

## Improving the oxidation resistance of titanium alloy VT20 by forming composite electrospray $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings

A. A. Burkov

burkovalex@mail.ru

Institute of Materials of Far Eastern Branch of the RAS, 153 Tikhookeanskaya St., 680042 Khabarovsk, Russia

$\text{Ti}_3\text{Al}$  intermetallic coatings has been deposited onto titanium alloy VT20 by electrospray deposition method by combination titanium and aluminum electrodes. Synthesis of aluminide  $\text{Ti}_3\text{Al}$  occurred in the liquid phase reaction of titanium and aluminum under the influence of low-voltage electrical discharges. In order to improve the oxidation resistance of the obtained composition the thin barrier layer of aluminum or aluminum oxide was deposited. Composite electrode as aluminum tube filled with fine powder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was used for electrospray deposition of alumina. The kinetics of the cathode weight gain was studied. Are shown X-ray diffraction data of obtained coatings. The layers thicknesses were from 30 to 70 microns. The coatings roughnesses ( $R_a$ ) were within 2.2 - 3.5 microns. The kinetics of isothermal oxidation of the obtained samples and uncoated alloy VT20 at 1073 K in air was studied. It was shown that the heat resistance of the coated sample based on  $\text{Ti}_3\text{Al}$  is almost two times higher compared to the original alloy. Deposition of an additional barrier layer of alumina onto the  $\text{Ti}_3\text{Al}$  coating resulted in lower of speed high temperature gas corrosion as compared to VT20 alloy almost four times. The XRD data of the samples after the corrosion resistance test showed that at the high temperature exposure the surface of the  $\text{Ti}_3\text{Al}$ -coated sample of oxidized to alumina and rutile. The composition of the sample with an additional layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the products of titanium oxidation not been found, that demonstrating the excellent protective properties of the barrier layer deposited

**Keywords:** electrospray deposition (ESD), titanium alloy VT 20, intermetallic,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , oxidation resistance.

## Повышение жаростойкости титанового сплава ВТ20 путем формирования композиционных электроискровых $\text{Ti}_3\text{Al} + \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ покрытий

Бурков А. А.

burkovalex@mail.ru

Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, ул. Тихоокеанская 153, 680042 Хабаровск, Россия

Путем комбинирования алюминиевого и титанового электродов, в процессе электроискровой обработки титанового сплава ВТ20, было получено покрытие на основе интерметаллида  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Синтез алюминидов  $\text{Ti}_3\text{Al}$  протекал при жидкофазном взаимодействии титана и алюминия под воздействием низковольтных электрических разрядов. С целью повышения жаростойкости полученной композиции, дополнительно наносился тонкий барьерный слой из алюминия или оксида алюминия. Для электроискрового осаждения оксида алюминия применялся составной электрод в виде алюминиевой трубочки заполненной мелкодисперсным порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследована кинетика привеса катода. Приведены данные рентгенофазового анализа полученных покрытий. Толщина слоев составляла от 30 до 70 мкм. Шероховатость покрытий по критерию  $R_a$  находилась в пределах 2,2 – 3,5 мкм. Была изучена кинетика изотермического окисления полученных образцов и непокрытого сплава ВТ20 при температуре 1073 К в среде воздуха. Было показано, что жаростойкость образца с покрытием на основе  $\text{Ti}_3\text{Al}$  почти в два раза выше по сравнению с исходным сплавом. Осаждение дополнительного барьерного слоя из окиси алюминия поверх покрытия на основе  $\text{Ti}_3\text{Al}$  привело к снижению скорости высокотемпературной газовой коррозии сплава ВТ20 почти в четыре раза. Данные рентгенофазового анализа исследуемых образцов после испытания на жаростойкость показали, что в процессе высокотемпературной экспозиции поверхность образца с покрытием из  $\text{Ti}_3\text{Al}$  окисляется до рутила и оксида алюминия. В составе образца с дополнительным слоем из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  продуктов окисления титана не обнаружено. Это

свидетельствует о превосходных защитных свойствах нанесенного барьерного слоя.

