

# ДЕТОНАЦІЙНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДУ TiAl З ДОБАВКАМИ НЕМЕТАЛЕВИХ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

А.Л. Борисова, А.І. Кільдій, Т.В. Цимбаліста, М.А. Васильківська

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: [tstania@ukr.net](mailto:tstania@ukr.net)

Приведено результати отримання, дослідження структури, фазового складу детонаційних покриттів з композиційних порошоків (КП) на основі інтерметаліду TiAl та неметалевих тугоплавких сполук ( $B_4C$ , BN, SiC,  $Si_3N_4$ ). Детонаційне напilenня з КП проводилося з використанням автоматичного детонаційного комплексу «Перун-С», а в якості робочих газів—суміші «пропан—бутан—кисень», розріджувачем і транспортуючим газом було повітря. КП для детонаційного напilenня отримано методом механохімічного синтезу (МХС) з подальшим конгломеруванням. Розмір частинок КП складав 40...80 мкм. Встановлено, що основні зміни фазового складу детонаційних покриттів у порівнянні з вихідним КП полягають у появі великої кількості оксидних фаз; у композиції TiAl- $B_4C$  -  $TiO_2$ ,  $Ti_3O_5$ ; TiAl-BN -  $Ti_3O_5$ , TiO,  $TiO_2$ ; TiAl-SiC- $TiO_2$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $SiO_2$ ; TiAl- $Si_3N_4$ - $TiO_2$ , TiO,  $SiO_2$ . Найбільш щільна однорідна структура отримана в покриттях з КП TiAl-SiC і TiAl- $Si_3N_4$ . Бібліогр. 17, табл. 2, рис. 16.

*Ключові слова:* інтерметаліди системи Ti-Al, неметалеві тугоплавкі сполуки, детонаційні покриття

**Вступ.** Завдяки низькій густині, високій питомій міцності, хорошим механічним властивостям при підвищених температурах і стійкості до впливу навколишнього середовища інтерметаліди TiAl вже використовуються для деяких компонентів автомобільної, авіаційної промисловості, у тому числі для турбокомпресорів або низьконапірних лопаток турбін. Проте деякі властиві сплавам TiAl недоліки, такі як низька пластичність і низька ударна в'язкість, як і раніше, стримують їх більш широке використання в якості об'ємного матеріалу. З іншого боку, TiAl може застосовуватися в якості захисного покриття, наприклад, для титанових сплавів. Основні переваги TiAl покриттів в тому, що вони мають густину нижчу в порівнянні з покриттями сплаву MCrAlY, гарну відповідність титановим сплавам з точки зору термічних і механічних властивостей, а також здатність утворювати міцне зчеплення з металевою основою за рахунок взаємодифузії при меншій схильності до утворення крихких фаз. Крім того, додавання легуючих елементів може знизити швидкість окислення та покращити механічні властивості бінарного сплаву TiAl. Для забезпечення сплаву TiAl високої міцності, жорсткості та зносостійкості застосовують частинки SiC,  $TiB_2$ ,  $B_4C$ , TiC,  $Al_2O_3$  та ін. [1-4].

Покриття на основі TiAl можуть бути отримані декількома способами, серед яких найбільшого поширення набули газотермічне напilenня [5, 6] та алітування [7].

Серед різних методів термічного напilenня покриттів з TiAl більшість досліджень було зосереджено на плазмовому, високошвидкісному газо-

кисневому (HVOF), холодному, детонаційному і електродуговому напilenні.

Що стосується покриттів, отриманих за допомогою детонаційного напilenня, то дані дослідження в основному відносяться до TiAl [8-13],  $Ti_3Al$  [12, 14], TiAlCr [15].

При цьому в роботах [10, 11, 14] крім інтерметалідів у покриттях були виявлені невеликі кількості карбіду, нітриду та оксиду титану. Ці вторинні фази є на межах або всередині ламелей, залежно від механізму утворення. Формування таких включень вторинної фази іноді здійснюють свідомо, оскільки вони надають чи посилюють специфічні характеристики покриттів. Наприклад, нітрид титану було включено до складу TiAl-покриття для підвищення трибологічних властивостей цих покриттів [14]. Покриття з алюмініда титану, нанесені з використанням гідрованого титану [16], відрізнялися більшою твердістю, термостійкістю та стійкістю до окислення порівняно з покриттями, нанесеними з вихідного алюмініда титану [12]. Процес детонаційного напilenня може використовуватися для отримання наноструктурованих алюмотитанових покриттів з більш високою мікротвердістю, ніж відповідні плазмові покриття. Отримання багат шарових алюмотитанових покриттів із звичайних і наноструктурованих порошоків з шарами, що чергуються, з частково розплавленого наноструктурного матеріалу представлені в роботі [11]. У роботі [14] представлені результати дослідження складу покриттів, отриманих методом детонаційного напilenня з порошоків  $Ti_3Al$  у середовищах різного

Борисова А.Л. – <https://orcid.org/0000-0002-7376-3370>, Кільдій А.І. – <https://orcid.org/0000-0001-8133-8705>,

Цимбаліста Т.В. – <https://orcid.org/0000-0001-9569-7776>, Васильківська М.А. – <https://orcid.org/0000-0001-8311-6428>,

© А.Л. Борисова, А.І. Кільдій, Т.В. Цимбаліста, М.А. Васильківська, 2023

хімічного складу шляхом зміни співвідношення  $O_2/C_2H_2$ . У цих покриттях поряд з  $Ti_3Al$  виявлено  $TiN$  та  $Ti_2N$ , які утворюються за рахунок реакції нагрітих частинок з азотом, який використовується для транспортування порошку. Крім того, дослідження показали, що в умовах детонаційного наплення відбувається сильне окислення  $Ti_3Al$ , що сприяє втраті алюмінію.

У роботах [11, 12] автори виявили, що з механолегованого порошку  $Ti - 50$  ат. %  $Al$  можна отримати керамічне покриття на основі сполуки  $Al_2TiO_5$  при окисному впливі робочого газового середовища на порошок. Покриття на основі алюмінідів титану з включеннями  $TiN$  можуть формуватися при впливі робочого газового середовища (повітря, азот) на порошок. У той же час при використанні литого порошку  $TiAl$  ( $\gamma$ ) його фазовий склад наслідують покриттям. Таким чином, покриття, отримані з механолегованих і литих порошоків, різні як за структурою, так і за фазовим складом. Використання порошоків, отриманих механолегуванням, дозволяє не тільки варіювати фазовий склад покриттів за рахунок високої хімічної активності наноструктурного рентгеноаморфного матеріалу, що напильється, але і забезпечує нові можливості для створення оптимальної структури покриття.

Метою даної роботи було дослідження процесів формування покриттів при напленні детонаційним методом з композиційних порошоків на основі інтерметаліду  $TiAl$  з добавками неметалевих тугоплавких сполук ( $B_4C$ ,  $BN$ ,  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ).

**Характеристика вихідних матеріалів та методика дослідження.** В якості вихідних матеріалів для отримання покриттів методом детонаційного наплення використовували порошок інтерметаліду  $TiAl$ , що містить (мас. %): 62,5  $Ti$  і 37,5  $Al$  (Т65Ю35) та композиційні порошки (КП) на його основі з введенням в їх склад неметалевих тугоплавких сполук (НТС), таких як  $B_4C$ ,  $BN$ ,  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ .

Композиційні порошки  $TiAl/НТС$  отримували методом механохімічного синтезу (МХС) у високоенергетичному реакторі «Активатор 2SL» при часі обробки 1,5 год. Технологія отримання КП такого типу детально описана у роботі [17]. Для конгломерування порошоків використовували полівініловий спирт (ПВС) в кількості 3 %.

