

## Вплив Sc і Gd на стійкість литого сплаву Ti—36Al до високотемпературного окиснення

І. Д. Горна, Н. Ю. Порядченко, О. А. Невінчана,  
І. Ю. Окунь, С. О. Фірстов

*Встановлено різний характер впливу легування Sc і Gd на стійкість до окиснення інтерметалідного титанового сплаву Ti—36Al при температурі 900 °С. Виявлено, що, на відміну від Gd, зростання концентрації якого в сплаві від 0,09 до 0,7% (мас.) приводить до послідовного зниження швидкості окиснення сплавів, тільки малі домішки Sc (0,05—0,09%) ефективно підвищують жаростійкість сплаву. Показано, що в порівнянні з вихідним сплавом Ti—36Al домішки 0,09% Sc або 0,7% Gd зумовлюють зменшення зміни маси при окисненні в 5 разів.*

Однією з важливих проблем застосування інтерметалідних сплавів на основі  $\gamma$ -TiAl в якості високотемпературних конструкційних матеріалів є поліпшення окисних властивостей за підвищених температур [1—4]. Складне легування Nb, Mo, W, Cr, C і Si значно покращує стійкість до окиснення TiAl сплавів [5—7]. Однак при використанні деяких з цих елементів відмічали зниження механічних властивостей і технологічності сплавів. В останній час в ряді робіт йдеться про можливість підвищення стійкості до окиснення  $\gamma$ -сплавів шляхом модифікування їх РЗМ, в першу чергу, Y і Gd, без погіршення механічних характеристик [8—11]. Вплив Sc, який відносять до перехідних металів і вважають аналогом РЗМ, на високотемпературні властивості сплавів на основі алюмінідів титану, досліджено недостатньо [12]. Тому метою даної роботи є порівняння ефектів мікролегування скандієм (0,05—0,4)<sup>\*</sup> і гадолінієм (0,09—0,7) на стійкість до окиснення модельного литого сплаву Ti—36Al.

### Матеріали та методика експерименту

Зливки дев'яти сплавів Ti—36Al—(Sc,Gd), склади яких наведено в таблиці, Ø65 мм і висотою 12 мм, вагою 200 г, були отримані сплавленням шихтових брикетів в лабораторній вакуумно-дуговій печі у мідному водоохолоджуючому кристалізаторі в інертному середовищі [13]. В якості вихідних матеріалів використовували губчастий титан марки ТГ 110М (ГОСТ 17746-79), алюміній марки А8 (ГОСТ 11070-74), лігатуру Al—2,2Sc, металічний Gd виробництва компанії Treibacher Industrie AG.

Стійкість сплавів до окиснення досліджували при температурі 900 °С в атмосфері повітря із періодичним записом зміни маси. Окиснення здійснювали в печі опору з зупинками для вимірів зміни маси зразків на аналітичних вагах з точністю до  $\pm 0,0001$  г через певні проміжки часу (1, 2, 5, 10 год). Стійкість до окиснення оцінювали по питомій зміні маси  $q$  (мг/см<sup>2</sup>), а порівняння сплавів проводили по швидкості окиснення  $V_q$  (мг/см<sup>2</sup>·год). Морфологію оксидного шару, що утворювався на зразках після окиснення,

<sup>\*</sup> Тут і далі склад сплавів наведено в % (мас.).

вивчали методом СЕМ, а розподіл елементів в ньому досліджували методом ЛРСА. Для аналізу фаз використовували рентгенівський метод. Мікротвердість поверхневого шару сплавів Ti—36Al—(Sc, Gd) вимірювали на приладі ПМТ-3М з навантаженням 30 г.

### Експеримент та обговорення результатів

#### Аналіз кінетичних кривих окиснення сплавів Ti—36Al—(Sc, Gd)

Результати кінетичних досліджень, які наведено в таблиці, свідчать про залежність швидкості окиснення сплавів від їх складу. Для уточнення механізму окиснення графіки часових залежностей зміни маси зразків при окисненні (рис. 1, а, б) були перебудовані у координатах  $\lg q - \lg t$  (рис. 1, в, з). Це дозволило визначити параметри кінетичного закону окиснення. Аналіз кінетичних кривих показав, що окиснення сплавів іде з приростом маси та з різною швидкістю для окремих складів. Слід відзначити, що гадоліній та скандій гальмують процес окиснення базового сплаву по-різному при різних кількостях.

