

Структура і властивості сплавів на базі α_2 -Ti₃Al, легованих кремнієм

І. Д. Горна, О. І. Баньковський, М. Д. Бега, А. В. Котко,
Л. Д. Кулак, С. О. Фірстов

Досліджено вплив сумісного легування Si і Al на еволюцію структури і фізико-механічні властивості литих сплавів на базі інтерметалідної фази α_2 -Ti₃Al. В залежності від вмісту Si та Al в матриці Ti₃(Al, Si) утворюється доменна структура, розмір якої збільшується від 0,04 мкм в сплаві Ti—11Al—1Si до 0,2 мкм в сплаві Ti—17Al—6Si. Твердість за Віккерсом в сплавах з різним вмістом алюмінію (11—17%) зростає із збільшенням концентрації кремнію (1—6%). Довготривала твердість (жароміцність) сплавів з різним вмістом алюмінію зростає із збільшенням вмісту кремнію немономонно. При однаковому вмісті кремнію краю жароміцність мають сплави з більшою концентрацією алюмінію.

Максимальна температура експлуатації комерційних титанових сплавів складає 600 °С. Одним із шляхів підвищення цієї температури є створення більш жароміцної у порівнянні з α -Ti матриці на основі алюмінідних фаз α_2 -Ti₃Al і γ -TiAl [1, 2]. Тому розробка сплавів інтерметалідного класу на базі алюмінідів титану з підвищеною жорсткістю та високою питомою міцністю у межах температур 700—900 °С є актуальною. Таким сплавам властиві високі жароміцність, жаростійкість та негорючість в атмосфері повітря та продуктів згоряння палива. Важливою легуючою добавкою, що значно підвищує опір окисненню та корозії, крипові властивості титанових сплавів, є кремній [3—7].

Детальне вивчення фазових рівноваг в потрійній системі Ti—Al—Si проведено в роботах [8—11]. Автори робіт [8, 9] встановили, що лінія евтектичного перетворення e_1e_2 проходить приблизно за ізоконцентрацією 5—10% (ат.) (3,5—7% (мас.)) Si далеко вздовж алюмінієвої сторони (до 80% алюмінію), а евтектичні сплави цієї системи являються двофазними матеріалами і складаються з інтерметалідних фаз α_2 -Ti₃(Al, Si) (γ -Ti(Al, Si) і силіциду Ti₅(Al, Si)₃. Границями фазової області $\alpha_2 + Ti_5(Al, Si)_3$ системи Ti—Al—Si є 20—35% (ат.) (13—23% (мас.)) Al і 5—10% (ат.) (3,5—7% (мас.)) Si. Відомості про властивості таких сплавів відсутні. Тому мета даної роботи включає дослідження сумісного впливу кремнію і алюмінію на еволюцію структури і фізико-механічні властивості інтерметалідних α_2 -Ti₃Al сплавів.

Матеріали та методика експерименту

Для виплавки зливок використовували чисті вихідні матеріали і високочистий аргон. Зливки модельних сплавів масою 80—100 г, діаметром 10—15 мм і висотою 80—90 мм у вигляді стрижнів виплавляли методом аргонно-дугової плавки з невитратним вольфрамовим електродом у мідному водоохолоджуемому тиглі в інертному середовищі.

© І. Д. Горна, О. І. Баньковський, М. Д. Бега, А. В. Котко, Л. Д. Кулак,
С. О. Фірстов, 2008

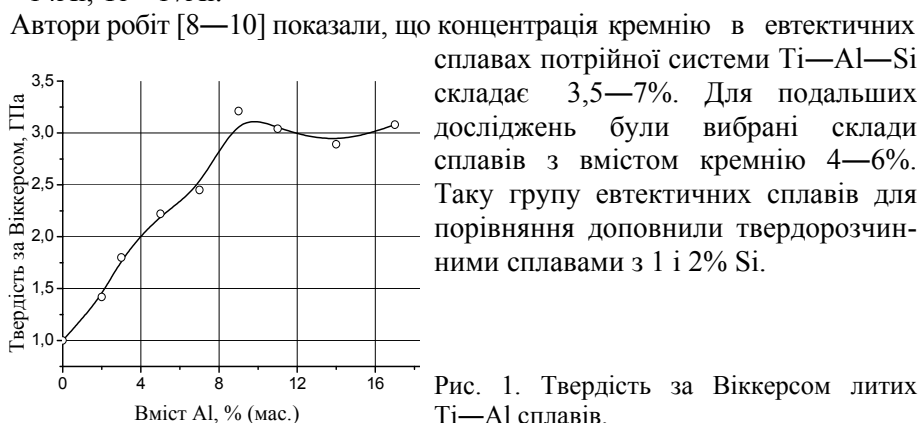
Забезпеченню рівномірного розподілу легуючих домішок сприяло конвективне перемішування розплаву і багаторазове перегортання зливків (4—8 переплавів на протязі 3—5 хв кожний).

