



УДК 669.187.526

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ И ЛАНТАНОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ TiAl

Г. М. Григоренко, С. В. Ахонин, А. Ю. Северин,
В. А. Березос, С. Г. Григоренко

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Представлены результаты исследований сплавов на основе интерметаллидного соединения TiAl. Слитки получены способом электронно-лучевой плавки с применением промежуточной емкости. Изучено влияние дополнительного легирования бором и лантаном, а также термодформации и термической обработки на структурообразование, механические свойства и жаропрочность модельных сплавов. Введение в сплав бора и лантана способствует измельчению структурных составляющих, а также повышению его твердости, жаропрочности и механических свойств. Установлено, что структура, полученная после дополнительной термической обработки, обеспечивает наилучшее сочетание механических и технологических свойств исследуемого сплава. Библиогр. 7, табл. 2, ил. 4.

Ключевые слова: интерметаллид; алюминид титана; легирование; структура; термодформация; термическая обработка; жаропрочность

Интерметаллидные сплавы на основе алюминидов титана относятся к классу важных конструкционных материалов. Благодаря уникальному комплексу физических и механических свойств — высокой прочности, низкой плотности, жаростойкости, высоким показателям антикоррозионных свойств, хорошему сопротивлению усталостному разрушению и ползучести — они являются перспективными для авиационной и аэрокосмической отраслей, автомобильной промышленности, химического и энергетического машиностроения.

Сплавы на основе TiAl разделяют на две группы: однофазные γ -сплавы с содержанием алюминия 50...52 ат. % и двухфазные ($\gamma + \alpha_2$)-сплавы с 44...49 ат. % [1] (рис. 1). Следует, однако, отметить, что сплавы со структурой как γ , так и $\gamma + \alpha_2$ принято условно называть γ -сплавами [1–4].

Однофазные γ -сплавы не нашли достаточно широкого применения из-за не очень высоких показателей технологических свойств. Количество алюминия в двухфазных сплавах обеспечивает максимальную пластичность не только двойных, но и многокомпонентных сплавов [2]. Поэтому они являются

наиболее перспективными для получения удовлетворительного соотношения механических свойств, предъявляемых к конструкционным материалам. Наиболее существенно повышают пластичность этих сплавов такие элементы, как молибден, хром, ванадий, марганец, ниобий, причем благоприятное действие последнего сохраняется до довольно больших концентраций.

Бор, углерод и кремний, если они находятся преимущественно в твердом растворе, повышают показатели характеристик пластичности сплава. Вместе с тем бориды и карбиды в виде избыточных фаз сильно измельчают зерно, что может также способствовать повышению пластичности. Прочность и стойкость против окисления сплавов с ($\gamma + \alpha_2$)-структурой повышают 1...3 % ниобия, тантала, марганца, циркония, гафния, вольфрама [3].

Целенаправленное управление структурой γ -сплавов — одно из основных условий получения в них заданного комплекса свойств. Различные технологии изготовления заготовок, режимы горячей деформации и последующей термической обработки (ТО) позволяют получать три основных типа струк-

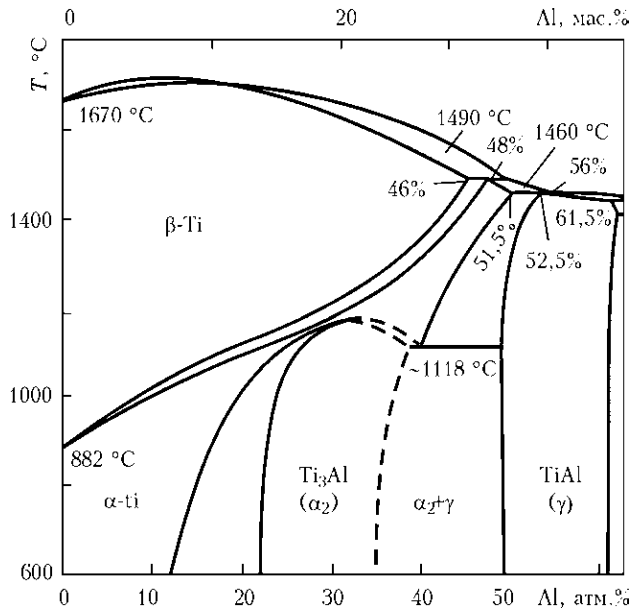


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ti-Al

тур интерметаллида TiAl: lamellarную (пластинчатую), рекристаллизованную (глобулярную) и бимодальную (дуплексную). Характеристики жаропрочности имеют наиболее высокие значения при lamellarной структуре. Глобулярная структура

