

Tadeusz Wierzchoń¹, Maciej Ossowski²

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, e-mail: ossomac@wp.pl, twierz@inmat.pw.edu.pl

STRUKTURA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW WARSTWOWYCH: STOP TYTANU Ti6Al2Cr2Mo - FAZY MIĘDZYMETALICZNE Z UKŁADU Ti-Al

Szybki rozwój techniki stwarza konieczność zwiększania wymagań stawianych materiałom w zakresie właściwości mechanicznych, oddziaływania korozyjno-erozyjnego czy też odporności na wysokie temperatury itp. Spełnienie tych warunków jest możliwe poprzez wykorzystanie metod inżynierii powierzchni, które umożliwiają kształtowanie struktury, składu fazowego i chemicznego warstw wierzchnich obrabianych materiałów, a więc ich właściwości. Poprzez połączenie procesów utleniania jarzeniowego, osadzania powłok aluminium (stopów Al) metodą rozpylania magnetronowego oraz procesu grzewania dyfuzyjnego wytwarzane są materiały gradientowe. Jest to kompozyt warstwowy w układzie: stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo/fazy międzymetaliczne Ti-Al/stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo (również wielokrotność tego układu) z wytworzoną dyfuzyjną warstwą typu Al₂O₃+TiAl₃+TiAl+Ti₃Al. Są to nowe materiały kompozytowe, które charakteryzują się niższą gęstością niż stopy tytanu i dobrą odpornością na zużycie przez tarcie (rys. 5) i korozję (rys. 6). Kompozyty te wytworzone są w temperaturach do 700°C. Poszczególne strefy wytworzonych kompozytów warstwowych mają charakter dyfuzyjny, a ich mikrostruktura, grubość i skład fazowy mogą być kształtowane parametrami technologicznymi zastosowanych procesów, parametry procesu utleniania jarzeniowego decydują o tworzeniu nanokrystalicznej lub drobnokrystalicznej struktury poszczególnych faz (rys. 4). Wytworzenie w strefie zewnętrznej warstwy kompozytowej aluminidku TiAl₃ jest korzystne. Charakteryzuje się on dużą wartością modułu Younga i najlepszą z aluminidków tytanu odpornością na utlenianie wysokotemperaturowe. Strefa wierzchnia warstwy kompozytowej stanowi więc podwójne zabezpieczenie przed procesem utleniania wysokotemperaturowego (podwarstwy Al₂O₃ i TiAl₃). Ponadto występuje zmniejszający się od powierzchni w poszczególnych strefach warstwy moduł sprężystości - od ok. 310 GPa dla Al₂O₃ poprzez ok. 210 GPa dla TiAl₃, 180 - TiAl, 145 - Ti₃Al do ok. 120 GPa dla stopu tytanu.

Słowa kluczowe: kompozyty warstwowe, stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo, fazy międzymetaliczne Ti-Al, rozpylanie magnetronowe, utlenianie jarzeniowe, warstwa powierzchniowa, struktura, odporność korozyjna, odporność na zużycie przez tarcie

