

ADAM STAWIARSKI*, ZBIGNIEW ŻUREK*, WOJCIECH SZKLINIARZ**,
JAN SIENIAWSKI***

BADANIE WYSOKOTEMPERATUROWEGO UTLENIANIA ALUMINIZOWANYCH STOPÓW TYTANU

HIGH TEMPERATURE BEHAVIOR OF ALUMINIZED Ti ALLOYS

Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wysokotemperaturowego utleniania stopów Ti6Al4V oraz Ti48Al2Cr2Nb pokrytych warstwą Ni₂Al₃ otrzymaną metodą aluminizowania powłoki Ni. Utlenianie stopów przeprowadzono w temp. 800°C w atmosferze powietrza. Stwierdzono, że w końcowym etapie utleniania stopu Ti6Al4V na powierzchni powłoki metalicznej tworzy się niemająca właściwości ochronnych zgorzelina TiO₂. Ochronna zgorzelina Al₂O₃ powstaje natomiast w trakcie utleniania stopu Ti48Al2Cr2Nb.

Słowa kluczowe: stopy TiAl, pack cementation, powłoki metaliczne

Abstract

In this paper results of aluminized TiAl alloys and TiAl alloys covered by Ni layer and next aluminized are presented. Aluminize coating relay on the formation of intermetallic phases on the surface component alloys. Such formed layer possess good corrosion resistance at high temperature. Ti6Al4V and Ti48Al2Cr2Nb were used for our investigation. Corrosion behavior were studied at 800°C in air atmosphere.

Keywords: TiAl alloys, metallic layer, pack aluminization

* Dr inż. Adam Stawiarski, prof. dr hab. inż. Zbigniew Żurek, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

** Dr hab. inż. Wojciech Szkliniarz, prof. PŚ, Katedra Nauki o Materiałach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska.

*** Prof. dr hab. inż. Jan Sieniawski, Katedra Materiałoznawstwa, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Politechnika Rzeszowska.

1. Wstęp

Nowe materiały konstrukcyjne o zwiększonej odporności na korozję wysokotemperaturową można otrzymać poprzez modyfikację ich składu chemicznego lub nałożenie na ich powierzchnię warstwy powierzchniowej o dobrych właściwościach żaroodpornych. Nałożone na powierzchnię stopów powłoki metaliczne nie wpływają na zmianę ich właściwości mechanicznych, lecz mogą przyczynić się do znacznej poprawy odporności korozyjnej [1]. Tego typu rozwiązania są zdecydowanie bardziej opłacalne niż zmiana składu chemicznego stopu.

Stopy na osnowie tytanu niewiele ustępują właściwościom tradycyjnych materiałów żaroodpornych. Stosowane są w szerokim zakresie temperatur, co powoduje, że są materiałami o dużych perspektywach rozwojowych. Stopy TiAl charakteryzuje niska odporność na utlenianie w temperaturach powyżej 700°C i jest wynikiem tworzenia się zgorzeliiny będącej mieszaniną tlenków tytanu i glinu. Powstanie odpornej na utlenianie, ciągłej warstwy Al_2O_3 uniemożliwia obecność w zgorzelinie zarodków TiO_2 . Warunkiem koniecznym do uzyskania wysokiej żaroodporności stopów TiAl jest utworzenie ciągłej warstwy ochronnej Al_2O_3 na całej powierzchni materiału [2, 3]. Polepszenie ich odporności na utlenianie jest niezbędne do zwiększenia zakresu ich zastosowania i niezawodności w wysokich temperaturach. Wytworzenie na powierzchni stopów warstw wierzchnich lub powłok ochronnych może powodować zmniejszenie szybkości narastania zgorzeliiny heterofazowej.

Jedną z metod poprawy żaroodporności stopów jest wytworzenie na ich powierzchni warstwy Ni_2Al_3 , która w czasie wysokotemperaturowego utleniania pokrywa się ochronną zgorzeliiną Al_2O_3 [3]. Warstwę Ni_2Al_3 można uzyskać w procesie aluminizowania (ang. *pack aluminization*) materiałów metalicznych pokrytych warstwą niklu [4]. W przypadku stopów TiAl o dużej zawartości Al, pokrytych warstwą Ni, tworzenie się powłoki Ni_2Al_3 w procesie aluminizowania jest wynikiem dyfuzji glinu zarówno ze złoża reakcyjnego używanego w procesie, jak i ze stopu [5].

