

УДК 669.017 : 669.295

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ ОТЛИВОК СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ γ -TiAl НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ

© 2013 г. **Н. А. Белов, В. Д. Белов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Н. А. Белов – докт. техн. наук, директор Инжинирингового центра «Инновационные литейные технологии и материалы», профессор кафедры технологии литейных процессов (ТЛП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 951-19-28. E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

В. Д. Белов – докт. техн. наук, профессор, зав. кафедрой ТЛП. E-mail: vdbelov@mail.ru.

Рассчитаны изотермические сечения систем Ti–Al–Nb–Cr и Ti–Al–Nb–Mo в интервале температур от 1100 °C до 1400 °C применительно к процессу горячего изостатического прессования (ГИП) двух характерных сплавов на основе γ -TiAl (типа 48-2-2 и TNM). Показано, что их фазовый состав, включая массовые доли разных фаз (α , β , γ), сильно зависит от температуры ГИП-обработки. На примере сплава TNM показано, что экспериментальные данные в целом подтверждают результаты расчета.

Ключевые слова: гамма-алюминид титана (γ -TiAl), отливка, горячее изостатическое прессование (ГИП), фазовый состав, микроструктура.

Isothermal sections of the Ti–Al–Nb–Cr and Ti–Al–Nb–Mo systems in a range of temperatures from 1100 °C to 1400 °C as regard to hot isostatic pressing process of two characteristic alloys on the basis of γ -TiAl (48-2-2 type and TNM) have been calculated. Their phase composition including mass fractions of different phases (α , β , γ) is shown to depend strongly on the hot isostatic pressing temperature. Taken TNM alloy as an example, it is shown that the experimental data confirm the calculation results as a whole.

Key words: gamma-titanium aluminide (γ -TiAl), casting, hot isostatic pressing, phase composition, microstructure.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе гамма алюминид титана (γ -TiAl) представляются одними из наиболее перспективных материалов для получения лопаток газотурбинных двигателей нового поколения, в частности методами фасонного литья [1–3]. Они должны обладать не только высокими литейными свойствами, но и комплексом повышенных механических характеристик: прочностью, пластичностью, усталостными свойствами, жаропрочностью т. д. [4–6].

Особенностью γ -сплавов является высокая чувствительность их свойств даже к небольшим изменениям концентраций легирующих элементов, а также к параметрам технологического процесса, в частности к режиму термообработки [7–9]. Другой проблемой является неоднородность структуры (например, из-за ликвационных явлений), что может приводить к недопустимому разбросу по служебным характеристикам. Эти вопросы можно решить с помощью технологий порошковой металлургии, в частности методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [10].

Этот способ может рассматриваться в качестве альтернативы дорогостоящей технологии получения слитков путем многократного переplava шихты. СВС-компактирование представляет собой энергоэффективный технологический процесс, который обеспечит снижение материальных затрат, энергии и численности обслуживающего персонала, повышение качества конечной продукции, уменьшение вредных факторов производства. Переplав СВС-заготовки и последующее получение отливки по предварительной оценке могут заметно повысить производительность всего технологического цикла, который также включает термообработку отливки.

Следует отметить, что литые сплавы обладают «фундаментальным» недостатком, связанным с образованием усадочной пористости в отливках, что резко снижает их механические свойства. Поэтому отливки γ -сплавов, предназначенные для ответственных изделий, практически всегда подвергаются горячему изостатическому прессованию (ГИП), которое является важнейшим этапом термообработки [1, 5, 11, 12]. Температура ГИП-обработки в значительной мере определяет конечную структуру и, как следствие, эксплуатационные свойства отливок. В частности, в ряде

патентов выбор этой температуры регламентируется фазовым составом, который вытекает из диаграммы Ti–Al [11, 12]. Однако промышленные сплавы содержат, как правило, различные легирующие добавки (Nb, Cr, Mo, Mn, W, V, Fe и др.), что требует использования соответствующих многокомпонентных фазовых диаграмм. Поскольку их графический анализ весьма затруднителен, то целесообразно использовать в этих целях специализированные компьютерные программы.