STRUCTURE AND SELECTED PROPERTIES OF LAMINATE COMPOSITE: Ti6Al2Cr2Mo TITANIUM ALLOY - Ti-Al INTERMETALLIC PHASES

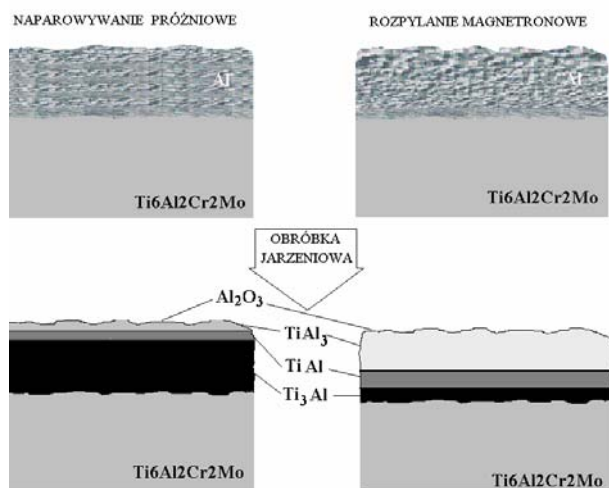
The rapid progress in engineering enhances the demands for materials with improved mechanical properties, in particular the resistance to frictional wear, to corrosion, erosion etc. These demands can be satisfied by e.g. applying various surface engineering techniques which permit modifying the microstructure as well as the phase and chemical composition of the surface layers of the treated parts. The processes of glow discharge assisted oxidizing combined with magnetron sputtering of aluminum (aluminum alloys) coatings and diffusion welding yielded gradient-type materials that were laminate composites with the following arrangement of the layers: Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy/Ti-Al intermetallic phases/Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy (or a multiple of this system) with a diffusion layer of the Al₂O₃+TiAl₃+TiAl+Ti₃Al type formed on the surface. These composites are new materials, with the density lower than that of titanium alloys and a good resistance to frictional wear (Fig. 5) and corrosion (Fig. 6). The temperature of the fabrication of these composites does not exceed 700°C. The individual zones of the composites have a diffusion character, and their microstructure, thickness and phase composition can be modified by modifying the process parameters, in particular the parameters of the glow discharge assisted oxidizing since these decide about the nano-crystalline or fine-crystalline structure of the individual phases of the surface layer (Fig. 4). The formation of the TiAl₃ aluminide in the outer zone of the composite layer, between the Al₂O₃ and TiAl zones, is advantageous, since the TiAl₃ phase has a higher Young modulus and a better resistance to high-temperature oxidation than the other titanium aluminides. The near-surface zone of the composite layer provides therefore double protection against high-temperature oxidation (the Al₂O₃ and TiAl₃ zones). Moreover, the fact that the Young modulus of the individual zones, which decreases with increasing distance from the surface from about 310 GPa in Al₂O₃, through about 210 GPa in TiAl₃, 180 GPa in TiAl and 130 GPa in Ti₃Al, to about 120 GPa in the Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy substrate.

Keywords: laminate composite, titanium alloy Ti6Al2Cr2Mo, Ti-Al intermetallic phases, magnetron sputtering, glow discharge oxidizing, surface layer, structure, corrosion resistance, wear resistance

¹ prof. dr hab. inż., ² mgr inż.

WSTĘP

Dwufazowe stopy tytanu z uwagi na swoje właściwości, takie jak: mała gęstość, wysoka odporność korozyjna, dobre właściwości mechaniczne, znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle [1-4]. Tytan i jego stopy charakteryzują się jednak niską odpornością na zużycie przez tarcie, co można wyeliminować poprzez takie obróbki powierzchniowe, jak: azotowanie, węglazotowanie jarzeniowe czy metody hybrydowe [5-9]. Dwufazowe stopy tytanu - najczęściej stosowane w przemyśle - posiadają jednak także małą odporność na utlenianie w temperaturach powyżej 550°C [2]. Znacznie lepszą odporność na utlenianie wysokotemperaturowe mają stopy na osnowie faz międzymetalicznych Ti-Al, ale charakteryzują się z kolei znaczną kruchością [9-11] oraz niższą niż stopy tytanu odpornością korozyjną [9]. Stąd też metodą prowadzącą do zwiększenia odporności korozyjnej, odporności na utlenianie wysokotemperaturowe, a także odporności na zużycie przez tarcie jest wytworzenie warstw powierzchniowych typu $Al_2O_3+TiAl_3+TiAl+Ti_3Al$ na stopach tytanu. Takie warstwy można otrzymać metodą hybrydową, tj. poprzez połączenie jednej z metod PVD, np. naporowywania próżniowego lub rozpylania magnetronowego w celu uzyskania powłoki aluminium, z procesem utleniania jarzeniowego (rys. 1) [12].