Celem badań było wytworzenie powłoki Ni_2Al_3 na powierzchni stopów Ti6Al4V, Ti48Al2Cr2Nb oraz obserwacja jej zachowania w czasie wysokotemperaturowego utleniania w atmosferze powietrza.

2. Metodyka badawcza

Do badań wykorzystano próbki stopów Ti6Al4V oraz Ti48Al2Cr2Nb, które wycinano w postaci krążków o średnicy ok. 16,0 mm i grubości 1,6 mm lub równoległościanu o wymiarach: 15,0 × 15,0 × 2,0 mm. Następnie próbki szlifowano na papierach ściernych i odtłuszczano w alkoholu etylowym. W celu wytworzenia warstwy Ni_2Al_3 próbki poddano kolejno procesom: niklowania metodą galwaniczną i aluminizowania oraz aluminizowania/niklowania/aluminizowania.

Niklowanie elektrochemiczne przeprowadzono w roztworze typu Wattsa [6]. Do naczynia z roztworem do niklowania umieszczonym na mieszadle magnetycznym wprowadzono anodę niklową oraz katodę, którą stanowiła badana próbka. Żądaną temperaturę kąpieli do niklowania (55°C) zapewniał termoregulator. Niklowanie prowadzono w czasie 100 min przy gęstości prądu 5,0 mA/cm². Przy tak określonych warunkach procesu uzyskano powłokę Ni o grubości 10,0 ± 0,5 μm.

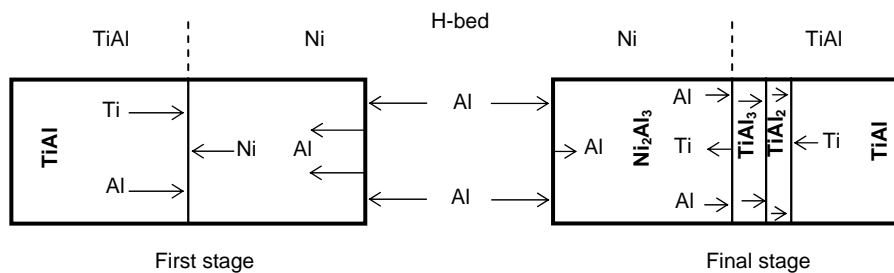
Proces aluminizowania próbek stopów Ti6Al4V oraz Ti48Al2Cr2Nb przeprowadzono w złożu aktywnym typu H-bed zawierającym: Al w postaci proszku (15% mas.), NH_4Cl (3% mas.) oraz Al_2O_3 (82% mas.) [6]. Aluminizowanie prowadzono w temperaturze 550°C w czasie 2 h.

Próbki stopów Ti6Al4V i Ti48Al2Cr2Nb wraz z uzyskaną w procesie *pack aluminization* powłoką poddano utlenianiu w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C , przy czym: dla stopu Ti6Al4V wykonano badania kinetyki utleniania, a stop Ti48Al2Cr2Nb utleniano izotermicznie w czasie 500 h.

Do badania składu fazowego wytworzonych warstw i zgorzelin zastosowano rentgenowską dyfraktometryczną analizę z powierzchni metodą odbicia promieniowania z użyciem aparatu rentgenowskiego X'Pert PW 1830 firmy Philips. Do badania morfologii powierzchni zgorzelin i wyznaczenia składu chemicznego w wybranych punktach oraz budowy i rozkładu pierwiastków wzdłuż linii na poprzecznych przekrojach wykorzystano mikroskop skaningowy typu JEOL JSM5400.

3. Wyniki badań i dyskusja

Proces *pack aluminization* polega na wprowadzaniu do powierzchni metalu atomów Al przez wygrzewanie w wysokiej temperaturze w złożu zawierającym aktywne aluminium [7–9]. Schemat formowania powłoki Ni_2Al_3 na stopach TiAl przedstawiono na rys. 1. W trakcie trwania procesu *pack aluminization* warstwa niklu przekształca się w aluminidek niklu w wyniku równoczesnej dyfuzji Al od zewnętrznej strony powierzchni powłoki Ni i podłoża. Dyfuzja Al od zewnętrznej strony powierzchni jest procesem dominującym.



