

Marek GÓRAL¹
Tadeusz KUBASZEK²
Konrad GAJEWSKI³

WPLYW WARUNKÓW KRZEMOWANIA METODĄ KONTAKTOWO-GAZOWĄ NA MIKROSTRUKTURĘ WARSTW NA PODŁOŻU TYTANU

W artykule przedstawiono wyniki badań nad wytwarzaniem warstw krzemkowych na podłożu tytanu Grade 2 metodą kontaktowo-gazową. Stosowano dwa rodzaje proszków o różnej zawartości Si (ok. 10 i 48% mas.) oraz fluorek magnezu i aluminium jako aktywatory. Stwierdzono, że zastosowanie proszku o mniejszej zawartości krzemu skutkuje powstaniem warstw o głębokości nieprzekraczającej 5 μm . Zastosowanie proszku o dużej zawartości Si i AlF_3 jako aktywatora skutkuje powstaniem wielostrefowej warstwy o głębokości ok. 15 μm , złożonej z faz TiSi , Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 i TiSi_2 .

Słowa kluczowe: krzemowanie, stopy tytanu, warstwy żaroodporne, krzemki tytanu

1. Wprowadzenie

Stopy tytanu, cechujące się wysoką wytrzymałością względną oraz trwałością w warunkach zmęczenia i pełzania, są ważnymi materiałami stosowanymi w technice lotniczej. Podstawowe ograniczenie w zastosowaniu tych stopów stanowi mała odporność na utlenianie wysokotemperaturowe. Zwiększenie odporności korozyjnej można uzyskać przez wprowadzenie procesów wytwarzania warstw, m.in. krzemowanie. Zgodnie z układem równowagi fazowej krzem tworzy z tytanem krzemki typu Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi , TiSi_2 [1, 2]. Przez ostatnie lata uwaga badaczy koncentrowała się na krzemku Ti_5Si_3 , który charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia (2130°C), gęstością (4,32 g/cm³) mniejszą niż tytan, a przede wszystkim wysoką odpornością na utlenianie. Krzemowanie tytanu metodą kontaktowo-gazową przeprowadzili B.V. Cockeram oraz R.A. Rapp [3]. Uzyskano warstwę składającą się z pięciu faz: TiSi_2 , TiSi , Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 oraz

¹ Autor do korespondencji: Marek Góral, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, tel. 17 8653656, e-mail: mgoral@prz.edu.pl

² Tadeusz Kubaszek, Politechnika Rzeszowska, e-mail: tkubaszek@prz.edu.pl

³ Konrad Gajewski, Politechnika Rzeszowska, e-mail: k.gajewskix@gmail.com

Ti₃Si. Wytwarzano je przy następujących warunkach procesu: temperatura 950, 1050 i 1150°C oraz czas 3, 6, 12 i 24 h. Jako aktywatory stosowano halogenki: AlF₃, MgF₂ i CuF₂. Mieszanina proszku zawierała (% mas.) 10% krzemu, 2% fluorku oraz 88% wypełniacza Al₂O₃. Warstwami o największej głębokości charakteryzowała się próbka wytworzona w temperaturze 1150°C w czasie 12 h przy użyciu aktywatora MgF₂. Stwierdzono dużą kruchość powstałych warstw. W dalszych badaniach warstwy krzemkowe modyfikowano B oraz Ge. Jako aktywator wybrano fluorek magnezu MgF₂. Uzyskano warstwę 5-strefową złożoną z różnych rodzajów krzemków tytanu i cienką warstwę TiB₂ na powierzchni. Głębokość warstwy rosła wraz ze zwiększeniem aktywności boru w borku tytanu lub użyciem innego, mniej stabilnego aktywatora, jak AlF₃ czy CuF₂. Jednocześnie stwierdzono, że dodatek Ge spowalnia wzrost warstw Ti(Si, Ge) wytwarzanych w procesie kontaktowo-gazowym z użyciem aktywatorów MgF₂ i AlF₃. Warstwy na podłożu stopów Ti-22Al-27Nb oraz Ti-20Al-22Nb przy modyfikacji B oraz Ge były złożone ze stref krzemków TiSi₂ i TiSi.