Кінетичні криві, що побудовані в логарифмічних координатах, в основному спрямляються, тобто процес проходить без зміни закону окиснення. Тільки для складу № 4 з 0,35% Gd є невелике відхилення від початкової прямої.

Якщо прийняти, що процес окиснення описується степеневим законом  $q^n = Kt$  ( $q$  — питомий приріст маси,  $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ;  $t$  — час окиснення, год;  $K$  — константа, яка не залежить від температури і часу), то порахувавши показник  $n$ , отримаємо наступні результати. Для сплавів № 1, 2 він дорівнює 1,4—1,6, а для сплавів № 3—5 — 2,1—3,5. Для сплавів із Sc тільки сплав № 6 із 0,09% Sc має показник, близький до 2, а решта — 1,0—1,45.

Відомо, що при  $n = 1$  швидкість окиснення контролюється тільки константою швидкості хімічної реакції. Це має місце, коли продукти реакції не мають захисних властивостей або в разі утворення летючих оксидів, коли швидкість окиснення визначається швидкістю процесу сублимації оксиду. При цьому продукти реакції звільняють поверхню та не заважають доступу реагенту в зону реакції.

У випадку утворення суцільних плівок і прийняття основного гальмування реагенту через оксидну плівку маємо  $n = 2$ . В ряді випадків,

#### Питома зміна маси ( $q$ , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) сплавів Ti—36Al з різним вмістом Gd і Sc (окиснення при 900 °С, 10 год)

Номер сплаву	Хімічний склад, % (мас.)	$q_2$ , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$	$q_5$ , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$	$q_{10}$ , $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$
1	Ti—36Al	1,54	2,7	4,8
2	Ti—36Al—0,09Gd	1,15	1,44	3,2
3	Ti—36Al—0,2Gd	0,53	0,9	1,14
4	Ti—36Al—0,35Gd	—	1,27	1,38
5	Ti—36Al—0,7Gd	0,38	0,54	0,79
6	Ti—36Al—0,05Sc	—	1,18	1,47
7	Ti—36Al—0,09Sc	0,26	0,59	1,15
8	Ti—36Al—0,2Sc	1,53	2,8	4,7
9	Ti—36Al—0,4Sc	0,96	3,8	8,07

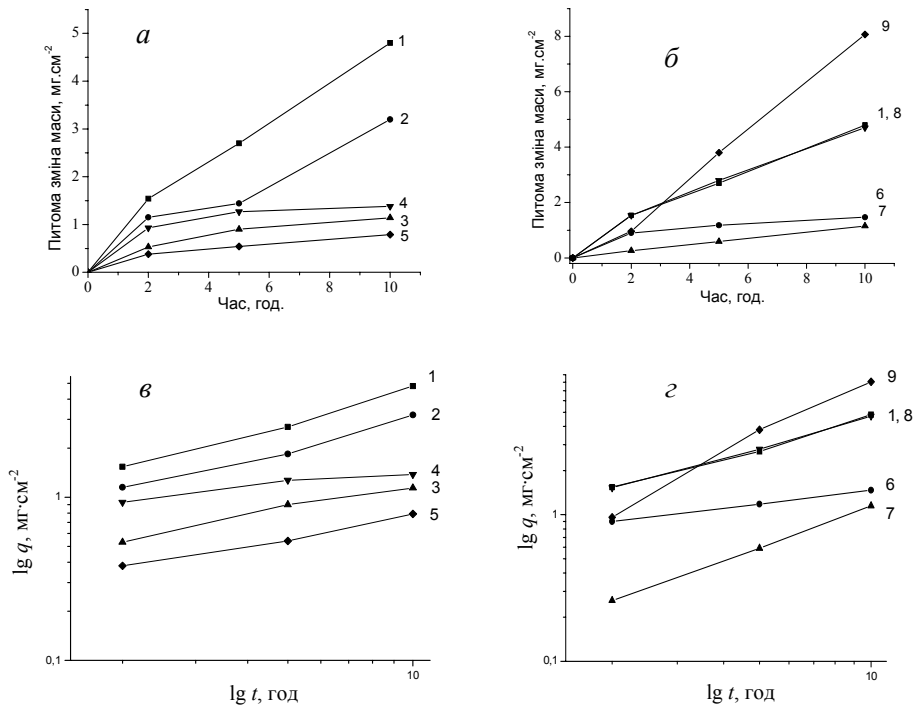
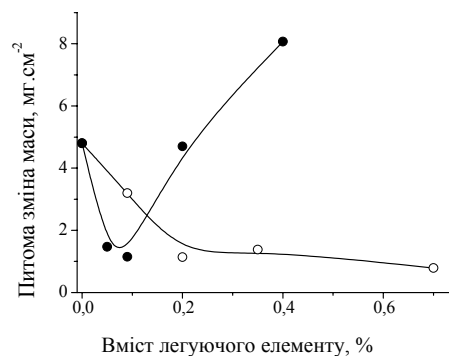