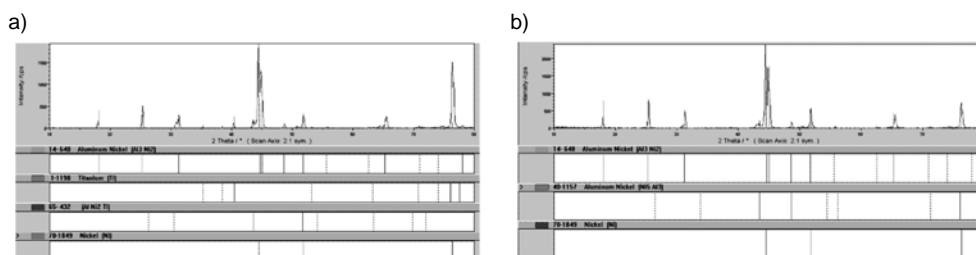
Rys. 1. Kierunki strumieni dyfuzji w powłoce Ni na stopach TiAl w trakcie procesu aluminizowania

Fig. 1. Directions of the diffusion streams in the Ni layer on TiAl alloys during the pack aluminization process

W wyniku procesów dyfuzji podczas *pack aluminization* w materiale podłoża zachodzą procesy wtórne, dyfuzja Al do podłoża oraz Ti do warstwy. W konsekwencji po stronie powłoki Ni_2Al_3 graniczącej ze stopem tworzą się wyższe aluminidki tytanu (TiAl_2 , TiAl_3) zawierające więcej glinu niż w stopie wyjściowym. Oprócz aluminidków niklu mogą również pojawić się związki międzymetaliczne Ti-Al-Ni.

Wytworzona warstwa Ni_2Al_3 nie ma zdolności blokowania lub hamowania dyfuzji tytanu z podłoża do zewnętrznej powierzchni powłoki. Zjawisko to jest niekorzystne, gdyż podczas utleniania, po przekroczeniu krytycznego stężenia Ti pod powierzchnią utworzonej warstwy Al_2O_3 , może dojść do powstania zgorzeliny heterofazowej ($Al_2O_3 + TiO_2$). Aby ograniczyć to zjawisko, próbki stopu Ti48Al2Cr2Nb przed nikiowaniem poddano procesowi *pack aluminization*. W wyniku tego procesu uzyskano na jego powierzchni warstwę wzbogaconą w glin, zawierającą głównie $TiAl_3$. Warstwa ta powinna w czasie formowania warstwy Ni_2Al_3 hamować lub blokować dyfuzję tytanu od podłoża.

Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogramy z powierzchni próbek stopów Ti6Al4V i Ti48Al2Cr2Nb po procesie aluminizowania. Stop Ti6Al4V poddano, kolejno, procesom nikiowania i aluminizowania, natomiast stop Ti48Al2Cr2Nb aluminizowania/nikiowania/aluminizowania. Z przeprowadzonej analizy składu fazowego wynika, że na stopach uzyskano pożądaną fazę aluminidku niklu. Wytworzona warstwa ma charakter ciągły i równomierny. W wyniku zastosowania dla stopu Ti48Al2Cr2Nb procesu *pack aluminization* przed nikiowaniem w utworzonej warstwie wierzchniej nie stwierdzono fazy zawierającej Ti.



Rys. 2. Dyfraktogram z powierzchni próbki stopu: a) Ti6Al4V, b) Ti48Al2Cr2Nb po procesie aluminizowania

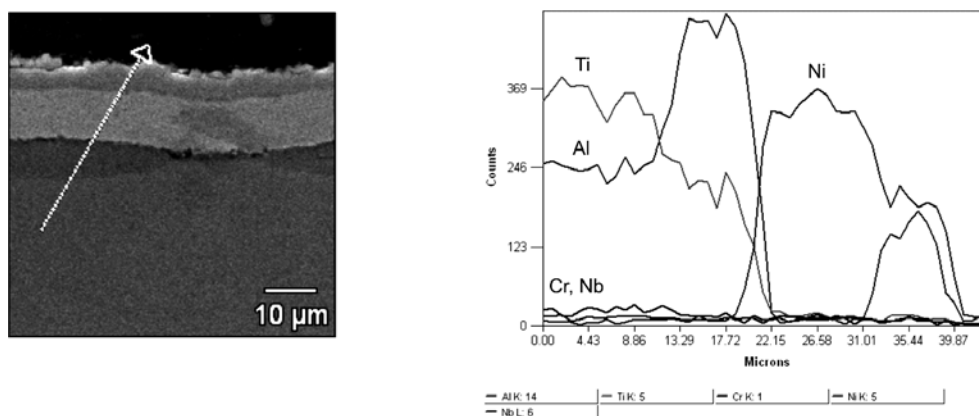
Fig. 2. The diffractograms of the surface of the samples of alloys: a) Ti6Al4V; b) Ti48Al2Cr2Nb after pack aluminization

