

**ANTI-WELD COATING FOR THE PRODUCTION OF HOLLOW PARTS
BY DIFFUSION WELDING AND SUPERPLASTIC FORMING**

Vasily Vasilievich Lukianov^{1,2}, *Aliyana Zenfirovna Khusnutdinova*^{1a},
*Vseslav Yurievich Novikov*³, *Gennady Alekseevich Salishchev*³

¹ Scientific and Production Association “Technopark of Aviation Technologies”, Tramvaynaya St. 5k1, 450027, Ufa, Russia

² Ufa State Petroleum Technological University, 1 Kosmonavtov St., 450064, Ufa, Russia

³ Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St., 308015, Belgorod, Russia

^a aliyana.husnutdinova@yandex.ru

ABSTRACT

The work is devoted to the development of an effective and import-independent composition of an anti-welding coating for further use in serial technological production in the manufacture of hollow parts from titanium alloy VT6 by diffusion welding and superplastic forming. It is shown that the obtained composition of the anti-diffusion coating is inert to the titanium alloy at the temperatures of the diffusion welding process. The protective coating can be used for diffusion welding of titanium blades of a gas turbine engine, ensuring the connection of only certain areas to impart the necessary strength and rigidity, while maintaining a light hollow structure.

KEYWORDS

Anti-welding coating; titanium alloy VT6; diffusion welding; superplastic forming.

**АНТИСВАРОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛЫХ
ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКИ
И СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ФОРМОВКИ**

Василий Васильевич Лукьянов^{1,2}, *Алияна Зенфировна Хуснутдинова*^{1a},
*Всеслав Юрьевич Новиков*³, *Геннадий Алексеевич Салищев*³

¹ Научно-производственная ассоциация «Технопарк Авиационных Технологий», ул. Трамвайная 5к1, 450027, Уфа, Россия

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, 1450064, Уфа, Россия

³ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы 85, 308015, Белгород, Россия

^a aliyana.husnutdinova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена разработке эффективного и импортнезависимого состава антисварочного покрытия для дальнейшего использования в серийном технологическом производстве при из-

готовлении полых деталей из титанового сплава ВТ6 методом диффузионной сварки и сверхпластической формовки. Показано, что полученный состав антидиффузионного покрытия инертен к титановому сплаву при температурах процесса диффузионной сварки. Защитное покрытие может применяться для диффузионной сварки титановых лопаток газотурбинного двигателя, обеспечивая соединение только определенных участков для придания необходимой прочности и жесткости, сохраняя при этом легкую полую структуру.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Антисварочное покрытие; титановый сплав ВТ6; диффузионная сварка; сверхпластическая формовка.

Введение

Сочетание превосходных механических свойств титана и титановых сплавов и его способность к процессам сверхпластического формования (СПФ) и диффузионной сварки (ДС) позволяет изготавливать из них жесткие легкие изделия с меньшим количеством сварных швов [1–3]. Процесс диффузионной сварки предполагает создание прочного соединения листовых заготовок с помощью приложения к ним небольшой нагрузки при повышенных температурах в инертной среде, предпочтительно в вакууме [4, 5]. Последующий этап сверхпластического формования проводят для формирования требуемых полостей в детали. Для этого заготовки покрывают на отдельных выбранных участках материалом, предотвращающим процессы диффузии, такими, например, как иттрий, нитрид бора, графит или оксид алюминия [6, 7]. Как известно, в процессе диффузионной сварки существует вероятность окисления поверхности, что может привести к увеличению микротвердости и снижению пластичности сплава [8]. Для предотвращения указанной проблемы, обработку проводят в инертной атмосфере, а наносимые антидиффузионные покрытия должны в том числе предотвращать взаимодействие поверхности с кислородом [9, 10]. Из множества известных соединений, таких как оксид алюминия, графит, нитрид бора, нитрид кремния и других, оксид иттрия является единственным достаточно инертным к таким химически активным металлам, как титан и его сплавы, что позволяет избежать

