

Нові леговані сплави на основі L1₂ інтерметаліду системи Al—Ti—Cr з підвищеною жаростійкістю

Ю. В. Мільман, Н. П. Коржова, Т. М. Легка*,
Н. Ю. Порядченко, Н. М. Мордовець, І. В. Воскобойнік,
В. Х. Мельник

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Досліджено вплив одноелементного (Zr, Hf, Sc, Y та Si) та комплексного (ScSi, ScSiZr, ScZrHf, SiYHf) легування на жаростійкість одно- та двофазних евтектичних сплавів на основі L1₂ інтерметаліду потрійної системи Al—Ti—Cr. Визначено легуючі елементи, які підвищують жаростійкість цих груп сплавів при температурах 800—1100 °С. Показано, що найбільш ефективними легуючими елементами для підвищення жаростійкості однофазного L1₂ інтерметаліду є Hf, а для евтектичного сплаву — Zr та Si. Елементом, що покращує властивості сплавів обох типів є Sc. Комплекс легуючих елементів 0,1Sc0,2Zr0,2Hf виявився найбільш ефективним для сплавів на основі однофазного L1₂ інтерметаліду, а комплекс 0,1Sc0,5Si0,2Zr — для евтектичних (L1₂ + β) сплавів. Показано перевагу по жаростійкості нових сплавів порівняно з промисловим сплавом 48Ti—2Nb—2Cr (γ-TiAl).

Ключові слова: інтерметалід, легуючий елемент, жаростійкість.

Розвиток авіакосмічної промисловості потребує створення нових матеріалів з високою жароміцністю та жаростійкістю. До таких матеріалів відносять сплави на основі інтерметалідів Ti₃Al, TiAl, Al₃Ti [1], які зберігають впорядковану структуру до високих температур та характеризуються високими показниками жароміцності. Проте використання їх в якості високотемпературних матеріалів потребує підвищення жаростійкості при температурах експлуатації вище 750 °С.

В більшості робіт [2—7] автори вважають, що стійкість до окиснення залежить від складу та структури оксидної плівки, яка формується. Загальним для процесів формування плівок оксидів, які мають захисні властивості, є те, що на початковій стадії окиснення при атмосферному тиску кисню можуть утворюватися оксиди будь-яких елементів, які входять до складу сплаву (перехідне окиснення) [3]. Однак захисну плівку утворює найбільш термодинамічно стабільний оксид (порівняно з оксидами інших компонентів сплаву). При цьому опір окисненню пояснюють формуванням захисних окалини, до складу яких входять такі оксиди, як Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂. Існуючі теорії жаростійкого легування базуються на механізмах дії легуючих добавок. Проте ні одна з них не дає можливості отримати кількісну оцінку, а лише вказує напрямок підбору та оцінки найбільш прийнятних компонентів на основі відомих фізико-хімічних констант. А це потребує проведення досліджень по оптимізації конкретного складу сплаву.

© Ю. В. Мільман, Н. П. Коржова, Т. М. Легка, Н. Ю. Порядченко,

Н. М. Мордовець, І. В. Воскобойнік, В. Х. Мельник, 2012

Останнім часом у світовій науковій літературі значна увага надається дослідженню структури, властивостей, удосконаленню методів отримання сплавів на основі легованого хромом інтерметаліду алюмінію Al_3Ti зі структурою $L1_2$ потрійної системи $Al-Ti-Cr$ та вивченню можливості його використання в якості перспективного матеріалу покриттів на сплави титану та $\gamma-TiAl$. У зв'язку з цим проводяться інтенсивні дослідження жаростійкості одно- та двофазних сплавів на основі цього інтерметаліду [2, 8—10]. За попередніми даними [11], ключовим з точки зору суттєвого опору окисненню сплавів потрійної системи $Ti-Al-Cr$ в середовищі спокійного повітря є наявність фази Лавеса, яка здатна формувати безперервну окисидну плівку Al_2O_3 незважаючи на те, що вміст алюмінію в такому сплаві лише 37—42% (ат.). Однак ця фаза — основне джерело крихкості сплаву. Наявність в сплавах $L1_2$ -фази сприяє підвищенню опору утворенню тріщин та зменшенню крихкості сплаву.