Warstwę Ni, która pozostała po procesie aluminizowania nieprzekształcona w aluminidek, stwierdzono na obu stopach. Warstwa ta zidentyfikowana jest na granicy faz stop/aluminidek niklu. Warstwa niklu nie przekształciła się w aluminidek ze względu na niską temperaturę procesu lub krótki czas aluminizowania. Przekrój poprzeczny próbki stopu Ti48Al2Cr2Nb po procesie aluminizowania/nikiowania/aluminizowania wraz z analizą rozkładu pierwiastków wzdłuż linii (Al, Ti, Cr, Ni, Nb) przedstawiono na rys. 3.

Nieprzereagowana warstwa Ni może w toku dalszego wygrzewania prowadzić do powstania NiAl w wyniku rozpadu części Ni_2Al_3 wg reakcji



Utworzona warstwa wykazuje pewną porowatość w wyniku koalescencji pustych węzłów po wydyfundowanym Al. Dla pełnego rozpadu Ni_2Al_3 niezbędne jest długotrwałe wyżarzanie w dostatecznie wysokiej temperaturze, gdyż proces tworzenia się NiAl jest powolny.

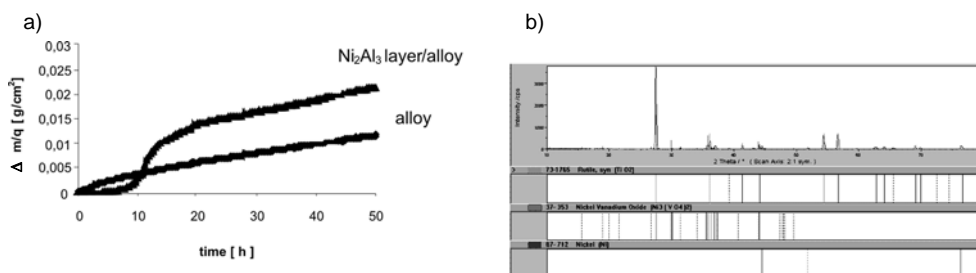


Rys. 3. Przekrój poprzeczny próbki stopu Ti48Al2Cr2Nb po procesie aluminizowania/niklowania/ /aluminizowania wraz z rozkładem pierwiastków wzdłuż linii (Al, Ti, Cr, Ni, Nb)

Fig. 3. The lateral cross-section of the Ti48Al2Cr2Nb sample after the pack aluminization/nickel plating/pack aluminization process, and the analysis of the distribution of elements along the line (Al, Ti, Cr, Ni, Nb)

3.1. Badanie utleniania stopu Ti6Al4V

Badania kinetyki utleniania stopu Ti6Al4V przeprowadzono w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C metodą termogravimetryczną. Przebieg kinetyki utleniania próbek stopu bez powłoki oraz z powłoką Ni_2Al_3 przedstawiono na rys. 4a). Analizę fazową z powierzchni próbki stopu z powłoką po utlenianiu przedstawia dyfraktogram na rys. 4b).