Структуру та фазовий склад сплавів вивчали методами світлової мікроскопії (СМ) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), рентгеноструктурного аналізу. Твердість за Віккерсом виміряли на приладі HRQ 250 з навантаженням 300 Н.

Для одержання діаграм склад—жароміцність використовували метод вимірювання довготривалої гарячої твердості (твердості після витримки 1 год під навантаженням 10 Н) [12, 13]. Випробування проводили в інтервалі температур 300—750 °С. Для зняття термічних напружень та вирівнювання складу твердого розчину сплавів зразки відпалювали при температурі 800 °С 1 год.

Експеримент та обговорення результатів

Попереднє вивчення будови та твердості за Віккерсом вибраних сплавів подвійної системи Ti—Al дозволило визначити конкретні склади сплавів Ti—Al—Si для досліджень. Залежність твердості за Віккерсом подвійних сплавів Ti—Al в литому стані у діапазоні концентрацій алюмінію 0—17% (тут і далі — % (мас.)) наведено на рис. 1. Видно, що лінійна залежність твердості від вмісту алюмінію порушується при ~9% Al, а в інтервалі концентрацій 11—17% Al твердість сплавів становить приблизно 3 ГПа, що майже в три рази перевищує твердість йодидного титану (1 ГПа). Згідно з літературними даними [14—17] та результатами наших попередніх досліджень [5—7], таке зростання твердості пояснюють утворенням фази α_2 , яка, як відомо, має впорядковану гексагональну DO_{19} структуру і базується на інтерметаліді Ti_3Al . Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що подвійні сплави з 11—17% Al (за виключенням сплаву Ti—9Al, структура якого складається з твердого розчину Al в α -Ti, зміцненого наддисперсними частками фази α_2 - Ti_3Al) (рис. 2, а, б) мають впорядковану структуру α_2 - Ti_3Al фази, про що свідчать формування антифазних границь термічного походження в сплавах (рис. 2, в—ж) і поява надструктурних рефлексів на відповідних мікродифракційних знімках (рис. 2, з—з). В якості базових подвійних сплавів були вибрані склади (%): Ti—11Al, Ti—14Al, Ti—17Al.



Автори робіт [8—10] показали, що концентрація кремнію в евтектичних сплавах потрійної системи Ti—Al—Si складає 3,5—7%. Для подальших досліджень були вибрані склади сплавів з вмістом кремнію 4—6%. Таку групу евтектичних сплавів для порівняння доповнили твердорозчинними сплавами з 1 і 2% Si.

Рис. 1. Твердість за Віккерсом литих Ti—Al сплавів.

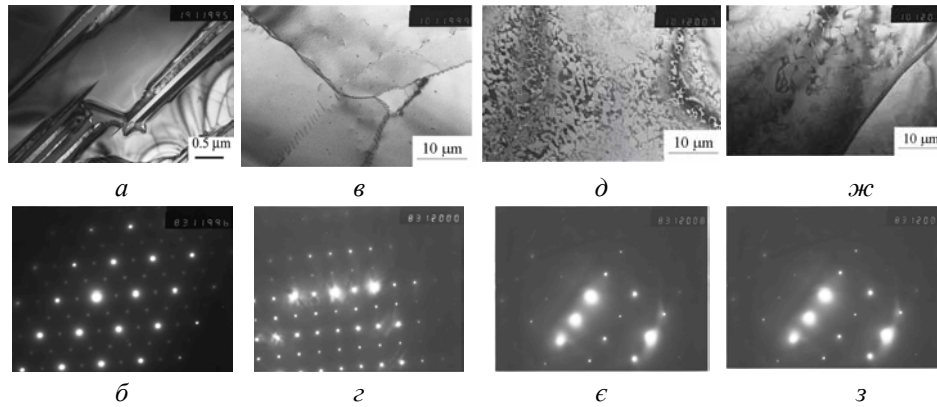


Рис. 2. ТЕМ мікрофотографії структур і мікродифракційні знімки подвійних литих сплавів Ti—XAl: а, б — Ti—9Al; в, з — Ti—11Al; д, е — Ti—14Al; є, ж — Ti—17Al.

