



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–Zr–Fe

Чл.-кор. НАН Украины **В. Ф. ХОРУНОВ**, **С. В. МАКСИМОВА**, канд. техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),

Г. М. ЗЕЛИНСКАЯ, канд. физ.-мат. наук (Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Исследованы температурные интервалы плавления сплавов системы Ti–Zr–Fe, построена поверхность ликвидуса тройной системы в плоском и объемном изображении. Установлена эвтектическая впадина, на которой располагаются сплавы, перспективные с точки зрения разработки припоев. Исследована микроструктура и морфологические особенности сплавов при разных скоростях охлаждения. На основе полученных результатов разработаны припои для пайки алюминидов титана.

Ключевые слова: пайка, припой, эвтектика, структура, температура ликвидуса, адгезионно-активные сплавы, скорость охлаждения, фазовый состав

Перспективной базовой системой при создании адгезионно-активных припоев для пайки титановых сплавов, в том числе алюминидов титана, является система Ti–Zr, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов. Легирование данной системы другими элементами, например, марганцем, железом, хромом, позволяет несколько снизить температуру плавления благодаря образованию низкотемпературных эвтектик.

При легировании титана железом со стороны титана наблюдается образование эвтектики при температуре 1085 °С [1], по другим источникам температура эвтектики составляет 1100 °С. Растворимость железа в β-титане составляет 22 % ат. В системе Zr–Fe, содержащей около 24 ат. % железа, тоже существует низкотемпературная эвтектика при температуре 928 °С между β-Zr и Zr₂Fe. Благодаря приемлемому температурному интервалу плавления и хорошей смачивающей способности сплавы системы Ti–Zr–Fe представляют интерес в качестве основы при разработке припоев для пайки титановых сплавов, в том числе интерметаллидных. К сожалению, фазовые равновесия в тройных системах Ti–Zr–Me, перспективных в качестве основы для создания припоев, исследованы недостаточно.

Целью данной работы является исследование адгезионно-активных сплавов на базе системы Ti–Zr–Fe, изучение температурного интервала плавления и особенностей структурообразования при разных скоростях охлаждения.

Для построения поверхности ликвидуса сплавов системы Ti–Zr–Fe составили план эксперимента, в соответствии с которым выплавили 36 опытных сплавов системы Ti–Zr–Fe, которые обозначены точками на диаграмме (рис. 1). Со-

держание элементов в сплавах варьировалось в следующих пределах, ат. %: 8,25...71,75 Zr; 6,0...79,75 Fe; 4,0...76,75 Ti. На рис. 1 приведены также двойные диаграммы в соответствии с [2].

Температуры плавления определяли с помощью дифференциального термического анализа на приборе ВДТА-8МЗ в тиглях из BeO при скорости нагрева 40 °С/мин. С помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента [3–5], который используют для построения поверхностей ликвидуса тройных систем, ограниченных двумя двойными системами эвтектического типа и системой с непрерывным рядом твердых растворов, литературных и экспериментальных данных (температурного интервала плавления), построена поверхность ликвидуса трехкомпонентной системы Ti–Zr–Fe* (рис. 2).

На объемной поверхности ликвидуса наблюдается эвтектическая впадина, где существуют эвтектики с минимальной температурой плавления, приемлемой для их использования в качестве припоев. Типичным представителем таких эвтектических сплавов является Ti–19Zr–20Fe с температурным интервалом плавления 940...960 °С, структура которого состоит из первичных дендритов твердого раствора и эвтектики (рис. 3, а).

Легирование сплава Ti–19Zr–20Fe алюминием (до 11 %) и увеличение количества циркония на 8,5 % влияет на морфологические особенности структуры (рис. 3, б; 4). Установлено, что в виде дендритов кристаллизуется первичная фаза, обогащенная цирконием и содержащая 21,5 % Fe и 15,26 Al (рис. 4, табл. 1, спектр 1). Она является основной фазой, между дендритами которой наблюдается небольшое количество фазы Ti–22,5Zr–7,65Al–5,1Fe. В виде единичных белых точечных включений выделяется высокодисперсная фаза (рис. 4, табл. 1, спектр 3) с повышенным содер-

*Методика расчета разработана М. О. Каратеевым и В. В. Вороновым.