Дана робота присвячена вивченню жаростійкості сплавів на основі $L1_2$ інтерметаліду потрійної системи $Al-Ti-Cr$ в інтервалі температур 800—1100 °C та впливу на цю характеристику легуючих елементів (Hf, Zr, Y, Sc, Si).

Методика дослідження

Сплави виготовляли в аргоно-дуговій печі з вольфрамовим невитратним електродом на мідному поді в атмосфері аргону. Для отримання гомогенних зливок сплави переплавляли не менше 10 разів зі зміною геометрії зливку, а потім гомогенізували при температурі 1100 °C впродовж 2 год. Щоб уникнути випаровування компонентів, термічну обробку сплавів здійснювали в атмосфері аргону, гетерованій стружкою титану. Дослідження фазових рівноваг виконано на литих та гомогенізованих сплавах методами мікроструктурного та рентгенівського аналізів. Рентгенофазовий аналіз проводили в монохроматичному CuK_α -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Монохроматором служив монокристал графіту, який був встановлений на дифрагованому пучку. Для розшифровки фазового складу застосовували комплекс програм CSD [12].

Для дослідження стійкості сплавів в середовищі спокійного повітря використовували тривале переривчасте окиснення при температурах 800—1000 °C в печі електроопору при періодичному вимірюванні зміни маси зразків (точність зважування на аналітичних вагах складала $\pm 0,0001$ г). При цьому тиглі із зразками вкладали в піч при заданій температурі випробування. Перед випробуванням поверхню зразків розміром 10x5x5 мм шліфували на наждачному папері мікронної чистоти та промивали в спирті. Знежирені зразки зважували на аналітичних вагах і по одному вкладали в окремі корундові тиглі, які попередньо прогрівали впродовж 4 год при 1200 °C. Стійкість до окиснення оцінювали за питомою зміною маси q_i (мг·см⁻²) за однаковий проміжок часу i .

Утворену при окисненні окалину досліджували рентгенівським методом на установці ДРОН-4 в CrK_α -випромінюванні рентгенівської трубки БСВ-29, порівнюючи отримані результати з табличними і еталонними даними. Мінімальний вміст фази, яку можна було ідентифікувати, складав 2—3%. Структуру окисидних шарів вивчали на растровому електронному

мікроскопі.

Результати досліджень та їх обговорення

Відомо, що фазові рівноваги в потрійній системі Al—Ti—Cr мають досить складний характер. За даними роботи [13], в цій системі існує однофазна область, в межах якої при зміні співвідношення Ti : Cr існує L₁₂ інтерметалід. При зниженні температури ця область зміщується до Al-кута діаграми [14], наслідком чого є зміна складу L₁₂ інтерметаліду в певному інтервалі температур і концентрацій. Так, при тривалих витримках впродовж 100—500 год в інтервалі 800—1000 °C L₁₂ інтерметалід частково або повністю може розпадатися з утворенням інших інтерметалідів, що призводить до деградації жароміцності сплавів та значного погіршення їх тріщиностійкості [15]. В останні роки з'явилися публікації щодо можливості усунення цих перетворень в інтервалі температур 700—900 °C завдяки легуванню їх цирконієм [16].

Між областю існування L₁₂-фази та Cr-кутом діаграми Al—Ti—Cr в широкій області концентрацій титану та хрому існує область двофазних евтектичних сплавів, які складаються з двох кубічних фаз: L₁₂ та β (де β — твердий розчин Ti та Al в Cr). Евтектична структура цих сплавів утворена волокнами та пластинками L₁₂- та β-фаз. Особливістю (L₁₂ + β) сплавів є те, що β-твердий розчин на основі хрому розпадається в процесі їх охолодження з утворенням інтерметалідів TiAlCr або AlCr₂. Термічна стабільність β-фази і природа фаз, які фіксуються, визначаються вихідним складом сплавів.