Rys. 4a) Kinetyki utleniania próbek stopu Ti6Al4V w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C, b) dyfraktogram z powierzchni próbki stopu z powłoką Ni_2Al_3 po utlenianiu

Fig. 4a) The oxidation kinetics of the Ti6Al4V alloy samples in air atmosphere, at 800°C, b) diffractogram of the surface of the alloy sample covered with the Ni_2Al_3 coating after oxidation

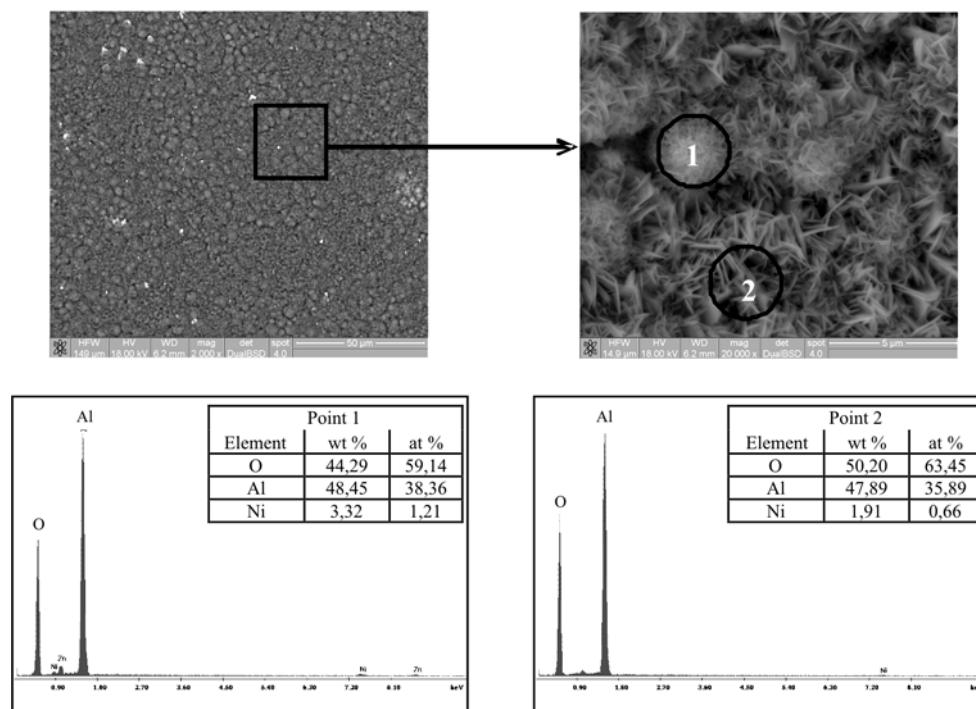
Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że podczas procesu utleniania w atmosferze powietrza wytworzona na powierzchni stopu Ti6Al4V warstwa Ni_2Al_3 może skutecznie chronić stop przed utlenianiem, pod warunkiem istnienia odpowiedniej jej grubości oraz wytworzenia stabilnej warstwy Al_2O_3 . Właściwości ochronne powłoki określone są czasem jej istnienia na powierzchni stopu. Cienka warstwa Ni_2Al_3 nie może sku-

tecznie chronić podłoża przed utlenieniem. Na powierzchni warstwy po dłuższym czasie ekspozycji wytwarza się zgorzelina heterofazowa ($\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Przyrost masy próbki pokrytej warstwą $\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{Al}_3$ po dłuższym czasie ekspozycji jest wyższy niż próbki bez powłoki. Wiąże się to z faktem powstawania również tlenków niklu, których szybkość tworzenia się jest większa niż TiO_2 i Al_2O_3 .

3.2. Badanie utleniania stopu Ti48Al2Cr2Nb

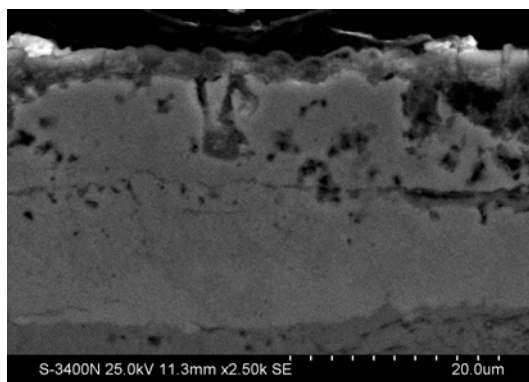
Badania utleniania stopu Ti48Al2Cr2Nb przeprowadzono metodą ciągłą w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C w czasie 500 h.

Obraz mikrostruktury powierzchni próbki stopu z powłoką po utlenianiu wraz z analizą EDX w wybranych punktach przedstawiono na rys. 5. Na rysunku 6 pokazano przekrój poprzeczny próbki stopu. Rozkład pierwiastków wzdłuż linii (O, Al, Ti, Cr, Ni, Nb) na przekroju poprzecznym zamieszczono na rys. 7.