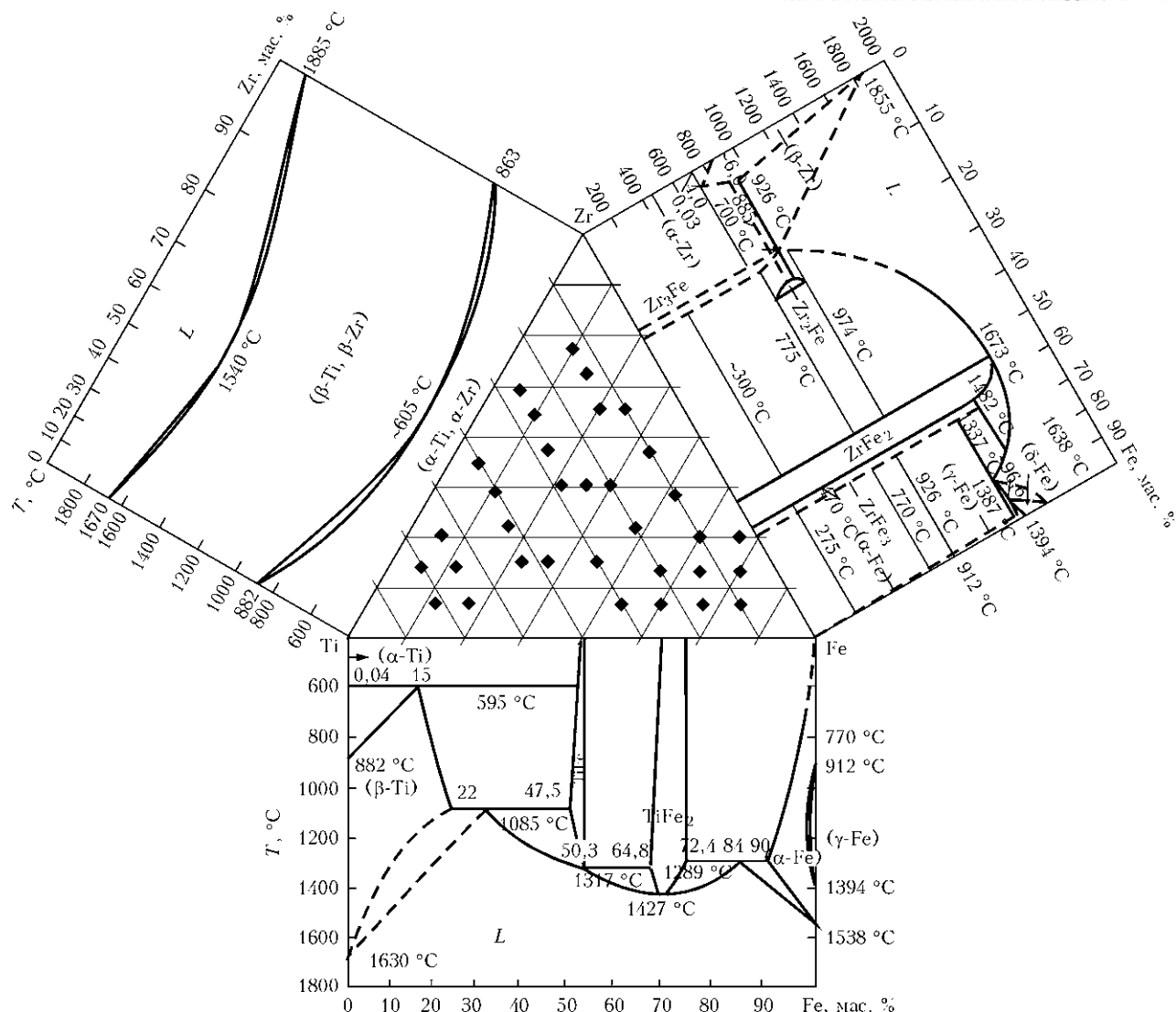


Рис. 1. Положение экспериментальных сплавов системы Ti–Zr–Fe с примыкающими двойными диаграммами

жанием циркония (35,32 %). Данный сплав отличается от предыдущих составов хрупкостью.

Известно, что на структурообразование сплавов, в том числе эвтектических, большое влияние оказывает скорость охлаждения [6].

