

УДК 669.295.5

**В. С. Голтвяница<sup>1</sup>, д-р техн. наук Э. И. Цивирко<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук С. К. Голтвяница<sup>2</sup>, д-р техн. наук Ю. Н. Внуков<sup>1</sup>,  
С. Ю. Саенко<sup>3</sup>, Г. А. Холомеев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Запорожский национальный технический университет, <sup>2</sup> ООО «Риал», г. Запорожье;  
<sup>3</sup> Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков

## МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ СКАНДИЕМ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА

*Изучено влияние микролегирувания скандием на структуру и свойства сплавов на основе  $(\gamma + \alpha_2)$ -TiAl. Установлено, что с введением микродобавок скандия увеличился индекс включений  $\alpha_2$ -фазы в 2 раза, увеличилось количество квазихрупких составляющих излома, что, в свою очередь, увеличило жаростойкость в 2–2,5 раза и незначительно увеличило твердость. В процессе испытаний по определению жаростойкости на поверхности сплавов образовывалась прочная пленка, состоящая из  $Al_2O_3$  и сложной фазы  $(Al_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,6})O_2$*

**Ключевые слова:** микролегирувание, алюминиды титана, квазихрупкий излом, интерметаллиды, баротермическая обработка.

Решающую роль при использовании материалов, особенно при высоких температурах, играет их способность противостоять влиянию агрессивной среды.

Влияние легирующих элементов на жаростойкость металлов и сплавов на их основе исследовано достаточно широко. На основе этих исследований создана теория жаростойкого легирования [1–4], которая помогает прогнозировать стойкость материала в агрессивной среде, но она не является универсальной и не имеет математической модели. Поэтому исследователям во время разработки новых материалов приходится изучать влияние легирующих элементов на разные сплавы.

В течение последних десятилетий интенсивно проводятся разработки сплавов на основе или упрочненных интерметаллидами. В качестве перспективных жаростойких сплавов на основе титана, наиболее широко изучены сплавы с высоким содержанием алюминия (>11 %) [5] и сплавы на основе TiAl [6] в связи с тем, что интерметаллиды TiAl и Ti<sub>3</sub>Al имеют большую жаростойкость, чем многокомпонентные  $\alpha$ - и  $\beta$ -титановые сплавы [7, 8].

В данной работе было изучено влияние микролегирувания скандием на твердость и жаростойкость интерметаллидного  $(\gamma + \alpha_2)$ -TiAl сплава.

**Материалы и методика исследования.** Сплавы Ti-31,6Al-6Nb-1,3Cr-2,5Mo-0,4Zr-0,3Si-0,5Y\* без скандия и с 0,2 % Sc были получены методом сплавления спрессованных шихтовых бри-

кетов (губчатый титан марки ТГ 110М ГОСТ 17746-79, алюминий марки А8 ГОСТ 11070-74, лигатура Al-Mo с содержанием молибдена 50 %, металлический кремний, электролитический хром 99,8 %, металлургический иттрий ИТМ-2 (ТУ 48-4-208-72), металлический цирконий, лигатура AlSc с содержанием скандия 2,2 %, металлический ниобий) в лабораторной вакуумно-дуговой печи при силе тока около 420–450 А и напряжении 40–45 В. В начальный период плавки вакуумированием в камере печи достигали остаточного давления 0,12 Па, после чего камера заполнялась аргоном до давления 50 кПа. Слитки массой 200 г и размерами  $\varnothing 65 \times 12$  мм получали в медном цилиндрическом водоохлаждаемом кристаллизаторе.

Далее образцы литых сплавов подвергались высокотемпературной баротермической обработке (БТО). Для этого при помощи специальной оснастки их размещали в рабочей зоне лабораторной газостатической установки ГАУС-4/2000-35, где поддерживалось давление аргона ~167–221 МПа (рис. 1). Нагрев образцов проводился при помощи микропроцессорного прецизионного регулятора температуры ПРОТЕРМ-100 по режиму: скорость нагрева 30 °С/мин до температуры 1250–1303 °С, выдержка при ней на протяжении ~5 ч, снижение температуры до 955–988 °С и выдержка при ней в течение ~2 ч, охлаждение с печью без снятия давления (рис. 1). Температуру образцов измеряли WRe5/WRe20 термопарами.