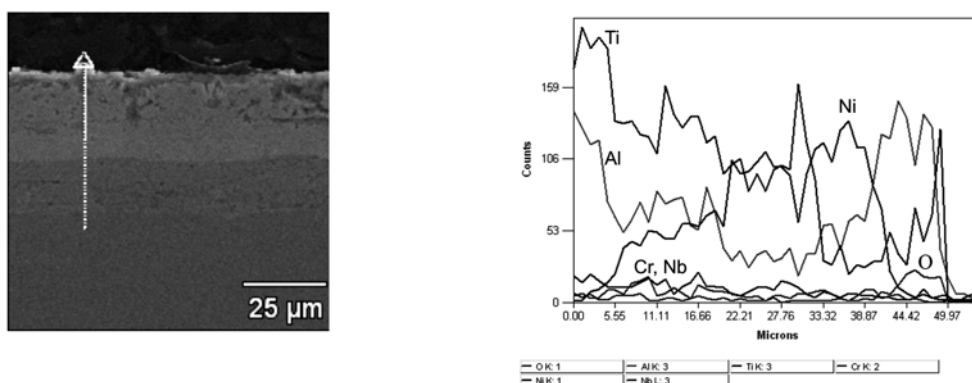
Rys. 5. Mikrografie powierzchni próbki stopu Ti48Al2Cr2Nb z powłoką Ni_2Al_3 po utlenianiu w atmosferze powietrza w temp. 800°C w czasie 500 h wraz z analizą EDX w zaznaczonych punktach

Fig. 5. Micrographs of the surface of the Ti48Al2Cr2Nb alloy with the Ni_2Al_3 coating, after oxidation in air atmosphere, at 800°C , for 500 hours, and the EDX analysis in the points shown



Rys. 6. Przekrój poprzeczny próbki stopu Ti48Al2Cr2Nb z powłoką Ni_2Al_3 po utlenianiu w atmosferze powietrza w temp. 800°C w czasie 500 h

Fig. 6. The lateral cross-section of Ti48Al2Cr2Nb alloy with the Ni_2Al_3 coating, after oxidation in air atmosphere, at 800°C, for 500 hours



Rys. 7. Przekrój poprzeczny próbki stopu Ti48Al2Cr2Nb z powłoką Ni_2Al_3 po utlenianiu w atmosferze powietrza w temp. 800°C w czasie 500 h wraz z rozkładem pierwiastków wzdłuż linii (O, Al, Ti, Cr, Ni, Nb)

Fig. 7. The lateral cross-section of Ti48Al2Cr2Nb alloy with the Ni_2Al_3 coating, after oxidation in air atmosphere, at 800°C, for 500 hours, and the distribution of elements along the line (O, Al, Ti, Cr, Ni, Nb)

Badania mikroskopowe SEM powierzchni utworzonej zgorzeliny oraz analiza składu wykazały, że powstała po utlenianiu warstwa ma praktycznie na całej powierzchni stopu pofałdowaną drobnokrystaliczną strukturę z wykształconymi wiskerami zbudowanymi z Al_2O_3 .

Tworzenie się pofałdowań na powierzchni zgorzeliny Al_2O_3 tłumaczone jest na ogół jej poprzecznym wzrostem. Przyjęto, że poprzeczny wzrost zachodzi wówczas, gdy reakcja utleniania przebiega nie tylko na granicy zgorzelina–metal, ale również na granicach międzyziarnowych w tlenku, gdzie spotykają się strumienie dwóch reagentów: tlenu, dyfundu-

jącego dordzeniowo po granicach ziaren, i glinu, dyfundującego odrdzeniowo po defektach punktowych w tlenku. Jeśli adhezja warstwy tlenkowej do metalu jest dobra, a metaliczne podłoże jest wystarczająco plastyczne, wówczas poprzeczny wzrost zgorzeliny prowadzi do wytworzenia pofałdowań na granicy z fazą metaliczną. Jeśli jednak adhezja fazy tlenkowej do fazy metalicznej jest słaba, poprzeczny wzrost zgorzeliny prowadzi do utraty kontaktu między produktem korozji a stopem.