Для дослідження вихідних порошоків та напелених покриттів застосовували методи металографічного, рентгеноструктурного фазового (РСФА) та мікродіорометричного аналізу з побудовою варіаційних кривих мікротвердості.

**Вибір режиму детонаційного наплення.** Наплення покриттів проводили на детонаційній установці «Перун-С». В якості робочих газів використовували суміш «пропан–бутан – кисень»,

в якості розріджувача і транспортуючого газу – повітря.

При виборі режиму детонаційного наплення була виконана серія експериментів з оцінкою впливу на якість покриття ступеня заповнення стовбура детонаційної установки робочим газом, визначення оптимальної дистанції наплення, оптимальної циклограми процесу, а також витрати транспортуючого газу і товщини покриття, яка формується за один цикл.

Для дослідження впливу ступеня заповнення стовбура на якість покриттів змінювали витрату повітря в суміші (від 0,4 до 1,15  $m^3/c$ ) при постійному співвідношенні витрати робочих газів (пропана–бутану та кисню) 1:3 та дистанції наплення 100 мм, що відповідає зміні у зв'язку з цим ступеня заповнення стовбура від 58,3 до 76 %. Найбільш оптимальним для отримання якісних покриттів виявилось співвідношення робочих газів (пропан-бутан+кисень+повітря) 1:3,1:1,3 для наплення покриттів із порошку  $Ti-Al$  з розміром частинок 40...100  $\mu m$  та ступенем заповнення стовбура установки 64 %.

При зміні дистанції наплення було обрано 4 відстані від дульного зрізу установки до основи з інтервалом 40 мм (70, 110, 150, 190 мм). Було встановлено, що при напленні на дистанції 70 мм покриття щільне, з чітко визначеною границею, однак і основа, і покриття мають кольори побіжалості, які викликані, мабуть, перегріванням основи та покриття. Крім того, при малій дистанції наплення може деформуватися основа і під дією термічних напружень можуть з'являтися мікротріщини в покритті. При напленні на дистанції 110 мм покриття щільне, у формуванні покриття беруть участь частинки порошку всіх розмірів: в частинках малих розмірів ще не знизилася температура та швидкість, границя покриття злегка розмита, температура основи та покриття  $\sim 300$  °С. Покриття на дистанції наплення 150 мм формується частинками порошку середнього та великого розміру, а частинки малого розміру на цій дистанції втрачають швидкість та температуру. Пляма покриття більше за діаметр стовбура, границя розмита, пористість покриття збільшена. На дистанції наплення 190 мм покриття формується з частинок великого розміру, що не втратили швидкість та температуру. Покриття з великих частинок порошку має значну пористість, границя плями розмита, на основі можна побачити сліди рикошету великих частинок. При збільшенні дистанції наплення температура і швидкість частинок, що напильються, знижується, що призводить до утворення пухкого покриття і зменшення міцності зчеплення, що може призвести до відшарування покриття від ос-

нови. Таким чином, за результатами отриманих при напиленні покриттів на різних дистанціях напилення була обрана дистанція напилення 110 мм.

Для отримання якісного покриття необхідно, щоб частинки порошку, що напилюється, взаємодіючи з продуктами детонації, набули необхідних енергетичних характеристик, тобто температуру 0,8...0,9 від температури плавлення матеріалу порошку, швидкість частинок порошку 600...1000 м/с на виході зі стовбура. Отримання таких характеристик досягається оптимальною величиною завантаження порошку в стовбур – відстанню між дульним зрізом і місцезнаходженням порції матеріалу, що напилюється, в момент вибуху суміші. Розмір завантаження порції порошку регулюється циклограмою. Циклограма забезпечує імпульс транспортуючого газу для доставки порції (хмари) порошку в потрібне місце стовбура в момент ініціації вибуху газової суміші. Вибір циклограми необхідно узгоджувати зі ступенем заповнення стовбура сумішшю робочих газів так, щоб порошкова хмара не виходила за межі суміші. В установці «Перун-С» передбачено 8 циклограм (по чотири на кожен дозатор), за допомогою яких можливе нанесення покриттів із порошкових матеріалів з різною густиною та різними розмірами частинок. Для подачі порошку в потрібне місце стовбура (при даному ступені заповнення) встановлено циклограму 2-2 (дозатор 2), яка призначена для напилення порошоків густиною 3...9 г/см<sup>3</sup> та розміром частинок – 10...50 мкм, що забезпечує розташування порошкової хмари довжиною 200 мм з відстанню від дульного зрізу до передньої частини хмари 150 мм. Частота генерації при напиленні покриттів становила 6,6 с<sup>-1</sup>.

Величиною витрати транспортуючого газу регулюють величину порції порошку для отримання певної товщини покриття за 1 цикл. Для даної детонаційної установки з довжиною стовбура 550 мм і діаметром стовбура 20 мм оптимальною є порція порошку (більшість матеріалів, що напилюються), при напиленні якої товщина покриття за 1 цикл становить 4...6 мкм. Збільшення порції порошку (і товщини покриття) викликає неоднакове нагрівання рухомих частинок в центрі і по периферії металізаційного потоку. Зменшення порції порошку веде до зниження товщини покриття, що є економічно недоцільним.

Для порошоків TiAl з щільністю 3,0...3,8 г/см<sup>3</sup> витрати композиційних порошоків на установці ПЕРУН-С становила 0,9...1,2 кг/год.

Таким чином, для напилення покриттів з порошоків на основі TiAl з температурою плавлення основи 1200 °С та розміром частинок 40...100 мкм був обраний режим із співвідношенням робочих газів 1:3,1:1,3 та їх витратами: пропан-бутан – 0,5 м<sup>3</sup>/год, кисень – 1,55 м<sup>3</sup>/год, по-

вітря – 0,65 м<sup>3</sup>/год. Ступінь заповнення стовбура становила 64 %. Для подачі порошку у потрібне місце стовбура (при даному ступені заповнення) встановлена циклограма 2-2 (дозатор 2). Витрата транспортуючого газу для порошоків із густиною 3,0...3,8 г/см<sup>3</sup> та розміром частинок 40...100 мкм становила 0,15...0,3 м<sup>3</sup>/год. Дистанція напилення – 110 мм.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Методом РСФА у вихідному порошку Т65Ю35 TiAl виявлено фази TiAl ( $\gamma$ -фаза), Ti<sub>3</sub>Al (рис. 1, а). Після розмелювання у планетарному млині відбувається розширення дифракційних ліній та зменшення їх інтенсивності (рис. 1, б), що свідчить про часткову аморфізацію порошку.

Для з'ясування механізму фізико-хімічної взаємодії компонентів у КП в умовах методу детонаційного напилення спочатку було досліджено покриття трьох типів із порошку TiAl без добавок НТС: 1) з вихідного порошку в стані постачання; 2) з порошку, підданого обробці в планетарному млині протягом 1,5 год; 3) з порошку, який піддається обробці в планетарному млині з подальшим конгломеруванням.