**Ключевые слова:** электроискровое легирование, титановый сплав ВТ20, интерметаллид,  $Ti_3Al$ , жаростойкость.

## 1. Введение

Титановые сплавы стали основными материалами для аэрокосмической, энергетической и химической промышленности. Прежде всего, это вызвано их низкой плотностью, высокой удельной прочностью, жесткостью и хорошими свойствами ползучести при высокой температуре. Однако, основным недостатком титановых сплавов является их чувствительность к кислороду и отсутствие защитных свойств окислы из рутила, что ограничивает применение титановых сплавов при высоких температурах [1]. Растворение кислорода в сплавах приводит к появлению подслоя обогащенного кислородом, что значительно снижает их пластичность. Таким образом, титановые сплавы нуждаются в финишной обработке или защитных покрытиях при использовании в условиях повышенных температур [2, 3].

Композиции из алюминидов титана широко изучаются в качестве жаростойких покрытий для титановых сплавов из-за их высокой химической стабильности, и прочности при высоких температурах [4, 5]. Среди алюминидов титана интерметаллид  $Ti_3Al$  обладает наибольшей прочностью, самой высокой температурой плавления, а также, наиболее близок к сплаву ВТ20 по коэффициенту термического расширения. В нашей работе [6] покрытия из  $Ti_3Al$  показали наилучшие свойства среди прочих алюминидов титана. Поэтому данный состав был выбран в качестве защитного покрытия для титанового сплава ВТ20. Однако, в условиях окисления на воздухе при температурах выше 1000 К на его поверхности образуется рыхлая оксидная пленка из смеси  $TiO_2$  (рутил) и  $Al_2O_3$ , обладающая слабыми барьерными свойствами. Для повышения барьерных свойств интерметаллидов необходимо повышать концентрацию алюминия в поверхностных слоях покрытий выше 60 ат.% [7]. При этом, непосредственно в процессе высокотемпературной экспозиции на воздухе будет реализовываться термическое окисдование поверхности, и формироваться более плотная оксидная пленка  $Al_2O_3$  [8]. С другой стороны, оксид алюминия иногда добавляют непосредственно в структуру покрытий, что также повышает жаростойкость и износостойкость поверхности титановых сплавов [9, 10]. В данной работе мы сравнивали электроискровые (ЭИЛ) [11, 12] покрытия из  $Ti_3Al$  на титановом сплаве ВТ20 с нанесенным на поверхность алюминием и с покрытием  $Al+Al_2O_3$ , полученным с помощью составного электрода.

## 2. Материалы и методы исследования

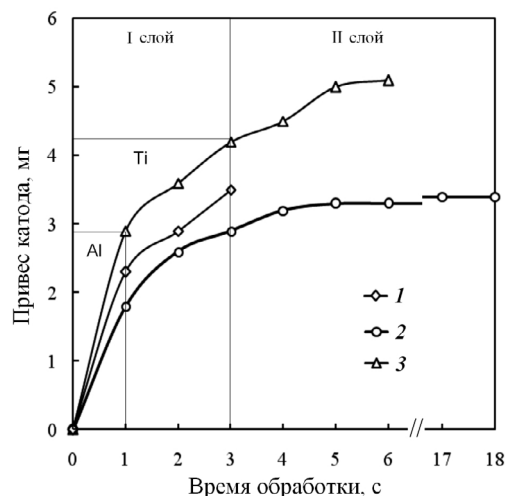
Образцы с покрытиями из  $Ti_3Al$  на титановом сплаве ВТ20 были получены методом ЭИЛ посредством комбинирования алюминиевого и титанового электродов,

с помощью электроискровой установки IMES-40. При этом происходило взаимодействие титана с алюминием (1):



