

УДК 546.05:546.41

АВТОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЛИТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiAl ИЗ СМЕСЕЙ ТЕРМИТНОГО ТИПА

© 2019 г. Д. Е. Андреев¹, *, В. И. Юхвид¹, Д. М. Икорников¹, В. Н. Санин¹, Н. В. Сачкова¹, Т. И. Игнатьева¹, И. Д. Ковалев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

*e-mail: ade@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 30.07.2018 г.

После доработки 07.09.2018 г.

Принята к публикации 17.10.2018 г.

Методами центробежной СВС-металлургии синтезированы композиционные материалы на основе TiAl с использованием смеси термитного типа, изучены закономерности формирования их состава и структуры, определены оптимальные условия синтеза, разработан метод получения крупных слитков, изучены их состав и структура. Получены литые композиционные материалы на основе TiAl, легированные Nb и Cr, с использованием смеси оксидов Ti, Nb, Cr, Ca с комплексным восстановителем Al и Ca под воздействием перегрузки выше 200g. Показано, что при частичной замене Al на Ca в исходной смеси достигается полное восстановление TiO₂ и металлическая фаза содержит расчетное количество Ti и Al. Оптимизированная по составу смесь позволяет получить литой композиционный материал, близкий по составу к сплаву 4822.

Ключевые слова: центробежная СВС-металлургия, термитная смесь, алюминид титана, композиционные материалы

DOI: 10.1134/S0002337X19040031

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений авиационного двигателестроения является создание композиционных материалов (КМ) на основе алюминидов никеля и титана [1–4]. Достоинством таких КМ является малый удельный вес. Для их получения используют традиционные методы: вакуумно-дуговой, электронно-лучевой переплав, электрошлаковый переплав в инертной атмосфере под “активными” кальцийсодержащими флюсами [2, 3, 5–7].

Для получения литых КМ на основе алюминидов никеля и титана перспективны методы центробежной СВС-металлургии [8–10]. В предыдущих работах по получению КМ на основе алюминидов титана использовали смеси титана и алюминия с высокоэвтектическими добавками.

Цель данной работы – изучение возможности синтеза литых КМ на основе TiAl из смесей термитного типа, включающих оксид титана и комплексный восстановитель (Al и Ca), методами центробежной СВС-металлургии, исследование закономерностей формирования их состава и структуры, определение оптимальных условий по-

лучения КМ с заданным составом, разработка метода получения крупных слитков (массой до 1 кг).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили на центробежной установке под воздействием перегрузки до 300g. Исходная смесь для получения литых КМ на основе TiAl включает три компонента: 58.3 мас. % базового состава (БС), 38.8 мас. % энергетического состава (ЭС) и 2.9 мас. % флюса. БС и ЭС в экспериментах варьировались. В общем случае БС включает TiO₂, Nb₂O₅, Cr₂O₃, Al и Ca, из которых при горении формируются целевой КМ и шлаковый (оксидный) продукты; ЭС содержит CaO₂, Al и Ca. В качестве флюса в работе использовали CaF₂ [11].

Для синтеза литых КМ смеси массой 100–110 г сжигали в графитовых формах с защитным покрытием из MgO. Подробнее методика проведения эксперимента описана в [8–10].

Для получения крупных слитков были разработаны стальные формы с защитным покрытием

Таблица 1. Состав исходной смеси (смесь 1) и продуктов ее горения 58.3% (TiO₂/Nb₂O₅/Cr₂O₃ + Ca/Al) + 38.8% (CaO₂/Al = 80/20) + 2.9% CaF₂

Содержание компонентов в БС, мас. %				Содержание компонентов в ЭС, мас. %		Состав КМ, мас. %			
TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Al	CaO ₂	Al	Ti	Al	Nb	Cr
51.6	3.3	2.0	43.1	80	20	59.1*	33.4*	4.8*	2.7*
						52.0**	39.4**	5.1**	3.5**

* Расчет.

** Эксперимент.

Таблица 2. БС, ЭС и расчетный состав продуктов горения 58.3%(TiO₂/Nb₂O₅/Cr₂O₃ + Ca/Al) + 38.8%(CaO₂/Ca = 64.0/36.0) + 2.9%CaF₂

Смесь	БС, мас. %					ЭС, мас. %		Состав КМ, мас. %			
	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Al	Ca	CaO ₂	Ca	Ti	Al	Nb	Cr
2	51.6	3.3	2.0	43.1	—						
3	39.4	2.8	1.6	13.3	42.9	64.0	36.0	59.1	33.4	4.8	2.7

из корунда, позволяющие сжигать в них смеси массой до 1 кг с температурой горения до 3500 К.