Rys. 1. Schemat wytwarzania warstw kompozytowych typu $Al_2O_3+TiAl_3+TiAl+Ti_3Al$

Fig. 1. A schematic diagram illustrating the production of the composite layers of the $Al_2O_3+TiAl_3+TiAl+Ti_3Al$ type

Warstwy te można również wytwarzać na kompozycie warstwowym typu stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo/fazy międzymetaliczne Ti-Al/stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo (również wielokrotność tego układu), otrzymywanym metodą zgrzewania dyfuzyjnego [13-15]. Aluminidki tytanu - szczególnie faza $TiAl_3$ o prawie dwukrotnie większym module sprężystości niż stop tytanu - stano-

wią fazę umacniającą kompozytu, tym bardziej, że charakteryzują się występowaniem dużych naprężeń ścisających [2, 10, 14, 16].

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

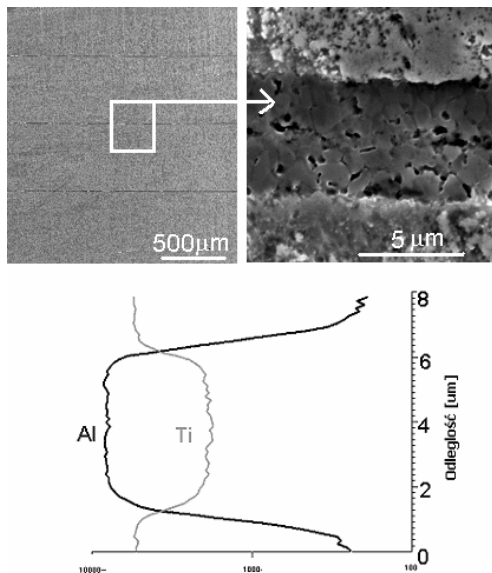
Kompozyt warstwowy typu stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo/fazy międzymetaliczne Ti-Al/stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo wytworzono metodą zgrzewania dyfuzyjnego blachy ze stopu tytanu o grubości 3 mm i folii aluminiowej o grubości 10 μm . Stosowano następujące parametry procesu zgrzewania dyfuzyjnego: temperatura $T = 600^\circ C$, nacisk $P = 4$ MPa, ciśnienie $p = 1,3 \cdot 10^{-4}$ hPa, czas procesu $t = 1$ h. Kompozyt poddano obróbce hybrydowej łączącej wytwarzanie powłoki aluminium o grubości około 7 μm metodą rozpylania magnetronowego z procesem utleniania jarzeniowego. Dla tak otrzymanego materiału wykonano badania mikrostruktury i składu fazowego na skaningowym mikroskopie elektronowym (Hitachi S-3500N) wyposażonym w detektor EDS (produkcji firmy ThermoFisher), transmisyjnym mikroskopie elektronowym (Jeol JEM 2010ARP i 200CX - badania wytworzonej warstwy powierzchniowej przeprowadzono w AGH w Krakowie [17]), dyfraktometrze rentgenowskim Bruker D-8 Advance z lampą $CoK\alpha$. Odporność na zużycie przez tarcie mierzono metodą „trzy wałeczki + stożek” przy nacisku 400 MPa. Przeciwpóbkę wykonano ze stali 45 ulepszonej cieplnie o twardości 30 HRC [18]. Badania korozyjne prowadzono metodą potencjodynamiczną w 0,5-molowym roztworze NaCl. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda koamelowa.

WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 2 przedstawiono strukturę i rozkład aluminium oraz tytanu w wytworzonym metodą zgrzewania dyfuzyjnego kompozycie warstwowym typu stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo/fazy międzymetaliczne Ti-Al/stop tytanu Ti6Al2Cr2Mo.

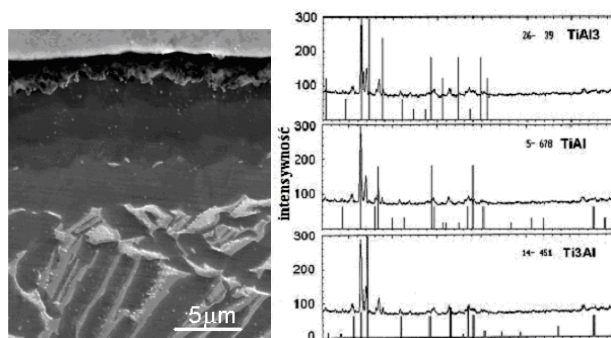
Grubość fazy umacniającej wynosiła $6 \div 8$ μm , a jej skład chemiczny był jednolity na całej szerokości. Zawartość tytanu wynosiła 27% at., zaś aluminium 73%. W procesie zgrzewania dyfuzyjnego otrzymano więc fazę aluminidku tytanu - $TiAl_3$. W wyniku obróbki hybrydowej kompozytu warstwowego wytworzono warstwę powierzchniową typu: $Al_2O_3+TiAl_3+TiAl+Ti_3Al$. Twardość powierzchniowa obrabianego kompozytu wzrosła z 580 do 1220 $HV_{0,05}$, twardość fazy zbrojącej $TiAl_3$ wyniosła 900 $HV_{0,05}$. Na rysunku 3 przedstawiono mikrostrukturę i dyfraktogram warstwy kompozytowej typu $Al_2O_3+TiAl_3+TiAl+Ti_3Al$ wytworzonej w temperaturze 580°C.