Покрытия, с наибольшим содержанием целевой фазы -  $Ti_3Al$ , получались в атмосфере аргона, когда подложка из сплава ВТ20 с размерами  $10 \times 10 \times 5$  мм обрабатывалась поочередно алюминиевым и титановым электродами в течение 60 и 120 с, соответственно [13]. Частота следования разрядных импульсов ( $f$ ) составляла 1 кГц, а длительность разрядов ( $\tau$ ) – 0,3 мс. Амплитуда импульсов тока была  $110 \pm 10$  А; межэлектродное напряжение –  $30 \pm 5$  В, частота колебаний вибратора – 100 Гц. Режимы получения образцов с однослойным покрытием из  $Ti_3Al$ , а также с двуслойным покрытием приведены в таблице 1 (Рис. 1). Второй слой образцов №2 и 3 осаждался алюминиевым и составным ( $Al+Al_2O_3$ ) электродами, соответственно. При этом режимы с разрядами малой длительности были выбраны с целью снижения взаимодействия  $Al$  с  $Ti_3Al$ , возникающего в результате взаимного перемешивания материалов под действием разрядов. Соответственно, время осаждения было увеличено. Составной ( $Al+Al_2O_3$ ) электрод был изготовлен из алюминиевой проволоки, путем сверления в ней продольного отверстия, и заполнения его составом из порошка оксида алюминия и небольшого количества жидкого стекла, в качестве связующего (Рис. 2). С целью реализации электроискрового окисдования алюминия [14], осаждение второго слоя осуществлялось на воздухе.

Количество перенесенного с анода на катод вещества контролировали посредством взвешивания электродов через каждую минуту электроискровой обработки



**Рис. 1.** Кинетика привеса катодов при электроискровом осаждении покрытий на титановый сплав ВТ20. Обозначения образцов даны в Табл. 1.

**Fig. 1.** Cathodes gain at electrospark deposition of coatings onto VT20 alloy. Designations samples are given in Table 1.

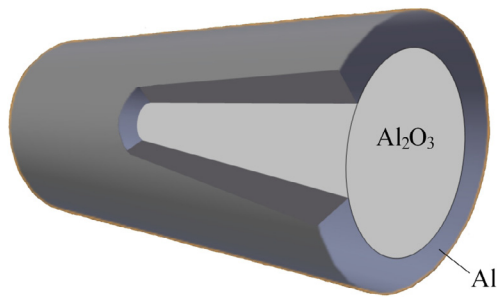


Рис. 2. Схема составного Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электрода.

Fig. 2. The scheme of Al + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrode.

на весах Vibra HT с точностью  $10^{-4}$  г. Микроструктуру покрытий исследовали с применением оптического микроскопа МИМ-10. Фазовый состав полученных покрытий изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-Kα излучении. В целях идентификации линий рентгенограмм применялся программный пакет PDWin (НПП «Буревестник»). Толщина покрытий была определена с помощью трибометра Calotester CSM instruments по схеме «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 1073 К.

### 3. Результаты и обсуждение

Изучение кинетики массопереноса показало, что скорость привеса катода при ЭИЛ сплава ВТ20 алюминиевым электродом была выше, чем при последующем осаждении титана (Рис. 1). Несмотря на то, что режимы осаждения первого слоя для всех образцов были одинаковы, конечные значения привеса катода различались. Это обусловлено стохастичностью процесса ЭИЛ. Скорость осаждения второго слоя электродами из Al и Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависела, прежде всего, от энергии разрядов (Табл. 1) и, соответственно, масса осажденного материала была больше для образца №3. Как следует из рисунка 1, наименьший суммарный привес катода после ЭИЛ был у образца 2, а наибольший у образца 3, что отразилось в значениях измеренной толщины полученных покрытий (Табл. 2).