\*Здесь и далее цифры рядом с химическим элементом (кроме титана – основа) – масс. %

Химический состав (табл. 1) и микроструктуры травленных шлифов (рис. 2, а, б), фрактограммы изломов (рис. 2, в, г) сплавов получены при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6360 LA, оснащенного системой рентгеноспектрального энергодисперсионного

микроанализа (РСМА) JED 2200 при ускоряющем напряжении 15 кВ и диаметре электронного зонда 4 нм. Количество и размер интерметаллидов в сплавах определялось методом секущих (метод Л ГОСТ 1778-70) на фотографиях шлифов (увеличение × 2000).

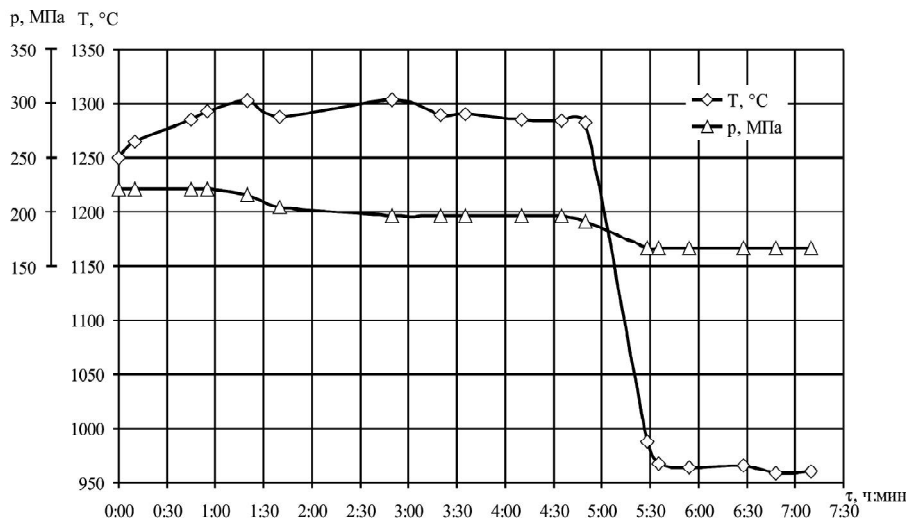
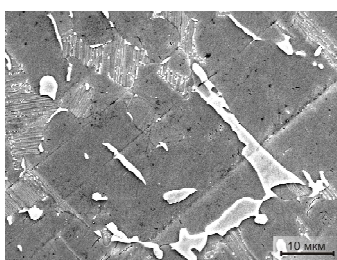


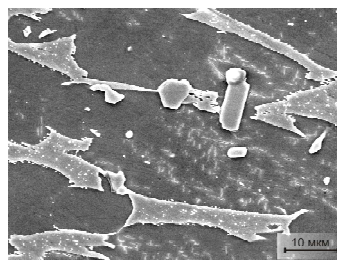
Рис. 1. Давление аргона (p, МПа), средняя температура (T, °C) образцов за время (τ, ч:мин) их пребывания в камере установки БТО

Таблица 1 – Химический состав матрицы (числитель) и интерметаллидов (знаменатель). Размеры и количество (индекс) интерметаллидов

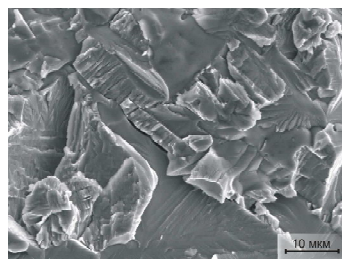
Массовая доля Sc, %	Массовая доля элементов, %							Размеры интерметаллидов, мкм	Индекс интерметаллидов
	Al	Nb	Cr	Mo	Zr	Si	Y		
0	30,9	5,5	1,3	2,2	1,3	н.о.	н.о.	0,1–8,6*	0,095
	16,4	5,2	3,5	6,6	1,5			23,3	
0,2	32,2	5,2	1,0	1,6	н.о.	0,3	н.о.	0,2–22,0	0,239
	8,6	5,3	2,2	3,2				6,1	



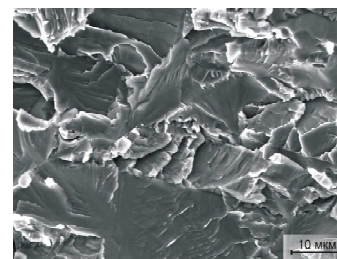
а



б



в



г

Рис. 2. Микроструктуры шлифов (а, б) и фрактограммы изломов (в, г) титанового сплава без Sc (а, в) и с 0,2 % Sc (б, г), × 2000

Рентгеноструктурные исследования покрытий выполняли с использованием рентгеновского дифрактометра HZG-4/A-2 в фильтрованном Co-K $\alpha$  излучении (напряжение на трубке 30 кВ и сила тока 20 мА).