Таблица 1. Химический состав сплавов, мас. %

№ образца	Химический состав, мас. %	Состояние
1	Ti-28,8Al-11,7Nb-3,5Cr-3,1Zr	Литой
2	Ti-29,3Al-11,9Nb-2,8Cr-2,9Zr-0,3B-0,01La	»
3	Ti-29,3Al-11,9Nb-2,8Cr-2,9Zr-0,3B-0,01La	После ТДО
4	Ti-29,3Al-11,9Nb-2,8Cr-2,9Zr-0,3B-0,01La	После ТДО + ТО

обеспечивает более высокий уровень механических свойств (прочность и пластичность) при комнатной температуре, по сравнению с lamellarной, но при этом снижается жаропрочность. При комнатной температуре сплав с бимодальной структурой характеризуется наилучшим комплексом механических свойств [4].

В настоящее время ведутся работы по повышению показателей прочности, пластичности, жаропрочности и других характеристик сплавов на основе TiAl путем создания в них специальных структурно-фазовых состояний в результате легирования

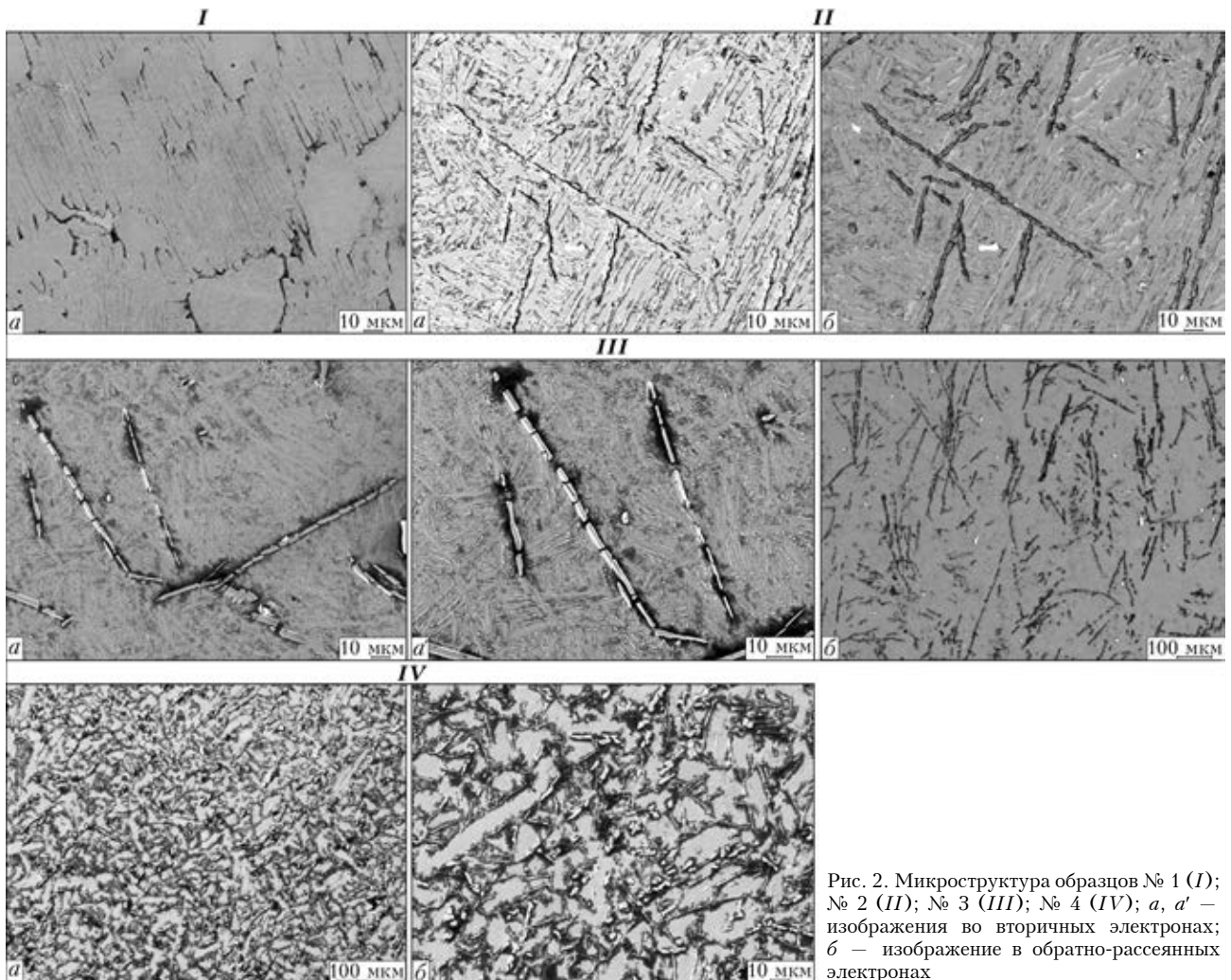


Рис. 2. Микроструктура образцов № 1 (I); № 2 (II); № 3 (III); № 4 (IV); а, а' — изображения во вторичных электронах; б — изображение в обратно-рассеянных электронах

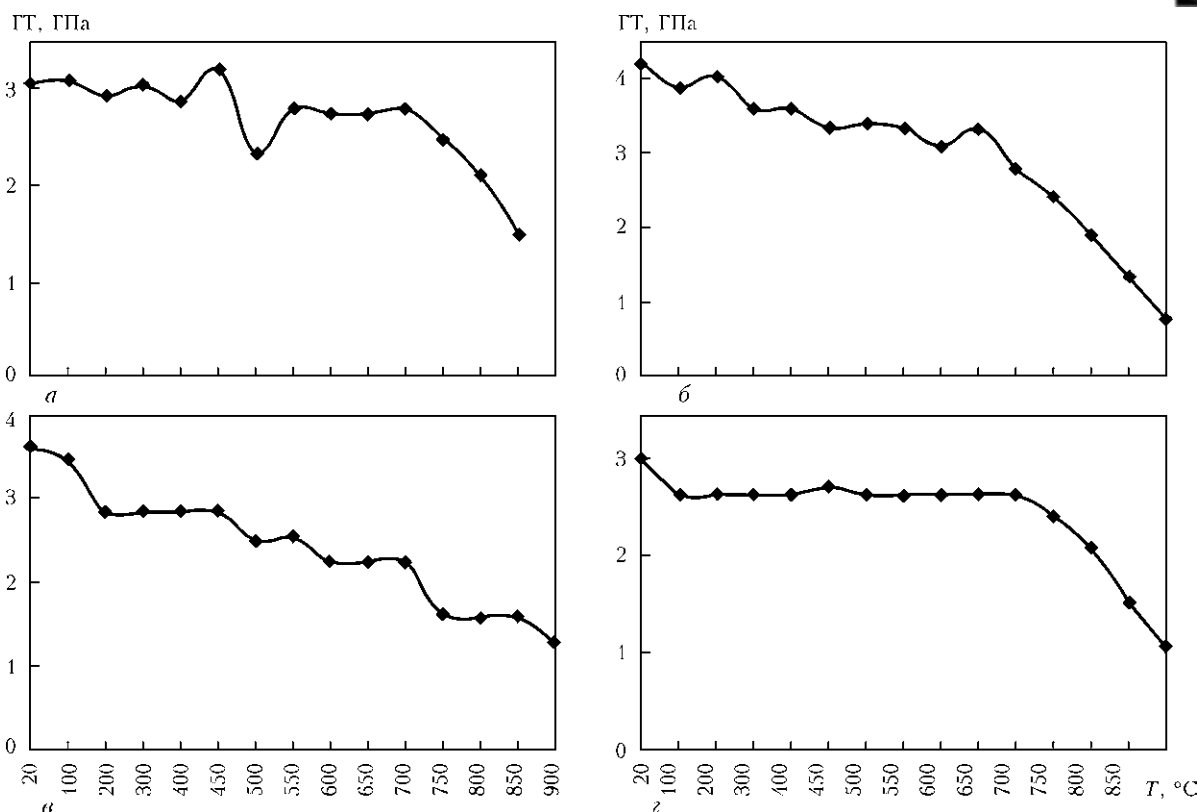


Рис. 3. Зависимость горячей твердости (ГТ) от температуры для образцов № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г)

ния, термической и термомеханической видов обработки.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния легирования бором и лантаном, а также термомеханической и термической видов обработки на структуру и свойства интерметаллидного сплава на основе алюминидов титана.