образования альфированного слоя при высоких температурах [6]. В составе антисварочного покрытия помимо порошка оксида иттрия, являющимся основой, используются следующие компоненты: связующее, растворитель и замедлитель высыхания [11]. Назначение связующего – скрепить частицы оксида иттрия и повысить адгезионные свойства покрытия [12]. Растворитель используется для получения жидкой консистенции, необходимой для нанесения покрытия [12]. Комбинация, состоящая из связующего на основе акриловой смолы и алкилацетата, такого как бутилацетат или этилацетат, или смесей ацетатов, в качестве растворителей, особенно подходит в качестве жидкого носителя для антидиффузионного покрытия на основе оксида иттрия [6]. Однако жидкий носитель может состоять по существу только из связующего и в отсутствие растворителя или разбавителя, когда связующим является жидкая смола. Если растворитель используется в сочетании со связующим, такой растворитель также будет улетучиваться вместе со связующим при нагревании жидкого носителя, содержащего иттрий, до температур диффузионного схватывания [6]. Замедлитель увеличивает срок высыхания покрытия для предотвращения засыхания покрытия в ячейках трафарета и трудностей его последующей промывки перед следующим применением.

Целью настоящей работы является разработка импортозамещающего антидиффузионного покрытия и оценка качества данного покрытия в ходе сверхпластического формования.

1. Материалы и методики исследований

На основании ряда существующих на сегодняшний день патентов и исследований [5, 11, 7, 13–15] в данной работе для разработки покрытия за основу взят оксид иттрия, в качестве связующего компонента выбран полиметилметакрилат, смешанный с растворителем метилизобутилкетон, в соотношении 1:3 так, чтобы вязкость загустителя и оксида иттрия приравнивалась к вязкости импортного покрытия «Bonderite L-GP 4156 Asheson» [16]. К разработанному составу покрытия добавлялось необходимое количество терпинеола для увеличения времени высыхания покрытия на воздухе.

В связи с необходимостью импортозамещения терпинеол заменили на сосновое масло, также относящееся к группе терпеновых спиртов. Во время проведения подготовительных работ было выявлено, что полиметилметакрилат в метилизобутилкетоне растворяется довольно длительное время, в связи с этим было принято решение заменить загуститель на этилцеллюлозу, разбавление которой сократит время получения покрытия. Наличие этилцеллюлозы в основе связующего позволяет регулировать вязкость покрытия, что является ключевым свойством, позволяющим использовать его при шелкотрафаретной печати [17].

В данной работе использовали три вида антидиффузионных покрытий:

– покрытие №1: смесь с этилцеллюлозой (получившее коммерческое название «Техно-23» [18]);

– покрытие №2: смесь с этилцеллюлозой и полиметилметакрилатом;

– покрытие №3: «Bonderite L-GP 4156 Asheson».

Технология получения покрытия представляет собой перемешивание компонентов в мельнице XQM-2A с использованием размольных стаканов и шаров из оксида алюминия.

Покрытия наносились на заготовки из титанового сплава ВТ6 размером

100×200×1 мм. Покрытия наносились через трафарет размером 30×30 мм. Далее заготовки сваривались по контуру для получения в них вакуума 10^{-5} Па. Затем проводилась операция вакуумной сушки при температуре $T = 400$ °С и последующая операция диффузионной сварке при $T = 920$ °С [18].

Резку образцов проводили при помощи электроэрозионного станка «Sodick VL400Q». Образцы размером 10×10 мм² и 10×20 мм² были вырезаны из очерченных зон, показанных на рис. 1. Дополнительно были вырезаны образцы из зон, на которых не было нанесено покрытие. Образцы 10×10 мм² были использованы для подготовки поперечных шлифов под углом 90° к поверхности, а образцы 10×20 мм² – для изготовления косых шлифов под углом 10° к поверхности. Образцы для поперечных шлифов предварительно фиксировались в проводящий компаунд «KonductoMet» методом горячей запрессовки с использованием прессы «Buehler SimpliMet4000». Образцы для косых шлифов фиксировались методом холодной заливки в эпоксидную смолу «Technovit 4000» для наилучшего удержания края. После этого была проведена шлифовка с использованием шлифовально-полировального станка «Chennai Metco Vainpol VT 10» на SiC шлифовальной бумаге и финишная полировка с применением оксидной суспензии «STRUERS OP-S» (0,04 мкм).