Така нестабільність фазового складу сплавів на основі кубічного L₁₂ інтерметаліду може значно обмежити можливість їх використання в якості високотемпературних матеріалів, зокрема як покриттів. Отже, при створенні жаростійких сплавів на основі L₁₂ інтерметаліду і виборі системи їх легування необхідно враховувати, з одного боку, стабільність фаз, а з іншого — вплив легуючих елементів на жаростійкість та механічні властивості сплавів.

Авторами даної роботи визначено, що в межах двофазної (L₁₂ + β) області існують евтектичні сплави, які після охолодження до кімнатної температури зберігають вихідний двофазний (L₁₂ + β) стан. Сплави цієї групи з різним вмістом евтектичної складової та однофазні L₁₂ інтерметаліди в подальшому було обрано для досліджень (табл. 1, рис. 1).

Зауважимо, що від сплаву 2 до сплаву 4 кількість евтектики зростала (рис. 1). Показано, що залежність жаростійкості при 900 °C від вмісту евтектичної складової (різного співвідношення Cr : Ti) має немонотонний характер (рис. 2). Мінімальне значення зміни маси відповідає доевтектичному сплаву 3, який в подальшому було обрано для наступного

Т а б л и ц я 1. Характеристика сплавів на основі L₁₂ інтерметаліду

Сплав	Хімічний склад, % (ат.)			Фазовий склад	Структура
	Al	Ti	Cr		
1	63,0	26,0	11,0	L ₁₂	Однофазна
2	58,5	23,8	17,7	L ₁₂ + β	Доевтектична

3	55,0	22,0	23,0	$L1_2 + \beta$	Доевтектична
4	53,5	21,0	25,5	$L1_2 + \beta$	Заевтектична

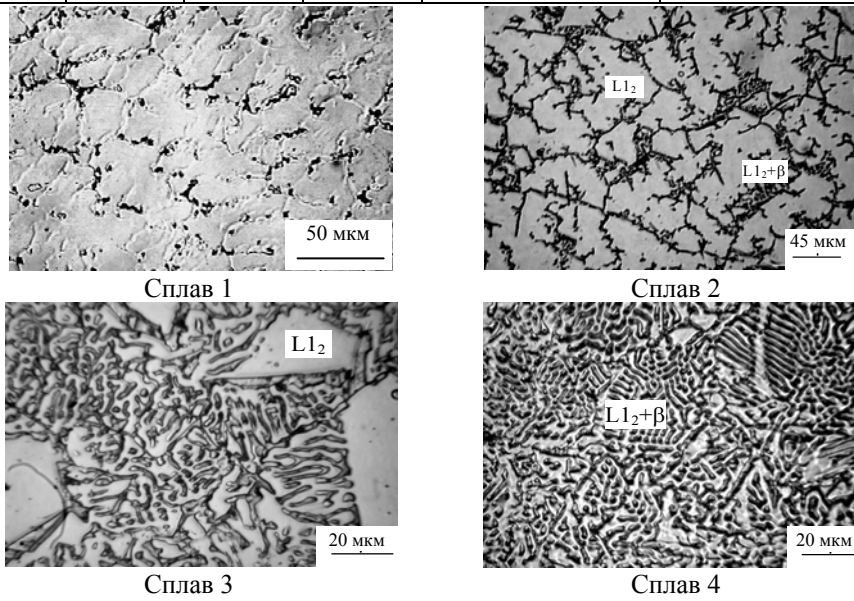


Рис. 1. Мікроструктура нелегованих сплавів.

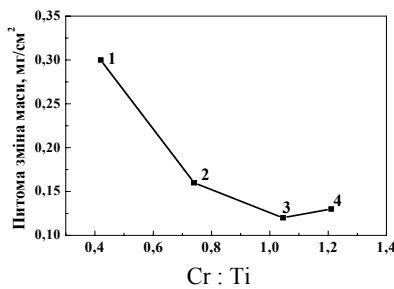


Рис. 2. Питома зміна маси при окисненні нелегованих сплавів при 900 °С впродовж 20 год.

легування. Можна зазначити, що в інтервалі 900—1000 °С стійкість до окиснення евтектичних ($L1_2 + \beta$) сплавів вище, ніж у однофазного $L1_2$ інтерметаліду (рис. 2, табл. 2).

