УДК 669.295'71

[1] Канд. техн. наук В. С. Голтвяниця[1], д-р техн. наук Е. І. Цивірко[1], С. К. Голтвяниця[2]

[1] Запорізький національний технічний університет, [2] ТОВ «Ріал»; м. Запоріжжя

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІДІВ ТИТАНУ З БОРОМ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ

Мікролегування сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo бором (0,1 %), скандієм (0,2 %), гадолінієм (0,2 %), ітрієм (0,1 %) помітно вплинуло на склад та морфологію його структурних складових. При цьому жаростійкість сплаву підвищилася при мікролегуванні рідкісноземельними елементами, а зменшилася при додаванні бору. Жароміцність сплаву незначно зменшилася в присутності рідкісноземельних елементів і суттєво (в 2 рази) − бору. Ітрій та гадоліній в сплаві забезпечували кращу окалиностійкість в порівнянні зі скандієм та бором.

Ключові слова: *мікролегування, алюмініди титану, рідкісноземельні елементи, інтерметаліди.*

Титан-алюмінієві сплави є перспективними конструкційними матеріалами для виготовлення деталей авіаційних і космічних апаратів, що працюють за температур 700...800 °С (вище за робочу температуру титанових сплавів, яка складає < 550 °С), завдяки високій питомій міцності, твердості, тріщиностійкості за температур нижче температури пластичнокрихкого переходу ($T_{п/к}$ = = 650...700 °С), жароміцності до температур 900 °С, збільшенню межі текучості з підвищенням температури до 600...800 °С, достатній корозійній стійкості та порівняно низькій собівартості за рахунок значного вмісту в них алюмінію. Ці матеріали мають нижчу густину, ніж нікелеві та титанові сплави, та можуть замінити деякі нікелеві сплави за робочих температур до 900 °С (табл. 1) [1−11].

Крім того, титан-алюмінієві сплави на основі інтерметалідів мають більшу питому теплопровідність, ніж кераміка та керамічні композиційні матеріали, що забезпечує низькі термічні напруження в умовах термоциклювання [12].

Високі міцнісні властивості титан-алюмінієвих сплавів обумовлені особливостями кристалічної будови: наявність сильного ковалентного зв'язку між атомами забезпечує більш високу міцність атомних зв'язків. В той же час, невпорядкованість фаз в таких сплавах значно ускладнює кристалічну будову, що призводить до збільшення елементарної комірки, зниженню симетрії, росту вектора Бюргерса і, як наслідок, до підвищення напружень Пайєрлса і обмеженню числа активних систем ковзання. Це спричиняє низьку пластичність (див. табл. 1) і високу крихкість за температур нижче $T_{п/к}$ сплавів на основі γ-TiAl та зменшує їхнє широке застосування як конструкційних матеріалів [11, 13].

Останнім часом, випробування складних GKSS TNB сплавів показують, що цей новий клас сплавів на основі γ-TiAl може заміняти існуючі нікелеві сплави для газотурбінних двигунів [14].

У той же час залишилося невизначеним використання в сплавах на основі (γ + α_2)-TiAl таких елементів, як скандій, ітрій, гадоліній, бор.

В даній роботі розглядається вплив рідкісноземельних елементів (Sc, Y, Gd) та бору на структуру та високотемпературні властивості сплаву на основі алюмінідів титану.

Матеріали та методика дослідження

Титановий сплав Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo, мікролегований бором (0,1%)[1], скандієм (0,2 %),

[1] *Тут і далі цифри поряд з хімічним елементом − мас. %*

Таблиця 1 − Властивості сплавів на основі алюмінідів титана, титанових і нікелевих сплавів [1−11]

Сплав на основі	Характеристика					
	Густина, 10^3·кг/м^3	Модуль Юнга, ГПа	Межа міцності при розтягу, МПа	Відносне подовження, %	Гранична робоча температура, °С	Тріщиностійкість, МПа·м$^{1/2}$
TiAl	3,6…4,2	160…180	400…650	1…5	800…900	10…30
Ti_3Al	4,2…4,3	100…150	700…1000	2…26	750	13…42
Ti	>4,5	95…115	300…1300	10…40	600	40…80
Ni	8,2…8,9	190…220	250…1300	5…50	1100	~25…50