Исследование микроструктуры образцов и альфированного слоя [20, 21] проводили при помощи растрового электронного микроскопа «FEI Quanta 600 FEG» с применением детектора обратно рассеянных электронов.

Измерения микротвердости по сечению проводились с помощью динамического ультрамикротвердомера «Shimadzu DUH-211s», снабженного наконечником Берковича. Максимальная нагрузка 50 мН; скорость нагружения 13 мН/с. Для каждого образца измерения проводились по трем линиям, перпендикулярным поверхности с шагом 10 мкм и дополнительной точкой на расстоянии 5 мкм от поверхности на глубину 100 мкм.

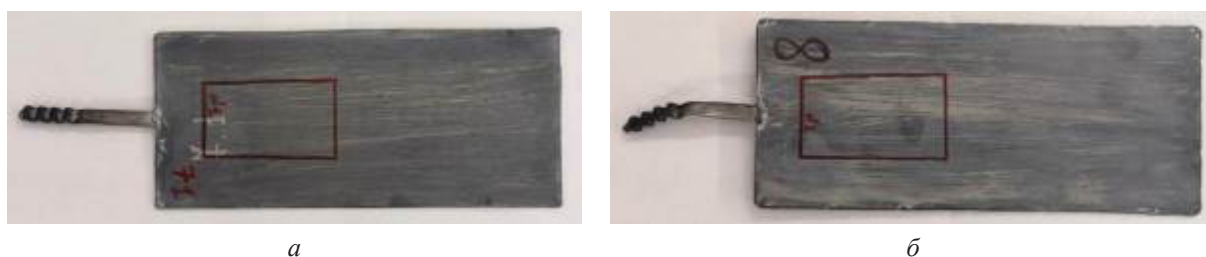


Рис. 1. Внешний вид пакетов ВТ6 с покрытием «Bonderite L-GP 4156 Acheson» (а) и покрытием №1 (б) (в отмеченных прямоугольником зонах наносилось покрытие)

Fig. 1. External view of BT6 packages with “Bonderite L-GP 4156 Acheson coating” (a) and coating No. 1 (b) (coating was applied in the areas marked with a rectangle)

2. Результаты и обсуждение

Были проведены сравнительные исследования двух покрытий №1 и №2 и «Bonderite L-GP 4156». На рис. 2 представлены изобра-

жения микроструктуры контактных поверхностей заготовок в местах нанесения покрытий после диффузионной сварки.