Твердость по Виккерсу (HV при 25 °С, табл. 2) измерялась на приборе НРQ 250 при нагрузке 300 Н. Испытания на жаропрочность (HV при 500–900 °С, табл. 2) проводились одним из ускоренных методов – определением длительной твердости (значение твердости после выдержки 1 ч и нагрузке 10 Н) при гомологических температурах 0,4T<sub>пл</sub> Ti (500 °С), 0,5T<sub>пл</sub> Ti (700 °С) и 0,6T<sub>пл</sub> Ti (900 °С). Перед испытаниями образцы отжигали при 0,6T<sub>пл</sub> в течение 1 ч для снятия литейных напряжений и выравнивания твердого раствора по примесям внедрения.

**Таблица 2** – Твердость (HV) титановых сплавов в зависимости от температуры

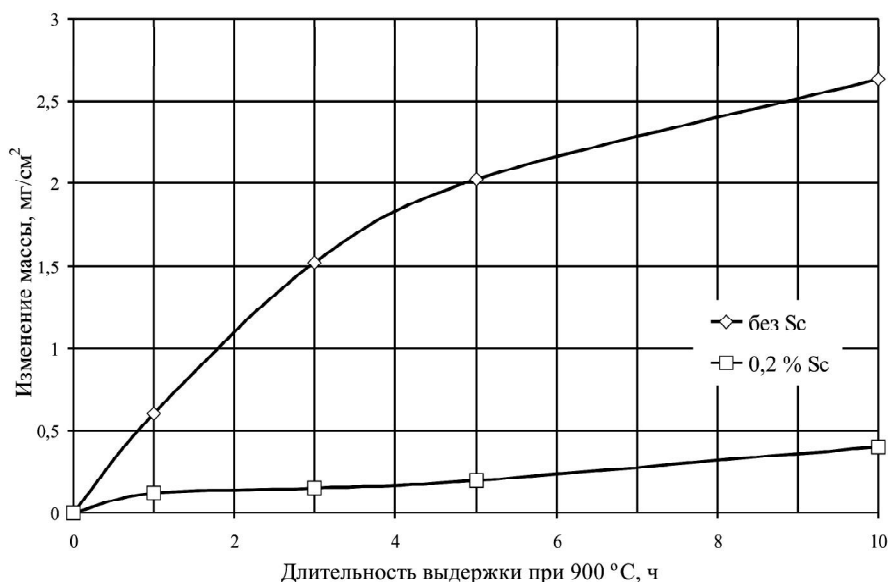
Массовая доля Sc, %	HV, МПа при температуре, °С			
	25	500	700	900
0	2870	2520	1950	850
0,2	3020	2440	2070	830

Жаростойкость сплавов определяли методом термогравиметрии. Кинетику окисления (рис. 3) определяли на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» с непрерывной записью изменения массы в течение нагрева и выдержки на протяжении 6 ч. Прерывистое окисление с измерением изменения массы образцов на аналитичес-

ких весах с точностью до  $\pm 0,0001$  г. через определенные интервалы времени (1, 3, 5, 10 ч) было выполнено в печи сопротивления со скоростью нагрева до 20 °С/мин.

*Результаты исследований и их обсуждение.* Рентгенофазовым анализом полученных сплавов обнаружено наличие  $\gamma$ -фазы (интерметаллид TiAl) и небольшого количества  $\alpha_2$ -фазы (интерметаллид Ti<sub>3</sub>Al). Рентгеноспектральный микроанализ показал уменьшение количества включений  $\alpha_2$ -фазы с одновременным увеличением ее линейных размеров. С введением скандия увеличился индекс включений  $\alpha_2$ -фазы (рис. 2, а, б, табл. 1) в 2,5 раза, при этом их размеры увеличились, цирконий полностью растворился в TiAl-матрице, а кремний перешел в  $\alpha_2$ -фазу. В структуре излома наблюдалось большое количество хрупких составляющих (рис. 2, в, г), что в свою очередь незначительно увеличило твердость сплавов (табл. 2).

Сплав без скандия и с 0,2 % Sc окислялся по параболической зависимости (рис. 3), скорее всего, с образованием оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, предположительно, сложного оксида (Al<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,6</sub>)O<sub>2</sub>, т.е. процесс окисления зависел не только от диффузии элементов в твердой фазе, но и от скорости химической реакции на границе раздела металл-окалина (табл. 3). Скандий способствовал образованию однородной оксидной пленки и ее хорошей адгезии к поверхности окисляемого сплава, таким образом, препятствуя высокотемпературному окислению этого материала.