© В. С. Голтвяниця, Е. І. Цивірко, С. К. Голтвяниця, 2013

гадолінієм (0,2 %), ітрієм (0,1 %) одержували методом сплавлення чистих матеріалів (губчатий титан марки ТГ 90 ГОСТ 17746-79 фракції 5...12 мм, гранульований алюміній марки А8 ГОСТ 11070-74, металевий ніобій 99,9%, лігатура Al-Mo з вмістом молібдену 50 %, лігатура Al-Ti-B з вмістом бору 1 % та титану 5 %, лігатура Ti-Y з вмістом ітрію 5 %, металевий гадоліній 99,9 % виробництва компанії Treibacher Industrie AG, лігатуру Ti-Gd з вмістом гадолінію 5 %, лігатуру Al-Sc з вмістом скандію 2,2 %) у лабораторній вакуумно-дуговій печі при силі струму близько 420...450 А, напрузі 40...45 В і температурі 1800 °С. Перед початком плавки вакуумуванням в камері печі досягали залишкового тиску 0,12 Па, після чого камера заповнювалась аргоном до тиску 50 кПа. Зливки масою 200 г і розмірами ∅ 65 × 12 мм одержували в мідному водоохолоджувальному кристалізаторі.

Жаростійкість зразків сплавів розмірами ∅ 4 × 4 мм вивчали на термоаналізаторі STA 449 F1 Jupiter® NETZSCH шляхом їхнього окислення в атмосфері «штучного» повітря (80 % N_2, 20% O_2) в керамічному тиглі. Диференційно-термічним аналізом (ДТА) зразків сплавів визначали температуру початку активного окислення (значення температури на кривій ДТА, коли втрата маси має нульове значення). Стійкість до окислення оцінювали по зміні питомої маси q (мг/см^2) – різниці між масою зразка після окислення та масою зразка до окислення, віднесеної до площі окислення зразка. Якщо q має додатнє значення, то утворюються тверді продукти корозії. В протилежному випадку – газоподібні.

Для наближеної оцінки жароміцності сплавів використовували метод довготривалої твердості. При цьому в досліджуваних зразках не утворювалися напруження на розтяг. Для одержання об'єктивних значень твердості витримка індентора під навантаженням при заданій температурі була не менше 60 хв.

При температурах 700 і 900 °С довготривалу твердість (HV1) сплаву визначали за допомогою мікротвердоміра HPQ 250. Перед випробуваннями зразки відпалювались за 900 °С впродовж 1 год. для зменшення термічних напружень.

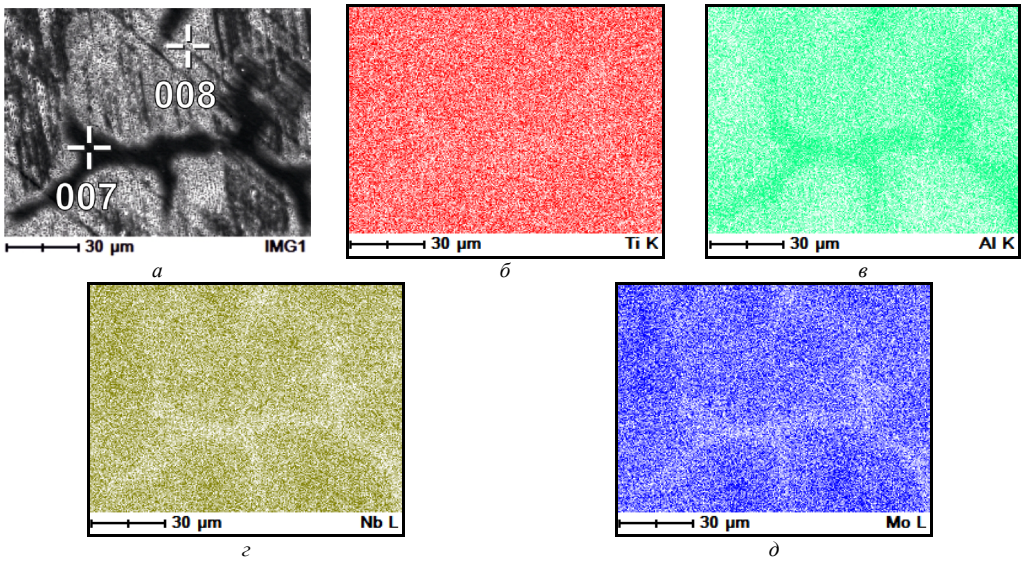
Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження мікроструктури базового сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo методом растрової електронної мікроскопії показало, що лита структура складається з крупних пластинчатих дендритів γ-фази (рис. 1, *а*), генетично пов'язаних з розташованими поміж ними ламельними колоніями (γ + α_2)-фаз.