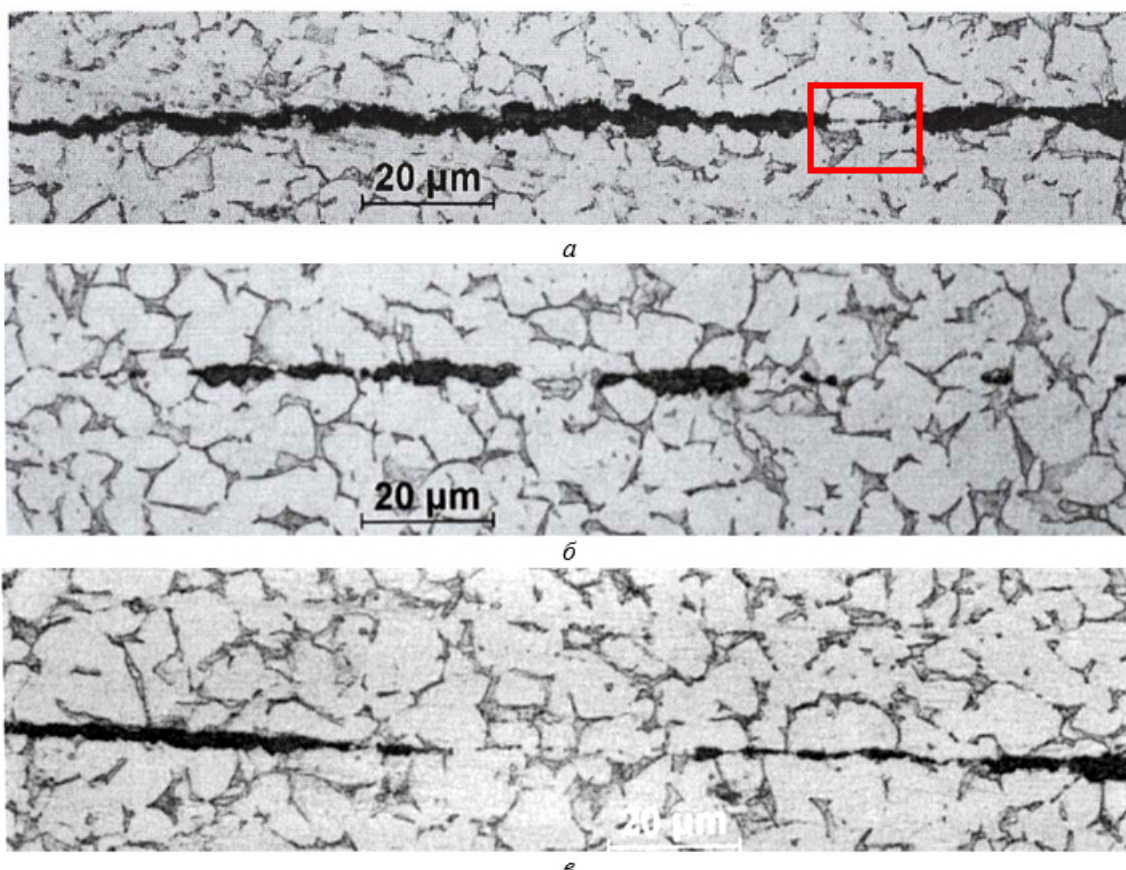


Рис. 2. Сравнительные снимки микроструктуры образцов с нанесенными покрытиями №1 (а) и №2 (б) и «Bonderite L-GP 4156» (в) после диффузионной сварки

Fig. 2. Comparative images of the microstructure of samples with applied coatings No. 1 (a) and No. 2 (b) and «Bonderite L-GP 4156» (c) after diffusion welding

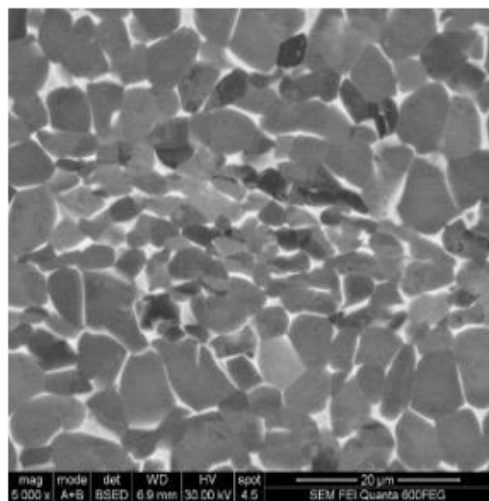
Видно, что на образцах с покрытием №1 имеются лишь незначительные «микроспайки» размером до 20 мкм. В тоже же время на образцах с покрытием №2 в основной части наблюдаются протяженные участки соединения материала. В связи с этим дальнейшие исследования данного покрытия не проводились. На образце с «Bonderite L-GP 4156» величина «микроспаек» достигает 100 мкм. На контактных поверхностях заготовок в местах нанесения покрытий на всех образцах альфированный слой не обнаружен. Таким образом, защитное противосварочное покрытие №1 позволяет в процессе диффузионной сварки предотвращать свариваемость поверхностей в местах нанесения покрытия.

При помощи растровой электронной микроскопии были проведены сравнительные исследования микроструктуры образцов, вырезанных из пакетов ВТ6 после диффузионной сварки с применением покрытия №1 и импортного покрытия «Bonderite L-GP 4156».