Сплавы, исследованные выше, выплавляли в лабораторной электродуговой печи на медной водоохлаждаемой подине.

Для получения более однородной и высокодисперсной структуры исследуемых сплавов применяли метод диспергирования сплава из жидкого состояния (с помощью электронно-лучевого нагрева). Суть метода заключается в следующем. Расплав металла из промежуточной емкости слива-

ется на вращающийся барабан-кристаллизатор, где он намораживается до наращивания гарнисажа необходимой толщины [7, 8]. Затем барабану-кристаллизатору с гарнисажем сообщается высокая скорость вращения (порядка 2000 об/мин) и поверхность гарнисажа оплавляется концентрированным электронным лучом. Под воздействием центробежных сил жидкий металл срывается с поверхности гарнисажа по касательной к фокальному пятну концентрированного электронного луча в виде потока жидких дисперсных капель. Поток жидких капель расплава, имеющих малый диаметр (порядка 1 мм) и высокую скорость (порядка 10 м/с), направляют на формообразующую поверхность (кристаллизатор). Там под воздействием напорного давления капли растекаются в тонкий слой (порядка 0,1 мм) и затвердевают без образования жидкой ванны. Некоторые из них кристаллизуются в виде сферических порошинок диаметром 1...3 мм, некоторые в виде капель неправильной формы.

Таблица 1. Химический состав расчетного сплава Ti–27,5Zr–17,7Fe–11,4Al, ат. %

| Номер спектра | Al | Ti | Fe | Zr |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 15,26 | 33,51 | 21,5 | 29,73 |
| 2 | 7,65 | 64,76 | 5,10 | 22,50 |
| 3 | 9,39 | 43,57 | 11,72 | 35,32 |

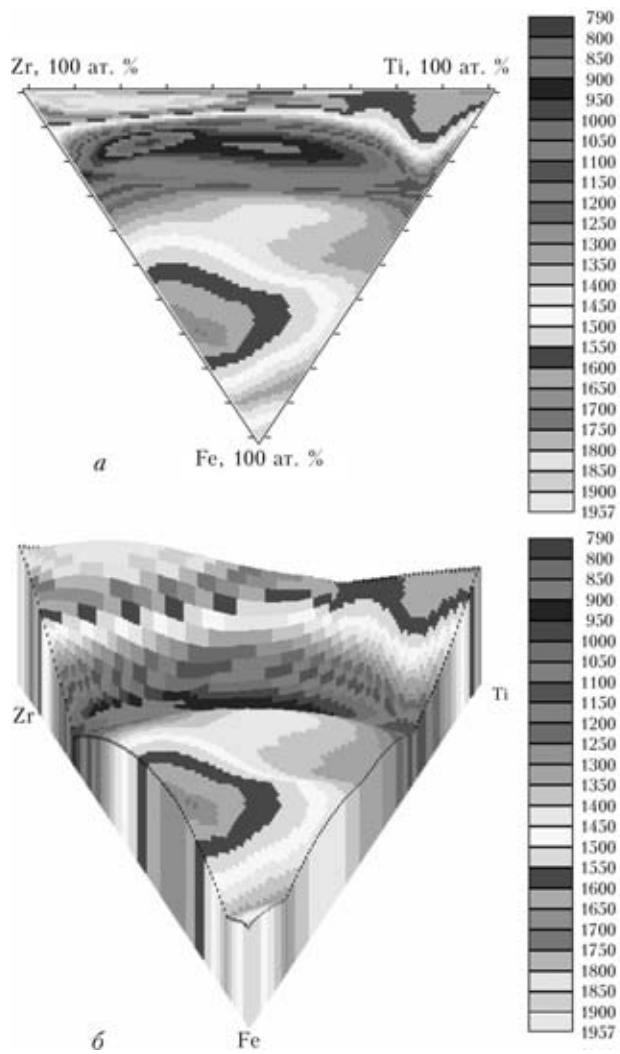


Рис. 2. Плоское (а) и объемное (б) изображение поверхности ликвидуса сплавов системы Ti-Zr-Fe