Prace nad wytworzeniem warstwy Ti₅Si₃ w dwuetapowym procesie – osadzania metodą gazową i obróbki cieplnej przeprowadzili D. Wojtech i wsp. [4]. Uzyskano na podłożu Ti warstwę o głębokości 1-2 μm i twardości 1500 HV. Stwierdzono, że warstwa ta posiada wysoką odporność na utlenianie nawet w 900°C. J. Subrahmanyam i J. Annapurna [4] zastosowali metodę kontaktowo-gazową do wytworzenia na podłożu tytanu technicznego (99,6%) warstwy złożonej z kryształów faz międzymetalicznych TiAl i TiAl₃. Stosowano proszek złożony z fazy NiAl, aktywatora NH₄Cl oraz wypełniacza – Al₂O₃. Głębokość otrzymanych warstw wynosiła od 40 do 50 μm. Stwierdzono, że warstwa złożona z kryształów fazy TiAl₃ cechuje się lepszą odpornością na utlenianie niż warstwa złożona z fazy TiAl. W trakcie prób utleniania w temperaturze 1000°C i czasie 3 h stwierdzono pojawienie się warstw tlenków TiO₂ oraz Al₂O₃ [5]. Dane literaturowe [3-5] wskazują, że metoda kontaktowo-gazowa pozwala na uzyskanie warstw krzemkowych na podłożu stopów tytanu. Podjęto zatem badania nad ich wytwarzaniem w różnych warunkach procesu.

2. Materiał i metodyka badań

W prowadzonych badaniach jako materiał podłoża przyjęto tytan techniczny gatunku Grade 2. Próbki w kształcie blaszek o wymiarach 30 x 20 mm zostały wstępnie wyszlifowane na papierze SiC o gradacji 320. Próbki odtłuszczano w izopropanolu. Krzemowanie metodą kontaktowo-gazową prowadzono w piecu z atmosferą ochronną argonu (natężenie przepływu 0,5 dm³/min) firmy Xeon. Próbki umieszczano w kontenerze wykonanym ze stali żaroodpornej, do którego zasypywano proszek złożony z krzemu, aktywatora halogenkowego i wypełniacza – tlenku Al₂O₃. Przeprowadzono 6 procesów krzemowania w różnej temperaturze i różnym czasie, z użyciem proszków o różnym składzie chemicznym

(tab. 1.). Badania mikrostruktury prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI S-3400N. Dodatkowo dokonano analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Tabela 1. Warunki procesu krzemowania dyfuzyjnego

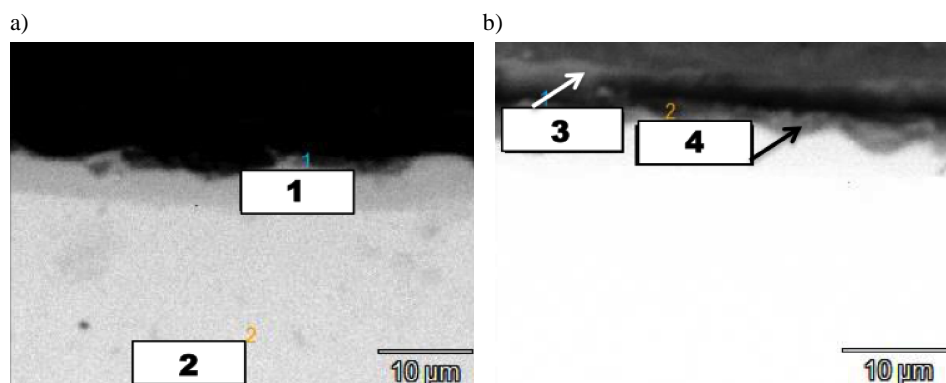
Table 1. Parameters of the pack siliconizing process of titanium

Ozn. procesu	Warunki procesu		Skład chemiczny proszku		
	temperatura, °C	czas, h	rodzaj aktywatora	zawartość aktywatora, % mas.	zawartość Si, % mas.
P1	950	4	MgF ₂	2	10,0
P2	950	2	MgF ₂	2	10,0
P3	950	3	MgF ₂	2	10,0
P4	950	4	AlF ₂	3	48,5
P5	980	4	MgF ₂	5	47,5
P6	980	8	MgF ₂	4	48,0