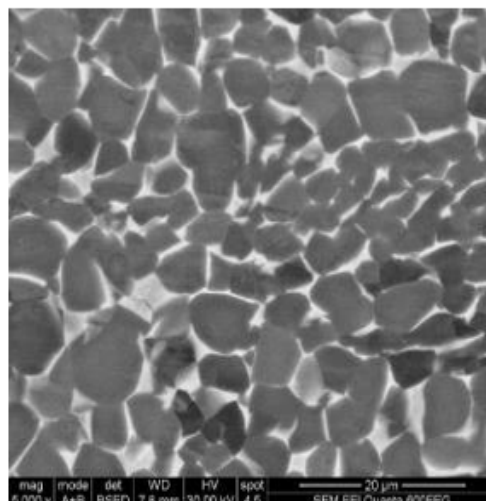
Листы пакетов в зоне диффузионной сварки (без покрытия) после резки не разделились. Пор и непроваров в зоне сварки не обнаружено. Визуально граница раздела между исходными листами по микроструктуре не определяется. Структура однородна по толщине (рис. 3).

В зоне нанесения покрытий для обоих образцов процесс диффузионной сварки не прошел и после резки листы пакетов были разделены.

На косом шлифе образца с покрытием «Bonderite L-GP 4156» в приповерхностной зоне было выявлено увеличение размера зерна и уменьшение прослойки β -фазы на расстоянии до 40 мкм от края (глубина 7 мкм) (рис. 4, а). На образце с покрытием №1 данный эффект также проявляется, но в значительно меньшей степени. Участки с явным изменением структуры имеют меньшую глубину и не наблюдаются на протяжении всей исследуемой поверхности, а обнаруживаются лишь локально (рис. 4, б).



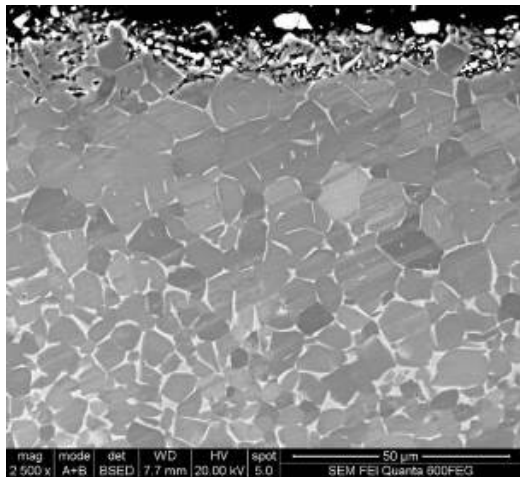
а



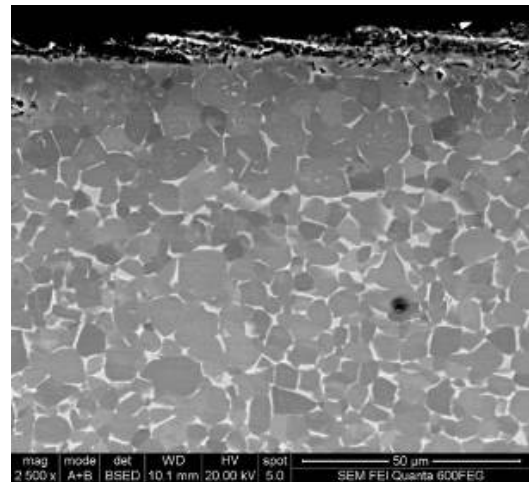
б

Рис. 3. Сравнительные снимки микроструктуры образцов с «Bonderite L-GP 4156» (а) и покрытием №1 (б) в зоне диффузионной сварки (без покрытия)