На основі аналізу літературних даних та власних досліджень [8, 17, 18] було визначено концентраційні межі (% (ат.)) введення легуючих елементів при одноелементному легуванні однофазного сплаву 1 (в подальшому $L1_2$) та евтектичного сплаву 3 (в подальшому $L1_2 + \beta$): Hf (0,2—3,0), Zr (0,2—3,0), Y (0,1—0,5), Sc (0,1—1,0) та Si (0,3—0,5). Аналіз поведінки сплавів в умовах безперервного нагріву до 1000 °С на установці Derivatograph продемонстрував несуттєвий вплив легуючих елементів на окалиностійкість на початковій стадії окиснення: всі сплави окиснюються повільно з утворенням на поверхні зразків оксидних плівок, що мають кольори мінливості. За даними роботи [2], саме ці початкові стадії окиснення, коли утворюється дрібнозернистий оксид $(Al, Cr)_2O_3$, є

Т а б л и ц я 2. Хімічний склад (% (ат.)) комплекснолегованих сплавів

Сплав	Al	Ti	Cr	Sc	Y	Hf	Zr	Si
L6ScSi	62,7	25,7	11,0	0,3	—	—	—	0,3
L6ScZrHf	63,0	25,5	11,0	0,1	—	0,2	0,2	—

E1 SiYHf	55,0	21,2	23,0	—	0,1	0,2	—	0,5
E1ScSi	54,7	21,7	23,0	0,3	—	—	—	0,3
E1ScSiZr	54,9	21,3	23,0	0,1	—	—	0,2	0,5

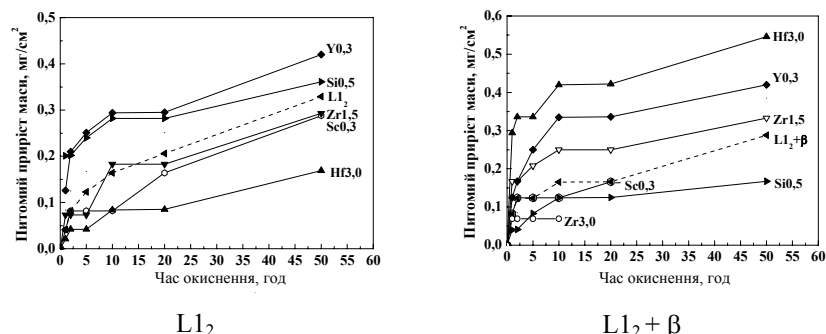


Рис. 3. Кінетичні криві окиснення одноелементно легованих сплавів при 1000 °С (цифри показують вміст (% ат.) легуючого елемента).

вирішальними для суттєвого опору окиснення. Формування початкової плівки залежить від багатьох факторів, таких як хімічний склад сплаву, структура та якість підготовки його поверхні і т. д. В подальшому цей початковий шар визначає стійкість матеріалу до окиснення при температурі витримки. Для більш детального дослідження кінетики окиснення сплавів використовували метод термогравіметрії. За отриманими даними будували криві залежності приросту маси від часу окиснення.

Результати досліджень показали, що найбільш ефективними легуючими елементами для підвищення жаростійкості при 1000 °С (рис. 3) однофазного L_{12} інтерметаліду є Hf, а для евтектичного сплаву — Zr та Si. Елементом, що покращує властивості сплавів обох типів, є Sc. За даними рентгенівського дослідження, на поверхні як найкращих, так і найгірших з точки зору опору окисненню сплавів формується плівка оксиду алюмінію Al_2O_3 . В жодному випадку не виявлено рутил TiO_2 .

На основі отриманих даних встановлено комплекси легуючих елементів для інтерметаліду L_{12} та евтектичного ($L_{12} + \beta$) сплаву (табл. 2). Співставлення впливу комплексного легування на жаростійкість цих сплавів проводили при температурі 900 °С (рис. 4). Для порівняння було визначено жаростійкість сплаву Al—48Ti—2Nb—2Cr (тут і надалі склад сплаву наведено в % (ат.)) на основі інтерметаліду TiAl [19].