**Рис. 3.** Кинетика окисления титановых сплавов при 900 °С

**Таблица 3** – Изменение массы ( $q$ ) во время нагрева до 1000 °С со скоростью 10 °/мин в течение ~2,5 ч (числитель) и во время окисления при 900 °С в течение ~10 ч (знаменатель), значение показателя параболы ( $n$ ) при окислении сплавов

Массовая доля Sc, %	$T_{\text{макс}}$ , °С	$q(\Delta t/S)$ , мг/см <sup>2</sup>		Значение $n$ в зависимости от длительности окисления, ч			
		$q_1$ (дур.)	$q_2$ (весы)	3	5	10	среднее
0	780	$\frac{1,99}{1,99}$	$\frac{2,45}{2,66}$	1,2	1,47	2,5	1,55
0,2	920–990	$\frac{0,54}{0,54}$	$\frac{0,58}{0,41}$	3,4	2,46	0,97	1,84

### Выводы

Таким образом, титановый сплав, микролегированный 0,2 % скандия, обладающий повышенной жаростойкостью, является перспективным материалом при изготовлении жаростойких конструктивных деталей.

### Перечень ссылок

1. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов / Ю. Р. Эванс – М. : Машгиз. – 1962. – 856 с.
2. Кофстад П. О. Высокотемпературное окисление металлов / П. О. Кофстад – М. : Мир. – 1969. – 312 с.
3. Францевич И. Н. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Францевич И. Н., Войтович Р. Ф., Лавренко В. А. – К. : Гостехгиздат. – 1963. – 323 с.
4. Томашов Н. Д. Высокотемпературное окисление (газовая коррозия) металлических сплавов / Н. Д. Томашов // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Коррозия и защита от коррозии. – 1997. – 120 с.

5. Дослідження поведінки при окисленні нових титанових сплавів, легованих кремнієм, алюмінієм і цирконієм / [І. В. Оришич, Н. Е. Порядченко, Н. Д. Хмельюк та ін.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2005. – № 2. – С. 83–89.
6. Поварова К. Б. Высокотемпературное окисление сплавов на основе TiAl / К. Б. Поварова, А. В. Антонова, И. О. Банных // Металлы. – 2003. – № 5. – С. 61–72.
7. Зеленков И. А. Металлофизика / Зеленков И. А., Мартыничук Е. Н. – К. : Наук. Думка, 1972. – Вып. 42. – С. 63–67.
8. Игнатов Д. В. Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее / Игнатов Д. В., Корнилов З. И., Лазарев Э. М. – М. : Наука, 1973. – 48 с.

Поступила в редакцию 20.09.2010

### Голтвяниця В.С., Цивірко Е., Голтвяниця С.К., Внуков Ю.М., Саєнко С.Ю., Холмеєв Г.О. Мікролегвання скандієм сплавів на основі алюмінідів титану

*Вивчено вплив мікролегвання скандієм на структуру і властивості сплавів на основі  $(\gamma + \alpha_2)$ -TiAl. Установлено, що із введенням мікродобавок скандію зменшився індекс вкраплень  $\alpha_2$ -фази в 2 рази, збільшилася кількість квазікрихких складових зламу, що у свою чергу, збільшило жаростійкість у 2–2,5 рази та незначно збільшило твердість. У процесі випробувань по визначенню жаростійкості на поверхні сплавів утворювалася міцна плівка, що складалась з  $Al_2O_3$  та складної фази  $(Al_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,6})O_2$ .*

**Ключові слова:** мікролегвання, алюмініди титану, квазікрихкий злам, інтерметаліди, баротермічна обробка.

### Goltvyanitsa V., Cyvirko E., Goltvyanitsa S., Vnukov Y.M., Sayenko S., Holomeyev G. Scandium microalloying of titanium aluminides-based alloys

*Influence of scandium microalloying on  $(\gamma + \alpha_2)$ -TiAl based alloys on structure and properties was studied. Scandium microaddition introduction in 2 times reduced  $\alpha_2$ -phase inclusion index, increased the number of quasibrittle fracture components, which in turn increased heat resistance in 2–2,5 times and insignificantly gained hardness, were determined. During the heat resistance test on alloys surface solid oxide film was formed, which was consisted of  $Al_2O_3$  and  $(Al_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,6})O_2$ .*

**Key words:** microalloying, titanium aluminides, quasibrittle fracture, intermetallics, barothermal treatment.