Визначенням локального складу фаз методом РСМА встановлено, що темні області, збагачені на алюміній, відповідають фазі γ-TiAl, а світлі зони – прошаркам суміші фаз γ-TiAl + α_2-Ti_3Al, що чергуються. Також простежується незначна ліквація алюмінію (~5...6 %) по межах зерен α_2-фази (рис. 1, табл. 2).

Область ламельної структури сплаву характеризувалася підвищеною концентрацію титану, що разом з даними рентгеноструктурного аналізу свідчить про наявність у сплаві фази α_2-Ti_3Al поряд з алюмінідом γ-TiAl.

Із введенням у вихідний сплав бору у кількості 0,1 % у структурі сплаву виділилися вкраплення (рис. 2), що містять ~ 2,7 % бору (табл. 3).

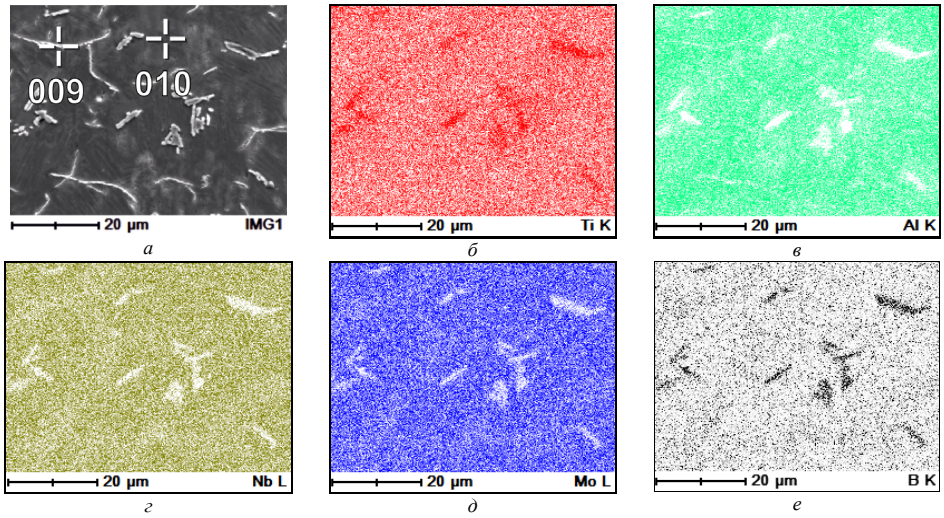


а *б* *в* *г* *д*

Рис. 1. Структура сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo (*а*), розподіл Ti (*б*), Al (*в*), Nb (*г*), Mo (*д*) між структурними складовими сплаву (метод картографування)

Таблиця 2 – Результати РСМА сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo (рис. 1)

Структура (ділянка)		Масова частка елементів, %			
		Ti	Al	Nb	Mo
γ-TiAl	(007)	62,20	31,39	4,59	1,83
γ-TiAl+α_2-Ti_3Al	(008)	65,01	25,27	7,07	2,64



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 2. Структура сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo-0,1B (*а*), розподіл Ti (*б*), Al (*в*), Nb (*г*), Mo (*д*), B (*е*) між структурними складовими сплаву (метод картографування)

Таблиця 3 – Результати РСМА сплаву Ti 33,4Al 8,8Nb-2,5Mo-0,1B (рис. 2)

Структура (ділянка)		Масова частка елементів, %				
		Ti	Al	Nb	Mo	B
Вкраплення	(009)	63,7	23,7	6,9	3,0	2,7
γ-TiAl	(010)	82,8	14,4	2,1	0,6	0

Оскільки атомний радіус бору (0,091 нм) відрізняється від атомного радіуса титану (0,146 нм) на ~ 40 %, то B при вмісті більше 0,05 % (за 700 °C) не може входити до твердого розчину заміщення, а утворює бориди титану [15]. Наявність боридів титану також підтверджує режим картографування (див. рис. 2, *б*, *е*).

Матриця сплаву, мікролегованого 0,2 % Sc, характеризувалась підвищеним вмістом алюмінію (рис. 3, *в*) та наявністю вкраплень, збагачених на скандій (рис. 3, *е*, табл. 4).