Изучение фазового состава образца №1 показало наличие целевой фазы Ti<sub>3</sub>Al, а также небольшого количества титана и интерметаллида AlTi (Рис. 3). При нанесении алюминия, поверх Ti<sub>3</sub>Al (образец 2) увеличивается интенсивность рефлекса на  $2\theta=39,15^\circ$ , что объясняется взаимодействием осаждаемого алюминия с интерметаллидом Ti<sub>3</sub>Al и образованием фазы AlTi в процессе ЭИЛ, согласно уравнению 2:



Наличие рефлексов αTi на дифрактограммах образцов 1 и 2 объясняется тем, что толщина данных покры-

Таблица 1. Обозначения образцов и режимы нанесения покрытий

Table 1. Designations of samples and regimes of coatings deposition

Образец	Первый слой покрытия				Второй слой покрытия				
	First coating layer				Second coating layer				
	электрод и время нанесения, с.	частота, кГц	длительность импульсов, мкс	среда	электрод	частота, кГц	длительность импульсов, мкс	среда	время нанесения, с
Sample	electrode and processing time, s.	frequency, kHz	pulse duration, μs	ambient gas	electrode	frequency, kHz	pulse duration, μs	ambient gas	processing time, s.
1	Al	1	300	Ar	—	—	—	—	—
2	60	120	1	300	Al	10	1	воздух air	900
3					Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	10	воздух air	180

Таблица 2. Толщина и шероховатость покрытий

Table 2. Thickness and roughness of coatings

Образец	Sample	1	2	3
Средняя толщина, мкм		40±5	31±2	71±3
Average thickness, μm				
Шероховатость Ra, мкм		3.25±0.3	2.18±0.2	3.34±0.3
Roughness, μm				

тий меньше глубины проникновения рентгеновского излучения. Рентгеновская дифрактограмма образца № 3 содержит исключительно рефлексы оксида алюминия, причем очень низкой интенсивности. Так интенсивность максимального рефлекса на  $2\Theta=43,8^\circ$  была 190 при уровне фона 90 имп/с. Причиной этого, а также отсутствия рефлексов алюминия и фазы  $Ti_3Al$  на дифрактограмме покрытия 3 вероятно является высокая степень его аморфности. Наличие аморфной фазы объясняется высокими скоростями нагрева и охлаждения материала ( $10^5 - 10^6$  K/c) в процессе ЭИЛ [15] и согласно работе [16] доля аморфной фазы в электроискровых покрытиях может достигать 70 об.%. Шероховатость покрытий  $R_a$  была, относительно, невысокой (Табл. 2) [17]. Шероховатость образца 2 была наименьшей, что обусловлено малой энергией импульсов при осаждении второго слоя данного покрытия (Табл. 1).

Коррозионные испытания образцов с интерметаллидными покрытиями в воздушной среде показали, что

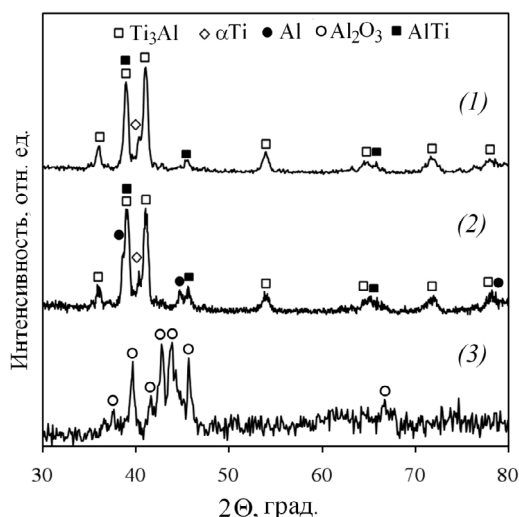


Рис. 3. Участки рентгеновских дифрактограмм электроискровых покрытий.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the electrospark coatings.

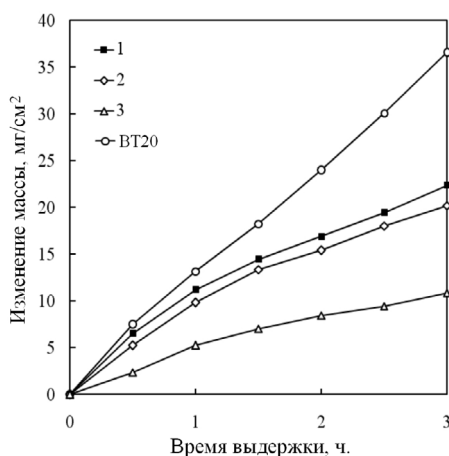
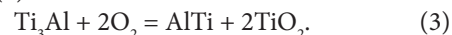


Рис. 4. Кинетика изотермического окисления образцов при температуре 1073 K.