В данной работе приводятся результаты такого исследования, выполненного применительно к двум характерным группам сплавов γ -TiAl: типа 48-2-2 (на основе системы Ti–Al–Nb–Cr) [1, 2] и TNM (на базе Ti–Al–Nb–Mo) [13, 14], на которых планируется опробовать технологию, включающую получение СВС-заготовки.

РАСЧЕТ ФАЗОВОГО СОСТАВА СИСТЕМ Ti–Al–Nb–Mo и Ti–Al–Nb–Mo

Количественный анализ фазового состава двух отобранных групп сплавов γ -TiAl проводили с помощью программы Thermo-Calc (вер-

сия TCW5, база данных TTTIAL) [15]. Марочные γ -сплавы содержат от 42 до 49 мол.% Al при наличии других легирующих добавок до 10 мол.%. В сплавах 1-го поколения (к ним принадлежат образцы типа 48-2-2) содержание алюминия находится вблизи верхнего предела указанного типа, а в сплавах 3-го поколения (представителями которых являются TNM) количество Al, наоборот, ближе нижнему пределу.

Для качественной оценки фазового состава многокомпонентных сплавов традиционно используют сечения соответствующих систем [2]. Поскольку ГИП-обработку проводят в интервале $t = 1100 \div 1400$ °C [1, 5, 11, 12], то изотермические разрезы рассчитывали при граничных и средней температурах данного интервала. Разрезы строили при постоянной концентрации алюминия: 48 мол.%Al для системы Ti–Al–Nb–Cr и 42 мол.% Al для Ti–Al–Nb–Mo.

Как видно из рис. 1, а, сплав 48-2-2 при $t = 1400$ °C имеет однофазную α -структуру. Из этого вытекает, что α -зерна, не имея препятствий в виде включений других фаз, могут быть весьма крупными. Следовательно, для данного образца ГИП-обработка при этой температуре заведомо

Таблица 1. Состав исследуемых сплавов γ -TiAl

Сплав	Концентрация								Ti
	Al		Nb		Cr		Mo		
	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	
48-2-2	48	33,3	2	4,8	2	2,7	–	–	Ост.
TNM	42	27,4	4	9,0	–	–	1	2,3	

Таблица 2. Количественные параметры фазового состава анализируемых сплавов γ -TiAl при характерных температурах

Сплав	t , °C	Фаза	Содержание, мас.%	Концентрация, мас.%				
				Al	Nb	Cr	Mo	Ti
48-2-2	1100	α	2	27	4	4	–	65
		β	4	25	7	–	59	
		γ	94	4	5	–	59	
	1250	α	38	30	4	–	62	
		γ	62	35	5	–	58	
		α	100	33	5	–	59	
TNM	1100	α	62	26	8	–	2	64
		β	11	24	14	–	7	56
		γ	27	32	10	–	1	57
	1250	α	91	27	9	–	2	62
		β	9	25	13	–	6	56
		α	23	29	8	–	1	62
	1400	β	77	27	9	–	3	61