Мікролегування базового сплаву гадолінієм у кількості 0,2 % призвело до утворення дуплексної мікроструктури, що складалась з фази γ-TiAl темного кольору з підвищеним вмістом алюмінію, зерен α_2-фази світлого кольору з підвищеним вмістом молібдену та невеликої кількості інтерметалідних вкраплень з гадолінієм (рис. 4, табл. 5).

Додавання 0,1 % ітрію до сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo сприяло появі дуплексної (γ + α_2)-мікроструктури з вкрапленнями інтерметалідів типу Al_2Y, які утворились через більшу спорідненість ітрію до алюмінію, ніж до титану (рис. 5, табл. 6).

Дослідження жаростійкості та жароміцності базового сплаву, мікролегованого бором, скандієм, гадолінієм та ітрієм

Рентгеноструктурний аналіз поверхневого окисленого шару на зразках базового сплаву показав, що до окалини входив в основному складний оксид $(Al_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,6})O_2$, який мав підвищені захисні властивості порівняно з окислами з чистих компонентів (Al_2O_3, NbO).

Додавання бору до базового сплаву збільшило зміну питомої маси до $60{,}41 \cdot 10^{-3}$ мг/см^2 за 700 °C, та зменшило в ~ 11 разів за 900 °C (рис. 6). У той же час жароміцність цього сплаву зменшилась за 700 °C майже на ~ 8 %, а за 900 °C – на ~ 55 % (рис. 7).

Результати дослідження окисних характеристик базового сплаву, мікролегованого 0,1% Y свідчать про те, що ітрій сприяв утворенню суцільної поверхневої плівки оксидів. Це суттєво знизило зміну питомої маси в 2 та 20 разів відповідно за 700 °C та 900 °C (рис. 6).

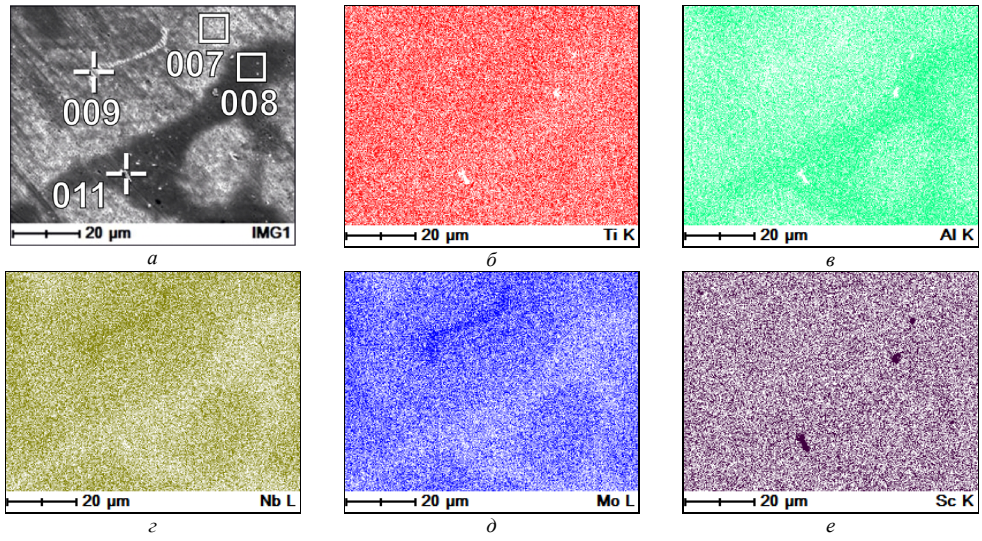


Рис. 3. Структура сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo-0,2Sc (*а*), розподіл Ti (*б*), Al (*в*), Nb (*г*), Mo (*д*), Sc (*е*) між структурними складовими сплаву (метод картографування)

Таблиця 4 – Результати РСМА сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo-0,2Sc (рис. 3)

Структура (ділянка)		Масова частка елементів, %				
		Ti	Al	Nb	Mo	Sc
γ-TiAl+α_2-Ti_3Al	(007)	64,58	25,92	6,82	2,69	0
γ-TiAl	(008)	61,55	29,62	4,39	2,62	1,82
γ-TiAl+α_2-Ti_3Al	(009)	62,83	21,66	8,68	6,82	0
Вкраплення	(011)	23,45	12,98	2,91	1,09	59,57