В экспериментах измеряли линейную скорость горения (u), относительную потерю массы при горении (η_1) и полноту выхода целевых элементов в слиток (η_2).

Характеристики рассчитывали по формулам: $u = h/\tau_r$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%$, $\eta_2 = (m/m_p) \times 100\%$, где h — высота слоя исходной смеси, τ_r — время горения слоя, m_1 и m_2 — массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p — экспериментальная и расчетная массы слитка.

Для исследования химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования показали, что при замене Ti на TiO₂ исходная смесь для получения КМ на основе TiAl способна гореть. БС и ЭС представлены в табл. 1. В смесь дополнительно вводили 2.9 мас. % CaF₂. Анализ продуктов горения показал, что после сгорания смеси под действием перегрузки расплавы шлака и КМ расслаиваются. В процессе охлаждения формируются нижний (КМ) и верхний (шлак) литые слои. В табл. 1 приведено сопоставление расчетного и экспериментального составов КМ. Видно, что содержание Ti в КМ, полученном в эксперименте, заметно меньше, чем в расчете [12]. В последующих экспериментах для более полного восстановления TiO₂ использовали комплексный восстановитель (Al и Ca).

Влияние соотношения Al и Ca на характеристики СВС-металлургии. В экспериментах в БС и ЭС дополнительно включили Ca. Для приготовления БС использовали смеси 2 и 3 (табл. 2). В основной серии экспериментов варьировали соотношение смесей (2) и (3) в БС, при этом относительное со-

держание Са в БС α_{Ca} изменяется от 0 до 78.4 мас. %. α_{Ca} рассчитывали по формуле: $\alpha_{Ca} = \{M(Ca)/[M(Al) + M(Ca)]\} \times 100\%$, где $M(Ca)$ и $M(Al)$ – массы Са и Al в базовой смеси. При $\alpha_{Ca} = 78.4$ мас. % в БС содержится минимальное количество Al, необходимое для образования TiAl. В табл. 2 приведены также соотношение компонентов в ЭС и расчетное содержание целевых элементов в КМ.

Было установлено, что в интервале $\alpha_{Ca} = 0$ –78.4 мас. % смесь сохраняет способность к горению, а продукты горения имеют литой вид; гравитационная сепарация продуктов горения ограничена пределом $\alpha_{Ca} \sim 72$ мас. %, с ростом α_{Ca} от 0 до 78.4 мас. % потеря массы проходит через максимум, а полнота выхода в слиток падает до нуля (рис. 1). С ростом α_{Ca} содержание Ti в КМ возрастает, Al уменьшается, Nb и Cr слабо изменяется (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что во всем изученном интервале α_{Ca} КМ содержат дефицит Al. Для корректировки состава литого КМ и повышения содержания Al в нем была выбрана смесь с $\alpha_{Ca} = 23.9$ мас. %. Введение 7% избытка Al от общего содержания позволяет повысить содержание Al и TiAl в КМ до расчетного значения (табл. 3).

Влияние масштабного фактора (массы смеси) на химический состав и однородность распределения элементов по объему литых КМ. В экспериментах было изучено влияние масштабного фактора (укрупнения заготовок КМ от 100 г до 1 кг) на однородность состава и структуры по объему заготовок. Из полученных результатов (табл. 4) следует, что с увеличением массы слитка (массы исходной смеси) происходит заметное изменение интегрального химического состава литого КМ. Для анализа методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовали центральные части слитков. Следует отметить, что состав крупных слитков КМ (0.5–1 кг) близок к составу промышленного сплава 4822 [2].

Было проведено исследование однородности состава КМ по объему крупных (весом более 1 кг) слитков. Из центральной части цилиндрического образца КМ диаметром 85 и высотой 50 мм вырезали пластину толщиной 5 мм (рис. 3) и с помощью СЭМ определяли интегральный химический состав КМ в зонах 1–9. Из анализа приведенных результатов (табл. 5) следует, что химический состав однороден по радиусу и высоте цилиндрических крупных слитков КМ.