Fig. 4. The kinetic curves of isothermal oxidation of the samples at a temperature of 1073 K.

их массы непрерывно увеличивались в течение изотермической высокотемпературной выдержки (рис. 4). Согласно данным рентгеновской дифрактометрии прирост происходит, прежде всего, вследствие образования оксида титана  $TiO_2$  (рутил) (рис. 5). Алюминий окисляется значительно медленнее из-за возникновения оксидной пленки, затрудняющей диффузию кислорода, поэтому концентрация оксида  $Al_2O_3$  в покрытиях № 1 и 2 мала. Отсутствие рефлексов алюминидов  $Ti_3Al$  на рентгенограммах образцов после испытания на жаростойкость объясняется присутствием на поверхности окисленного слоя, толщина которого превышает глубину проникновения рентгеновского излучения. Наличие слабых рефлексов  $TiAl$  на дифрактограммах образцов после испытания на жаростойкость объясняется тем, что большая часть титана из  $Ti_3Al$  на поверхности покрытий окислилась до рутила (3):



Рентгенофазовый анализ образца № 3 показал наличие фаз  $Al_2O_3$  и  $Ti_3Al$ . Продуктов окисления титана (рутил) не обнаружено, что указывает на высокую стойкость данного покрытия к высокотемпературной газовой коррозии. При этом интенсивность рефлексов на дифрактограмме оказалась низкой, аналогично, как и у исходного образца 3 до отжига (Рис. 3). Это свидетельствует о том, что в процессе выдержки при температуре 1073 K количество аморфной фазы в покрытии 3 уменьшилось за счет кристаллизации интерметаллида  $Ti_3Al$ , однако степень дефектности осталась высокой.

Скорость окисления образцов с покрытиями была ниже, чем у исходного сплава ВТ20. Наименее жаростойким оказалось однослойное покрытие из  $Ti_3Al$  образца 1. Образец 2, со вторым слоем из Al, обладал большей жаростойкостью, что объясняется формированием защитного слоя из  $Al_2O_3$  в процессе высокотемпературной экспозиции. Наибольшей стойкостью к газовой коррозии обладал образец с покрытием  $Ti_3Al$  и вторым слоем на основе  $Al+Al_2O_3$ . Путем нанесения данного защитного слоя скорость окисления титанового сплава ВТ20 удалось снизить в 4 раза (рис. 4).

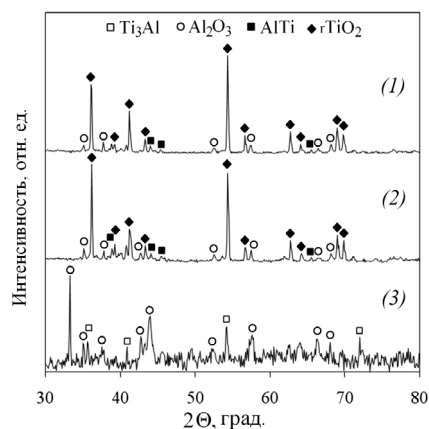


Рис. 5. Участки рентгеновских дифрактограмм электроискровых покрытий после испытания на жаростойкость.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the electrospark coatings after corrosion test.

#### 4. Выводы

Покрyтия на основе интерметаллида  $Ti_3Al$  на титановом сплаве BT20 были получены методом ЭИЛ поочередной обработкой алюминиевым и титановым электродами в течение 60 и 120 с., соответственно. Вторые слои покрyтий осаждались алюминиевым и составным электродом из алюминия с порошком  $Al_2O_3$ . Покрyтия на основе интерметаллида  $Ti_3Al$  повышают стойкость титанового сплава BT20 к высокотемпературной газовой коррозии при температуре 1073 К в течение 3 часов в 2 раза. Осаждение второго защитного слоя с помощью составного электрода более эффективно по сравнению с применением обычного алюминиевого анода и повышает жаростойкость титанового сплава BT20 в 4 раза.