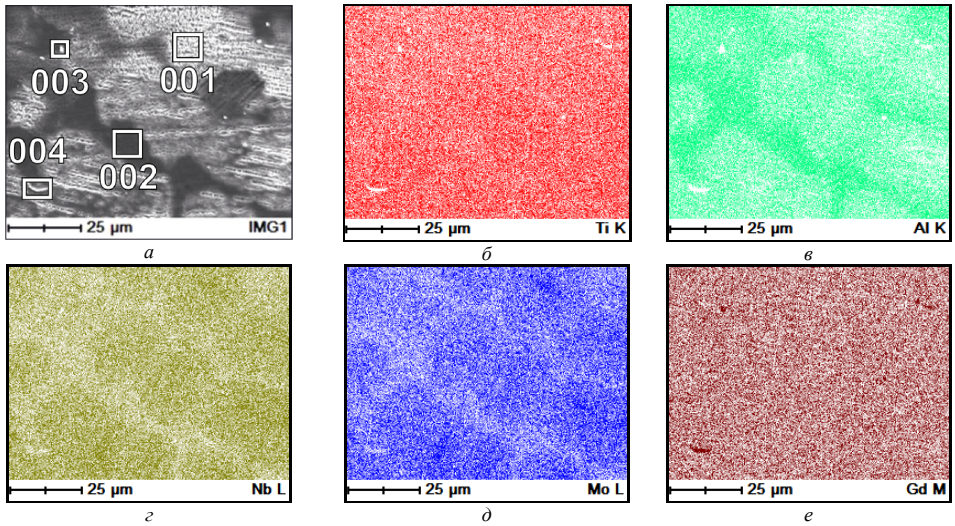
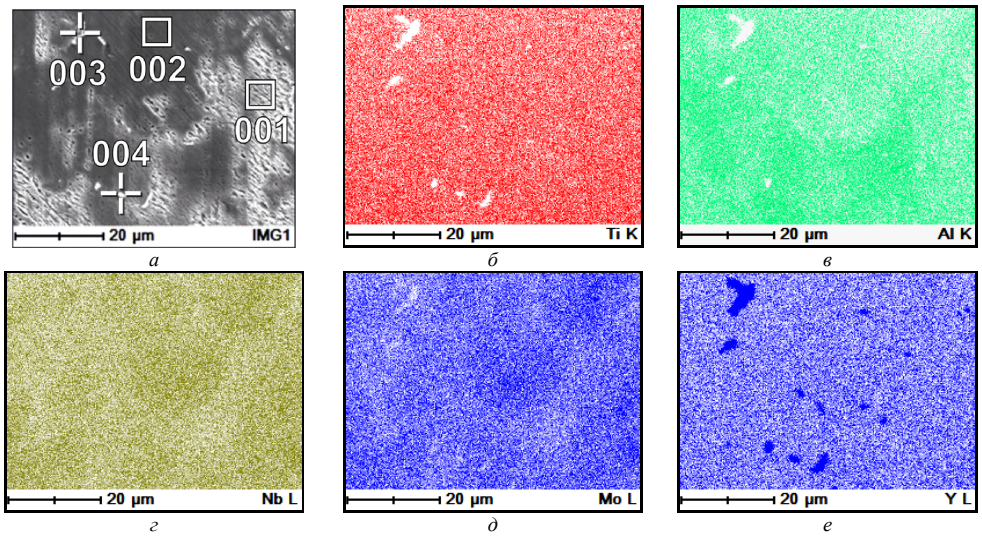


Рис. 4. Структура сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo-0,2Gd (*а*), розподіл Ti (*б*), Al (*в*), Nb (*г*), Mo (*д*), Gd (*е*) між структурними складовими сплаву (метод картографування)

Таблиця 5 – Результати РСМА сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo-0,2Gd (рис. 4)

Структура (ділянка)		Масова частка елементів, %				
		Ti	Al	Nb	Mo	Gd
α_2-Ti_3Al	(001)	63,97	24,47	8,29	3,27	0
γ-TiAl	(002)	62,57	31,10	4,54	1,79	0
Вкраплення	(003)	58,86	26,47	5,41	2,57	6,69
Вкраплення	(004)	61,65	25,11	5,90	2,49	4,86



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 5. Розподіл Ti (*б*), Al (*в*), Nb (*г*), Mo (*д*), Y (*е*) між структурними складовими сплаву Ti 33,4Al 8,8Nb-2,5Mo-0,1Y (*а*) (метод картографування)

Таблиця 6 – Результати РСМА сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo-0,1Y (рис. 5)