Структура и содержание примесей в крупных слитках КМ. На рис. 4–6 приведены фазовый состав и микроструктура КМ, а также представлены карты распределения базовых и примесных эле-

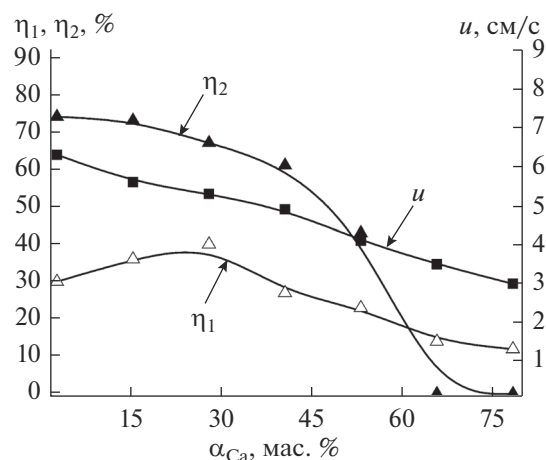


Рис. 1. Влияние α_{Ca} на u , η_1 и η_2 (ЭС – CaO_2/Ca).

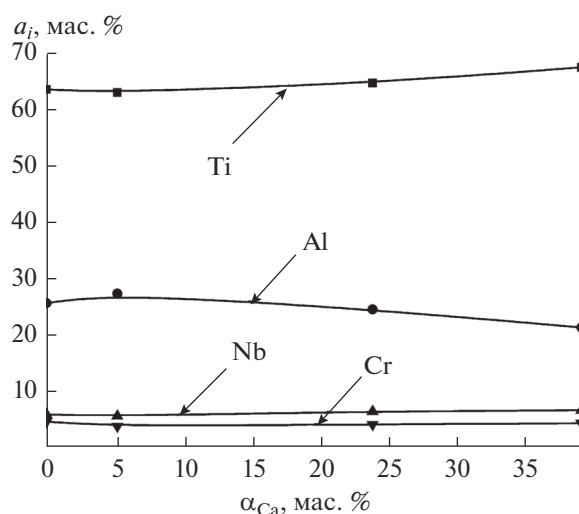


Рис. 2. Влияние соотношения Са и Al на содержание целевых элементов в сплаве Ti–Al–Nb–Cr (ЭС – CaO_2/Ca).

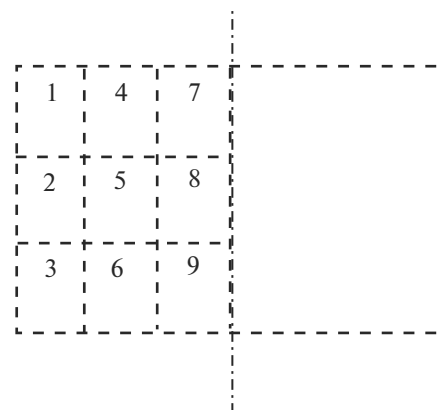


Рис. 3. Схема разрезки слитка КМ.

Таблица 3. Влияние избытка Al в исходной смеси ($\alpha_{\text{Ca}} = 23.9$ мас. %) на состав КМ

Избыток Al, мас. %	Состав слитка, мас. %			
	Ti	Al	Nb	Cr
—	64.0	25.5	6.1	4.4
7	60.3	30.0	5.4	4.3

Таблица 4. Влияние масштабного фактора (массы смеси) на состав литых КМ

Масса смеси, г	Масса литого КМ, г	Состав КМ, мас. %			
		Ti	Al	Nb	Cr
100–115	40–50	64.7	24.5	6.5	4.2
900–1000	400–450	60.2	27.2	5.1	4.1
2000–2500	1000–1200	59.2	31.7	5.4	2.8

Таблица 5. Распределение целевых элементов по объему слитка КМ ($m = 1$ кг)

Проба	Локальный химический состав, мас. %			
	Ti	Al	Nb	Cr
1	60.1	29.7	5.9	3.6
2	60.0	29.9	6.1	4.0
3	61.1	28.9	5.9	3.8
4	59.4	30.6	6.1	3.9
5	61.2	28.6	5.9	3.6
6	61.2	29.0	6.1	3.7
7	59.4	30.5	6.2	3.9
8	60.8	29.6	5.8	3.8
9	61.1	29.2	5.8	3.9

ментов в крупных слитках (от 0.5 до 1 кг). Из результатов СЭМ и аналитической химии следует хорошее совпадение данных по базовым элементам (Ti, Al, Nb и Cr). Содержание примесей C, N и O в КМ, по данным аналитической химии, не превышает 0.1–0.2 мас. %.