3. Wyniki badań

W procesie P1 prowadzonym w temperaturze 950°C w czasie 4 h stosowano proszek zawierający 10% mas. Si, aktywator MgF₂ – 2% oraz wypełniacz – reszta. Uzyskano warstwę o grubości od 4,32 do 6,35 μm. Na podstawie badań mikroskopowych stwierdzono istnienie dwóch charakterystycznych obszarów warstwy (rys. 1a, b). Ustalono, że pierwszy z nich ma budowę jednowarstwową, a zawartość Ti i Si wynosi odpowiednio 51,1 i 48,9% at. (rys. 1a, tab. 2.). Stężenie krzemu i tytanu wskazuje na możliwość powstania krzemku TiSi. Poniżej, w mikroobszarze 2. (rys. 1a) głównym składnikiem był tytan. Analiza wyników składu chemicznego w drugim z analizowanych obszarów oraz układu równowagi Ti-Si [2] może wskazywać na powstanie krzemków typu Ti₅Si₄ lub TiSi (mikroobszary 3. i 4., rys. 1b). Drugi proces (P2) prowadzono w krótszym czasie, wynoszącym 2 h, z użyciem proszku o takim samym składzie chemicznym. Powstała nieciągła warstwa o grubości < 3 μm. Jednocześnie analiza składu chemicznego w obszarze zewnętrznym warstwy (mikroobszar nr 1 na rys. 2.) wykazała małą zawartość krzemu < 1,5% at., resztę zaś stanowił tytan. W mikroobszarze 2. (rys. 2.) stwierdzono obecność jedynie tytanu.

Trzeci z procesów (P3) prowadzono w czasie 3 h z użyciem proszku o niezmiennym – w porównaniu z procesami P1 i P2 – składzie chemicznym. Na podstawie badań mikroskopowych ustalono, że powstała warstwa ma głębokość wynoszącą od 4,32 do 4,88 μm. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach warstwy (mikroobszary nr 1 i 2 na rys. 3., tab. 3.) wykazała właściwie taką samą zawartość krzemu – 42,5% at. oraz tytanu – 57,5% at., co wskazuje – biorąc



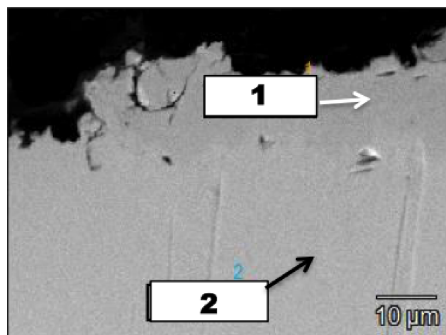
Rys. 1. Mikrostruktura warstwy krzemkowej w obszarach o budowie: a) jedno-, b) dwuwarstwowej na podłożu tytanu wytworzonej w procesie P1 (tab. 1.)

Fig. 1. The microstructure of: a) single-, b) double silicide area of coating obtained on titanium during the P1 process (tab. 1.)

Tabela 2. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 1-4 (rys. 1a, b)

Table 2. Results of chemical composition analysis in microareas 1-4 marked on fig. 1a, b

Mikroobszar	Zawartość pierwiastków, % at.	
	Si	Ti
1	48,9	51,1
2	1,6	98,4
3	44,9	55,1
4	40,1	59,9



Rys. 2. Mikrostruktura warstwy krzemkowej na podłożu tytanu wytworzonej w procesie P2 (tab. 1.)

Fig. 2. The microstructure of silicide coating obtained on titanium during the P2 process (tab. 1.)

pod uwagę układ równowagi fazowej Ti-Si [2] – na możliwość powstania prawdopodobnie krzemków tytanu typu Ti_5Si_4 . Przeprowadzenie procesu P4 pozwoliło na ustalenie wpływu zastosowania fluorku aluminium AlF_3 jako aktywatora w procesie krzemowania tytanu. Zastosowano również proszek o dużej zawar-

tości krzemu – 48,5% mas. (tab. 1.). Na podstawie badań mikroskopowych ustalono, że powstała warstwa o głębokości od 13,42 do 20,50 μm (rys. 4.). Na podstawie badań mikroskopowych i analizy składu chemicznego w mikroobszarach warstwy, a także układu równowagi Ti-Si [2] wyodrębniono 4 charakterystyczne strefy (rys. 4., tab. 4.):

- zewnętrzną (mikroobszar nr 1), o grubości średniej 6,6 μm i zawartości 61,8% at. Si oraz 38,2% at. Ti – złożoną prawdopodobnie z krzemku TiSi_2 ,
- środkową zewnętrzną (mikroobszar nr 2) o grubości ok. 6 μm i zawartości Si – 46,2% at. oraz Ti – 53,8% at. – złożoną prawdopodobnie z krzemków TiSi lub Ti_5Si_4 ,
- środkową wewnętrzną (mikroobszary nr 3, 4) o grubości < 2 μm i zawartości Si – 41,6% at. oraz Ti – 58,4% at., wskazującą na powstanie krzemku typu Ti_5Si_4 ,
- wewnętrzną (mikroobszary nr 5, 6) również o grubości < 2 μm o małej zawartości Si (ok. 10-16%).