Дослідження будови литих сплавів системи Ti—Al—Si

Мікрофотографії структур литих сплавів системи Ti—XAl—YSi, які досліджено методами світлової і трансмісійної електронної мікроскопії, наведено на рис. 3—5.

Сплави Ti—1Si—(11, 14, 17)Al. Структура сплавів в литому стані являє однорідний твердий розчин (рис. 3, а; 4, а; 5, а). Підвищення вмісту алюмінію приводить до зменшення розміру литих кристалітів (дендритів) від 150—130 мкм в сплаві Ti—11Al—1Si до 50—30 мкм в сплаві з 17% Al. Матриця має доменну структуру (розмір доменів — 0,04 мкм) (рис. 3, б) і включає окремі виділення часток вторинного силіциду Ti_5Si_3 . Розмір доменів зростає із збільшенням концентрації алюмінію: в сплаві з 14% Al він досягає в середньому 0,06 мкм (рис. 4, б), а з 17% — $\sim 0,2$ мкм (рис. 5, б).

Сплави Ti—2Si—(11, 14, 17)Al. Збільшення концентрації кремнію до 2% приводить до появи в структурі сплавів перших порцій евтектики ($\alpha_2-Ti_3Al + Ti_5Si_3$) (рис. 3, з; 4, з; 5, з). Зсув точки початку евтектичного перетворення з 3 (характерної для подвійних сплавів Ti—Si) до 2% Si зумовлений впливом алюмінію, який зменшує розчинність кремнію в α -Ti (α_2-Ti_3Al) [3, 11]. Розмір дендритів зменшується до 130—100 мкм. В той же час спостерігається відносне зростання доменів матриці (α_2-Ti_3Al) цих сплавів у порівнянні з попередньою групою при підвищенні вмісту кремнію до 2%. Так, в сплаві Ti—11Al—2Si їх середній розмір складає $\sim 0,06$ мкм.

Сплави Ti—4Si—(11, 14, 17)Al. Литі сплави мають типову дендритну структуру доевтектичних сплавів, модифіковану кремнієм (рис. 3, д; 4, д; 5, д). Номінальний розмір литого зерна різко зменшується за рахунок зростання об'ємної долі евтектики і складає 50—30 мкм. Збільшення розмірів доменів α_2-Ti_3Al в сплаві з 11% Al (з 0,06 до 0,08 мкм в аналогічному складі з 2% (мас.) Si) пояснюється зростанням вмісту алюмінію в матриці при підвищенні концентрації кремнію в сплаві (рис. 3; 5, е).

Сплави Ti—6Si—(11, 14, 17)Al. Сплави з вмістом кремнію 6% в залежності від концентрації алюмінію мають різні структури: сплав з 11% Al — доевтектичну (рис. 3, ж), з 14% Al — евтектичну (рис. 4, ж) і заев-