*Благодарность. Автор выражает благодарность Потаповой Н.М. за помощь в проведении эксперимента.*

*Acknowledgements. The author is grateful to N.M. Potapova for help with the conduction of the experiment.*

#### Литература / References

1. J. Unnam, R.N. Shenoy, R.K. Clark. *Oxid. Met.* **26**, 231 – 252 (1986), Doi:10.1007/BF00659186.
2. S.V. Popova, S.A. Muboyadzhyan, S.A. Budinovskiy. *Letters on materials* **5** (1), 39 – 43 (2015). (in Russian) [С.В. Попова, С.А. Мубояджян, С.А. Будиновский. *Письма о материалах*. **5** (1), 39 – 43 (2015).]
3. W. Li, S. Zhu, C. Wang, M. Chen, M. Shen, F. Wang. *Corros. Sci.* **74**, 367 – 378 (2013).
4. Y. Sun, J. Chen, F. Ma, K. Ameyama, W. Xiao, C. Ma. *Mater. Charact.* **102**, 165 – 172 (2015).
5. J. Grüters, M.C. Galetz. *Intermetallics*. **60**, 19 – 27 (2015).
6. S.A. Pyachin, T.B. Ershova, A.A. Burkov, N.M. Vlasova, V.S. Komarova. *Izvestia Vuzov. Tsvetnaya Metallurgia (Proc. Higher Schools. Non-ferrous Metallurgy)*. **1**, 55 – 61 (2015). (in Russian) [С.А. Пячин, Т.Б. Ершова, А.А. Бурков, Н.М. Власова, В.С. Комарова. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, **1**, 55 – 61 (2015).]
7. M. Shen, S. Zhu, F. Wang. *Corros. Sci.* **91**, 341 – 351 (2015).
8. N.I. Jamnapara, S. Frangini, J. Alphonsa, N.L. Chauhan, S. Mukherjee. *Surf. Coat. Technol.* **266**, 146 – 150 (2015).
9. I.D. Utu, G. Marginean, I. Hulka, V. A. Serban, D. Cristea. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **51**, 118 – 123 (2015).
10. Y. Xu, Q. Miao, W. Liang, X. Yu, Q. Jiang, Z. Zhang, B. Ren, Z. Yao // *Mater. Charact.* **101**, 122 – 129 (2015).
11. S. Durdu, S. L. Aktuğ, K. Korkmaz. *Surf. Coat. Technol.* **236**, 303 – 308 (2013).
12. A.A. Burkov, S.A. Pyachin. *J. Mater. Eng. Perform.* **23**(6), 2034 – 2042, Doi:10.1007/s11665-014-0974-z.
13. S.A. Pyachin, A.A. Burkov, V.S. Komarova. *J. Surf. Investig.-X-RA.* **7**(3) 515 – 522 (2013), Doi: 10.1134/S1027451013030336.
14. A.D. Verhoturov, L.A. Konevtsov, I.A. Podchernyaeva, A.D. Panasyuk, V.M. Panashenko, P.S. Gordienko, E.S. Panin. *Perspectivnie materialy.* **3**, 72 – 80 (2007). (in Russian) [А.Д. Верхотуров, Л.А. Коневцов, И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.М. Панашенко, П.С. Гордиенко, Е.С. Панин. *Перспективные материалы*. **3**, 72 – 80 (2007).]
15. Q.H. Li, T.M. Yue, Z.N. Guo, and X. Lin. *Metall. Mater. Trans. A*, **44A**, 1767 – 1778 (2013).
16. E.I. Zamulaeva, E.A. Levashov, A.E. Kudryashov, P.V. Vakaev, M.I. Petrzhik. *Surf. Coat. Technol.* **202**, 3715 – 3722 (2008).
17. A.V. Ribalko, O. Sahin. *Surf. Coat. Technol.* **201**, 1724 – 1730 (2006).