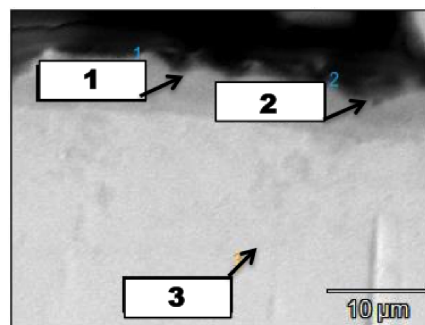
Tabela 3. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 1-3 (rys. 3.)

Table 3. Results of chemical composition analysis in microareas 1-3 marked in fig. 3

Mikroobszar	Zawartość pierwiastków, % at.	
	Si	Ti
1	42,5	57,5
2	42,6	57,4
3	2,1	97,9

Rys. 3. Mikrostruktura warstwy krzemkowej na podłożu tytanu wytworzonej w procesie P3 (tab. 1.)

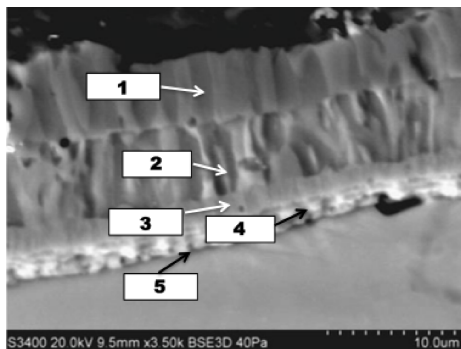
Fig. 3. The microstructure of silicide coating obtained on titanium during the P3 process (tab. 1.)



W procesie P5 zastosowano fluorek magnezu jako aktywator (2% mas.) i proszek o dużej zawartości krzemu – 47,5% mas. Tlenek aluminium stanowił resztę. Pozostałe warunki procesu były następujące: czas 4 h, temperatura 980°C. Na podstawie badań mikroskopowych ustalono, że wytworzona warstwa ma głębokość od 15,9 do 17,24 μm . Wyniki mikroanalizy składu chemicznego w obszarze styku warstwy z podłożem wykazały dużą zawartość tlenu i tytanu (mikro-

obszar nr 1 na rys. 5.) co może wskazywać na pojawienie się warstewki tlenku tytanu. Jednocześnie wytworzona warstwa była złożona z dwóch stref:

- wewnętrznej (mikroobszar nr 2 na rys. 5., tab. 5.), zawierającej 43,1% at. Si i 56,9% at. Ti, złożonej prawdopodobnie z krzemku Ti_5Si_4 ,
- zewnętrznej (mikroobszary nr 3, 4 na rys. 5., tab. 5.), zawierającej od 47 do 57% at. Si i od 42,7 do 52,8% at. Ti.



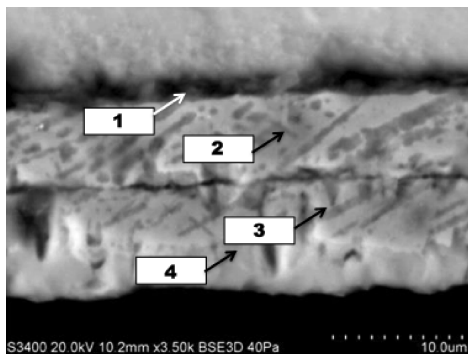
Rys. 4. Mikrostruktura warstwy krzemkowej tytanu wytworzonej w procesie P4 (tab. 1.)

Fig. 4. The microstructure of silicide coating obtained during the P4 process (tab. 1.)

Tabela 4. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 1-5 (rys. 4.)

Table 4. Results of the chemical composition analysis in microareas 1-5 marked in fig. 4

Mikroobszar	Zawartość pierwiastków, % at.	
	Si	Ti
1	61,8	38,2
2	46,2	53,8
3	41,6	58,4
4	10,9	89,1
5	16,1	83,9



Rys. 5. Mikrostruktura warstwy krzemkowej tytanu wytworzonej w procesie P5 (tab. 5.)