Структура сплава Ti-19Zr-20Fe, полученного с помощью электронно-лучевого переплава, состоит из первичных кристаллов 73,8Ti-15,3Zr-10,9Fe округлой формы довольно крупного размера (рис. 5, а) и эвтектики, ведущей фазой которой является соединение (TiZr)₂Fe с высокой атомарной долей железа (31,23 %) (рис. 6, табл. 2, спектр 1). Второй составляющей эвтектики является фаза, химический состав которой близок к

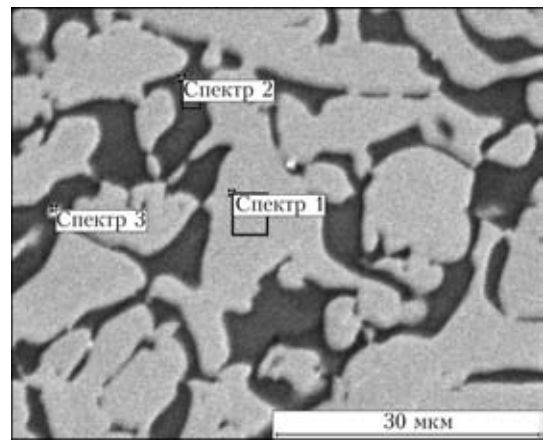


Рис. 4. Микроструктура и участки определения химического состава структурных составляющих расчетного сплава Ti-27,5Zr-17,7Fe-11,4Al

Таблица 2. Химический состав эвтектики, ат. %

| Номер спектра | Ti | Fe | Zr |
|---------------|-------|-------|-------|
| 1 | 43,97 | 31,23 | 24,81 |
| 2 | 67,93 | 15,62 | 16,45 |

составу первичных кристаллов (рис. 6, табл. 2, спектр 2). С увеличением скорости охлаждения возрастает дисперсность структурных составляющих (рис. 5, б-е). Скорость охлаждения определяли расчетным путем при моделировании тепловых процессов быстрого затвердевания диспергированных расплавов [8, 9].

Так, структура сплава при скорости охлаждения, равной 10² °C/с, отличается от предыдущей не только размером первичных дендритов, но и морфологическими особенностями эвтектики, обусловленными градиентом температур [6]. Чем меньше диаметр сферических порошинок, тем больше скорость охлаждения, меньше размер структурных составляющих эвтектики и выше ее дисперсность (рис. 5, з, д).

При дальнейшем увеличении скорости охлаждения до 6·10⁴ °C/с, даже при кристаллизации капель в виде тонкой полосы, размер структурных составляющих сплава продолжает уменьшаться (рис. 5, е).

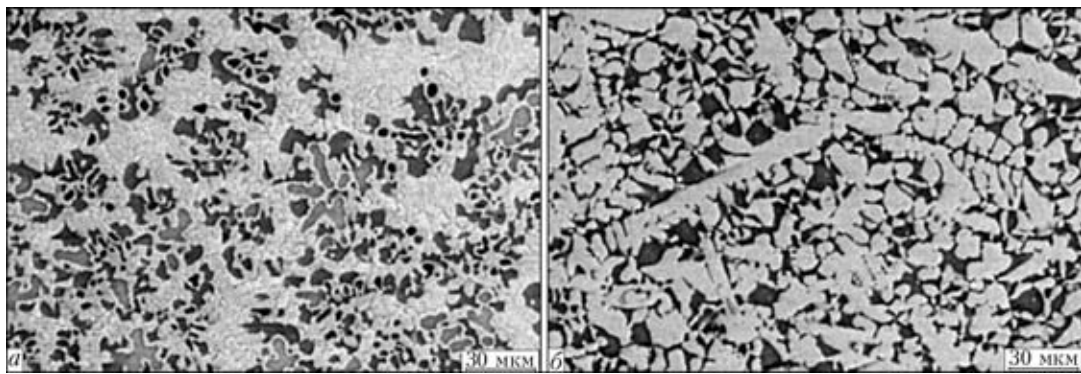


Рис. 3. Микроструктуры сплавов Ti-19Zr-20Fe (а) и Ti-27,5Zr-17,7Fe-11,4Al (б) в состоянии после литья