Skład fazowy warstwy powierzchniowej tworzącej się w wyniku wzajemnej dyfuzji aluminium i tytanu w procesie hybrydowym zależy od parametrów procesu utleniania jarzeniowego. Należy podkreślić, że tworzące się fazy międzymetaliczne mają strukturę drobnokrystaliczną względnie nanokrystaliczną podobnie jak powstający w strefie zewnętrznej warstwy kompozytowej tlenek aluminium $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rys. 4) [17].



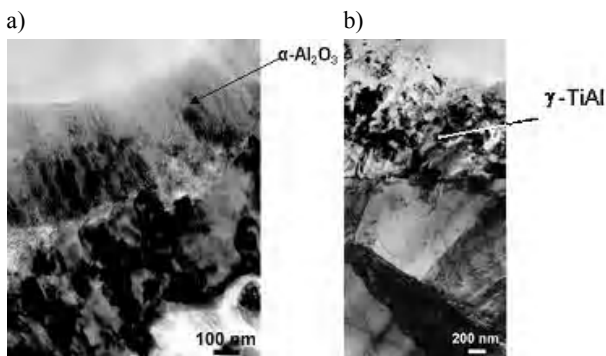
Rys. 2. Struktura i jakościowy rozkład aluminium oraz tytanu w fazie zbrojącej kompozytu warstwowego

Fig. 2. Microstructure and the distribution of aluminium and titanium present in the reinforcement phase of laminate composite



Rys. 3. Mikrostruktura i dyfraktogram warstwy kompozytowej typu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiAl}_3+\text{TiAl}+\text{Ti}_3\text{Al}$

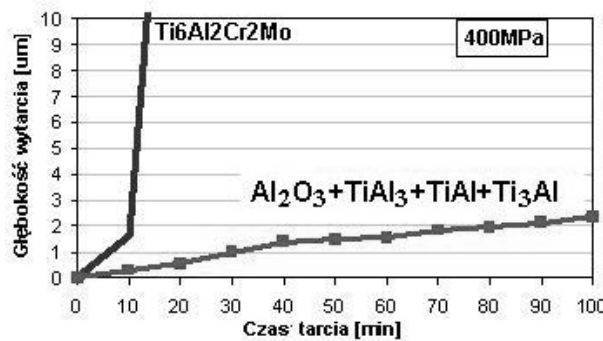
Fig. 3. Microstructure and diffractogram of the $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiAl}_3+\text{TiAl}+\text{Ti}_3\text{Al}$ type layer



Rys. 4. Mikrostruktura (TEM) strefy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) i TiAl (b) warstwy kompozytowej wytworzonej w temperaturze 580°C

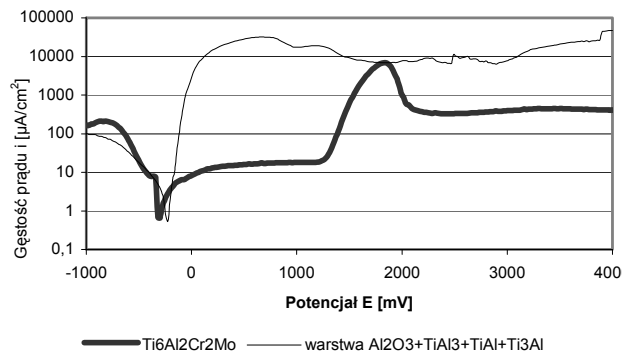
Fig. 4. TEM microstructure of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and TiAl (b) zones of composite layers produced at temperature 580°C

Struktura i skład fazowy warstwy powierzchniowej wpływają na wzrost odporności na zużycie przez tarcie (rys. 5) i zapewniają stosunkowo dobrą odporność korozyjną (rys. 6) wytworzonego materiału kompozytowego.