Показано, що при окисненні впродовж 50—100 год жаростійкість легованих сплавів (рис. 4) змінюється за ступеневим законом окиснення $q^n = K_p \tau$ з різними показниками ступеня (де q — питомий приріст маси; K_p — константа окиснення; τ — час витримки при температурі окиснення). В усьому інтервалі витримок показник n складав 1,8—2,9, що свідчить

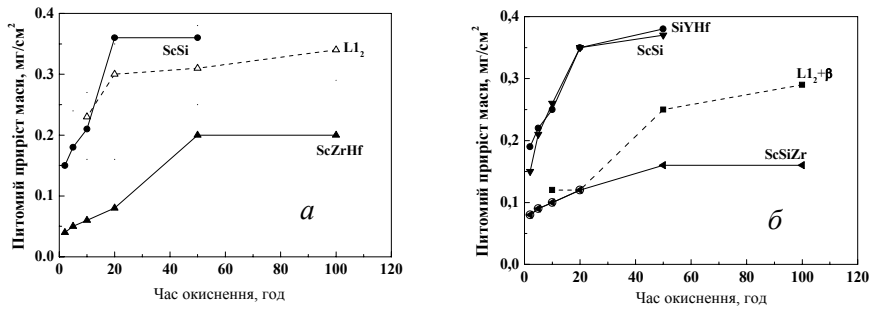


Рис. 4. Кінетичні криві окиснення у повітрі при 900 °С для однофазного L_{12} (а) та двофазного ($L_{12} + \beta$) (б) сплавів (хімічні символи показують елементний склад легуючої групи).

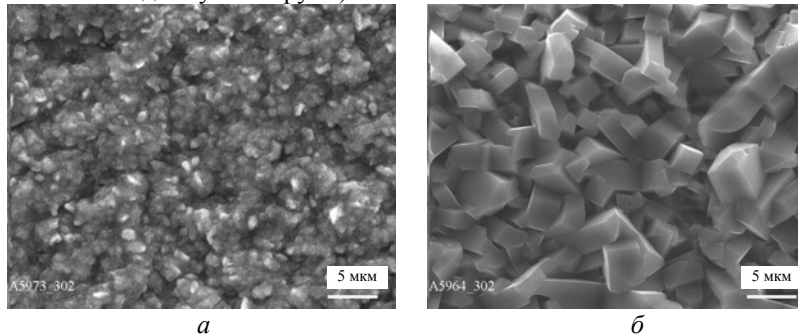


Рис. 5. Морфологія поверхні евтектичного ($L_{12} + \beta$) сплаву (а) та сплаву $Al-48Ti-2Nb-2Cr$ (б), окиснених при температурі 900 °С впродовж 50 год.

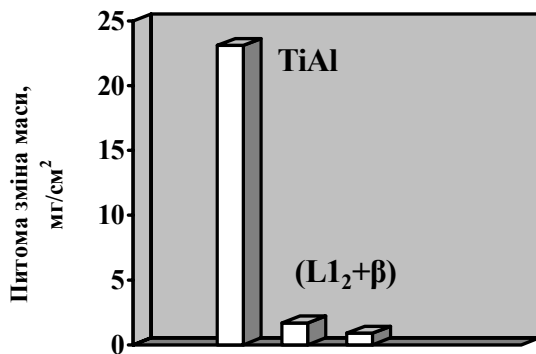


Рис. 6. Питома зміна маси при окисненні сплавів у повітрі при 1100 °С впродовж 60 год.

про високі захисні властивості утвореної щільної оксидної плівки з Al_2O_3 (рис. 5, а). В цьому випадку процес окиснення лімітується дифузійними процесами, оксидна плівка не сколюється, має темно-сірий колір.

Зазначимо, що як леговані, так і нелеговані сплави на основі L_{12} інтерметаліду системи $Al-Ti-Cr$ мають суттєво більш високий опір газовій корозії при окисненні в атмосфері повітря при 1100 °С (рис. 6) порівняно із промисловим сплавом $Al-48Ti-2Nb-2Cr$ на основі інтерметаліду $TiAl$, на поверхні якого утворюється пухка крупнозерниста оксидна плівка, що складається з суміші оксидів рутилу TiO_2 та Al_2O_3 у співвідношенні 70 : 30 (рис. 5, б).