Рис. 1. Кінетичні криві окиснення при 900 °С сплавів Ti—36Al—X з різним вмістом Sc та Gd, побудовані в звичайних (а, б) та логарифмічних координатах (в, з): 1 — без легування; 2 — 0,09Gd; 3 — 0,2Gd; 4 — 0,35Gd; 5 — 0,7Gd; 6 — 0,05Sc; 7 — 0,09Sc; 8 — 0,2Sc; 9 — 0,4Sc.

особливо в разі сплавів, маємо  $1 < n < 2$ , а інколи і  $> 2$ . Величина  $n$  змінює своє значення, коли мають місце конкуруючі процеси, які роблять плівку пухкою (наприклад, внутрішні механічні напруги), тоді  $n < 2$ . І, навпаки, відбувається її спікання (утворення склофаз), що зменшує коефіцієнт дифузії через оксидну плівку, тоді  $n > 2$ . Величина  $n$  стає більшою за 2, коли діють фактори, які покращують захисні властивості оксидної плівки.

Гадоліній покращує стійкість до окиснення вже при його вмісті від 0,09% (рис. 2). Спостерігається вплив кількості гадолінію на швидкість окиснення. Найменша швидкість ( $0,08 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{г}^{-1}$ ) відмічається при вмісті 0,7% Gd (рис. 2). На цьому сплаві утворюється захисна оксидна плівка, показник  $n$  якої для складів з 0,2—0,7% Gd дорівнює 2,1—3,5. Окалина на сплаві з 0,7% Gd не сколюється, вона темно-сірого кольору із оранжевими вкрапленнями.

Рис. 2. Залежність питомої зміни маси сплаву Ti—36Al від вмісту Sc (●) та Gd (○) після окиснення при 900 °С, 10 год.



Скандій діє ефективно в кількості 0,05—0,09% ( $n = 2,0—2,8$ ) і неефективно — при 0,2—0,4% (рис. 2), тоді  $n = 1,1—1,45$ . На сплаві із скандієм окалина сколюється на ребрах. Верхній шар, що сколюється, має світло-жовтий колір, під ним — шар блакитного кольору, але адгезія краща при легуванні Gd.

### *Дослідження оксидного та поверхневого шарів сплавів Ti—36Al—(Sc,Gd) після окиснення*

Після ізотермічного окиснення при 900 °С на протязі 10 годин сплаву Ti—36Al, модифікованого Sc і Gd, найбільш щільний і міцний оксидний шар відповідав складам № 5 і 7 (таблиця).