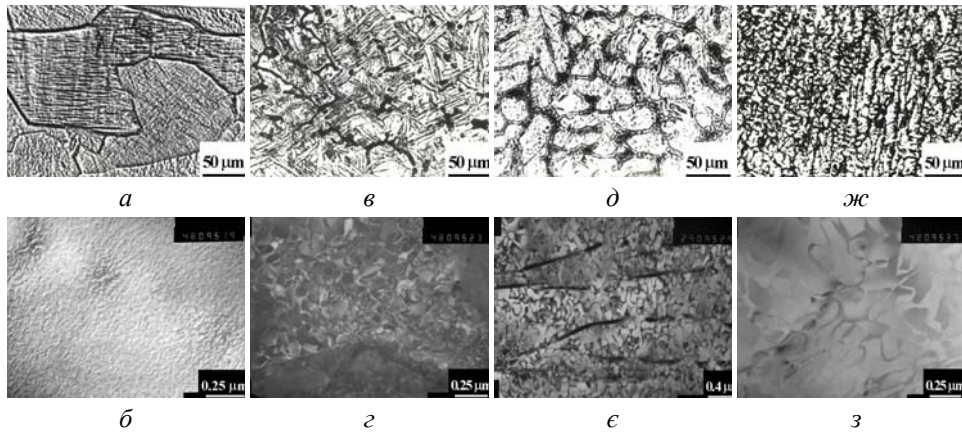


Рис. 3. Мікрофотографії структури литих сплавів Ti—11Al—XSi з різним вмістом кремнію (%): *a, б* — 1; *в, з* — 2; *д, е* — 4; *ж, з* — 6 (*a, в, д, ж* — СМ; *б, з, е, з* — ТЕМ).

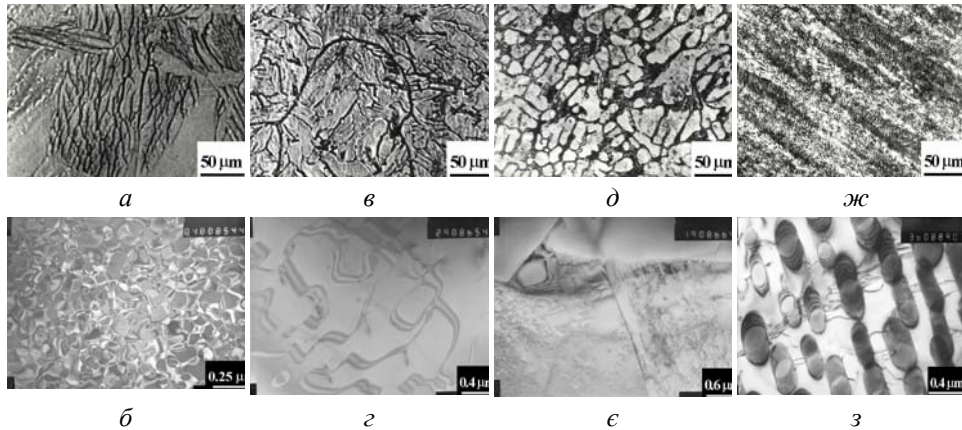


Рис. 4. Мікрофотографії структури литих сплавів Ti—14Al—XSi з різним вмістом кремнію (%): *a, б* — 1; *в, з* — 2; *д, е* — 4; *ж, з* — 6 (*a, в, д, ж* — СМ; *б, з, е, з* — ТЕМ).

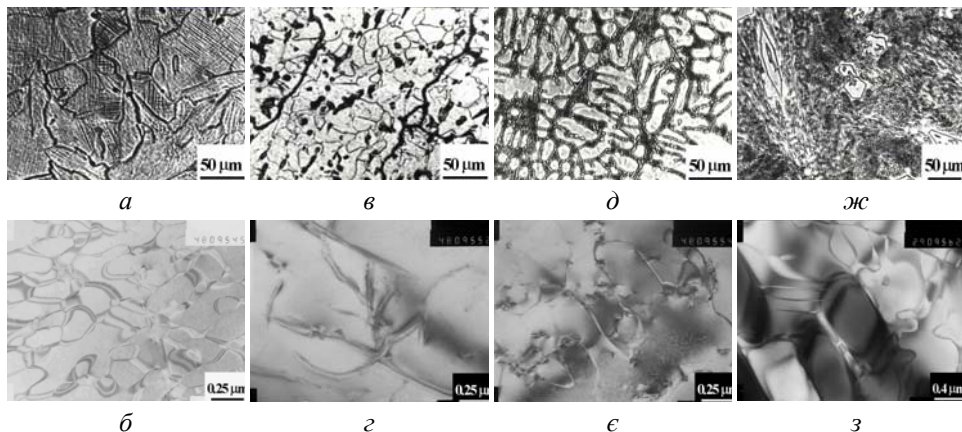


Рис. 5. Мікрофотографії структури литих сплавів Ti—17Al—XSi з різним вмістом кремнію (%): *a, б* — 1; *в, з* — 2; *д, е* — 4; *ж, з* — 6 (*a, в, д, ж* — СМ; *б, з, е, з* — ТЕМ).