Висновки

Показано, що для досягнення кращої жаростійкості системи легування однофазного L_{12} інтерметаліду потрібної системи $Al-Ti-Cr$ та

евтектичного ($L_{12} + \beta$) сплаву на його основі повинні відрізнятися. Визначено елементний та кількісний склад комплексів легуючих елементів для кубічного L_{12} інтерметаліду ($0,1Sc0,2Zr0,2Hf$) та евтектичного ($L_{12} + \beta$) сплаву ($0,1Sc0,5Si0,2Zr$), введення яких в базові сплави забезпечує високий опір окисненню при 900 °C впродовж 100 год.

Високий опір окисненню при температурах до 1100 °C сплавів на основі L_{12} інтерметаліду суттєво перевищує жаростійкість сплавів на основі інтерметаліду γ -TiAl, що забезпечується формуванням щільної оксидної плівки Al_2O_3 , тоді як оксидна плівка зразка сплаву на основі інтерметаліду γ -TiAl, яка є прозорою для проникнення кисню, переважно складається з суміші рутилу (TiO_2) та оксиду алюмінію Al_2O_3 .

1. *Yamaguchi M., Inui H., Ito K.* High-temperature structural intermetallics // *Acta Mater.* — 2000. — **48**. — P. 307—322.
2. *Fox-Rabinovich G. S., Weathrly G. C., Wilkinson D. C. et al.* The role of chromium in protective alumina scale formation during oxidation of ternary TiAlCr alloys in air // *Intermetallics.* — 2004. — **12**. — P. 165—180.
3. *Поварова К. Б., Антонова А. В., Банных И. О.* Высокотемпературное окисление сплавов на основе TiAl // *Металлы.* — 2003. — № 5. — С. 61—72.
4. *Dong-Bonk L.* Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on high temperature oxidation of TiAl alloys // *Metals and Mater. Internat.* — 2005. — **11**, No. 2. — P. 141—147.
5. *Lee K., Lee H. N., Lee H. K. et al.* Effects of Al—25Ti—23Cr coatings on oxidation and mechanical properties of TiAl alloy // *Surf. and Coat. Techn.* — 2002. — **155**. — P. 59—66.
6. *Wu Y., Hajigara K., Umakoshi Y.* Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich γ -TiAl alloy // *Intermetallics.* — 2004. — **12**. — P. 519—532.
7. *Woo J. C., Varna S. K., Wang P. W. et al.* Comparison of in situ oxidation between Ti—44Al and Ti—44Al—11Nb alloys below 400 °C // *J. Mater. Sci. Lett.* — 2002. — **21**, No. 7. — P. 539—541.
8. *Fox-Rabinovich G. S., Wilkinson D. S., Veldhuis S. C. et al.* Oxidation resistant Ti—Al—Cr alloy for protective coating applications // *Intermetallics.* — 2006. — **14**. — P. 189—197.
9. *Milman Yu. V., Barabash O. M., Korzhova N. P. et al.* New light-weight eutectic alloys based on L_{12} cubic aluminum intermetallics with enhanced heat resistance // *High-temperature Mater. and Processes.* — 2006. — **25**, No. 1—2. — P. 11—17.
10. *Barabash O. M., Milman Yu. V., Miracle D. B. et al.* Formation of periodic microstructures involving the L_{12} phase in eutectic Al—Ti—Cr alloys // *Intermetallics.* — 2003. — **11**. — P. 953—962.
11. *Brady M. P., Smialek J. L., Teperka F.* Microstructure of alumina-forming oxidation resistant Al—Ti—Cr alloys // *Scr. Metall. Mater.* — 1995. — **32**. — P. 1659—1664.
12. *Akselrud L. G., Gryn Yu. N. et al.* CDS — universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment // XII European Crystal. Meeting, 1989.
13. *Mabuchi H., Tsuda H., Kawakami T., Morii K.* Formation of graded layer by bonding of L_{10} - and L_{12} -alloys in the Ti—Al—Cr system // *J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy.* — 1998. — **45**, No. 3. — P. 225—230.
14. *Kumar K. S.* Microstructure and mechanical properties of ternary L_{12} aluminum-rich intermetallics // *Structural Intermetallics.* — TMS, 1993. — 900 p.
15. *Lee J. K., Oh M. W., Oh M. H., Wee D. M.* Phase stability of L_{12} -based alloys in Al—Ti—Cr system // *Intermetallics.* — 2003. — **11**. — P. 857—865.
16. *Chun D. H., Lee J. K., Oh M. H., Wee D. W.* Effects of Zr on the phase stability of L_{12} -based Al—Ti—Cr alloys // *Mater. Lett.* — 2005. — **59**. — P. 2923—2927.