Дослідження морфології окалини на зразках сплавів після окиснення (рис. 3) виявило її двошарову будову. Поверхневий шар мав більш крупнозернисту структуру і слабкий зв'язок з нижнім дрібнозернистим шаром, що призводило до сколювання. При порівнянні ефектів легування на процес окиснення було встановлено, що якщо для сплаву Ti—36Al характерним був рівномірний розподіл Al та Ti в структурі, то вже після окиснення спостерігали окремі кристали з підвищеним вмістом Al. На базовому сплаві (рис. 3, а) окалина двошарова: більш тонкий нижній шар, який складається з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а верхній — з TiO<sub>2</sub>, що росте і сколюється.

При легуванні Sc окалина складається з дрібних кристалів (рис. 3, б), крім того, у верхньому шарі висвічується Al (рис. 3, в). Імовірно, що і Al і Sc містяться в верхньому шарі, зменшуючи зерна TiO<sub>2</sub>. Можна припустити, що за рахунок різниці в структурі поверхні формується окалина з кристалами різного орієнтування. При цьому її бугруватість свідчить про переважну дифузію катіонів металу.

Мікролегування TiAl сплаву Sc і збільшення його вмісту до 0,4% визначає зміну морфології окалини (рис. 3, д) — зростає розмір кристалів, вони стають кристалографічно орієнтованими.

Підвищення концентрації Gd (рис. 3, е—з) призводить до укрупнення кристалів верхнього шару окалини. В сплаві з 0,7% Gd спостерігали залишки окалини, що складається з великих (~10 мкм) кристалів видовженої форми (рис. 3, з). В нижньому дрібнозернистому шарі з

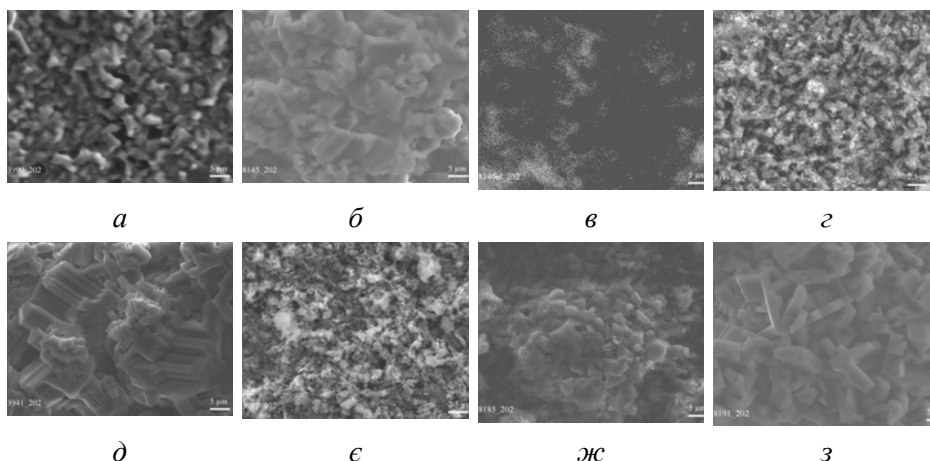


Рис. 3. Морфологія окалини сплаву Ti—36Al після окиснення при 900 °С, 10 год: а — без легування; б, в — 0,09Sc; г — 0,2 Sc; д — 0,4Sc; е — 0,2Gd; ж — 0,35; з — 0,7 Gd.

кристалами розміром  $\sim 2$  мкм встановлено наявність Gd. Відомо, що дрібнозерниста окалина з кращою адгезією є більш захисною, що підвищує жаростійкість сплаву.

На основі даних рентгенівського та мікрорентгеноспектрального аналізів встановлено, що на поверхні зразків TiAl утворюється оксидна плівка, яка, крім  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , містить ще й відповідні оксиди Sc і Gd —  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , а також алюмінід титану  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ . Крім того, згідно з даними роботи [14], можливе утворення складних оксидів  $\text{Sc}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  і  $\text{Gd}_2\text{TiO}_5$ .

Таким чином, можна відмітити, що легування як Sc, так і Gd впливає на морфологію, структуру і фазовий склад окалини сплаву Ti—36Al в різній мірі в залежності від їх концентрації.