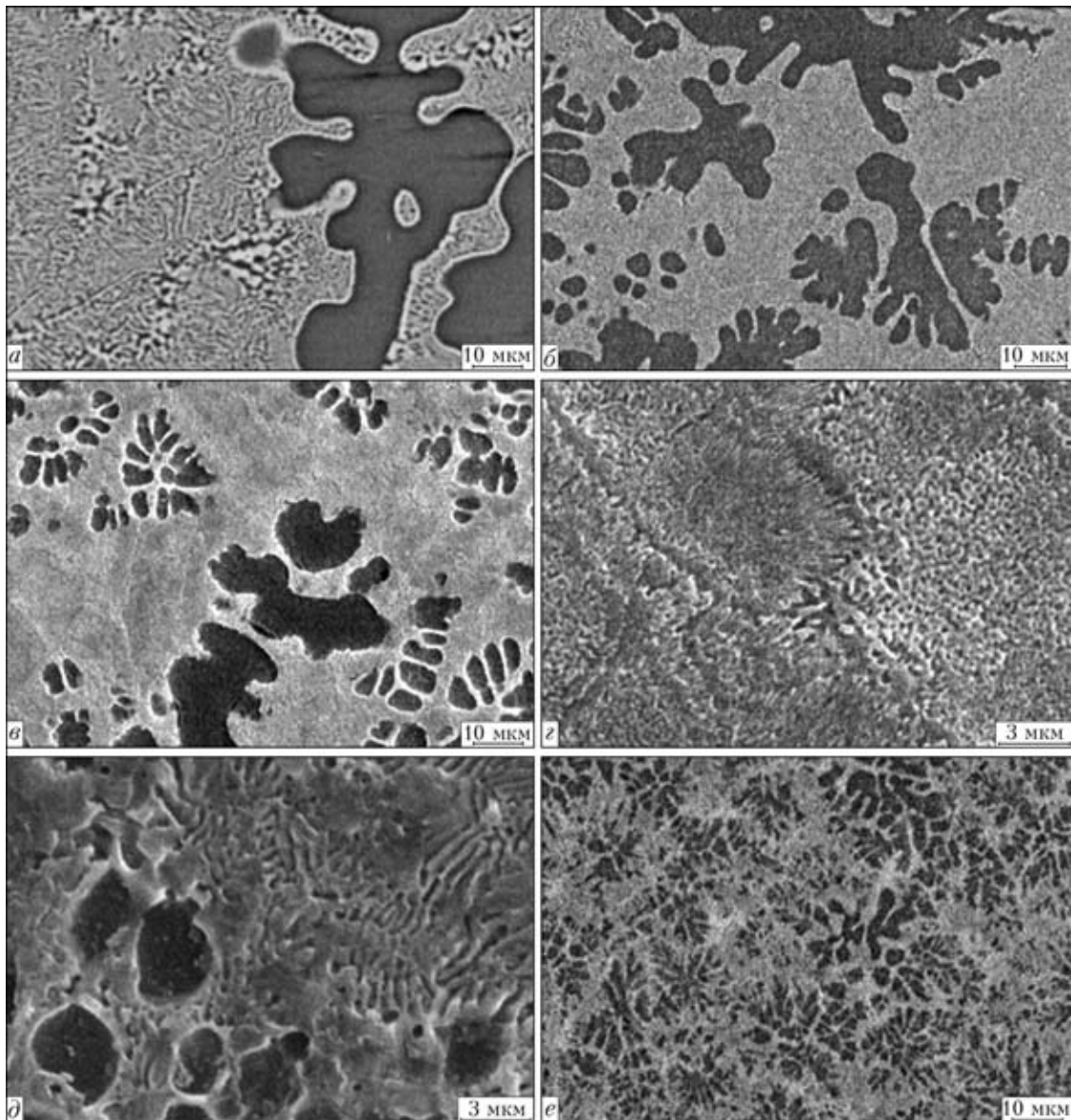


Рис. 5. Микроструктуры сплава Ti-19Zr-20Fe, полученные с разной скоростью охлаждения: *a* — $v_{\text{охл}} = 2...5$; *б-д* — $2 \cdot 10^2$; *е* — $6 \cdot 10^4$, °C/с