Дослідження структури детонаційних покриттів з TiAl порошку всіх трьох типів показало, що отримані покриття щільні, без тріщин і відшарувань від основи, містять великі темно-сірі оксидні ламелі, невелику кількість тонких світлих ламелів і деформованих світлих частинок (рис. 2). У покритті з подрібненого та конгломерованого порошку структура більш дрібнодисперсна з найбільш рівномірним розподілом світлих та темних ламелей (рис. 2, в). Мікротвердість у покриття з вихідного порошку – 5330 ± 800 МПа, а в покриттях з дробленого порошку і обробленого в планетарному млині з подальшим конгломеруванням практично не відрізняється (середні значення відповідно 3990 ± 800, 4190 ± 630 МПа), а найбільш ймовірні (рис. 3) 3975 та 4010. Методом

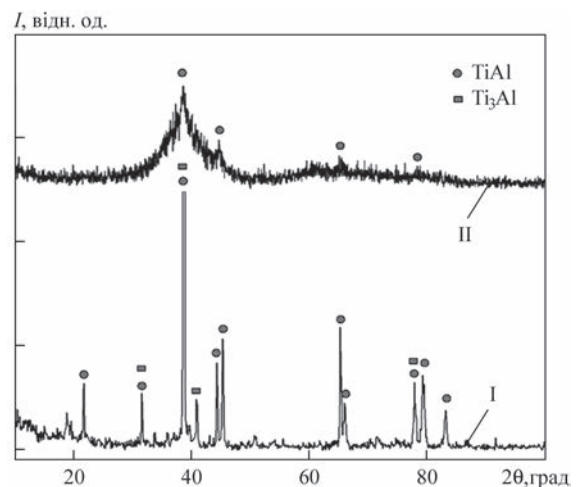


Рис. 1. Рентгенограми вихідного порошку TiAl (а) та порошку TiAl після механічного подрібнення в планетарному млині (б)

РСФА встановлено, що в покриттях з порошків TiAl всіх трьох типів основними фазами є оксиди  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , TiO (рис. 4). Вміст інтерметалідних фаз TiAl і  $Ti_3Al$  в покриттях із конгломерованого порошку дещо збільшується відносно покриття з вихідного порошку (сліди). Що стосується кількісного фазового складу слід відзначити наявність більш інтенсивних піків інтерметалідних фаз на рентгенограмах із подрібнених порошків; крім того, судячи з інтенсивності рентгенівських ліній вміст  $TiO_2$  більший у покритті з вихідного порошку TiAl (на рис. 4, а), ніж у покриттях з подрібнених порошків (рис. 4 б, в), крім того, в подрібнених порошках виявлені сліди оксиду  $Ti_3O_5$ . Ці відмінності можуть бути пов'язані з дисперсністю частинок порошку, що напильється (табл. 1). Більш високі розміри частинок 2-го і 3-го типу порівняно з 1-м, пояснюється формуванням більших частинок за рахунок процесів зварювання при ме-

ханічній обробці порошку в планетарному млині і надалі при конгломеруванні.

На основі аналізу результатів проведених досліджень (табл. 1) для отримання композиційних порошків та покриттів із них були обрані TiAl-порошки двох типів: порошок, оброблений у планетарному млині протягом 1,5 год; порошок, оброблений у планетарному млині протягом 1,5 год з подальшим конгломеруванням.

Для нанесення детонаційних покриттів використовували композиційні порошки TiAl/HTC, отримані методом МХС як у вихідному стані, так і після додаткової обробки – конгломерування (табл. 2). При цьому були виявлені деякі відмінності в структурі та фазовому складі отриманих покриттів.

Дослідження структури детонаційних покриттів із композиційного порошку TiAl/ $B_4C$  показало, що з неконгломерованого порошку (рис. 5, а) структура щільна, без тріщин та відшарувань, ла-

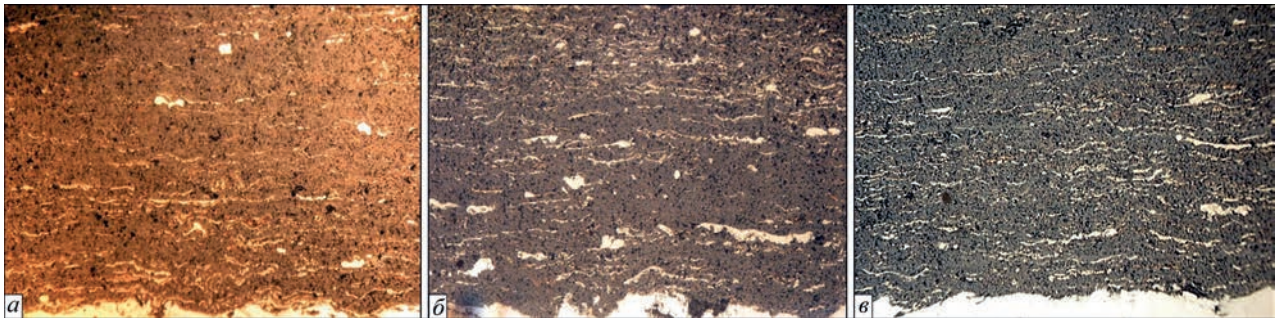


Рис. 2. Мікроструктура ( $\times 400$ ) детонаційного покриття з порошку TiAl: а – вихідний порошок; б – порошок, отриманий розмолотом у планетарному млині протягом 1,5 год; в – порошок, отриманий розмолотом з подальшим конгломеруванням

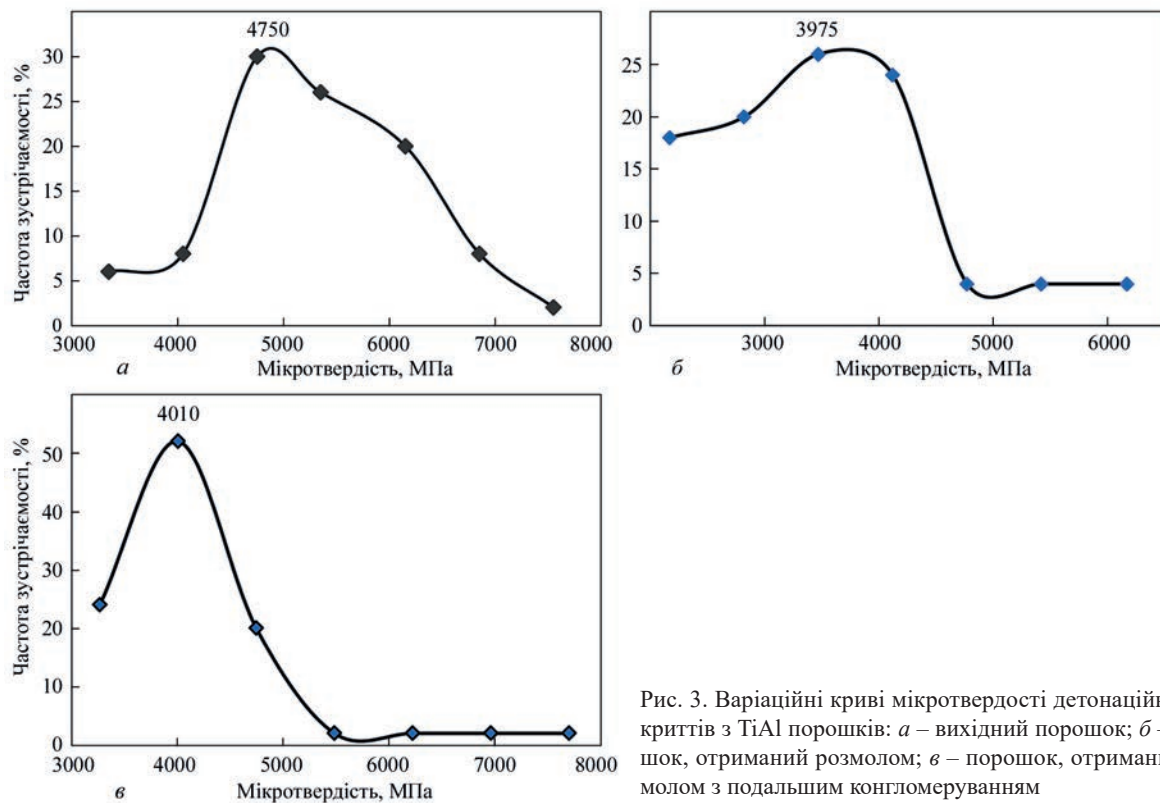


Рис. 3. Варіаційні криві мікротвердості детонаційних покриттів з TiAl порошків: а – вихідний порошок; б – порошок, отриманий розмолотом; в – порошок, отриманий розмолотом з подальшим конгломеруванням