В процесі окиснення проходить поверхнєве газонасичення киснем, що може приводити до підвищення твердості і, відповідно, до окрихнення матеріалу. В даній роботі проведено вимірювання мікротвердості по перерізу зразків сплавів після окиснення (рис. 4). Аналіз показав, що при мікролегуванні Sc газонасичений шар сплавів складає 10—20 мкм (рис. 4, а), що у 1,5—2 рази менше, ніж для сплавів з домішками Gd, для яких це значення складає 30—40 мкм (рис. 4, б). Крім того, і твердість приповерхневого шару сплаву теж приблизно у 2 рази вища, ніж у сплавів, легованих гадолінієм. Відзначається також більш високий рівень мікротвердості в об'ємі зразків, легованих Sc, максимальне значення якої складає майже 5 ГПа для сплаву Ti—36Al—0,09Sc.

В роботах [14, 15] розглянуто механізми впливу малих домішок РЗМ на структуру та властивості титану та його сплавів: 1 — модифікування або подрібнення структури; 2 — рафінування від металевих домішок оксидів, сульфідів внаслідок переважної реакції взаємодії атомів РЗМ з киснем, азотом, вуглецем і переведення їх в шлак; 3 — підвищення здатності до деформування в результаті подрібнення зерна; 4 — підвищення температури рекристалізації; 5 — підвищення жароміцності; 6 — покращення захисних властивостей оксидних плівок, які ефективно впливають на жаростійкість.

При окисненні сплавів титану з РЗМ на поверхні формуються окалини, які можуть мати різний фазовий склад в залежності від легуючого

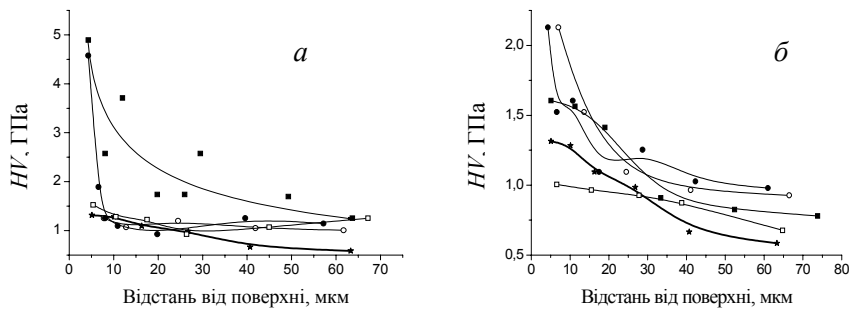


Рис. 4. Розподіл мікротвердості по перерізу сплавів Ti—36Al (★) після окиснення при 900 °С, 10 год в залежності від вмісту Sc (а) і Gd (б): а — Ti—36Al—0,05Sc (○), Ti—36Al—0,09Sc (■), Ti—36Al—0,2Sc (□), Ti—36Al—0,4Sc (●); б — Ti—36Al—0,09Gd (○), Ti—36Al—0,2Gd (●), Ti—36Al—0,35Gd (□), Ti—36Al—0,7Gd (■).

елементу, бо при цьому можуть утворюватись прості або складні оксиди РЗМ з титаном, що гальмують дифузію іонів завдяки своїм параметрам ґратки. Найкращі характеристики мають структури типу перовскіту ( $RMeO_3$ ). Але відомо, що з титаном РЗМ не утворюють цих структур. В той же час іттрій та гадолій утворюють структуру типу пірохлору ( $Y_2Ti_2O_7$ ,  $Gd_2TiO_5$ ), а скандій — типу флюориту ( $Sc_4Ti_3O_{12}$ ). Структури типу перовскіту формуються в системах з алюмінієм ( $Al_2O_3—Sc_2O_3$  і  $Al_2O_3—Gd_2O_3$ ).