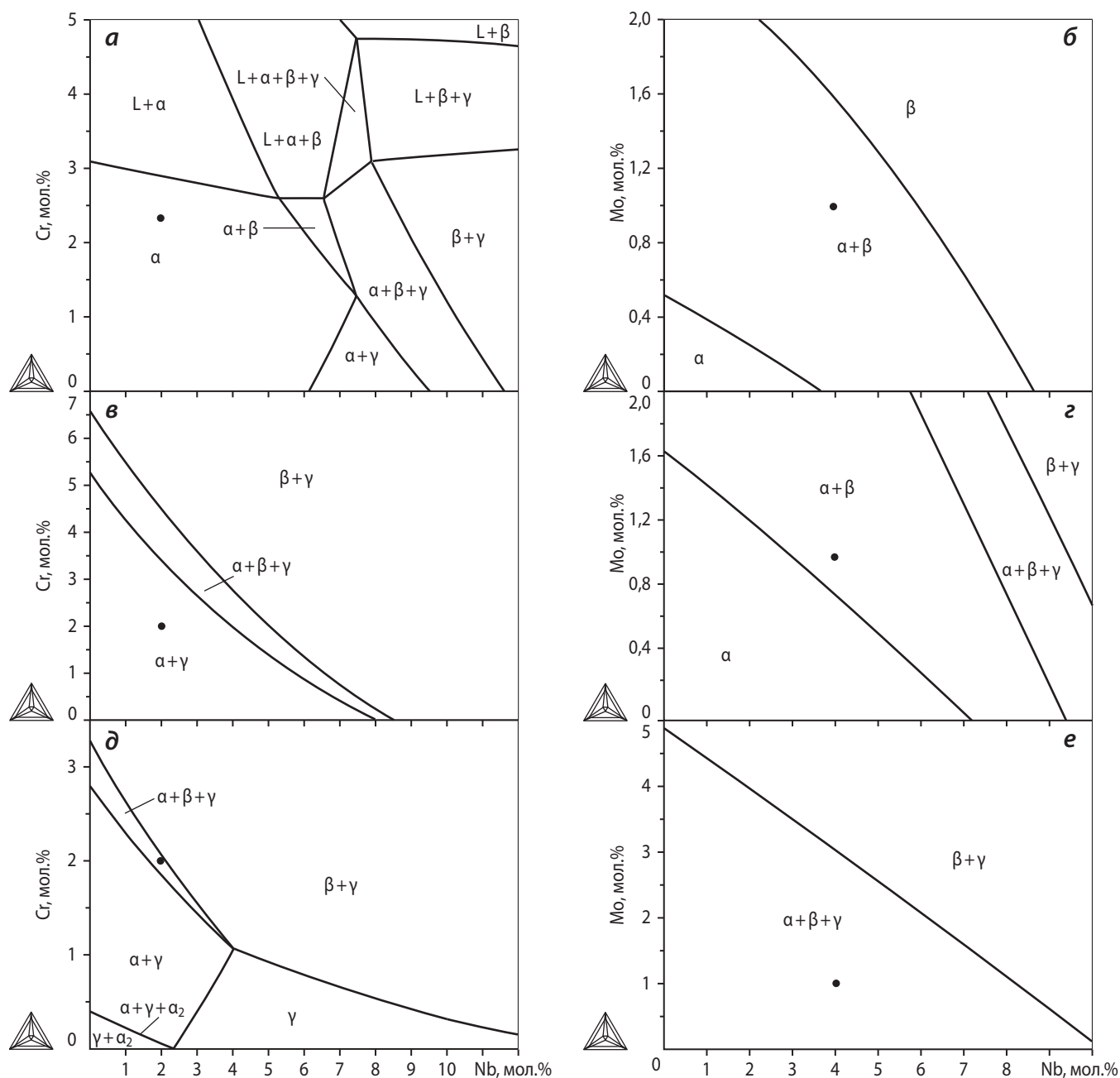


Рис. 1. Изотермические сечения систем Ti-Al-Nb-Cr (а, в, д) и Ti-Al-Nb-Mo (б, г, е) при $t = 1400$ °C (а, б), 1250 °C (в, г) и 1100 °C (д, е)

не оптимальна. Сплав TNM при $t = 1400$ °C находится в двухфазной $\alpha + \beta$ -области (см. рис. 1, б). При $t = 1250$ °C в обоих образцах должен появиться интерметаллид γ (см. рис. 1, в, г), а при 1100 °C эти сплавы попадают в область $\alpha + \beta + \gamma$ (см. рис. 1, д, е). Следует отметить, что применительно к системе Ti-Al-Nb-Cr данная трехфазная область весьма узка. Из этого вытекает, что при небольших изменениях концентраций ниобия и хрома сплав 48-2-2 может попасть в двухфазные области: $\alpha + \gamma$ или $\beta + \gamma$ (см. рис. 1, д).