17. Барабаш О. М., Мильман Ю. В., Воскобойник И. В. и др. Влияние легирования на микроструктуру и фазовый состав эвтектических ($L_1 + \beta$) сплавов тройной системы Al—Ti—Cr // Металлофизика и новейшие технологии. — 2006. — **28**, № 5. — С. 796—706.
18. Мильман Ю. В., Коржова Н. П., Мордовец Н. М. и др. Эвтектические сплавы тройной системы Al—Ti—Cr высокотемпературного назначения // Там же. — 2009. — **31**, № 4. — С. 537—543.
19. 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**. — P. 683—693.

Новые легированные сплавы на основе L_1 интерметаллида системы Al—Ti—Cr с повышенной жаростойкостью

Ю. В. Мильман, Н. П. Коржова, Т. Н. Легкая, Н. Е. Порядченко,
Н. М. Мордовец, И. В. Воскобойник, В. Х. Мельник

Исследовано влияние одноэлементного (Zr, Hf, Sc, Y и Si) и комплексного (ScSi, ScSiZr, ScZrHf, SiYHf) легирования на жаростойкость одно- и двухфазных эвтектических сплавов на основе L_1 интерметаллида тройной системы Al—Ti—Cr. Определены легирующие элементы, повышающие жаростойкость этих групп сплавов при температурах 800—1100 °С. Показано, что наиболее эффективным легирующим элементом для повышения жаростойкости однофазного L_1 интерметаллида является Hf, а для эвтектического сплава — Zr и Si. Элементом, который повышает свойства сплавов обоих типов, является Sc. Комплекс легирующих элементов 0,1Sc0,2Zr0,2Hf оказался наиболее эффективным для сплавов на основе однофазного L_1 интерметаллида, а комплекс 0,1Sc0,5Si0,2Zr — для эвтектических ($L_1 + \beta$) сплавов. Показано преимущество по жаростойкости новых сплавов по сравнению с промышленным сплавом 48Ti—2Nb—2Cr (γ -TiAl).

Ключевые слова: интерметаллид, легирующий элемент, жаростойкость.

New doped alloys on the base of L_1 intermetallic of Al—Ti—Cr system with increased level of oxidation resistance

Yu. V. Milman, N. P. Korzhova, T. M. Legka, N. Yu. Poryadchenko,
N. M. Mordovets, I. V. Voskoboynik, V. H. Melnik

Influence of one-element (Zr, Hf, Sc, Y and Si) and complex (ScSi, ScSiZr, ScZrHf, SiYHf) alloying on oxidation resistance of one- and two-phase eutectic alloys with participation of L_1 intermetallic of ternary Al—Ti—Cr system has been investigated. Alloying elements that increase the oxidation resistance of these groups of alloys at temperatures 800—1100 °C have been determined. It was shown that Hf is the most effective alloying element for increase the oxidation resistance of one-phase L_1 intermetallic, but Zr and Si are the most effective for eutectic alloy. Sc is the element that increases the properties of the two types of alloys. Among the complexes of alloying elements (0,1Sc0,2Zr0,2Hf) complex turns out to be the most effective for alloys on the base of one-phase L_1 intermetallic, but (0,1Sc0,5Si0,2Zr) complex turns out to be the most effective for eutectic ($L_1 + \beta$) alloys. It was shown the advantage by oxidation resistance of new alloys in comparison with industrial 48Ti—2Nb—2Cr (γ -TiAl) alloy.

Keywords: intermetallic, alloying element, oxidation resistance.