Можна зазначити, що практично всі механізми впливу на структуру і властивості литих  $\gamma$ -TiAl сплавів мають місце і в випадку використання в якості легуючих елементів Sc і Gd. Модифікування литої структури і утворення дисперсних частинок відповідних оксидів на поверхні сплаву може визначити кращу морфологію, міцність та адгезію оксидної плівки за механізмом зшивання. Малі іонні радіуси Sc і Gd забезпечують високу дифузійну рухомість та участь в процесі утворення захисної плівки на поверхні литого сплаву. Дисперсні оксиди Sc і Gd можуть затримувати процес рекристалізації оксидних шарів.

### Висновки

Проведені дослідження показали, що мікролегування Sc і Gd впливає на стійкість до високотемпературного окиснення інтерметалідного сплаву Ti—36Al. Встановлено різні характер і ефективність легування цими елементами, які залежать від їхнього вмісту. Виявлено, що малі добавки Sc (0,05—0,09%) ефективно підвищують жаростійкість. В той же час послідовне зменшення швидкості окиснення сплавів забезпечується за рахунок збільшення вмісту Gd від 0,09 до 0,7%. Встановлено, що легування 0,09% Sc і 0,7% Gd зменшує зміну маси при окисненні литого сплаву Ti—36Al у 5 разів.

1. *Wu X.* Review of alloy and processing development of TiAl alloys // *Intermetallics*. — 2006. — **14**. — P. 1114—1122.
2. *Поварова К. Б., Антонова А. В., Банных И. О.* Высокотемпературное окисление сплавов на основе TiAl // *Металлы*. — 2003. — № 5. — С. 61—72.
3. *Li X. Y., Taniguchi S.* Correlation of high temperature oxidation with tensile properties for Ti—48Al—2Cr—2Nb and Ti—48Al—2Cr—2Fe alloys // *Intermetallics*. — 2005. — **13**, No. 7. — P. 683—693.
4. *Haanappel V. A. C., Clemens H., Stroosnijder M. F.* The high-temperature oxidation behaviour of high and low alloyed TiAl-based intermetallics // *Ibid.* — 2002. — **10**. — P. 293—305.
5. *Поварова К. Б.* Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов // *Материаловедение*. — 2007. — № 12. — С. 20—27 (начало). — 2008. — № 1. — С. 60—67 (окончание).
6. *Lee Dong-Bonk.* Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on high temperature oxidation of TiAl alloys // *Metals and Mater. Int.* — 2005. — **11**, No. 2. — P. 141—147.
7. *Shida Y., Anada H.* Role of W, Mo, Nb and Si on oxidation of TiAl in air at high temperature // *Mater. Trans.* — 1994. — **35**, No. 9. — P. 623—631.
8. *Xia K., Wu X., Song D.* Effects of Gd addition, lamellar spacing and loading direction on creep behaviour of a fully lamellar Ti—44Al—1Mn—2.5Nb alloy // *Acta Materialia*. — 2004. — No. 52. — P. 841—849.
9. *Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K.* Microstructure observations in rare earth element Gd-modified Ti—44% (at.) Al // *Intermetallics*. — 2000. — **8**, No. 1. 5—6. — P. 519—523.

10. *Wu Y., Hagihara K., Umakoshi Y.* Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich  $\gamma$ -TiAl alloys // *Intermetallics*. — 2004. — **12**, No. 5. — P. 519—532.
11. *Wu Y., Hwang S. K., Nam S. W., Kim N. J.* The effect of yttrium on the oxidation resistance of EPM TiAl-based intermetallics // *Scripta Materialia*. — 2003. — **48**. — P. 1655—1660.
12. *Оликер В. Е., Трефилов В. И., Кресанов В. С., Гридасова Т. Я.* Влияние скандия и хрома на структуру и жаростойкость сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl // *Порошковая металлургия*. — 2000. — № 9/10. — С. 77—88.
13. *Голтвяниця С. К.* Отримання щільних та однорідних виливків зі сплаву титан—алюміній // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. — 2006. — № 1. — С. 57—59.
14. *Корнилов И. И.* Взаимодействие титана с лантаноидами и актиноидами. — М.: Наука, 1975. — С. 260—264.
15. *Савицкий Е. М.* Редкоземельные металлы и сплавы. — М.: Наука, 1971. — 115 с.