Odsłonięcie fazy metalicznej oznacza znaczne przyspieszenie procesu korozji ze względu na bezpośrednie działanie utleniacza wnikaącego do granicy faz zgorzelina/stop poprzez mikropęknięcia.

Dodatki stopowe (Cr, Nb), korzystnie wpływające na właściwości mechaniczne stopu, nie wprowadziły istotnych zmian w strukturze utworzonej zgorzeliny Al_2O_3 . Z analizy rozkładu pierwiastków wzdłuż linii wynika, że nastąpiło nieznaczne wzbogacenie warstwy przypowierzchniowej stopu w oba składniki.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie wniosku, że na poprawę żaroodporności stopu Ti6Al4V, nienależącego do grupy żaroodpornych stopów TiAl o wysokiej zawartości Al, ma wpływ wytworzona na jego powierzchni warstwa Ni_2Al_3 .

Warstwę Ni_2Al_3 uzyskano w trakcie aluminizowania stopu pokrytego niklem. Utworzona warstwa aluminidku jest warstwą dyfuzyjną powstałą w wyniku wdyfundowania Al do warstwy niklu ze złoża. W początkowym okresie utleniania stopu Ti6Al4V zaobserwowano niewielkie przyrosty masy. Przyspieszenie korozji po okresie początkowym można wiązać z odpadaniem fragmentów zgorzeliny i odsłonięciem powierzchni stopu, co prowadzi do utworzenia się zgorzeliny zbudowanej z TiO_2 bądź zgorzeliny heterofazowej ($Al_2O_3 + TiO_2$).

Podczas utleniania w atmosferze powietrza próbek stopu Ti48Al2Cr2Nb z wytworzoną warstwą Ni_2Al_3 na jej powierzchni powstaje ochronna zgorzelina Al_2O_3 . Oznacza to, że zgorzelina ta tworzy ciągłą warstwę i stanowi barierę dla dostępu tlenu do powierzchni stopu.

Aby w trakcie formowania powłoki oraz utleniania ograniczyć wymianę dyfuzyjną na granicy warstwy Ni_2Al_3 /stop, w której bierą udział głównie tytan i glin, powłokę ochronną Ni_2Al_3 na stopie Ti48Al2Cr2Nb wytwarzano trzyetapowo:

- 1) utworzenie warstwy $TiAl_3$ na stopie metodą *pack cementation*,
- 2) utworzenie warstwy Ni metodą elektrochemiczną,
- 3) przekształcenie warstwy Ni w powłokę Ni_2Al_3 metodą *pack cementation*.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wytwarzanie warstwy Ni_2Al_3 na stopach TiAl jest skuteczną drogą do poprawy ich odporności na wysokotemperaturowe utlenianie w atmosferze powietrza.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr N507 134 31/3322 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Balcerowska B., Ozgowicz W., Rydarowski H., Szota J., Tkaczyk S., Walczak K., *Powłoki Ochronne*, Skrypt 2024, wyd. II, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997, 77-78, 96-131, 454-473.
- [2] VIII Ogólnopolska konferencja: „Tytan i jego stopy”, PWN, Warszawa 2005, 229, 261, 267, 347.
- [3] Bylica A., Sieniawski J., *Tytan i jego stopy*, wyd. I, PWN, Warszawa 1985.
- [4] Izumi T., Nishimoto T., Narita T., *Formation and oxidation behavior of Ni₂Al₃ coating on heat-resistant Ti-alloy*, *Intermetallics* 13, 2005, 615-619.
- [5] Izumi T., Nishimoto T., Narita T., *Formation of nickel aluminide coating on γ -TiAl alloy*, *Intermetallics* 11, 2003, 841-848.
- [6] Dennis J. K., Such T.E., *Nikel and Chromium Plating*, Butterworths, Londyn 1986.
- [7] Mabuchi H., Assai T., Nakayama Y., *Aluminide Coating on TiAl Compound*, *Scripta Metall.* 23, 1989, 685.
- [8] Takei A., Ishida A., *Aluminized Coatings on Titanium Alloys and TiAl Intermetallics in High Temperature*, *Corrosion of Advanced Materials and Protecting Coating (Conf. Proc)*, Tokyo, 5–7 Dec 1990, 317.
- [9] Smialek J.L., *Oxidation Behaviour of TiAl₃ Coatings and Alloys*, *Corr. Sci.* 35, 1993, 1199.