Структура (ділянка)	Масова частка елементів, %				
	Ti	Al	Nb	Mo	Y
γ-TiAl+α_2-Ti_3Al (001)	64,56	26,95	5,57	2,92	0
γ-TiAl+α_2-Ti_3Al (002)	63,76	26,65	6,50	3,08	0
Вкраплення (003)	13,89	6,47	0	0	79,65
Вкраплення (004)	14,80	20,77	0	0	64,43

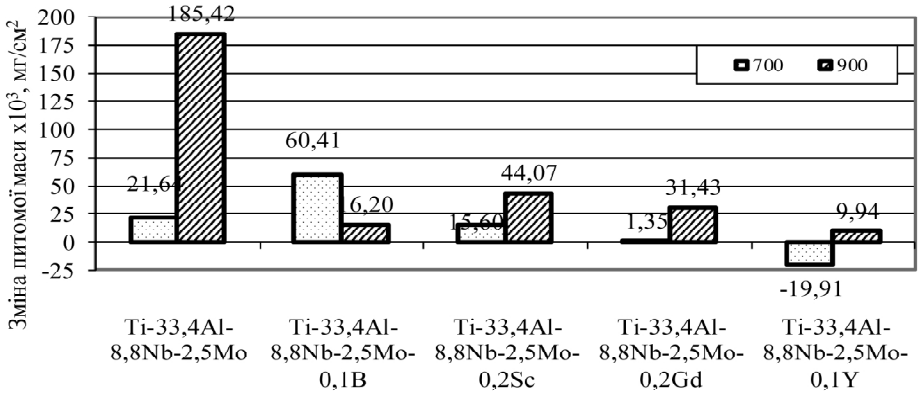


Рис. 6. Жаростійкість сплаву різних варіантів мікролегування за 700 та 900 °С

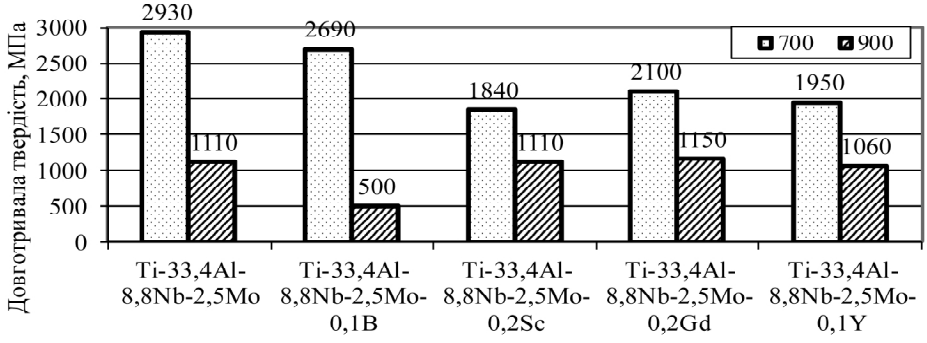


Рис. 7. Жароміцність сплаву різних варіантів мікролегування за 700 °С та 900 °С

Додавання 0,2 % скандію до базового сплаву підвищило його жаростійкість: зміна питомої маси зменшилась за 700 °С на ~28 %, а за 900 °С – в ~ 4 рази (рис. 6).

Також треба відзначити, що жароміцність сплаву зі скандієм за 900 °С майже не змінилась, хоча за 700 °С вона знизилась на ~ 37 % (рис. 7).

При окисленні сплаву з гадолінієм утворилася суцільна захисна плівка, що зменшило зміну питомої маси за 700 °С – в ~6 разів, а за 900 °С – в 1,7 разів порівняно з нелегованим сплавом (рис. 6).

Жароміцність сплаву з гадолінієм порівняно з нелегованим металом зменшилась за 700 °С на 28 %, а за 900 °С – на 4 % (рис. 7).

Одержане від'ємне значення зміни питомої маси сплаву з ітрієм під час окислення за 700 °С свідчить про активне утворення газоподібних продуктів високотемпературної корозії у повітряному середовищі (рис. 6).

Результати диференційно-термічного аналізу мікролегованого сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo показали, що температура початку окислення сплаву з ітрієм знаходиться близько 872 °С, з гадолінієм – 688 °С, зі скандієм – 427 °С, з бором – 240 °С (рис. 8).

Осипання окалини відбувалося активніше з поверхні зразків, виготовлених з добавками бору та скандію. З меншою швидкістю окислювалися зразки із металу, мікролегованого ітрієм та гадолінієм, тому що сформований на них суцільний шар окалини мав кращу адгезію зі сплавом.