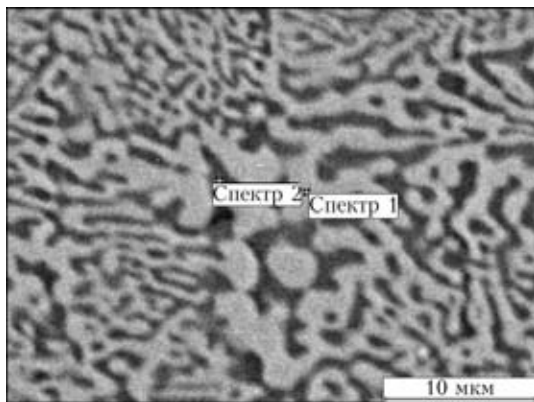


Рис. 6. Микроструктура и исследуемые участки эвтектики

Применение сверхбыстрой закалки в атмосфере высокочистого гелия позволило получить однородную гомогенную структуру и равномерное распределение химических составляющих припой

Ti-19Zr-20Fe по ширине ленты (рис. 7, *a-г*). Скорость охлаждения расплава (т. е. скорость в момент затвердевания — формирования ленты) оценивается как $(2...5) \cdot 10^5$ °C/с. Ленту можно использовать в виде закладных элементов при пайке, что очень важно, но она не имеет достаточной пластичности. Даже если в момент кристаллизации она была в аморфном состоянии, то резкое снижение скорости охлаждения до $(2...5) \cdot 10^3$ °C/с после ее съема с диска может привести к частичной кристаллизации и на выходе она находится в аморфно-кристаллическом состоянии.

Результаты рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с металлографическими исследованиями (рис. 8, 9, *a*). На рентгенограмме быстрозакаленной ленты Ti-19Zr-20Fe (дифрактометр «ДРОН-3», излучение K_{α}) на фоне диффузного гало обнаружены фазы раствора β -TiZr и

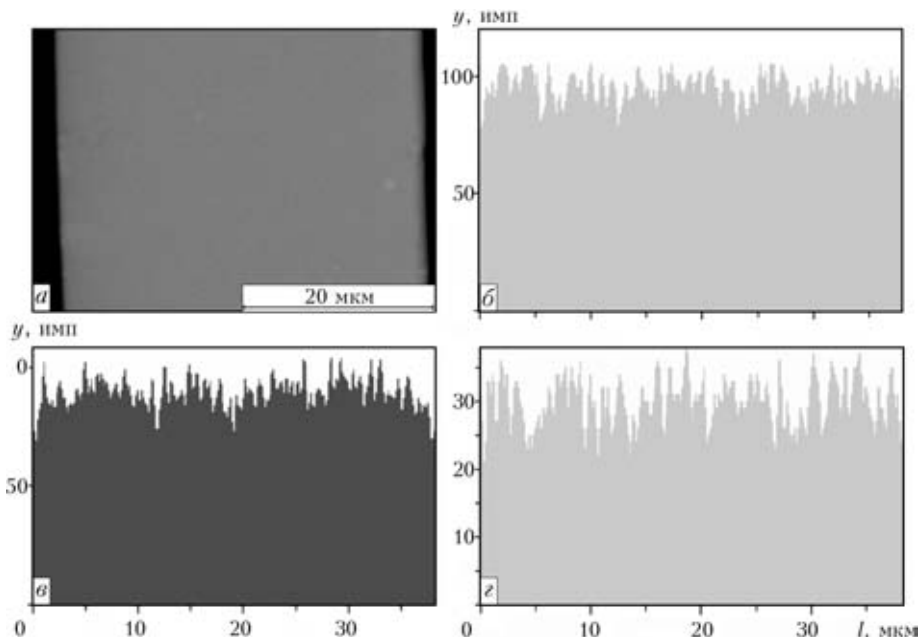


Рис. 7. Микроструктура быстрозакаленной ленты Ti-19Zr-20Fe (в отраженных электронах) (а) и качественное распределение титана (б), циркония (в), железа (г) по ширине ленты вдоль линии сканирования