тектичну — з 17% Al з крупними первинними силіцидами (Ti_5Si_3) (рис. 5, *ж*). Розмір дендритів знаходиться в межах 30—15 мкм. Особливості структури матриці сплавів аналогічні структурам розглянутих сплавів — з підвищеним вмістом алюмінію і кремнію зростає розмір доменів фази α_2-Ti_3Al .

В сплаві з 11% Al він досягає $\sim 0,1$ мкм (рис. 3, з), що більше, ніж в сплаві з 4% Si ($\sim 0,08$ мкм). В сплаві Ti—17Al—6Si ця величина складає $\sim 0,2$ мкм (рис. 5, з).

Рентгеноструктурне дослідження литих Ti—Al—Si сплавів

В литих сплавах Ti—Al—Si в залежності від вмісту кремнію і алюмінію відбуваються фазові та структурні перетворення, обумовлені формуванням евтектики, процесами впорядкування в інтерметалідній матриці, а також зміною кількості і морфології зміцнюючої фази. Легування кремнієм приводить до утворення в структурі потрійних сплавів силіцидів (Ti_3Si_3) — первинних, евтектичних, вторинних або третинних різного хімічного складу. Легування алюмінієм обумовлює формування впорядкованої інтерметалідної фази $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ з широкою зоною гомогенності, а також перерозподіл вмісту кремнію в різних структурних елементах сплаву. Відомо, що алюмінід титану $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ стехіометричного складу Ti—25% (ат.) Al ($\sim 16\%$ (мас.)) ($a = 0,5771$ нм, $c = 0,465$ нм, $2c/a = 1,61$) має зону гомогенності 20—35% (ат.) (13—23% (мас.)) Al [14—17]. Зміна складу фаз призводить до зміни параметрів кристалічної ґратки матриці сплаву (Δa , Δc) та її об'єму (ΔV). Результати рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу матриці $\alpha_2\text{-Ti}_3(\text{Al}, \text{Si})$ і силіцидної фази в сплавах Ti—Al—Si з різним вмістом кремнію і алюмінію наведено в таблиці.

Склад твердого розчину $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ в досліджуваних сплавах системи Ti—Al—Si різний і залежить від загальної концентрації алюмінію в сплаві (таблиця). Так, в сплавах з 4% Si параметр a зменшується від 0,5807 нм при 11% Al до 0,5775 нм при 17% Al. Параметр c при цьому зменшується від 0,4650 до 0,4637 нм.

На рис. 6 представлено графік залежності відношення $2c/a$ від складу сплавів, що досліджуються. Такий параметр, по суті, є функцією легуваності матриці $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ компонентами сплаву. Відмічається, що для сплавів Ti—14Al і Ti—17Al параметр $2c/a$ практично не залежить від загального вмісту кремнію (1—6%), але знаходиться в прямій залежності від загальної концентрації алюмінію — чим вище концентрація алюмінію в сплаві, а значить і в матриці $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, тим більше значення $2c/a$ [15]. Для стехіометричного складу фази $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ величина $2c/a$ дорівнює 1,61. Це означає, що в сплавах Ti—11Al—(4—6)Si матриця $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ має параметр $2c/a$, близький до стехіометричного (рис. 6).

Дослідження твердості за Віккерсом литих Ti—Al—Si сплавів

Аналіз результатів вимірювання твердості за Віккерсом дозволяє виявити важливі закономірності залежності міцності досліджуваних Ti—Al—Si сплавів від вмісту легуючих елементів (рис. 7). В сплавах з різним вмістом Al твердість зростає із збільшенням концентрації кремнію. Для сплаву з 11% Al відмічається значне початкове зростання твердості з 3 до 4 ГПа в інтервалі концентрації Si до 2%, що обумовлено насиченістю кремнієм матриці $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. Крім того, в роботі [18] було показано, що вклад твердорозчинного зміцнення в величину твердості перевищує вклад за рахунок евтектичного зміцнення, тому утворення евтектичних силіцидів в сплавах Ti—2Si—14Al і Ti—2Si—17Al призводить до зниження твердості за Віккерсом у порівнянні із практично твердороз-