Fig. 3. Comparative images of the microstructure of samples with “Bonderite L-GP 4156” (а) and coating No. 1 (б) in the diffusion welding zone (without coating)



a



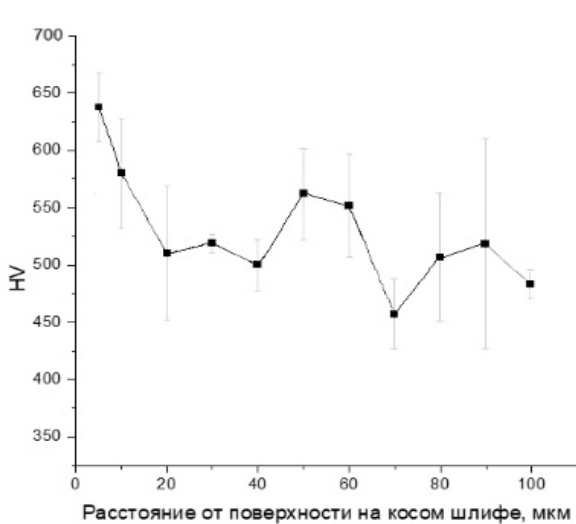
б

Рис. 4. Сравнительные снимки микроструктуры образцов с «Bonderite L-GP 4156» (*a*) и покрытием №1 (*б*)

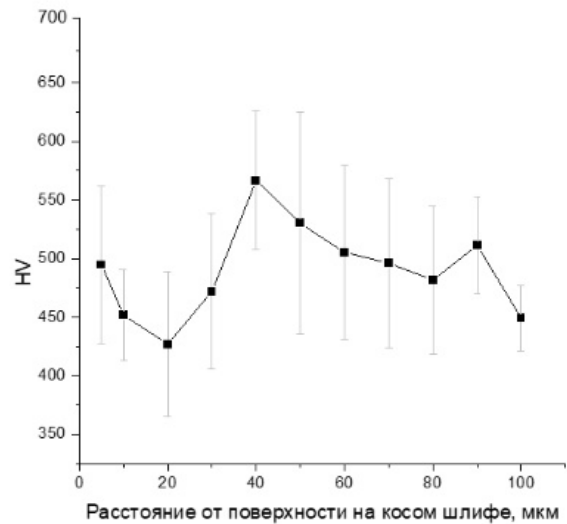
Fig. 4. Comparative images of the microstructure of samples with “Bonderite L-GP 4156” (*a*) and coating No. 1 (*б*)

По результатам измерения микротвердости явной закономерности по изменению микротвердости в поверхностном слое образца с покрытием №1 с учетом погрешности не выявлено (рис. 5, *б*). Для образца с покрытием «Bonderite L-GP 4156» в обла-

сти выраженного модифицированного слоя наблюдается зависимость изменения микротвердости по глубине. Микротвердость от объема листа к поверхности возрастает с 482 HV до 637 HV (рис. 5, *a*).



a



б

Рис. 5. Изменение микротвердости по сечению образцов с «Bonderite L-GP 4156» (*a*) и покрытием №1 (*б*). Косой шлиф (10°)

Fig. 5. Change in hardness across the cross-section of samples with «Bonderite L-GP 4156» (*a*) and coating No. 1 (*б*). Oblique section (10°)

По результатам сравнительных микроструктурных исследований образцов с покрытием №1, покрытием №2, а также с нанесенным зарубежным покрытием установлено, что защитное противосварочное покрытие №1 позволяет в процессе диффузионной сварки предотвращать свариваемость поверхностей в местах нанесения покрытия.

Заключение

1. По результатам исследования на поверхности образцов с покрытием №1 («Техно-23») изменений микроструктуры, а также микротвердости по длине косого шлифа не выявлено. Дефектов (пор и непроваров) в зоне диффузионной сварки не обнаружено.

2. Микроструктурные исследования показали, что разработанное покрытие «Техно-23» по своим качествам не уступает импортному покрытию «Bonderite» и пригодно для использования в качестве отечественного аналога.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-79-30066) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ».