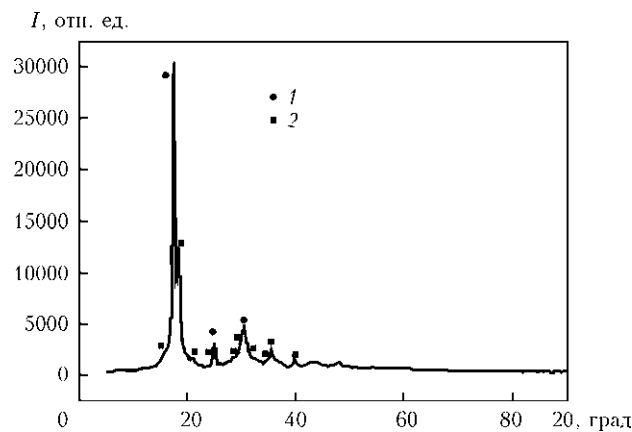


Рис. 8. Рентгенограмма аморфно-кристаллической ленты Ti-19Zr-20Fe: 1 — раствор β-TiZr; 2 — Fe(TiZr)₃

Fe(TiZr)₃ (рис. 8). Известно, что на структуру сплавов, кроме скорости охлаждения, оказывают влияние условия выплавки, в частности, время выдержки жидкой ванны, ее температура в момент затвердевания (формирования ленты). При

получении быстрозакаленных лент в других условиях возможно образование иных структурных составляющих.

Необходимо отметить, что параметр высоты структурного фактора $i(s)$, связанный с плотностью упаковки атомов, является очень чувствительной характеристикой, позволяющей судить о наличии в аморфной ленте доли кристаллической фазы, что связано с рядом технологических факторов при получении аморфных лент из расплава [10]. Высота структурного фактора (рис. 10) является подтверждением аморфно-кристаллического состояния сплава Ti-19Zr-20Fe.

Как видим, для ленты сплава Ti-27,5Zr-17,7Fe-11,4Al (рис. 11) наблюдается типичная дифракционная картина в виде диффузных максимумов с четко выраженным эффектом с раздвоенным вторым максимумом, что всегда характерно для аморфных материалов [11]. Быстрозакаленная лента сплава Ti-27,5Zr-17,7Fe-11,4Al оказалась аморфной (рис. 9, б; 11).

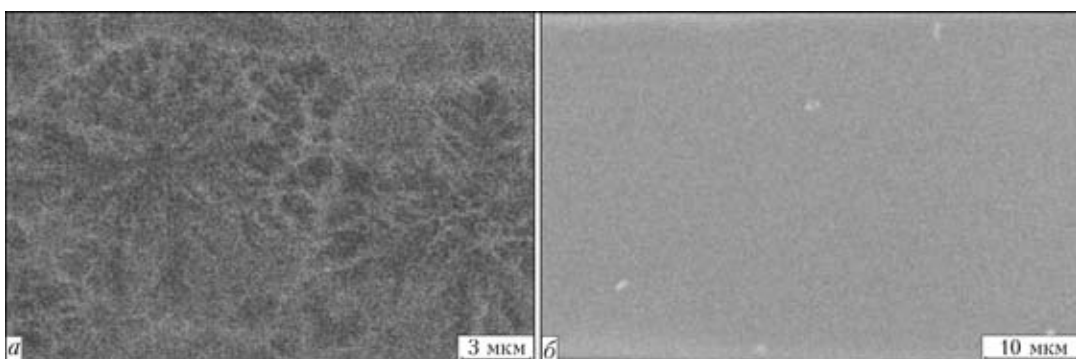


Рис. 9. Микроструктуры быстрозакаленной ленты Ti-19Zr-20Fe (а) и Ti-27,5Zr-17,7Fe-11,4Al (б)