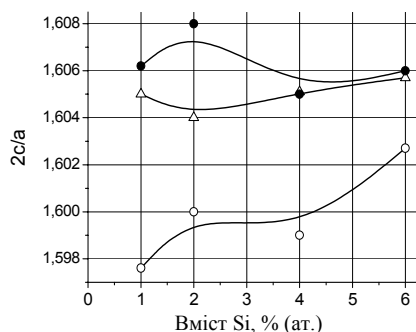


Рис. 6. Залежність параметра $2c/a$ литих сплавів Ti—Al—Si від вмісту кремнію: ○ — Ti—11Al; △ — Ti—14Al; ● — Ti—17Al.

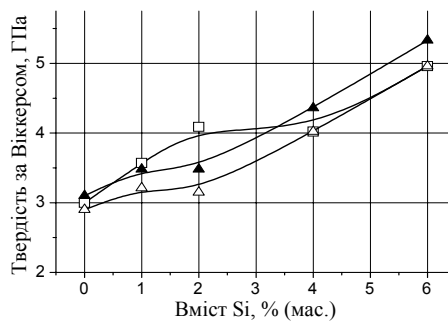


Рис. 7. Залежність твердості за Віккерсом від вмісту кремнію для литих сплавів Ti—Al—Si: □ — Ti—11Al; ▲ — Ti—14Al; △ — Ti—17Al.

Параметри кристалічної ґратки фази α_2 -Ti₃(Al, Si) і наявність силіциду Ti₅(Si, Al)₃ в сплавах Ti—Al—Si з різним вмістом кремнію

Вміст Si, % (мас.)	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм ³	$2c/a$	Силіцид Ti ₅ (Si,Al) ₃
Сплави Ti—11Al—XSi					
1	0,5823	0,4657	0,1367	1,599	Не виявлено
2	0,5817	0,4655	0,1364	1,600	Ознаки Ti ₅ (Si,Al) ₃ <i>a</i> = 0,7475 нм <i>c</i> = 0,5190 нм
4	0,5807	0,4650	0,1358	1,601	Ti ₅ (Si,Al) ₃ <i>a</i> = 0,7491 нм <i>c</i> = 0,5211 нм
6	0,5805	0,4652	0,1357	1,602	Ti ₅ (Si,Al) ₃ <i>a</i> = 0,7491 нм <i>c</i> = 0,5189 нм
Сплави Ti—14Al—XSi					
1	0,5796	0,4650	0,1353	1,605	Не виявлено
2	0,5791	0,4646	0,1349	1,604	Ознаки Ti ₅ (Si,Al) ₃
4	0,5794	0,4650	0,1352	1,605	Ti ₅ (Si,Al) ₃ <i>a</i> = 0,7498 нм <i>c</i> = 0,5195 нм
6	0,5794	0,4652	0,1353	1,606	Ti ₅ (Si,Al) ₃ <i>a</i> = 0,7507 нм <i>c</i> = 0,5191 нм
Сплави Ti—17Al—XSi					
1	0,5787	0,4640	0,1346	1,604	Не виявлено
2	0,5778	0,4638	0,1341	1,605	Ti ₅ (Si,Al) ₃
4	0,5775	0,4637	0,1339	1,605	Ti ₅ (Si,Al) ₃ <i>a</i> = 0,7501 нм <i>c</i> = 0,5185 нм
6	0,5773	0,4631	0,1352	1,604	Ti ₅ (Si,Al) ₃ <i>a</i> = 0,7499 нм <i>c</i> = 0,5198 нм

