость сплавов на основе интерметаллида алюминия системы Al-Ti-Cr со структурой типа L12 / Ю. В. Мильман и др. // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2012. – № 4. – С. 87–93.
15. Chu M. S., Wu S. K. Improvement in the oxidation resistance of $\alpha 2$ -Ti3Al by sputtering Al film and subsequent interdiffusion treatment // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 179. – P. 257–264.
16. Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy / WU Xiang-qing et al. // *Transactions of nonferrous metals society of China*. – 2010. – № 20. – P. 1032–1036.
17. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики / К. А. Солнцев и др. // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 969–975.
18. Структура и свойства оксидных покрытий, полученных электролитно-плазменным окислением на подложке из Al-Cu и Al-Mg сплавов / А. Д. Погребняк и др. // *Физическая инженерия поверхности*. – 2008. – Т. 6, № 1–2. – С. 43–50.

Ю. В. Фальченко, Л. В. Петрушинец, В. С. Федорчук

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України.
03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НАГРІВАННЯ У ВАКУУМІ НА ПОВЕДІНКУ ОКСИДНОЇ ПЛІВКИ НА ПОВЕРХНІ ІНТЕРМЕТАЛІДНОГО СПЛАВУ γ -TiAl

У роботі розглянуто вплив температури нагрівання у вакуумі і часу витримки на відновлення оксидної плівки на поверхні інтерметалідного сплаву γ -TiAl. Аналіз робіт з дифузійного зварювання алюмінідів титану показав, що існують значні розбіжності в рекомендованих авторами режимах зварювання (температурі, тиску і тривалості процесу). Проаналізовано вплив концентрації кисню, що міститься в оксидній плівці на контактних поверхнях зразків, на їх схоплювання в процесі нагрівання у вакуумі. Експериментально встановлено, що з підвищенням температури нагрівання попередньо окислених зразків алюмініду титану з 900 до 1200 °C характер рельєфу поверхні в зоні контакту змінюється з площинного на об'ємний. Встановлено, що нагрів окислених зразків з інтерметалідного сплаву γ -TiAl в умовах вакууму при 1200 °C протягом 20 хв під тиском 5 МПа дозволяє зменшити вміст кисню в стикі в 5 разів з 40,99 до 6,12...7,74 мас. %. Бібліогр. 18, табл. 2, рис. 7.

Ключові слова: інтерметалічний сплав γ -TiAl, оксид, вакуум, температура нагрівання

Поступила в редакцію 16.03.2017