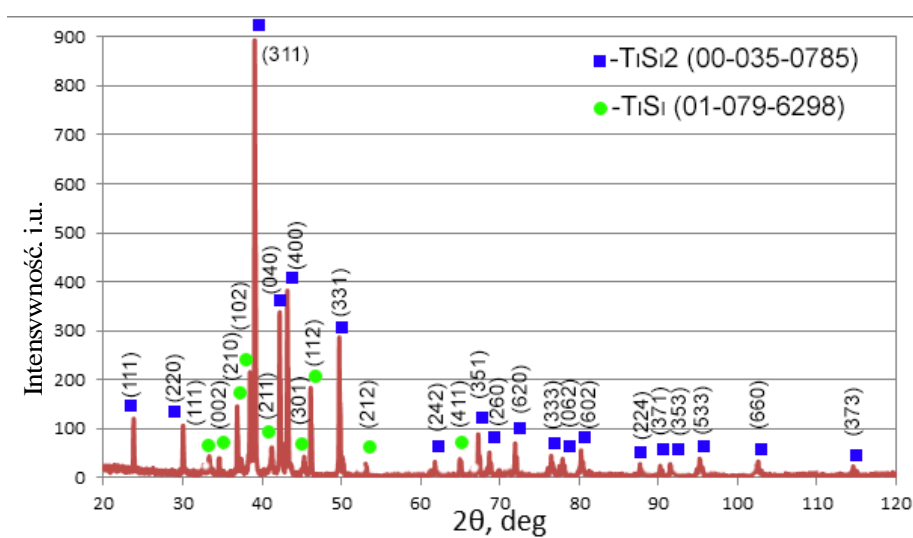
Fig. 5. The microstructure of silicide coating obtained during the process marked as P5 (tab. 5.)

Tabela 5. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 1-4 (rys. 5.)

Table 5. Results of the chemical composition analysis in microareas 1-4 marked in fig. 5

Mikroobszar	Zawartość pierwiastków, % at.		
	Si	Ti	O ^s
1	17,2	34,8	47,9
2	43,1	56,9	-
3	57,3	42,7	-
4	47,2	52,8	-

Wyniki analizy składu chemicznego w strefie zewnętrznej oraz wyniki analizy składu fazowego (rys. 6.) z powierzchni wskazują na powstanie w strefie zewnętrznej krzemków tytanu typu TiSi lub TiSi₂.



Rys. 6. Dyfraktogram z powierzchni próbki z warstwą krzemkową wytworzoną w procesie P5 (tab. 1.)

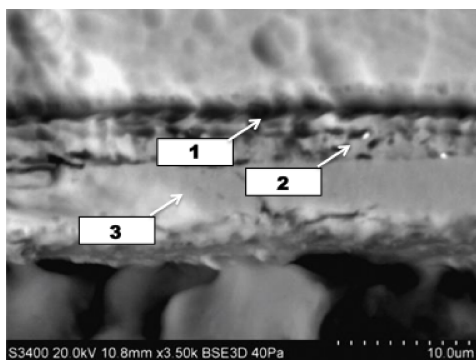
Fig. 6. XRD diffraction pattern from surface of the silicide coating obtained during the silicizing process P5 (tab. 1.)

W ostatnim z prowadzonych procesów (P6, tab. 1.) zastosowano również proszek o dużej zawartości krzemu (48% mas.) i fluorek magnezu jako aktywator (2% mas.) – resztę stanowił tlenek aluminium. Zwiększono czas procesu krzewowania do 8 h w temperaturze 980°C. Ustalono, że głębokość wytworzonej warstwy wynosi od 8,78 do 11,1 μm. Badania mikroskopowe i analiza składu

chemicznego w mikroobszarach były podstawą do wyodrębnienia dwóch charakterystycznych stref w warstwie:

- wewnętrznej (mikroobszar nr 1 na rys. 7., tab. 6.), o średniej grubości 4,9 μm ,
- zewnętrznej (mikroobszary 2 i 3 na rys. 7., tab. 6.), o średniej grubości 7,23 μm , zawierającej ok. 28-32% at. Si i 64-67% at. Ti.

Analiza układu równowagi fazowej Ti-Si [2] oraz wyników mikroanalizy składu chemicznego wskazuje, że przy zmierzonej zawartości krzemu i tytanu powstaje mieszanina krzemków Ti_3Si oraz Ti_5Si_3 .



Rys. 7. Mikrostruktura warstwy krzemkowej wytworzonej w procesie P6 (tab. 1.)

Fig. 7. The microstructure of silicide coating obtained during the P6 process (tab. 1.)

Tabela 6. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 1-3 (rys. 7.)