Слитки получали способом электронно-лучевой плавки (ЭЛП) с применением промежуточной емкости [5]. Такой способ является весьма перспективным, позволяющим обеспечивать высокую степень удаления вредных примесей. Применение промежуточной емкости способствует рафинированию, усреднению химического состава и удалению включений высокой и низкой плотности [6]. При ЭЛП трудность представляет ввод бора в выплавляемый слиток, поскольку под действием электронно-лучевого нагрева в вакууме при расплавлении бора, имеющего очень высокую упругость пара, происходит его испарение, а также распыление и унос частиц при введении его в шихту в виде порошка. Поэтому для этой цели использовали химическое соединение — гексаборид лантана LaB_6 , имеющий значительно меньшую упругость пара, чем чистый бор [7].

Опытные плавки слитков γ -алюминидов титана, легированного ниобием, цирконием, хромом, а также дополнительно бором и лантаном, проводили на установке УЭ-208М. В качестве шихтовых материалов использовали листы технического титана марки ВТ1-0 ГОСТ 22178-76, алюминий марки А8 ГОСТ 11070-74, металлический ниобий 99,9 % в виде трубок, электролитический хром и йодидный цирконий 99,97 %. Гексаборид лантана вводили в шихту в ви-

де цилиндрических прессовок порошка LaB_6 в специальной пресс-форме. Содержание бора в нем составляет примерно 32 мас. %.

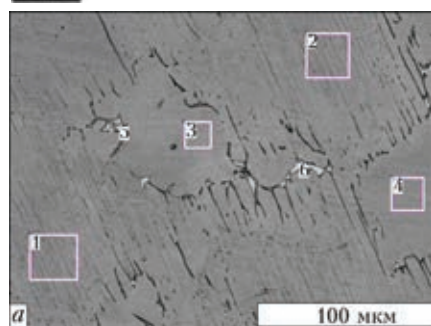
Предложена новая схема получения слитков алюминидов титана. Введение всех тугоплавких легирующих элементов, а также бора и лантана производили на первой стадии получения слитка. Гексаборид лантана при первом переделе помещали между тугоплавкими компонентами шихты во избежание прямого действия на них электронно-лучевого нагрева. При первом переделе алюминий не добавляли. При втором переделе вводили алюминий с учетом потерь на испарение. Получены слитки диаметром 165 мм и длиной 200...250 мм.

Содержание элементов и состояние сплавов, из которых изготовляли образцы, показаны в табл. 1.

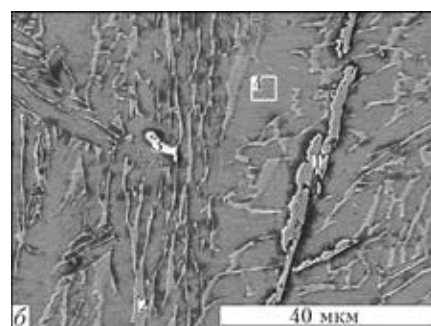
Согласно диаграмме состояния системы Ti-Al (рис. 1), сплавы относятся к двухфазным ($\gamma + \alpha_2$).

Один из сплавов (образец № 3) после выплавки подвергали термомеханической обработке (ТМО), которая заключалась в следующем.

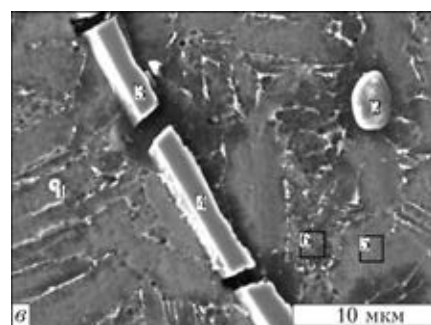
Заготовку, помещенную в кожух из низкоуглеродистой стали толщиной 5 мм, нагревали в печи до 1220 °C и выдерживали 40 мин. Затем осаждали на гидравлическом прессе усилием 200 т со степенью деформации 50 %. Повторно нагревали до 1100 °C и выдерживали 30 мин с последующей прокаткой на реверсивном стане. Исходная толщина заготовки составляла 35, конечная — 7 мм. Общее относительное обжатие равнялось 80 %. После проката производили ТО — нагрев до 900 °C, выдержка в течение 2 ч, остывание с печью.