Количественный анализ фазового состава при температурах ГИП-обработки проводили для средних составов образцов 48-2-2 и TNM (табл. 1). Результаты расчета состава фаз и их массовых долей при трех характерных температурах приведены в табл. 2. Из ее данных видно, что содержание γ -фазы в сплаве 48-2-2 составляет 62 мас.% при $t = 1250$ °C и 94 мас.% при $t = 1100$ °C. Следует отметить, что количество α -фазы в последнем случае очень мало – всего 2 мас.%. Поскольку состав и содержание α -фазы перед началом эвтектоидного

превращения определяют состав и количество эвтектоидной смеси $\gamma + \alpha_2$, то после ГИП-обработки при $t = 1100^\circ\text{C}$ количество этого эвтектоида будет очень малым. Поэтому возникает необходимость проведения дополнительного отжига в области с достаточно большим количеством α -фазы. Следует отметить, что концентрации легирующих элементов в фазах α и γ в данном интервале температур меняются незначительно.

В сплаве TNM снижение температуры с 1400°C до 1250°C , не меняя фазового состава (он остается двухфазным $\alpha + \beta$), приводит к значительному увеличению доли α -фазы: с 23 до 91 мас.%. Из этого следует, что эвтектоидные колонии $\alpha_2 + \gamma$ будут основной структурной составляющей, а наличие включений β позволит получить сравнительно малый размер этих колоний. Снижение температуры до 1100°C , согласно расчету, предполагает появление значительного количества γ -фаз, что нежелательно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА ТИПА TNM

Объектами экспериментального исследования были фрагменты лопатки сплава типа TNM (рис. 2), выплавленной и залитой в формы в условиях ОАО «УМПО» (г. Уфа). По данным спектрального анализа сплав содержал, мол. %: Al – 41,3, Nb – 4,4 и Mo – 1,1, т. е. был достаточно близок к исследуемому в настоящей работе составу (см. табл. 1).

ГИП-обработку образцов проводили в атмосфере аргона на установке HIRP 25/70-200-2000



Рис. 2. Внешний вид лопатки из сплава типа TNM на основе γ -TiAl

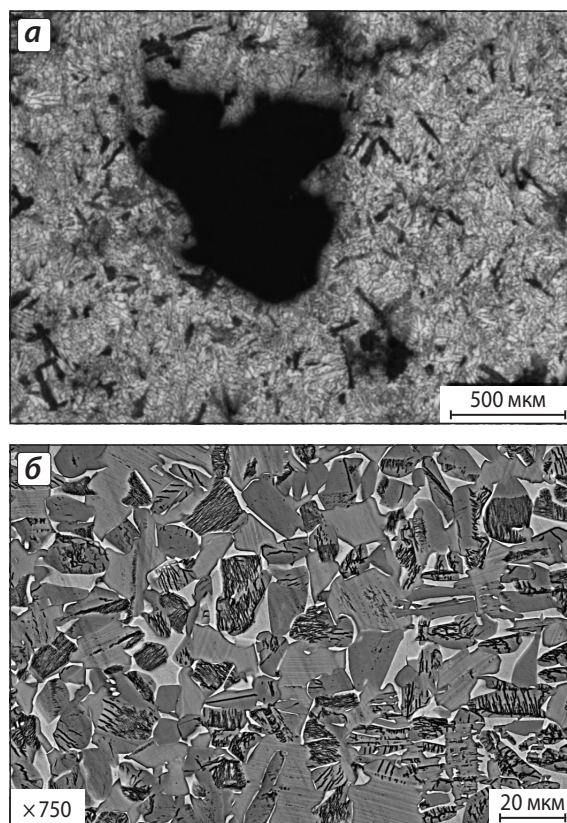


Рис. 3. Микроструктура сплава γ -TiAl в литом состоянии (а) и после ГИП-обработки при $t = 1250^\circ\text{C}$ (б)
а – СМ, б – СЭМ

при $t = 1250^\circ\text{C}$ и $P = 170$ МПа. Микроструктуру литых и термообработанных образцов изучали на световом (СМ, AxioObserver MAT) и электронном сканирующем (СЭМ, JSM-6610LV) микроскопах. Последний был укомплектован энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX производства «Oxford Instruments» и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа.