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (agreement No. 19-79-30066) using the equipment of the Center for Collective Use «Technologies and Materials of the National Research University «BelSU».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jackson M. Superplastic forming and diffusion bonding of titanium alloys // Superplastic Forming of Advanced Metallic Materials: Methods and Applications, pp. 227-246 (2011). DOI:10.1016/B978-1-84569-753-2.50010-8
- Safullin R. V. Superplastic forming and pressure welding of multilayer hollow structures. Part I. International experience // Letters on Materials, 2, pp. 32-35 (2012). (In Russian) [Сафуллин Р.В. Сверхпластическая формовка и сварка давлением многослойных полых конструкций. Часть I. Международный опыт // Письма о материалах, т. 2, 32-35 (2012)]. DOI:10.22226/2410-3535-2012-1-32-35
- Patent No. 0849029A1 EP Int. Cl. B23K 20/18. Application of stop-off material, particularly for use in diffusion bonding and superplastic forming. 24.06.1998.
- Chandrappa K., Sumukha C.S., Sankarsh B.B., Roshan Gowda. Superplastic forming with diffusion bonding of titanium alloys // Materials Today: Proceedings, 27, 2909-2913(2020). DOI:10.1016/j.matpr.2020.03.514
- Patent No. 1338353B1 EP Int. Cl. B21D 26/02. A method of manufacturing an article by diffusion bonding and superplastic forming. 01.09.2004.
- Patent No. 4220276A US Int. Cl. B23K 20/18. Method for fabricating superplastically formed/diffusion bonded structures. 02.09.1980.
- Patent No. 5316203 US Int. Cl. B23K20/18. Encapsulated stop-off coating for diffusion bonding. 31.05.1994.
- Dowson A. L., Blackwell P., Jones M., Young J. M., Duggan M. A. Hot rolling and superplastic forming response of net shape processed Ti-6Al-4V produced by centrifugal spray deposition // Materials Science and Technology, V. 14 Is. 7, 640-650 (1998). DOI: 10.1179/mst.1998.14.7.640
- Sai Pratyush Akula, Akhil Agnihotri, Amit Kumar Gupta A Review on Superplastic Forming of Ti-6Al-4V Alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2019. DOI:10.48550/arXiv.1909.05011
- Kruglov A.A., Lutfullin R.Ya., Mukhamet-rakhimov M.Kh., Rudenko O.A., Sarkeeva A.A. , Safullin R.V. The role of stop-off material in three-layer corrugated structures made of titanium alloys // Letters on Materials 11 (4), 457-461 (2021). DOI:10.22226/2410-3535-2021-4-457-461.
- A.D. Yakovlev, Chemistry and technology of paint and varnish coatings. St. Petersburg: «CHIMIZDAT», 2020.P.448. (in Russian) [Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2020. 448 с].
- Patent № 0266073 EP, B23K 20/18. Stopoff materials for use in the production of diffusion bonded superplastically formed structures. 04.05.1988.
- Patent № 6924038B1 US, Int. Cl. C23C 16/04. Stop-off for diffusion coating. 02.08.2005.
- Patent № 1466692B1 EP, Int. Cl. B23K 20/18. Procédé de fabrication d'une pièce mécanique creuse par soudage-diffusion et formage superplastique. 21.01.2009.
- Rolls-Royce plc. The processing of a stop-off formulation containing DEHP during the diffusion bonding and manufacture of aero engine fan blades. 20.05.2013.

16. Certificates of state registration № RU.77.01.34.008.E.000407.02.18. BONDERITE L-GP 4156 ACHESON. 26.02.2018

17. Patent № 1760890A1 SU, H01B 3/12. Organic binder for stenciling paste. 10.01.1997.

18. Patent № 2807777C1 RU, B23K 35/36. Protective coating material for diffusion welding and superplastic molding methods. 21.11.2023.

19. Karakozov E.S., Orlova L.M., Peshkov V.V., Grigoryevsky V.I. Diffusion welding of titanium: «Metallurgia», 1977.P.271. (in Russian) [Каракозов

Э.С., Орлова Л.М., Пешков В.В., Григорьевский В.И. Диффузионная сварка титана. М.: Metallurgia, 1977. 271 с.].

20. McKee D.W., Huang S.C. The oxidation behavior of gamma-titanium aluminide alloys under thermal cycling conditions // Corrosion Science, 33, 1899–1914 (1992). DOI:10.1016/0010-938x(92)90192-6

21. Pultsin N.M. Interaction of Titanium with Gases. М.: «Metallurgy», 1969. P.217. (in Russian) [Пульцин, Н.М. Взаимодействие титана с газами. М.: Metallurgia, 1969. 217 с.].