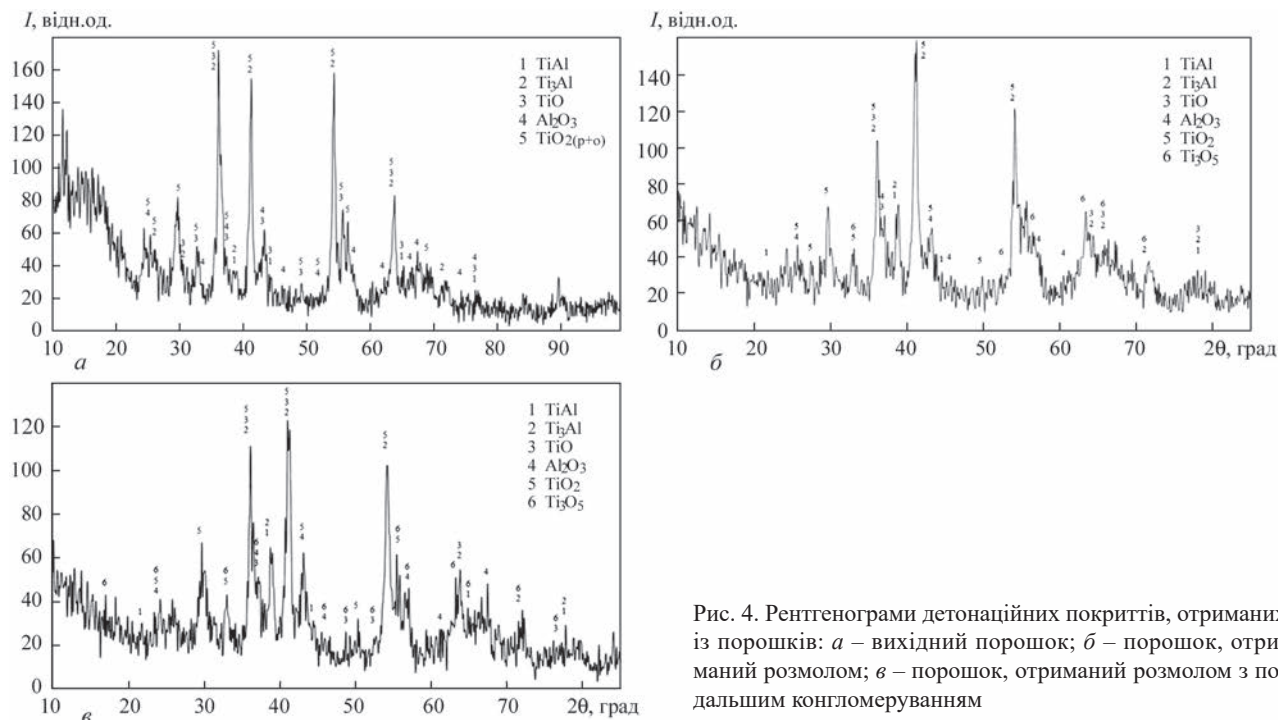


Рис. 4. Рентгенограми детонаційних покриттів, отриманих із порошків: а – вихідний порошок; б – порошок, отриманий розмолом; в – порошок, отриманий розмолом з подальшим конгломеруванням

Таблиця 1. Характеристика TiAl порошків та детонаційних покриттів із них

Порошок			Покриття			
Тип	Розмір частинок, мкм	Фазовий склад	Мікротвердість, МПа (P = 50 г)		Пористість, %	Фазовий склад
			Середня	Найбільш ймовірна		
Вихідний (1-ий тип)	≤20	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al	5330 ± 800	4750	0,8	TiO, TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , сліди-TiAl, Ti <sub>3</sub> Al
Оброблений у планетарному млині протягом 1,5 год (2-ий тип)	4...80		3990 ± 800	3975	2,2	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al, TiO <sub>2</sub> , TiO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , сліди Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Оброблений з наступним конгломеруванням (3-ій тип)	40...80		4190 ± 630	4010	2,6	

Таблиця 2. Характеристика детонаційних покриттів, одержаних з композиційних порошків

Характеристика порошку				Характеристика покриття				
Склад суміші для КП, мас. %	Метод отримання	Розмір частинок порошку, мкм	РСФА	Товщина покриття, мкм	Мікротвердість, МПа (P = 50 г)		Пористість, %	РСФА
					Середня	Найбільш ймовірна		
TiAl B <sub>4</sub> C (16 % B <sub>4</sub> C)	МХС, 1,5 год.	≤ 22	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al, TiB <sub>2</sub> , TiC	175 ± 25	5550 ± 1084	5090	4	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al, TiC, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , сліди-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	МХС, 1,5 год + конгл.	40...100		460 ± 30	4760 ± 1060	5200		
TiAl + BN (18 % BN)	МХС, 1,5 год	≤ 19	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , TiN, AlN, BN	215 ± 15	4880 ± 1200	5700	3	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , TiO, TiO <sub>2</sub> , TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , сліди: TiAl, Ti <sub>3</sub> Al
	МХС, 1,5 год + конгл.	20...80		440 ± 30	4040 ± 850	4300	12	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> , TiN, TiB <sub>2</sub> , AlB <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> , сліди: TiAl, Ti <sub>3</sub> Al
TiAl + SiC (16 % SiC)	МХС, 1,5 год. + конгл.	≤ 19	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al, SiC, TiC, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	410 ± 70	4230 ± 750	5000	4	TiC, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , сліди: Ti <sub>3</sub> Al, TiAl
	МХС, 1,5 год + конгл.	40...100		480 ± 46	5250 ± 800	5700	2,9	
TiAl + Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (18 % Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	МХС, 1,5 год.	≤ 14	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al, TiN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , AlN	385 ± 50	4010 ± 670	4000	2,1	Ti <sub>3</sub> Al, TiN, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> , сліди: AlN, TiAl
	МХС, 1,5 год + конгл.	40...100		500 ± 20	5440 ± 970	4975	4,4	

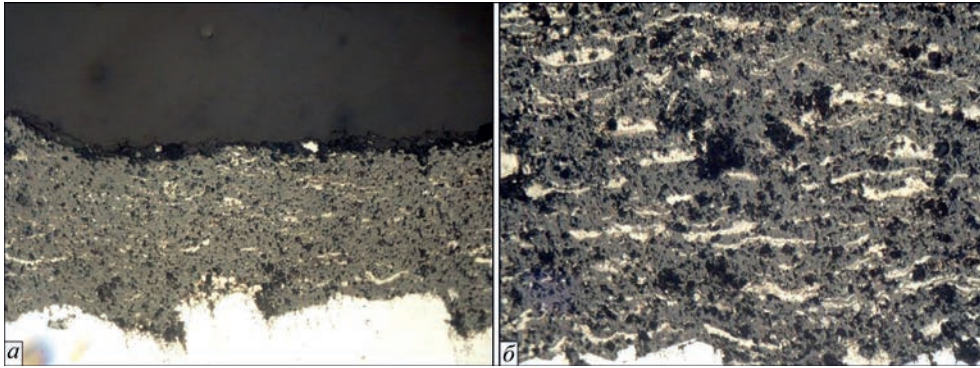


Рис. 5. Мікроструктура ( $\times 400$ ) детонаційних покриттів із композиційних порошоків  $\text{TiAl/B}_4\text{C}$ , отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

мелярна, складається з темно-сірих та має невелику кількість тонких світлих ламелей. У структурі покриття, отриманого з конгломерованого порошку (рис. 5, *б*), спостерігається більша кількість світлих ламелей та нерозплавлених частинок із дрібними темно-сірими вclusions. Мікротвердість покриття з порошоків обох типів відрізняється незначною мірою. Середні значення становлять  $5550 \pm 1080$  та  $4760 \pm 950$  МПа відповідно (найбільш ймовірні 5090 та 5200) (рис. 6). При порівнянні фазового складу покриттів (рис. 7) з вихідним порошком (табл. 2) можна відзначити збільшення кількості боридних і карбідних фаз – продуктів взаємодії компонентів КП в процесі наплення та появу оксидів, в першу чергу, титану,

внаслідок взаємодії частинок КП з детонаційним потоком в процесі наплення. При цьому можна відзначити, що покриття з конгломерованого порошку містить меншу кількість оксидних фаз, що пов'язано з меншою питомою поверхнею частинок, яка контактує з навколишнім середовищем. З іншого боку, процес міжфазної взаємодії в частинках конгломерованого порошку протікає більш активно, що позначається на фазовому складі – зростає кількість продуктів взаємодії  $\text{TiAl}$  з  $\text{B}_4\text{C}$  та знижується вміст  $\text{TiAl}$  та  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .

У детонаційних покриттях з композиційних порошоків  $\text{TiAl}/\text{BN}$  при виготовленні шліфа відбувається викришування окремих ділянок покриття, що свідчить про крихкість фаз,

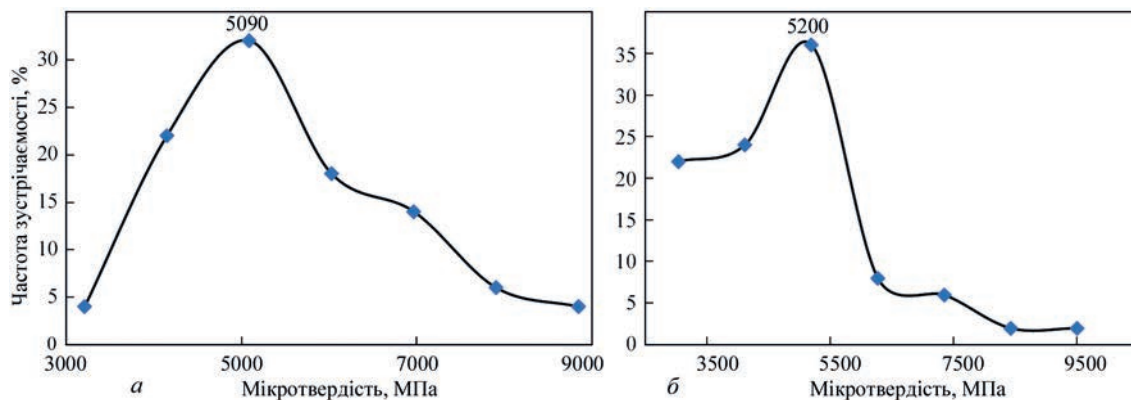


Рис. 6. Варіаційні криві мікротвердості детонаційних покриттів з композиційних порошоків  $\text{TiAl/B}_4\text{C}$ , отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

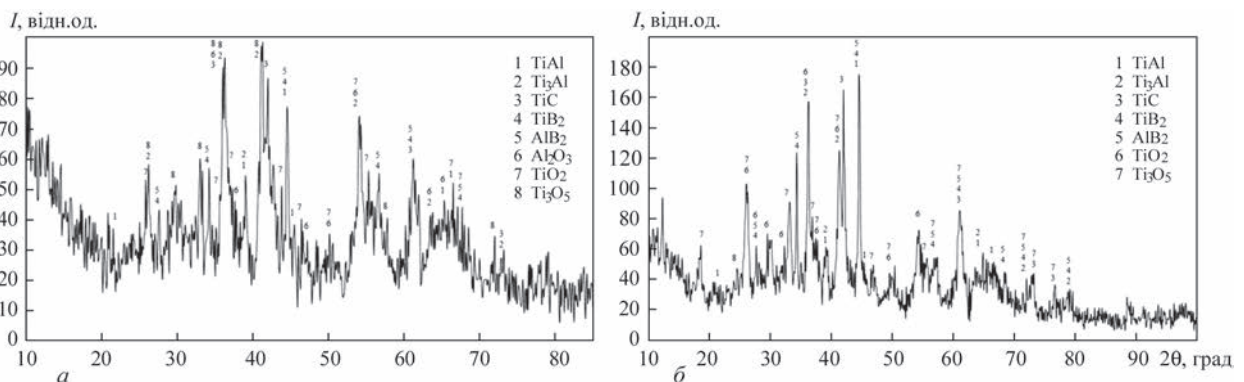


Рис. 7. Рентгенограми детонаційних покриттів з композиційних порошоків  $\text{TiAl/B}_4\text{C}$ , отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

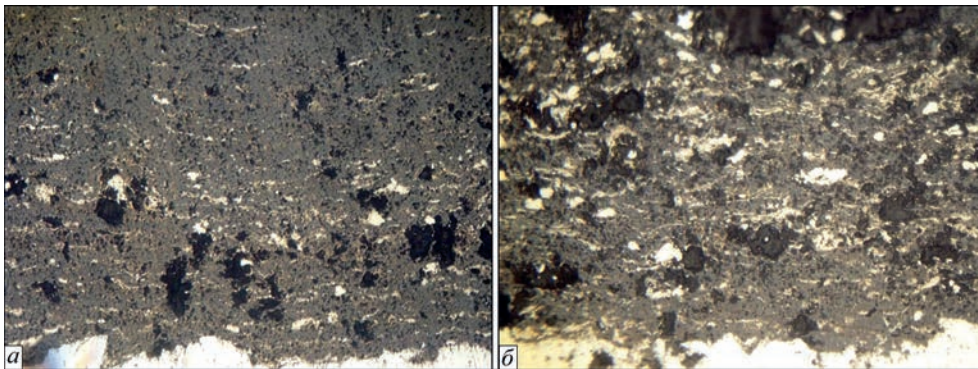


Рис. 8. Мікроструктура ( $\times 400$ ) детонаційних покриттів з композиційних порошоків TiAl/BN, отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

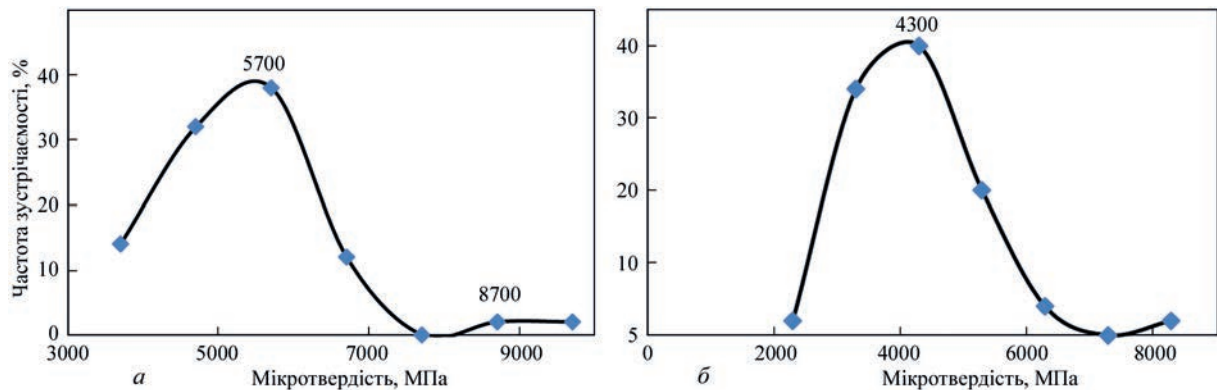


Рис. 9. Варіаційні криві детонаційних покриттів з композиційних порошоків TiAl/BN, отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

що утворюються (рис. 8). Покриття, отримане з порошку МХС, сильно окислене, має темно-сіре забарвлення з дрібними тонкими світлими ламелями (рис. 9, *a*). У покритті з порошку, отриманого МХС, з подальшим конгломеруванням (рис. 9, *б*), спостерігається більша кількість світлих ламелей і нерозплавлених частинок. Мікротвердість покриття з порошку МХС становить  $4880 \pm 1200$  МПа, а з порошку МХС з подальшим конгломеруванням –  $4040 \pm 850$  МПа. Зниження мікротвердості покриттів із КП TiAl/BN із конгломерованих порошоків відмічено і на варіаційних кривих (рис. 9).