В ходе анализа в литой структуре выявлено много пор, размер некоторых из них достигал 0,5 мм (рис. 3, а), что абсолютно недопустимо для деталей ответственного назначения. Основной структурной составляющей исследуемого сплава являются эвтектоидные колонии, состоящие из пластин γ - и α_2 -фазы, что согласуется с результатами расчета. По границам этих колоний выявляются частицы, которые, по данным анализа их химического состава, представляют собой фазы γ и β .

ГИП-обработка приводит к заметному улучшению микроструктуры отливки (см. рис. 3, б), делая ее более однородной и дисперсной по сравнению с литым состоянием. Следует отметить, что

Таблица 3. Химический состав фаз и эвтектоидных колоний после ГИП-обработки

№ п/п	Фазы	Ti		Al		Nb		Mo	
		мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%
1	$\alpha_2 + \gamma$	61,8	51,0	26,8	41,2	9,4	4,1	2,0	0,8
2	$\alpha_2 + \gamma$	60,9	50,6	27,8	42,4	9,4	4,1	2,0	0,8
3	β	62,7	51,4	20,3	32,6	11,0	4,8	6,0	2,6
4	β	63,2	51,6	20,4	32,7	11,0	4,8	6,0	2,4
5	γ	58,9	49,8	30,1	45,3	9,6	4,2	1,4	0,6
6	γ	59,0	49,9	30,0	45,1	9,6	4,2	1,4	0,6

присутствия пор не выявлено. Результаты микроанализа (табл. 3) показывают наличие трех структурных составляющих. Как и следовало ожидать, состав эвтектоидных колоний (см. графы 1 и 2) близок к составу α -фазы при температуре отжига (см. табл. 2). С другой стороны, экспериментальные значения концентраций Nb и Al во включениях β -фазы несколько отличаются от расчетных величин при $t = 1250$ °С. Это можно объяснить тем, что диффузия ниобия в титане происходит медленнее по сравнению с алюминием. Можно предположить, что 3-часовая выдержка при ГИП-обработке была недостаточной для достижения полного равновесия по ниобию. С другой стороны, экспериментально определенный состав вторичных выделений γ -фазы (см. табл. 3) весьма близок к расчетному при $t = 1100$ °С (см. табл. 2).

В целом экспериментальные и расчетные значения хорошо согласуются между собой. Из этого следует, что применительно к многокомпонентным γ -сплавам совместное использование базы TTTIAL (для расчета фазового состава) и возможностей современных сканирующих микроскопов позволяет существенно повысить эффективность экспериментальных исследований, которые для этих материалов весьма трудоемки.

ВЫВОДЫ

1. С использованием программы Thermo-Calc рассчитаны изотермические сечения систем Ti-Al-Nb-Cr и Ti-Al-Nb-Mo в интервале температур от 1100 °С до 1400 °С применительно к ГИП-обработке двух характерных сплавов на основе γ -TiAl марок 48-2-2 и TNM.

2. Показано, что фазовый состав исследуемых сплавов, включая массовые доли разных фаз (α , β , γ), сильно зависит от температуры ГИП.

3. На примере сплава TNM показано, что экспериментальные данные в целом подтверждают результаты расчета, поэтому использование специализированных компьютерных программ совместно с современными возможностями СЭМ позволяет существенно повысить эффективность экспериментальных исследований.

Работа выполнена в рамках госконтракта № 14.513.11.0004 от 11.03.2013 г. по теме: «Разработка комбинированного способа получения жаропрочных материалов на основе алюминидов титана с дисперсной, безликвационной структурой и повышенным комплексом свойств при температурах 700–1100 °С путем сочетания методов СВС и фасонного литья».

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А. А., Колачев Б. А., Полюкин И. С. Титановые сплавы: Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.
- Appel F., Paul J. D. H., Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.
- Xinhua Wu // Intermetallics. 2006. Vol. 14. P. 1114.
- Barbosa J., Ribeiro C. S., Monteiro A. C. // Ibid. 2007. Vol. 15. P. 945.
- Kuang J. P., Harding R. A., Campbell J. // Mater. Sci. Eng. 2002. Vol. A329–331. P. 31.
- Hodge A. M., Hsiung L. M., Nieh T. G. // Scripta Mater. 2004. Vol. 51. P. 411.
- Hao Y. L., Yang R., Cui Y. Y., Li D. // Acta. Mater. 2000. Vol. 48. P. 1313.
- Kainuma R., Fujita Y., Mitsui H. et al. // Intermetallics. 2000. Vol. 8. P. 855.
- Huang Z. W., Voice W., Bowen P. // Scripta Mater. 2003. Vol. 48. P. 79.
- Левашов А. Е., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пос. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011.