Висновки

Із введенням у вихідний сплав 0,1 % бору у структурі сплаву з'явилися вкраплення боридів титану. При мікролегуванні сплаву 0,2 %Sc, в матриці підвищився вміст алюмінію та утворилися вкраплення, збагачені скандієм. Після мікролегування сплаву 0,2 % гадолінію утворилася дуплексна мікроструктура, що складалася з фази γ-TiAl темного кольору (з підвищеним вмістом алюмінію), зерен α_2-фази світлого кольору (з підвищеним вмістом молібдену) та невеликої кількості інтерметалідів з гадолінієм. Додавання до сплаву 0,1 % ітрію сприяло утворенню дуплексної ($\gamma + \alpha_2$)-мікроструктури з інтерметалідами типу Al_2Y.

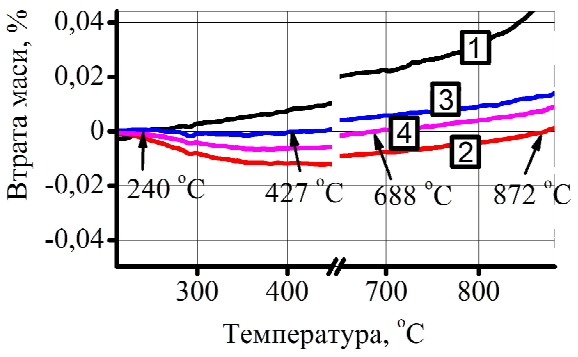


Рис. 8. Криві диференційно-термічного аналізу сплавів системи Ti-Al-Nb-Mo з бором (1), ітрієм (2), скандієм (3) та гадолінієм (4)

Вивчення жаростійкості показало, що наявність бору в сплаві збільшило зміну питомої маси до $60{,}41 \cdot 10^{3}$ мг/см^2 за 700 °С, та зменшило в ~11 разів за 900 °С. Ітрій сприяв утворенню суцільної поверхневої плівки оксидів, в результаті чого зміна питомої маси знизилась в 2 та 20 разів відповідно за 700 °С та 900 °С. Скандій підвищив жаростійкість сплаву: зміна питомої маси зменшилась за 700 °С на ~ 28 %, а за 900 °С – в ~ 4 рази. При окисленні сплаву Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo-0,2Gd гадоліній сприяв утворенню суцільної захисної плівки, що зменшило зміну питомої маси за 700 °С – в ~ 6 разів, а за 900 °С – в 1,7 разів порівняно з нелегованим сплавом.

Жароміцність сплаву з бором зменшилася за 900 °С в ~2 рази. Жароміцність сплаву за 700 °С зі скандієм знизилась на ~ 37 %, з гадолінієм на ~ 28 %, а з ітрієм на ~ 33 %.

Встановлено, що серед всіх варіантів мікролегування кращі показники температури початку окислення сплаву мав сплав з ітрієм (872 °С) та з гадолінієм (688 °С) через утворення суцільного шару окалини з кращою адгезією з металом.

Список літератури

1. Голтвяниця С. К. Отримання щільних та однорідних виливків зі сплаву титан-алюміній / С. К. Голтвяниця, В. С. Голтвяниця, Е. І. Цивірко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2006. – № 1. – С. 57–59.
2. Голтвяниця В. С. Ливарні дефекти виливків зі титанового сплаву Ti-36Al / В. С. Голтвяниця, Е. І. Цивірко, С. К. Голтвяниця // Вестник двигателестроения. – 2006. – № 2. – С. 185–187.
3. Голтвяница В. С. Влияние микролегирования скандием и гадолинием на структуру и свойства интерметаллидных титановых сплавов / В. С. Голтвяница, Э. И. Цивирко, С. К. Голтвяница // Вестник двигателестроения. – 2008. – № 2. – С. 180–183.
4. Модифицирование бором литых титан-алюминиевых сплавов / В. С. Голтвяница, О. И. Баньковский, Э. И. Цивирко, С. К. Голтвяница // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2009. – № 1. – С. 66–68.
5. Високотемпературні властивості комплексно-легованих сплавів на основі алюмінідів титану / [С.О. Фірстов, І.Д. Горна, Н.Ю. Порядченко та ін.] // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів : в 2-х т. / Спецвипуск журналу «Фізико-хімічна меха-