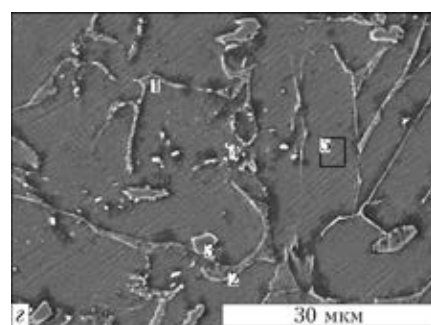
№ спектра	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb
1	29,99	0	52,07	2,99	0	1,89	11,51
2	30,75	0	51,65	2,62	0	2,49	11,13
3	32,35	0,07	47,66	2,82	0	7,24	9,12
4	33,20	0	47,23	2,42	0,31	7,33	8,73
5	19,39	0,23	52,11	14,98	1,14	1,15	10,19
6	19,10	0,15	52,03	15,99	1,98	1,02	8,84



№ спектра	B	O	Al	Si	Ti	Cr	Ni	Zr	Nb	La
1	21,01	0	3,50	0,04	50,14	0,49	0,32	1,32	20,21	1,12
2	0,45	0	14,68	0,23	55,63	3,24	1,36	4,64	17,04	1,41
3	0	3,78	9,97	0,03	1,89	0	1,72	0,41	0,18	80,52
4	0	0	15,05	0,26	67,24	0,85	0,75	3,28	11,59	0



№ спектра	B	O	Al	Ti	Cr	Zr	Nb	La
1	0,94	21,53	1,24	5,00	0	0,51	1,09	67,90
2	0,62	16,59	0,21	1,93	0	0,30	0,51	78,72
3	17,09	0	0,15	59,75	0,34	0,09	21,13	0,41
4	16,63	0	0,22	58,96	0,73	0,67	21,33	0,36
5	0	0	13,94	68,44	0,69	3,62	12,17	0,16
6	1,99	0,90	10,90	58,26	2,29	4,43	15,45	1,07



№ спектра	B	O	Al	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb	La
1	3,91	2,65	8,40	43,71	7,61	1,86	5,72	16,21	0,72
2	1,82	2,17	9,18	49,08	6,60	2,19	5,05	20,48	0,13
3	14,77	0	0,24	58,63	0	0	0,22	24,24	0,98
4	0,76	14,17	0,94	3,91	0	0,22	0	0,10	76,93
5	0	0	15,07	67,93	0,64	0	3,91	11,71	0

Рис. 4. Результаты анализа ЭДС образцов № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г) (содержание элементов в мас. %)

После ТДО образец № 4 подвергали дополнительной ТО. Деформированный сплав в вакуумной печи нагревали до 1260 °С и выдерживали в течение 30 мин. Далее охлаждали до 900 °С в печи и до комнатной температуры на воздухе. Затем осуществляли повторный нагрев до 900 °С, выдержку в течение 2 ч, остывание с печью.

Исследование структуры полученных образцов осуществляли на многофункциональном современном приборе с высокими техническими характеристиками JAMP 9500F (JEOL Ltd, Япония), укомплектованном энергодисперсионным спектро-

метром (ЭДС) OXFORD EDS INCA Energy 350 для анализа элементов (от бериллия до урана), с энергетической разрешающей способностью 133 эВ и диаметром электронного зонда 1 мкм. Исследования проводили в сверхвысоком вакууме $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Твердость образцов измеряли на твердомере М-400 фирмы «LECO» (США) при нагрузке 9,8 Н. Для оценки жаропрочности сплавов использовали метод горячей твердости (ГТ). Для снятия термических напряжений образцы предварительно отжигали 1 ч при температуре 900 °С. Горячую твердость образцов определяли в интервале значений температуры



20...900 °С при помощи микротвердомера НРQ 250 под нагрузкой 9,8 Н на протяжении 1 мин. Испытания на сжатие выполняли на прямоугольных образцах размером 3,5×3,5×5 мм на установке У22-52 по ГОСТ 8817-82 и ГОСТ 25.503-97.