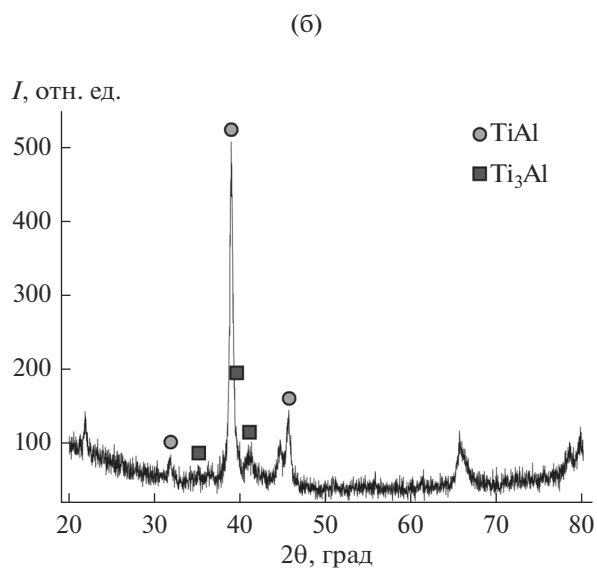
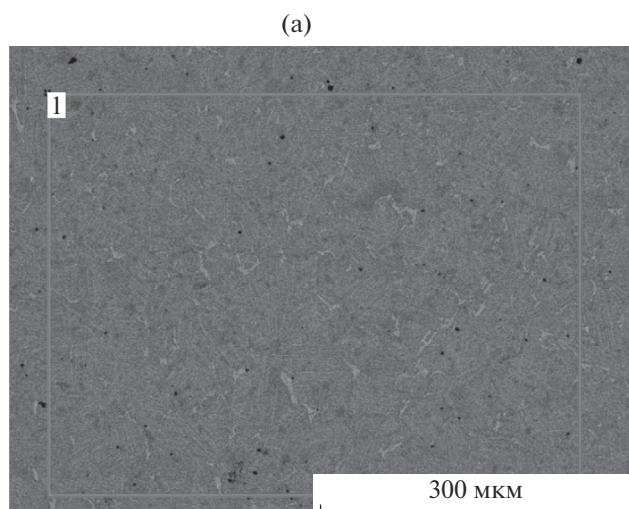
Из анализа полученных результатов следует, что КМ имеет lamellarную структуру (рис. 4а), а на рентгенограмме выявляются пики двух фаз: TiAl — основная, Ti₃Al — примесная (рис. 4б). Из рис. 5 и 6 следует, что из TiAl формируется основа сплава, а границы содержат легирующие элементы (Nb и Cr), а также Ti и Al.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что метод центробежной СВС-металлургии позволяет получать литые КМ на основе TiAl, легированные Nb и Cr, с использованием смеси оксидов Ti, Nb, Cr, Ca с комплексным восстановителем Al и Ca под воздействием перегрузки выше 200g.

Показано, что при частичной замене Al на Ca в исходной смеси достигается полное восстановление TiO₂ и металлическая фаза содержит расчетное количество Ti и Al. Оптимизированная по составу смесь позволяет получить литой КМ, близкий по составу к сплаву 4822.

Спроектированы и изготовлены литейные формы из стали с защитным покрытием из корунда, позволяющие сжигать более 2 кг смеси. Получены “крупные” литые образцы КМ (более 1 кг), имеющие следующий интегральный химический со-