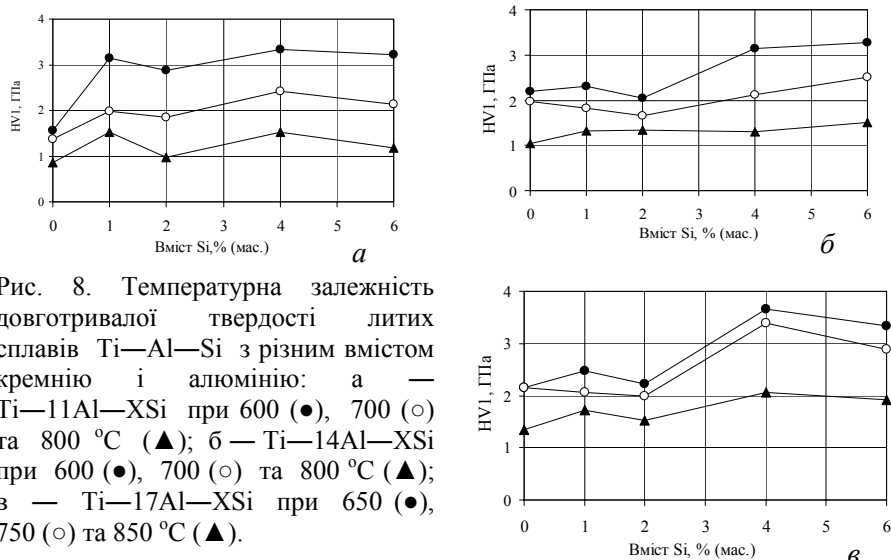


Рис. 8. Температурна залежність довготривалої твердості литих сплавів Ti—Al—Si з різним вмістом кремнію і алюмінію: а — Ti—11Al—XSi при 600 (●), 700 (○) та 800 °C (▲); б — Ti—14Al—XSi при 600 (●), 700 (○) та 800 °C (▲); в — Ti—17Al—XSi при 650 (●), 750 (○) та 850 °C (▲).

чинним сплавом Ti—2Si—11Al. В той же час різницю в рівнях твердості сплавів з різним вмістом алюмінію можна пояснити дією ряду факторів, до яких входять розмір кристалітів та доменів, ступінь впорядкування структури інтерметалідної матриці, насиченість останньої легуючими елементами, утворення евтектики та виділення часток дисперсних силіцидів. Відмітимо також, що серед сплавів з різним вмістом кремнію і алюмінію найбільшу твердість близько 5,3 ГПа має евтектичний сплав з Ti—14Al—6Si (рис. 4, ж, з).

Дослідження довготривалої твердості литих Ti—Al—Si сплавів

Довготривала гаряча твердість (жароміцність), як видно з рис. 8, незалежно від концентрації алюмінію змінюється із збільшенням кількості кремнію немонотонно. Спочатку з ростом вмісту кремнію довготривала твердість підвищується за рахунок насиченості твердого розчину. Невеликий спад твердості (при 2% Si) зумовлений початком утворення евтектики. Подальший хід кривої жароміцності залежить від двох конкуруючих факторів: збільшення кількості евтектичних силіцидів і їх розмірів, оптимальне співвідношення яких має місце при 4% Si, коли жароміцність сплавів досягає максимального значення. При однаковому вмісті кремнію жароміцність сплавів підвищується при збільшенні вмісту алюмінію.

Висновки

Досліджено вплив сумісного легування кремнієм (1—6% (мас.)) і алюмінієм (11—17% (мас.)) на структуру і фазовий склад литих інтерметалідних Ti—Al—Si сплавів. Особливістю еволюції структури таких сплавів при їх легуванні кремнієм є більш раннє формування евтектики (при ~2%), що обумовлене зниженням розчинності кремнію у β-Ti при зростанні вмісту алюмінію.

Встановлено зменшення номінального розміру литої структури сплавів від 150—130 до 30—15 мкм і збільшення розміру доменної структури із ростом вмісту кремнію і алюмінію. Найменший розмір доменів ~0,04 мкм спостерігається в твердорозчинному сплаві Ti—1Si—11Al, а максимальний ~0,2 мкм — в заевтектичному сплаві Ti—6Si—17Al.

Показано, що в сплавах Ti—Al—Si з різним вмістом алюмінію твердість за Віккерсом зростає із збільшенням концентрації кремнію. В той же час складний характер залежності твердості при сумісному легуванні Al і Si визначає сумарна дія ряду механізмів зміцнення (знеміцнення): твердорозчинного, евтектичного, структурного (розмір зерна, домена), дисперсного. Найбільшу твердість $\sim 5,3$ ГПа має евтектичний сплав Ti—6Si—14Al.