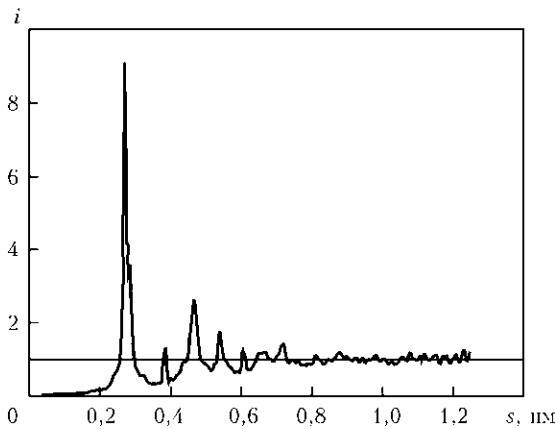


Рис. 10. Структурный фактор аморфно-кристаллической ленты Ti-19Zr-20Fe

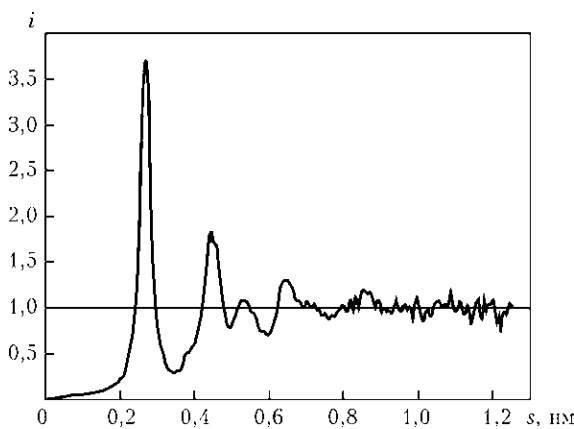


Рис. 11. Структурный фактор аморфной ленты Ti-27,5Zr-17,7Fe-11,4Al

Выводы

1. Исследованы сплавы на базе системы Ti-Zr-Fe в широком интервале концентраций. Построенная поверхность ликвидуса тройной системы позволила установить положение эвтектической впадины, на которой располагаются сплавы с низкой температурой плавления.

2. На основе полученных результатов разработан припой Ti-19Zr-20Fe с минимальной тем-

пературой солидуса. Определено, что при увеличении скорости охлаждения до 10^2 °C/c структура сплава состоит из первичных кристаллов твердого раствора 73,8Ti-15,3Zr-10,9Fe и эвтектики.

3. С повышением скорости охлаждения сплава Ti-19Zr-20Fe (до 10^2 °C/c) при его диспергировании с помощью электронно-лучевого оплавления размер структурных составляющих уменьшается примерно в 3...4 раза.

4. Применение метода сверхбыстрой закалки ($v_{охл} = (2...5) \cdot 10^5$ °C) обеспечило получение однородной ленты сплава Ti-19Zr-20Fe в аморфно-кристаллическом состоянии. С помощью рентгеноструктурного фазового анализа установлено наличие твердого раствора β -TiZr и фазы Fe (TiZr)₃.

1. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х т. / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — Т.2. — 1024 с.*
2. *Massalski T. B. Binary alloy phase diagrams. — 2nd ed. — Ohio: ASM Internat., Materials Park, 1990.*
3. *Ганиев И. Н., Железняк Л. В. Построение поверхности ликвидуса системы Al-Si-Ge методом симплексного планирования эксперимента // Металлы. — 1983. — № 4. — С. 184-187.*
4. *Зедгендзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. — М.: Наука, 1976. — 390 с.*
5. *Scheffe H. Experiments with mixtures // J. Roy. Stat. Soc. — 1958. — 20, № 2. — Р. 334.*
6. *Элиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. — М.: Металлургия, 1987. — 352 с.*
7. *Жук Г. В., Тригуб Н. П. Новый метод диспергирования расплава в электронно-лучевых установках и оборудование для его реализации // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2002. — № 4. — С. 18-20.*
8. *Электронно-лучевая плавка / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, Д. А. Козлитин и др. — Киев: Наук. думка, 1997. — 265 с.*
9. *Жук Г. В., Козлитин Д. А., Пап П. А. Моделирование тепловых процессов быстрого затвердевания при литье диспергированных расплавов // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1993. — № 3. — С. 44-49.*
10. *Немошкаленко В. В., Романова А. В., Ильинский Ф. Г. Аморфные металлические сплавы. — Киев: Наук. думка, 1987. — 245 с.*
11. *Гольдер Ю. Г. Металлические стекла // Технология легких сплавов. — 1978. — № 6. — С. 74-93.*

Melting temperature ranges of alloys of the Ti-Zr-Fe system were investigated, and liquidus surface of the ternary system in 2D and 3D graphic presentation was plotted. The eutectic pit containing the promising alloys for development of brazing filler metals was determined. Microstructure and morphological peculiarities of the alloys at different cooling rates were investigated. Filler metals for brazing titanium aluminides were developed on the basis of the investigation results.

Поступила в редакцию 09.03.2010