Структура металла бразца № 1 состоит из областей, имеющих глобулярное и пластинчатое (ламелльное) строение. В некоторых участках по границам обнаружены выделения со структурой эвтектоидного характера. Микроструктура металла и результаты ее анализа представлены на рис. 2, I, a, 4, a.

Изучение структурных составляющих показало, что пограничные зоны обогащены хромом (рис. 4, a, спектры № 5, 6), а это способствует в первую очередь преимущественному выпадению интерметаллида TiCr₂. Твердость сплава составляет 3,05...3,16 ГПа. Зависимость его ГТ от температуры показана на рис. 3, a. В интервале значений температуры 20...750 °С разупрочнение сплава практически отсутствует.

Структурные исследования сплава, легированного гексаборидом лантана LaB₆ (образец № 2), показали, что он имеет пластинчатую ($\alpha_2 + \gamma$)-структуру с редкими небольшими участками γ -фазы. Также в структуре обнаружены стержнеподобные кристаллы и светлые дисперсные частицы (рис. 2, II).

Анализ показал, что данные кристаллы обогащены бором и их можно идентифицировать как бориды (рис. 4, б, спектр № 1), а светлые частицы содержат лантан и кислород (рис. 4, б, спектр № 3). Твердость, по сравнению с образцом № 1, повышается и составляет 3,53...3,74 ГПа. ГТ также увеличивается и существенно не меняется до 650 °С (рис. 3, б).

После термомеханической обработки сплава (образец № 3) в структуре происходят следующие изменения. Она становится менее рельефной, уменьшается размер пластин и расстояние между ними, а стержнеподобные кристаллы дробятся на отдельные части (рис. 2, III, a, a'). Как и в структуре образца без деформации, здесь по всей поверхности обнаружены светлые дисперсные частицы (рис. 2, III, б).

Результаты анализа ЭДС представлены на рис. 4, в. Раздробленные кристаллы представляют собой бориды титана и ниобия (рис. 4, в, спектры № 3, 4), а светлые частицы, как и в предыдущем случае, можно идентифицировать как оксиды лантана (рис. 4, в, спектры № 1, 2). Твердость сплава составляет 3,58...3,75 ГПа. Зависимость ГТ от температуры показана на рис. 3, в.

После термической обработки (образец № 4) формируется бимодальная (дуплексная) структура, которая состоит из областей, представленных рекристаллизованными зёрнами, и областей ламелльного строения. Также по всей исследуемой поверхности равномерно располагаются небольшие включения, различные по форме (рис. 2, IV).

Более детальное изучение структурных составляющих показало, что включения осколочного ха-

Таблица 2. Механические свойства исследуемых сплавов при температуре 20 °С

№ образца	$\sigma_{0,2}^{сж}$, МПа	$\sigma_B^{сж}$, МПа	ϵ , %
1	655	1600	9,33
2	1078	1660	11,5
3	975	1680	11,0
4	980	1750	14,0

рактера являются раздробленными боридами, разветвленные участки — остатками интерметаллидной фазы на основе TiCr₂, а светлые дисперсные включения глобулярной формы представляют собой оксид лантана (рис. 4, з). Твердость такой структуры составляет 3,90...3,95 ГПа. Проанализировав график зависимости на рис. 3, з, можно сделать вывод о хорошем показателе жаропрочности сплава, о чем свидетельствуют достаточно высокие и стабильные значения горячей твердости в интервале температур 100...750 °С.

Бимодальная структура, полученная после термообработки сплава, относится к таким типам, которые должны обеспечивать хорошее сочетание прочности и пластичности. Поэтому следующим этапом данной работы было определение механических свойств, характеризующих прочность и пластичность исследуемых сплавов. Испытания проводили на сжатие, поскольку толщина листа, из которого вырезали образцы № 3 и 4, не позволяет изготовить их необходимого размера для испытаний на растяжение. При исследовании образцов со сравнительно малыми геометрическими размерами испытания на сжатие являются предпочтительными, наиболее точными и информативными. Результаты механических испытаний приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, введение в сплав бора и лантана повышает показатели прочности $\sigma_{0,2}$, σ_B и степень деформации ϵ (пластичность). После дополнительной ТО еще больше увеличивается степень деформации и временное сопротивление материала, на достаточно высоком уровне остается предел текучести.