ніка матеріалів». – № 8. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2010 – С. 145–150.
6. Вплив Y на структуру і властивості литого інтерметалідного сплаву Ti-36Al / [І. Д. Горна, Г.В. Яблокова, В.О. Тіньков та ін.] // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 19: Труды Института пробл. материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошкових материалов». – Киев, 2010. – С. 122–127.
7. Голтвяница В. С. Влияние скандия на жаропрочность и жаростойкость интерметаллидных г-TiAl сплавов / В. С. Голтвяница, Э. И. Цивирко, С. К. Голтвяница // Молодежь в авиации: новые решения и перспективные технологии: междунар. молодежн. научн.-техн. конф., 15-18 мая 2007 г. : тезисы докл. – Алушта, 2007. – С. 236–238.
8. Исследование и разработка способа получения заготовок слоистых композитов на основе TiAl, содержащих вязкую составляющую / [К. Б. Поварова, В. И. Бурмистров, А. В. Антонова и др.] // Металлы. – 2006. – № 3. – С. 76–82.
9. М-45,2Al-3,5(Nb,Cr,B) после деформационной обработки и прокатки ниже температуры эвтектоидного превращения / [В. М. Имаев, Р. М. Имаев, А. В. Кузнецов и др.] // Металлы. – 2005. – № 1. – С. 94–103.
10. Структура композиционного материала на основе TiAl, полученного пропиткой волокон SiC расплавом или напылением гранул TiAl / [К. Б. Поварова, А. В. Антонова, В. И. Калита и др.] // Металлы. – 2000. – № 5. – С. 101–107.
11. Структура и некоторые свойства литых сплавов на основе TiAl, легированных V, Nb, Ta, Hf, Zr / [К.Б. Поварова, О.А. Банных, И.В. Буров и др.] // Металлы. – 1998. – № 3. – С. 31–41.
12. Yang Mu-Rong, Wu Shyi-Kaan. Oxidation Resistance Improvment of TiAl Intermetallics Using Surface Modification / Yang Mu-Rong, Wu Shyi-Kaan // Bulletin of the College of Engineering, N.T.U. – 2003. – N 89, October. – P. 3–19.
13. Столофф Н. С. Механические свойства упорядочивающихся сплавов / Н. С. Столофф, Р. Г. Дэвис. – М. : Металлургия, 1969. – 113 с.
14. Processing and Application of Engineering г–TiAl Based Alloys / [H. Clemens, F. Appel, A. Barteis etc.] // Ti–2003 Science and Technology. Proceedings of the 10th World Conference on Titanium Held at the CCH–Congress Center Hamburg, Germany 13–18 July 2003. – Hamburg, 2003. – Vol. IV. – P. 2123–2136.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник в 3-х т. Т. 1 / [под общ. ред. Н. П. Лякишева]. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.

Поступила в редакцию 14.12.2012

Голтвяница В.С., Цивирко Э.И., Голтвяница С.К. Структура и свойства сплавов на основе алюминидов титана с бором и редкоземельными элементами

Микролегирование сплава Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo бором (0,1 %), скандием (0,2 %), гадолинием (0,2 %), иттрием (0,1 %) заметно повлияло на состав и морфологию его структурных составляющих. При этом жаростойкость сплава повысилась при микролегировании редкоземельными элементами, а уменьшилась при добавлении бора. Жаропрочность сплава незначительно уменьшилась в присутствии редкоземельных элементов и существенно (в 2 раза) – бора. Иттрий и гадолиний в сплаве обеспечивали лучшую окалиностойкость по сравнению со скандием и бором.

Ключевые слова: *микролегирование, алюминиды титана, редкоземельные элементы, интерметаллиды.*

Goltvianitsa V, Tsvirko E., Goltvianitsa S. Structure and properties of titanium aluminides based alloys containing boron and rare earth elements

Microalloying of Ti-33,4Al-8,8Nb-2,5Mo alloy with boron (0.1 %), scandium (0.2 %), gadolinium (0,2 %), and yttrium (0.1 %) significantly effected composition and morphology of its structural components. At this, when subjected to microalloying with rare earth elements, heat resistance of alloy increased, and when with boron, decreased. High-temperature strength of the alloy slightly decreased in presence of rare earth elements and significantly decreased (2 times) in presence of boron. As compared with scandium and boron, presence of yttrium and gadolinium in alloy provided higher scale resistance.

Key words: *microalloying, titanium aluminides, rare earth elements, intermetallic compounds.*