11. Pat. 6.231.699 (US). Heat Treatment of Gamma Titanium Aluminide Alloy / T.J. Kelly etc. 2001.
12. Pat. 5.634.992 (US). Method for Heat Treating Gamma Titanium Aluminide Alloy / T.J. Kelly etc. 1997.
13. Güther V., Rothe C., Winter S., Clemens H. // ВММ. 2010. Vol. 155(7). P. 325–329.
14. Белов Н. А., Белов В. Д. // Литейщик России. 2012. № 6. С. 43–46.
15. www.thermocalc.com.

УДК 621.762 : 620.22-419.8 : 66.091.3

СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Mo_5SiB_2 В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2013 г. **Ю. С. Погожев, А. Ю. Потанин, Е. А. Левашов, А. В. Новиков, Т. А. Свиридова, Н. А. Кочетов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Московская обл., г. Черноголовка

Ю. С. Погожев – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4).

Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru; pogozhev@shs.misis.ru.

А. Ю. Потанин – аспирант НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Е. А. Левашов – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.

Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

А. В. Новиков – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 339-10-11. E-mail: avnovikov@inbox.ru.

Т. А. Свиридова – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС.

Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

Н. А. Кочетов – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Институтская, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Работа посвящена синтезу и исследованию керамического материала на основе химического соединения Mo_5SiB_2 (T_2 -фазы). Показано влияние начальной температуры на основные параметры процесса горения. Установлено, что предварительный подогрев реакционной смеси позволяет инициировать горение в автоколебательном режиме, при этом зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры имеют линейный характер. Рассчитано значение эффективной энергии активации СВС-процесса. Для объяснения механизма горения в исследуемой трехкомпонентной системе предложено несколько вариантов протекания химических реакций между Mo, Si и B. По технологии силового СВС-компактирования получены компактные образцы. Изучены фазовый состав, структура и свойства синтезированных керамических материалов, в которых основной составляющей являются зерна Mo_5SiB_2 со средним размером 10–20 мкм. Также идентифицированы линии промежуточных фаз Mo_3Si и Mo, суммарная доля которых не превышает 4 %. Полученный материал на основе T_2 -фазы обладает высокими удельной плотностью и твердостью.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, энергия активации, Mo_5SiB_2 , керамика.

The work is devoted to the synthesis and investigation of ceramic material on the basis of Mo_5SiB_2 chemical compound (T_2 -phase). The effect of initial temperature on key parameters of combustion process is shown. It is found that reaction mixture preheating allows initiating combustion in the self-oscillatory mode, thus initial temperature dependences of combustion temperature and rate have linear character. The effective SHS-process activation energy value is calculated. Some variants of chemical reactions between Mo, Si and B are proposed for explanation of the combustion mechanism in the examined ternary system. Compact samples are obtained using the power SHS-compaction. The phase composition, structure, and properties of synthesized ceramic materials, in which Mo_5SiB_2 grains are the basic component with average size of 10–20 μm , have been studied. The lines of Mo_3Si and Mo intermediate phases, which total fraction does not exceed 4 %, are identified as well. The produced T_2 -phase based material possesses high specific density and hardness.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, activation energy, Mo_5SiB_2 , ceramics.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из интенсивно развивающихся современных направлений научных исследований является создание высокотемпературных керамических и композиционных материалов и покрытий для работы в экстремальных условиях эксплуатации при температуре более 1600 °С, что превышает

ет верхний предел для традиционных никелевых и титановых жаропрочных сплавов [1]. Весьма перспективными в данной области являются материалы на основе силицидов молибдена с высокой температурой плавления, которые обладают высокой прочностью, хорошим сопротивлением ползучести и превосходной стойкостью к окислению при повышенных температурах [2]. В систе-