Выводы

1. Легирование исследуемого интерметаллидного сплава бором и лантаном путем введения в расплав гексаборида лантана LaB₆ способствует измельчению структурных составляющих, формированию практически полностью пластинчатой (ламелльной) ($\alpha_2 + \gamma$)-структуры с небольшими участками γ -фазы, а также выделению стержневидных боридов и мелких оксидов лантана.

2. Термомеханическая обработка приводит к еще большему измельчению структуры и дроблению боридных стержней.

3. После дополнительной термической обработки сплава формируется бимодальная (дуплексная) структура, в которой равномерно распределены час-



тицы боридов, оксида лантана и интерметаллидной фазы на основе $TiCr_2$, образуя при этом так называемый упрочняющий каркас. Сплав с такой структурой имеет достаточно высокие и стабильные значения горячей твердости в интервале температур 100...750 °С.

4. Предложенный способ легирования химическим соединением LaV_6 с низкой упругостью пара при ЭЛП позволил получить сплавы на основе алюминиды титана с заданным содержанием бора и лантана, значительно уменьшить потери компонентов с высокой упругостью пара и повысить равномерность распределения этих легирующих элементов по сечению и длине слитка.

5. Комплексное легирование сплава бором и лантаном, последующая термическая обработка позволили повысить и получить наилучшее сочетание твердости, жаропрочности и механических свойств.

1. *Boyer R., Welsch G., Collings E. W.* Materials properties handbook. — USA: Titanium alloys ASM International // The Material Information Society, 1994. — 1176 p.
2. *Поварова К. Б., Банных О. А.* Принципы создания новых материалов для работы при высоких температурах // Обработка легких и специальных сплавов. — М.: ВИЛС, 1996. — С. 56–70.
3. *Механические свойства литых сплавов γ -TiAl / О. А. Банных, К. Б. Поварова, Г. С. Браславская и др. // МиТОМ. — 1996. — № 4. — С. 11–14.*
4. *Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. — М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. — 520 с.
5. *Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В.* Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорекреационных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 311 с.
6. *Зонная перекристаллизация алюминиды титана / Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский, И. И. Статкевич и др. // Титан в СНГ 2010: Тр. конф. (Екатеринбург, апр. 2010 г.). — Екатеринбург, 2010. — С. 132–139.*
7. *Самсонов Г. В.* Тугоплавкие соединения: Справочник. — М.: Металлургиздат, 1963. — 398 с.

Presented are the results of investigations of alloys on base of intermetallic compound TiAl. Ingots were produced by the method of electron beam cold hearth melting. The effect of additional alloying with boron and lanthanum, as well as thermal deformation and heat treatment on structure formation, mechanical properties and high-temperature strength of model alloys was studied. Adding of boron and lanthanum into alloy contributes to refining of structural components, as well as to increase in its hardness, high-temperature strength and mechanical properties. It was found that the structure, produced after additional heat treatment, will provide the best combination of mechanical and technological properties of alloy being studied. Ref. 7, Tables 2, Figures 4.

Key words: intermetallic; titanium aluminide; alloying; structure; thermal deformation; heat treatment; high-temperature strength

Поступила 27.01.2014

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ «ПАТОН»

www.patonpublishinghouse.com



ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ. — Киев: Академперіодика, 2013. — 583 с.

Двухтомное издание посвящено актуальным проблемам современного материаловедения — созданию материалов с наперед заданными свойствами, методов их соединения и обработки для применения в металлургии, машино- и приборостроении, авиационной и космической технике, инструментах и электронике. Рассмотрены состояние научных исследований по указанным проблемам, его изменение за последние 5 лет, перспективы дальнейшего развития. В издание вошли обзорные статьи, подготовленные известными учеными-материаловедами.

В первый том включены три раздела: сварочные процессы и технологии, металлургические процессы и технологии, конструкционные материалы.

Во второй том включены два раздела: функциональные и композиционные материалы, физико-химическая механика и прочность материалов.

Для специалистов, занятых в различных областях материаловедения, а также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Заказы на книгу просьба направлять в редакцию журнала