Table 6. Results of the chemical composition analysis in microareas 1-3 marked in fig. 7

Mikroobszar	Zawartość pierwiastków, % at.	
	Si	Ti
1	24,0	76,0
2	28,2	63,8
3	32,8	67,2

4. Podsumowanie

Analiza wyników badań wskazuje na możliwość wytworzenia warstwy krzemkowej na podłożu stopu tytanu metodą kontaktowo-gazową. Ustalono, że parametry procesu silnie oddziałują na grubość i skład chemiczny wytworzonej warstwy. Zastosowanie proszku o małej zawartości krzemu (10% mas., procesy P1-P3) skutkuje powstaniem cienkiej warstwy krzemków ($> 5 \mu\text{m}$). Wyniki analizy składu chemicznego mogą wskazywać, że głównymi składnikami fazowymi mikrostruktury mogą być krzemki typu TiSi lub Ti_5Si_4 . Wykazano również, że

czas krzemowania z użyciem tego rodzaju proszku (proces P1-P3, tab. 1.) nie wpływa istotnie na głębokość powstającej warstwy krzemkowej.

Zwiększenie zawartości Si w proszku do ok. 48% mas. skutkowało wzrostem głębokości warstwy do 10-15 μm . Dodatkowo wprowadzenie fluorku AlF_3 jako aktywatora spowodowało powstanie warstwy złożonej ze strefy zewnętrznej o grubości 6,6 μm , zawierającej prawdopodobnie krzemek TiSi_2 (mikroobszar nr 1, rys. 4.), środkowej zewnętrznej (mikroobszar nr 2, rys. 4.) również o grubości ok. 6 μm , złożonej z krzemku TiSi lub Ti_5Si_4 , środkowej wewnętrznej (mikroobszary nr 3, 4, rys. 4.) – którą stanowią krzemki typu Ti_5Si_4 oraz wewnętrznej (mikroobszar nr 5, rys. 4.). Skład fazowy poszczególnych stref jest zbliżony do warstw uzyskanych przez Cockerhama i Rappa [3]. Zastosowanie fluorku magnezu – przy zbliżonej zawartości Si w proszku skutkuje powstaniem warstwy o mniejszej głębokości i budowie wielostrefowej, złożonej z krzemków typu TiSi , Ti_5Si_4 i TiSi_2 .

Badania prowadzono w ramach projektu Iuventus Plus nr IP2011015471 realizowanego w latach 2012-2014.

Literatura

- [1] Baszkiewicz J.: Wpływ implementacji jonów krzemu na odporność korozyjną wybranych stopów metali, OW PW, Prace Naukowe Inżynieria Materiałowa, z. 13, Warszawa 2002.
- [2] Fiore M., Neto F.B., de Farias Azevedo C.R., Assesment of Ti-rich corner of Ti-Si phase diagram using two sublattices to describe the Ti_5Si_3 phase, REM, Int. Eng. J., 70 (2017) 201-207.
- [3] Cockeram B.V., Rapp R.A.: The kinetics of multilayered titanium-silicide coatings grown by the pack cementation method, Metall. Mater. Trans. A, 26 (1995) 777-791.
- [4] Vojtech D., Novak P., Machac P., Mort'anicova M., Jurek K.: Surface protection of titanium by Ti_5Si_3 silicide layer prepared by combination of vapor phase siliconizing and heat treatment, J. Alloys Compounds, 464 (2008) 179-184.
- [5] Subrahmanyam J., Annapurna J.: High temperature cyclic oxidation of aluminide layers on titanium, Oxidation Metals, 26 (1986) 275-285.

THE INFLUENCE OF PACK SILICONIZING CONDITIONS ON THE STRUCTURE OF COATINGS PRODUCED ON TITANIUM

Summary

In the article the results of experimental pack siliconizing of titanium grade 2 alloys were presented. The powders containing low (10 wt. %) and high (48 wt. %) silicon content were used. The aluminium and magnesium fluorides were used as activators. The thickness of silicide coatings produced using the low-Si content powder did not exceed 5 μm . The use of high Si content pack

enabled to form thick (15 μm) multilayer coating formed from TiSi, Ti₅Si₄, Ti₅Si₃ and TiSi₂ silicides.

Keywords: silicide coatings, pack siliconizing, titanium alloys, heat resistant coatings, titanium silicides

DOI: 10.7862/rm.2019.02

Otrzymano/received: 24.02.2019 r.

Zaakceptowano/accepted: 27.05.2019 r.