Встановлено, що довготривала твердість (жароміцність) сплавів Ti—Al—Si з різним вмістом алюмінію зростає із збільшенням вмісту кремнію немонотонно. Невеликий спад твердості при 2% Si пояснюється початком утворення евтектики (α_2 -Ti₃Al + Ti₅Si₃). При однаковому вмісті кремнію кращу жароміцність мають сплави з більшою концентрацією алюмінію. Максимальну довготривалу твердість ~ 2 ГПа при 850 °C демонструє заевтектичний сплав Ti—6Si—17Al.

1. Froes F. H., Suryanayana C., Tliezer D. Synthesis, properties, and applications of titanium aluminides // J. Mater. Sci. — 1992. — 27. — P. 5113—5140.
2. Djanarhany S., Viala J.—C., Bouix J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti₃Al and TiAl // Mater. Chem. Phys. — 2001. — 72. — P. 301—319.
3. Arrell D., Flower H. M. and Kerry S. The role of silicon in Ti₃Al alloy // Titanium'92. Science and Technology. V. 2. The Minerals, Metals & Materials Society, 1993. — P. 1003—1008.
4. Bulanova M., Firstov S., Kulak L. et al. Multicomponent Ti—Si—based systems // Metallic Materials with High Structural Efficiency. — Kluwer Acad. Publ, 2004. — P. 217—228.
5. Gornaya I. D., Bulanova M. V., Bankovsky O. I. et al. Intermetallic alloys based on α_2 -Ti₃Al and reinforced by eutectic silicides Ti₅(Si,Al)₃: phase equilibria, structure, and properties // Col. Abs. IX Internat. conf. on Cryst. Chem. Interm. Compd., Lviv, Ukraine, September 20—24, 2005. — P. 41.
6. Баньковський О. І., Горна І. Д., Коваль О. Ю. та ін. Вплив кремнію на структуру та властивості евтектичних сплавів на основі алюмініду α_2 -Ti₃Al // Теорія і практика металургії. — 2006. — № 4—5 (53—54). — С. 152—154.
7. Gornaya I. D., Gorpenko K. A., Bega N. D. et al. New eutectic Ti—Si—X alloys design with physical & mechanical properties requirements due to additional intermetallic reinforcement // Col. Abs. X Internat. conf. on Cryst. Chem. Interm. Compd., Lviv, Ukraine, September 17—20, 2007. — P. 92.
8. Wu J. S., Beaven P. A., Wagner R. The Ti₃(Al, Si) + Ti₅(Si, Al)₃ eutectic reaction in the Ti—Al—Si system // Scripta Met. — 1990. — 24. — P. 207—212.
9. Wu J. S., Qiu G., Zhang L. The β -Ti(Al, Si) + Ti₅(Si, Al)₃ eutectic reaction in Ti—Al—Si ternary system // Scripta Met. — 1994. — 30 — P. 213—218.
10. Bulanova M., Tretyachenko L., Golovkova M. Phase equilibria in the Ti-rich corner of the Ti—Si—Al system // Z. Metallk. — 1997. — 88, No. 3. — P. 257—265.
11. Bulanova M., Tretyachenko L., Golovkova M., Meleshevich K. Phase equilibria in the α -Ti—Al—Si region of the Ti—Si—Al system // J. Phase Equil. Diffusion. — 2004. — 25, No. 3. — P. 209—229.
12. Захаров В. М., Захаров А. М. Жаропрочные сплавы. — М.: Металлургия, 1972. — 384 с.
13. Борисенко В. А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. — К.: Наук. думка, 1984. — 193 с.
14. Massalski T. B., Subramanian P. R., Okamoto H., Kacprzak L. Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 1—3. — ASM International, Metals Park, OH, 1990.
15. Коллинз Е. В. Физическое металловедение титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1988. — 224 с.
16. Цвиккер У. Титан и его сплавы. — М.: Металлургия, 1979. — 512 с.
17. Braun J., Flener M. On the partial atomic volume of aluminium in the titanium-rich phases of the binary system Ti—Al // Z. Metallk. — 2000. — 91, No. 5. — P. 389—392.
18. Gornaya I., Bankovsky O., Bega N. et al. Effect of Zr on structure and mechanical behaviour of Ti—Al—Si alloys // Metallic Materials with High Structural Efficiency. — Kluwer Acad. Publ., 2004. — P. 229—234.