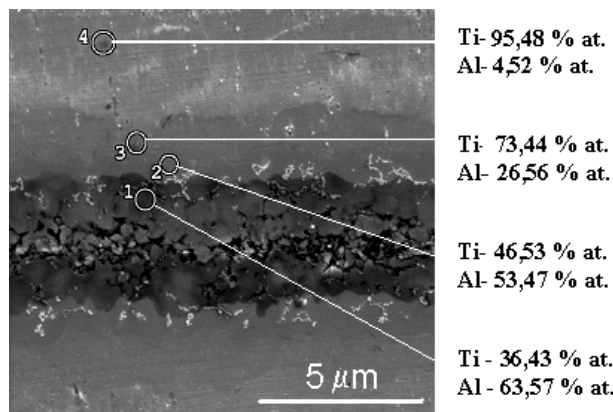
Rys. 5. Zużycie liniowe kompozytu typu $\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}/\text{TiAl}_3/\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$ z wytworzoną warstwą $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiAl}_3+\text{TiAl}+\text{Ti}_3\text{Al}$ w porównaniu do dwufazowego stopu tytanu $\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$

Fig. 5. Linear wear of the $\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}/\text{TiAl}_3/\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$ type composite with the surface $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiAl}_3+\text{TiAl}+\text{Ti}_3\text{Al}$ layer as a function of friction time, compared with the wear of $\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$ titanium alloy



Rys. 6. Odporność korozyjna stopu tytanu $\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$ i warstw kompozytowych typu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiAl}_3+\text{TiAl}+\text{Ti}_3\text{Al}$ w 0,5 M NaCl

Fig. 6. Corrosion resistance of $\text{Ti}_6\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Mo}$ titanium alloy and of the $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiAl}_3+\text{TiAl}+\text{Ti}_3\text{Al}$ composite layers in 0.5 M NaCl solution



Rys. 7. Struktura i skład chemiczny poszczególnych stref fazy umacniającej po procesie hybrydowym

Fig. 7. Microstructure and the chemical composition present in the reinforcement phase after duplex process

Zaznaczyć należy, że warunki procesu utleniania jarzeniowego wpłynęły również na zmianę składu fazowego fazy umacniającej. Wskutek zachodzących procesów dyfuzyjnych powstały także fazy międzymetaliczne TiAl, Ti₃Al (rys. 7).

PODSUMOWANIE

Poprzez połączenie procesów zgrzewania dyfuzyjnego i hybrydowej obróbki powierzchniowej łączącej procesy nanoszenia powłoki aluminium metodą rozpylania magnetronowego i utleniania jarzeniowego można wytworzyć warstwowy materiał kompozytowy łączący właściwości dwufazowych stopów tytanu, stopów na podstawie faz międzymetalicznych Ti-Al oraz tlenku aluminium Al₂O₃. Charakteryzuje się on małą gęstością, dobrą odpornością na zużycie przez tarcie, odpornością korozyjną oraz - jak wykazały wcześniejsze badania warstw kompozytowych typu Al₂O₃+TiAl₃+TiAl+Ti₃Al [19] - odpornością na wysokotemperaturowe utlenianie.