Методом РСФА встановлено, що у покритті з МХС порошку менша кількість інтерметалідних фаз (TiAl, Ti<sub>3</sub>Al) порівняно з вихідним порошком.

Основна фаза в цьому покритті – це оксид Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, у покритті виявлені також сліди фаз – TiN, TiB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>, AlN та оксиди – TiO<sub>2</sub>, TiO (рис. 10, *a*). У покритті з порошку МХС з подальшим конгломеруванням методом РСФА виявлено, що покриття менш окислене порівняно з покриттям з МХС порошку, містить невелику кількість TiAl, Ti<sub>3</sub>Al, в покритті виявлено збільшення вмісту фаз TiN, TiB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>, і окрім оксидів Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> в покритті присутня високотемпературна оксидна фаза Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (рис. 10, *б*).

Структура детонаційних покриттів із композиційних порошоків TiAl/SiC щільна, без тріщин і відшарувань від основи, з великими темно-сірими оксидними ламелями та тонкими світлими ламелями (рис. 11). Середнє значення мікротвердості покриття з МХС порошку нижче, ніж у покриття

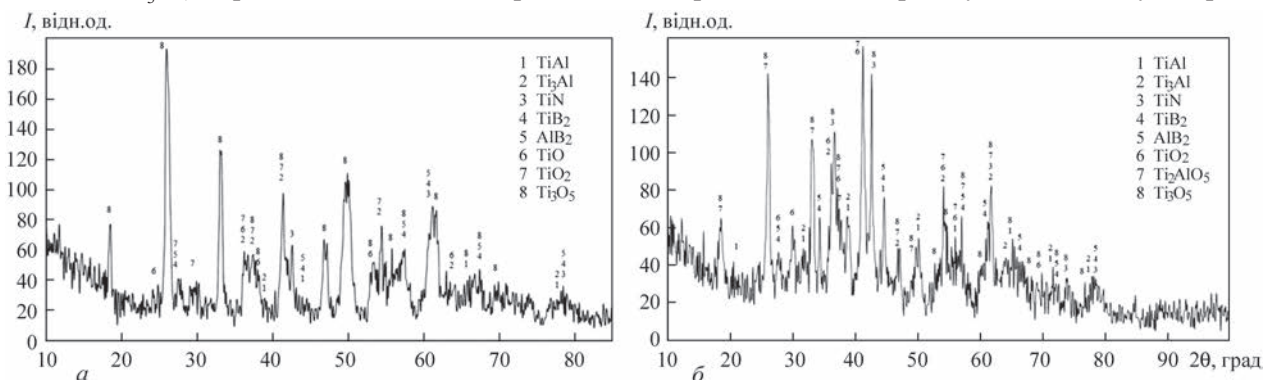


Рис. 10. Рентгенограми детонаційних покриттів з композиційних порошоків TiAl/BN, отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

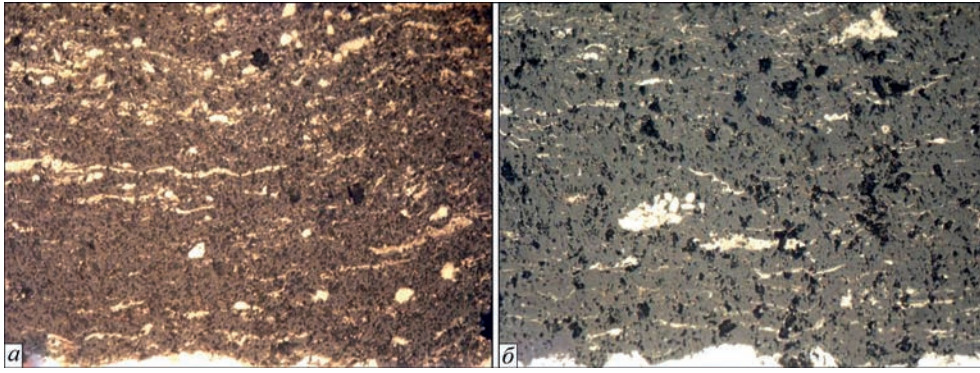


Рис. 11. Мікроструктура детонаційних покриттів з композиційних порошоків TiAl/SiC, отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

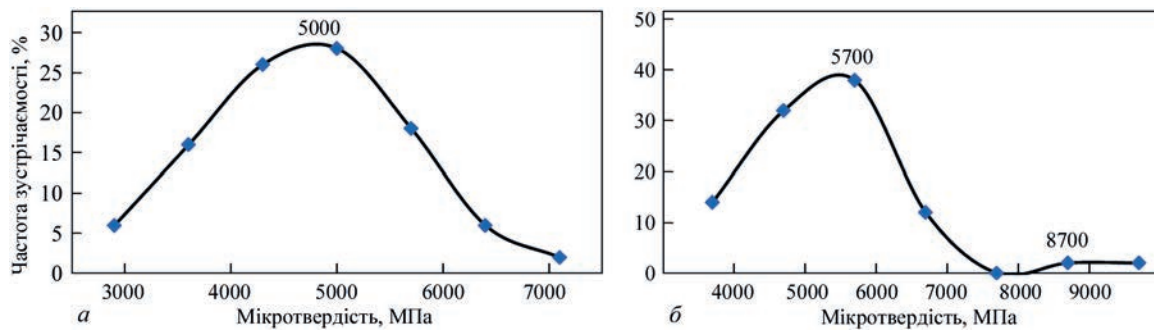


Рис. 12. Варіаційні криві детонаційних покриттів з композиційних порошоків TiAl/SiC, отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

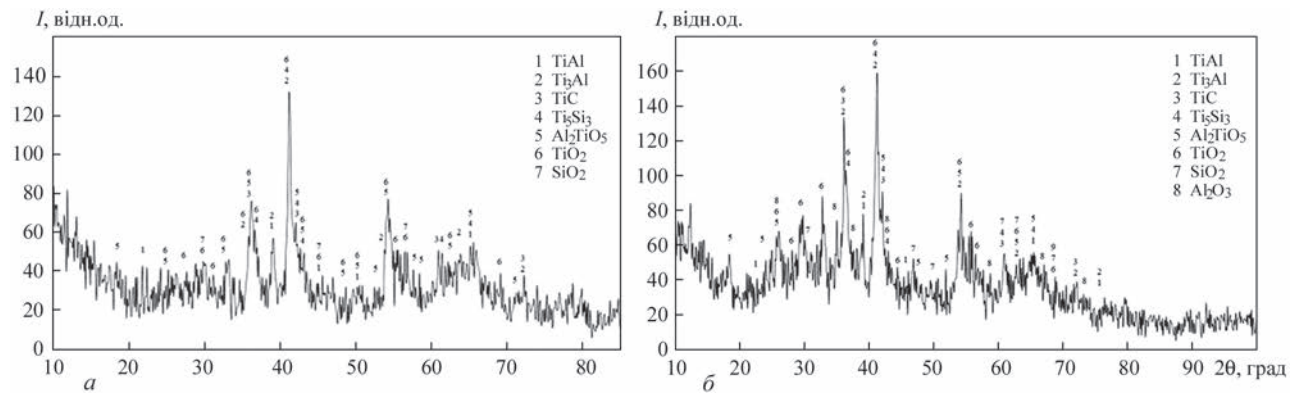


Рис. 13. Рентгенограми детонаційних покриттів з композиційних порошоків TiAl/SiC, отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