Wytworzenie w strefie zewnętrznej warstwy kompozytowej aluminidku TiAl₃ jest korzystne. Charakteryzuje się on dużą wartością modułu Younga i najlepszą z aluminidków tytanu odpornością na utlenianie wysokotemperaturowe. Strefa wierzchnia warstwy kompozytowej stanowi więc podwójne zabezpieczenie przed procesem utleniania wysokotemperaturowego (podwarstwy Al₂O₃ i TiAl₃). Ponadto zmniejszający się od powierzchni w poszczególnych strefach warstwy moduł sprężystości - od ok. 310 GPa dla Al₂O₃ poprzez ok. 210 GPa dla TiAl₃, 180 - TiAl, 145 - Ti₃Al do ok. 120 GPa dla stopu tytanu - obok charakteru dyfuzyjnego warstwy kompozytowej i drobnokrystalicznej mikrostruktury poszczególnych stref warstwy, gwarantuje dobre właściwości użytkowe tak wytworzonego materiału gradientowego, w którym podłoże stanowi kompozyt warstwowy Ti6Al2Cr2Mo/aluminidek tytanu TiAl₃/Ti6Al2Cr2Mo.

Badania realizowano w ramach projektu badawczego KBN nr PBZ-KBN-100/708/2003.

LITERATURA

[1] Powers W.F., Automotive materials in the 21st Century, Adv. Mater. Proc. 2000, 157, 5, 38.

- [2] Luterling G., Williams J.G., Titanium, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2003.
- [3] Schaurte O., Titanium in automotive production, Adv. Eng. Mater. 2003, 5, 6, 411.
- [4] Palley I., Advances in automotive materials, Adv. Mater. Proc. 2002, 160, 7, 21.
- [5] Rolinski E., Sharp G., Cowgill D.F., Peterman D.J., Ion nitriding of titanium alpha plus beta alloys for fusion reactor application, J. Nucl. Mater. 1998, 252, 200.
- [6] Meletis E.I., Intensified plasma-assisted processing: science and engineering, Surf. Coat. Techn. 2002, 149, 95.
- [7] Major B., Gołębiewski M., Wierzchoń T., Multiplex heat treatment with glow discharge nitriding of $\alpha+\beta$ titanium alloys, J. Mater. Sci. Lett. 2002, 21, 1289.
- [8] Sobiecki J.R., Wierzchoń T., Glow discharge assisted oxynitriding of the binary Ti6Al2Cr2Mo titanium alloy, Vacuum 2005, 79, 203.
- [9] Wierzchoń T., Garbacz H., Ossowski M., Structure and properties of Ti-Al intermetallic layers produced on titanium alloys by a duplex treatment, Mat. Sci. Forum 2005, 3887, 475-479.
- [10] Stauhoff G., Intermetallics, VCH, Verlagsgesellschaft mGH, Weinheim 1995.
- [11] Clemens H., Kestler H., Processing and applications of inter-metallic γ -TiAl based alloys, Adv. Eng. Mater. 2002, 2, 551.
- [12] Wierzchoń T., Structure and properties of multicomponent and composite layers produced by combined surface engineering methods, Surf. Coat. Techn. 2004, 180-181, 458.
- [13] Iżycki B., Maliszewski J., Piwowar S., Wierzchoń T., Zgrzewanie dyfuzyjne, WNT, Warszawa 1974.
- [14] Jiangwei R., Yajiang Li, Tao F., Microstructure characteristics in the interface zone of Ti/Al diffusion bonding, Mater. Lett. 2002, 5, 56, 647.
- [15] Wierzchoń T., Ossowski M., Sikorska E., Garbacz H., Kształtowanie metodą dwustopniową właściwości stopów tytanu, Inż. Mater. 2003, 6, 417.
- [16] Rohatgi A., Harach D.J., Vecchio K.S., Harvey K.P., Resistance -curve and fracture behavior of Ti-Al₃Ti metallic-intermetallic laminate (MIL) composites, Acta Mater. 2003, 51, 2933.
- [17] Wierzchoń T., Ossowski M., Moskalewicz T., Czyrska-Filemonowicz A., Structure and properties of composite layers produced on titanium alloys, 2nd International Conference Heat Treatment and Surface Engineering in Automotive Applications, Riva del Garda (materiały konferencyjne CD).
- [18] Polska norma PN-83/H-D4302.
- [19] Ossowski M., Żurek Z., Gil Z., Stawiarski A., Wierzchoń T., Odporność korozyjna kompozytowych warstw ochronnych wytworzonych na stopie Ti6Al2Cr2Mo metodą multipleksową, Ochrona przed Korozją 2004, 11s/A, 146.

Recenzent
Stefan Szczepanik