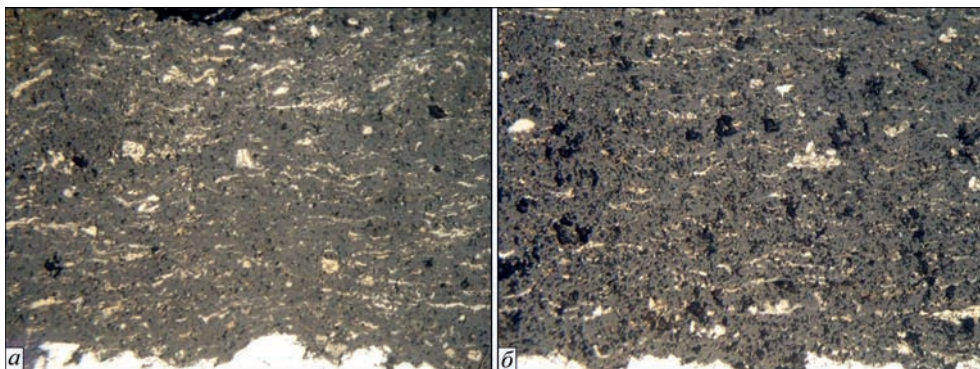


Рис. 14. Мікроструктура детонаційних покриттів з композиційних порошоків TiAl/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

з МХС порошку з подальшим конгломеруванням ( $4230 \pm 750$  і  $5250 \pm 800$  МПа, відповідно), що пов'язано з більш щільною структурою покриття з МХС порошку з подальшим конгломеруванням.

Більш низькі значення мікротвердості отримані на варіаційних кривих (рис. 12) для покриттів із неконгломерованого порошку.



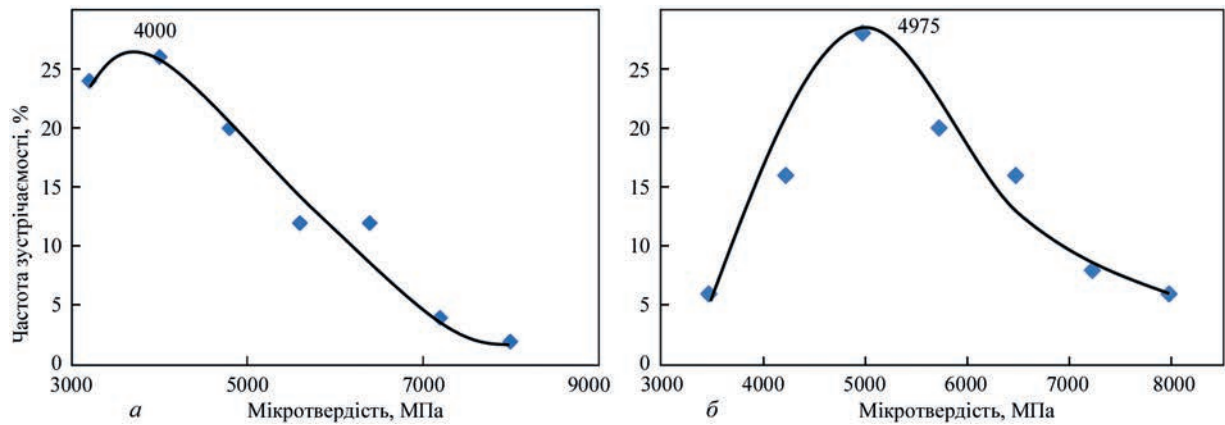


Рис. 15. Варіаційні криві детонаційних покриттів з композиційних порошків  $\text{TiAl/Si}_3\text{N}_4$ , отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

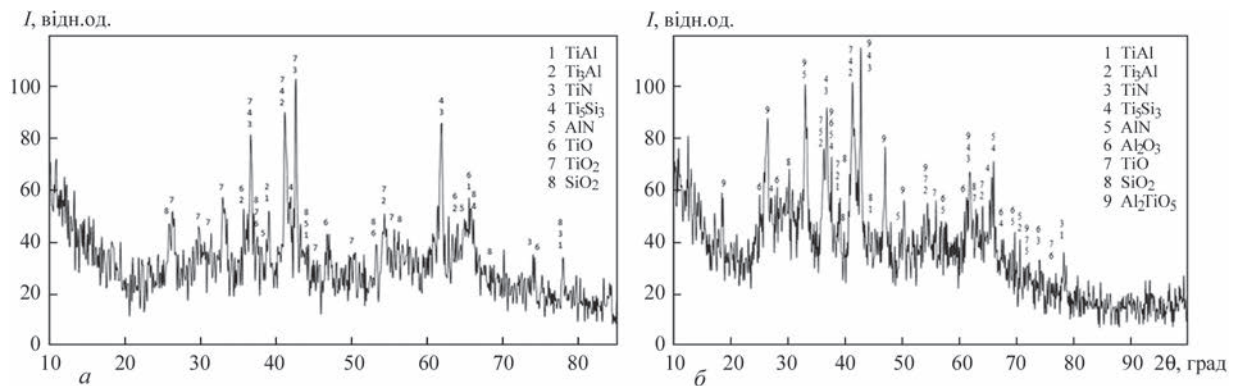


Рис. 16. Рентгенограми детонаційних покриттів з композиційних порошків  $\text{TiAl/Si}_3\text{N}_4$ , отриманих методами: *a* – МХС; *б* – МХС з подальшим конгломеруванням

На рентгенограмах покриттів (рис. 13) крім основних фаз  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , які є в порошку, виявлені оксиди –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ .

Структури детонаційних покриттів з композиційних порошків  $\text{TiAl/Si}_3\text{N}_4$  подібні до структур покриттів з композиційних порошків  $\text{TiAl/SiC}$ : щільні, без тріщин і відшарувань від основи, з великими темно-сірими оксидними ламелями і тонкими світлими ламелями (рис. 14). Мікротвердість покриття з МХС порошку нижче, ніж у покриття з порошку МХС з подальшим конгломеруванням ( $4010 \pm 670$  і  $5440 \pm 970$  МПа, відповідно), що як і у випадку КП  $\text{TiAl/SiC}$  пов'язано з більш щільною структурою покриття з порошку МХС з подальшим конгломеруванням. Така сама закономірність відзначена і для найімовірніших значень мікротвердості на варіаційних кривих (рис. 15).

На рентгенограмах (рис. 16, *a*, *б*) виявлені як основні фази, характерні для вихідного порошку  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{AlN}$ , так і оксиди  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}$  – в покритті з порошку МХС.

## Висновки

1. В результаті дослідження впливу технологічних параметрів на формування детонаційних покриттів з інтерметаліду  $\text{TiAl}$  та композиційних порошків на його основі з добавками неметалевих

тугоплавких сполук ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) встановлено режим отримання якісних покриттів, що відрізняються високою щільністю структури та відсутністю дефектів на границі з основою.

2. При детонаційному напиленні з порошку  $\text{TiAl}$  відбувається окислення його частинок з утворенням оксидів титану ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ) та алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Вміст оксидів у покритті залежить від дисперсності порошку. Так, у покриттях із конгломерованих порошків воно нижче, ніж у покритті із порошків, підданих лише дробленню.

3. При формуванні детонаційних покриттів з КП  $\text{TiAl/HTC}$  відбувається як окислення частинок, що напилюються, так і процеси міжфазної взаємодії його компонентів. Так, у покриттях з КП  $\text{TiAl/B}_4\text{C}$  виявлено оксиди  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також підвищений вміст  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$  порівняно з вихідним КП. У покриттях з КП  $\text{TiAl/BN}$  основні фази – це оксиди  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , бориди  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{AlB}_2$  нітрид  $\text{TiN}$ . При цьому  $\text{BN}$ , який ще зберігся у вихідному КП, у покритті не було виявлено. При нанесенні покриттів з  $\text{TiAl/SiC}$  і  $\text{TiAl/Si}_3\text{N}_4$  окислення протікає менш активно, ніж у попередніх випадках, а в КП  $\text{TiAl/Si}_3\text{N}_4$  менш активно протікає і процес міжфазної взаємодії.

4. Порівняння структури та фазового складу детонаційних покриттів з МХС порошків і порошків, отриманих методом МХС з подальшим конгломеру-

ванням, показує, що в другому випадку відзначається зниження вмісту оксидів для всіх композицій, а вміст продуктів міжфазної взаємодії між TiAl і включенням неметалевої тугоплавкої сполуки зростає.

5. Структура покриттів всіх складів ламелярна, складається з темно-сірих (оксидних) і світлих (металоподібних) ламелей. У покриттів, отриманих з МХС-порошків з подальшим конгломеруванням, вона більш щільна і однорідна, ніж у покриттів з порошків, не підданих конгломеруванню. Підтвердженням більш високого ступеня однорідності структури та фазового складу є і розподіл мікротвердості на варіаційних кривих.

## Список літератури/References

1. Gotman I., Koczek, M.J. (1994) Fabrication of Al matrix in situ composites via self-propagating synthesis. *Materials and science and engineering*, 187, 189–199.
2. Han, Ch., Babicheva, R., Chu, J. et al. (2020) *Microstructure and mechanical properties of (TiB+TiC)/Ti composites fabricated in situ via selective laser melting of Ti and B4C powders*. Additive Manufacturing.
3. Pfeiler, M., Zechner, J., Penoy, M. et al. (2009) Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B. *Surface and Coatings Technology*, 203, 3104–3110.
4. Wu, H., Cui, X.P., Geng, L. et al. (2013) Fabrication and characterization of in-situ TiAl matrix composite with controlled microlaminated architecture based on SiC/Al and Ti system. *Intermetallics*, 43, 8–15.
5. Gan, J.A., Berndt, Ch.C. (2015) Thermal spray forming of titanium and its alloys. *Titanium Powder Metallurgy*, 425–446.
6. Cinca, N., Guilemany, J.M. (2012) Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview. *Intermetallics*, 24, 60–72.
7. Goral, M., Swadzba, L., Moskal G. et al. (2011) Diffusion aluminide coatings for TiAl intermetallic turbine blades. *Intermetallics*, 19, 744–747.
8. Venkataraman, R., Ravikumar, B., Krishnamurthy, R., Das, D.K. (2006) A study on phase stability observed in as sprayed Alumina-13 wt.% Titania coatings grown by detonation gun and plasma spraying on low alloy steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 201, 3087–3095.
9. Semenov, S., Cetegen, B. (2002) Experiments and modeling of the deposition of nanostructured alumina-titania coatings by detonation waves, *Materials Science And Engineering A*, 335(1-2), 67–81.
10. Cetegen, B., Semenov, S., Goberman, D. (2003) Deposition of multi-layered alumina-titania coatings by detonation waves. *Scripta Materialia*, 48, 1483–1488.
11. Оликер В.Е., Сыроватка В.Л., Тимофеева И.И. и др. (2005) Влияние свойств порошков алюминидов титана и условий детонационного напыления на фазо- и структурообразование покрытий. *Порошковая металлургия*, 9-10, 74–84.
12. Olikier, V.E., Syrovatka, V.L., Timofeeva, I.I. et al. (2005) Influence of properties of titanium aluminide powders and conditions of detonation spraying on phase- and structure formation of coatings. *Poroshk. Metallurgiya*, 9-10, 74–84 [in Russian].
13. Olikier, V., Syrovatka, V., Timofeeva I. et al. (2006) Formation of detonation coatings based on titanium aluminide alloys and aluminium titanate ceramic sprayed from mechanically alloyed powders TiAl. *Surface and Coatings Technology*, 200, 3573–3581.
14. Оликер В.Е., Сыроватка В.Л., Гридасова Т.Я. и др. (2009) Влияние газовой среды на эволюцию структуры и фазовый состав в процессе напыления детонационных покрытий механохимически синтезированных порошков Ti–Al–B. *Порошковая металлургия*, 11-12, 12–20.
15. Olikier, V., Syrovatka, V., Gridasova, T.Ya. et al. (2009) Influence of gas environment on evolution of structure and phase composition during spraying process of detonation coatings of mechanochemically synthesized Ti-Al-B powders. *Poroshk. Metallurgiya*, 11-12, 12–20 [in Russian].
16. Dudina, D., Korchagin, M., Zlobin S. et al. (2012) Compositional variations in the coatings formed by detonation spraying of Ti3Al at different O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ratios. *Intermetallics*, 140–146.
17. Оликер, В., Кресанов, В. (2000) Structure and properties of detonation coatings based on γ-TiAl. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39, 590–593.
18. Братаніч Т.І., Скороход В.В., Копилова Л.І. та ін. (2010) Деструктивне гідрування та рекомбінація сплаву α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al – шлях до одержання монолітних наноконкомпозитів та покриттів з покращеними властивостями. II. Рекомбінація Ti<sub>3</sub>Al та одержання детонаційних покриттів. *Порошковая металлургия*, 9-10, 132–141.
19. Bratanich, T.I., Skorokhod, V.V., Kopylova, L.I. et al. (2010) Destructive hydrogenation and recombination of α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al alloy as a way to produce solid nanocomposites and coatings with improved properties. Pt. 2. Recombination of Ti<sub>3</sub>Al and producing of detonation coatings. *Poroshk. Metallurgiya*, 9-10, 132–141 [in Ukrainian].
20. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Бурлаченко О.М. та ін. (2021) Композиційні порошки на основі аморфізуючого сплаву FeMoNiCrB з добавками тугоплавких сполук для газотермічного нанесення покриттів. *Автоматичне зварювання*, 11, 44–52.
21. Borysov, Yu.S., Borysova, A.L., Burlachenko, O.M. et al. (2021) Composite powders based on FeMoNiCrB amorphizing alloy with additives of refractory compounds for thermal spraying of coatings. *The Paton Welding J.*, 11, 44–52.

## DETONATION COATINGS BASED ON TIAL INTERMETALLICS WITH ADDITIONS OF NON-METALLIC REFRACTORY COMPOUNDS

A.L. Borysova, A.I. Kildii, T.V. Tsymbalista, M.A. Vasylykivska

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: tstania@ukr.net

The results of producing and examination of structure and phase composition of detonation coatings from composite powders (CP) based on TiAl intermetallics and non-metallic refractory compounds (B<sub>4</sub>C, BN, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) are presented. Detonation spraying with CP was carried out using the automatic detonation complex “Perun-S”. As working gases, the mixture “propane-butane-oxygen” and as diluent and transporting gas air were used. CP for detonation spraying was produced by the method of mechanochemical synthesis (MChS) with a subsequent conglomeration. The size of CP particles was 40...80 μm. It was revealed that the main changes in the phase composition of detonation coatings as compared to the original CP consist in the appearance of a large number of oxide phases; in the composition TiAl–B<sub>4</sub>C – TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>; TiAl–BN – Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TiO, TiO<sub>2</sub>; TiAl–SiC–TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>; TiAl–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub>, TiO, SiO<sub>2</sub>. The most dense and homogeneous structure was obtained in the coatings with CP TiAl–SiC і TiAl–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 17 Ref., 2 Tabl., 16 Fig.

*Keywords: Ti-Al intermetallics, non-metallic refractory compounds, detonation coatings*

Надійшла до редакції 9.01.2023