**Рис. 4.** Микроструктура (а) и дифрактограмма (б) КМ (проба 5).

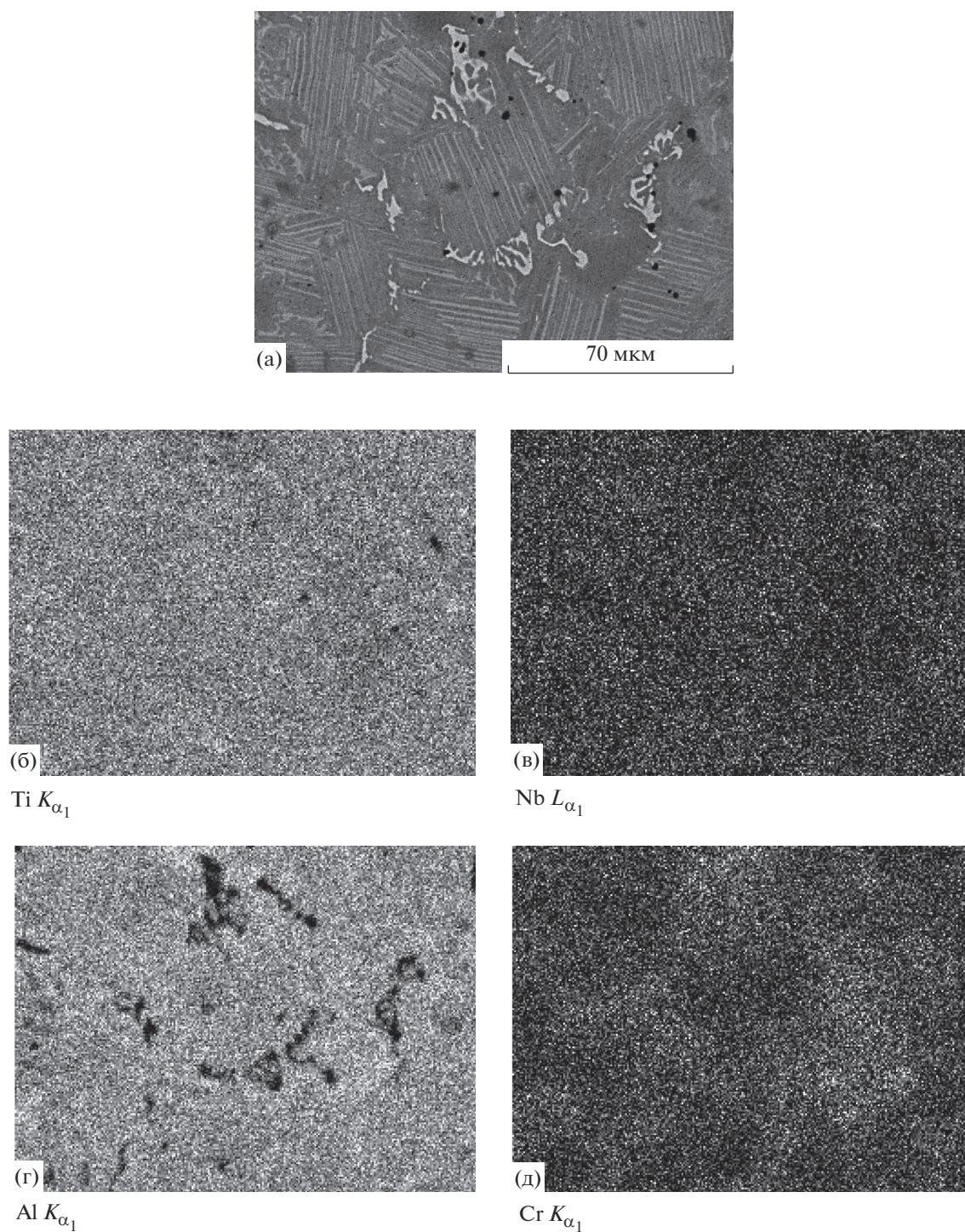


Рис. 5. Микроструктура (а) и карты распределения элементов в КМ (б–д) (проба 5).

став: Ti – 58.9, Al – 29.3, Nb – 5.3, Cr – 3.5, O – 0.19, C – 0.61, N – 0.07 мас. %.

Исследования фазового состава и структуры показали, что КМ имеет lamellarную структуру. На шлифе можно выделить основу, состав которой близок к фазе TiAl, с растворенными в ней хро-

мом и ниобием и включения (Ti–Al, Ti–Al–C, Ca–Al–Ti–O).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авиационные материалы. Научно-технический сборник / Под ред. Каблова Е.Н. М.: ВИАМ, 2007. № 1.

2. *Имаев В.М., Имаев Р.М., Оленева Т.И.* Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных γ -TiAl сплавов // Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 25–31.
3. *Thomas M., Bacos M.* Processing and Characterization of TiAl-Based Alloys: Towards an Industrial Scale // AerospaceLab. 2011. V. 3. P. 1–11.
4. *Lapin J.* TiAl-Based Alloys: Present Status and Future Perspectives // Metal. 2009. № 5. P. 19–21.
5. *Григоренко Г.М., Шейко И.В., Помарин Ю.М. и др.* Разработка технологических принципов выплавки однородных слитков алюминидов титана с применением плазменно-дугового и индукционных источников нагрева // Проблемы специальной электрометаллургии. 2001. № 1. С. 32–37.
6. *Рябцев А.Д., Троянский А.А. и др.* Исследование возможности получения титан–алюминиевого сплава методом электрошлакового переплава в инертной атмосфере под “активными” кальцийсодержащими флюсами // Проблемы специальной электрометаллургии. 2000. № 1. С. 3–5.
7. *Медовар Б.И., Саенко В.Я. и др.* Химический состав и структура алюминидов титана электрошлаковой выплавки // Проблемы специальной электрометаллургии. 1996. № 3. С. 3–5.
8. *Sanin V., Yukhvid V., Sychev A., Andreev D.* Combustion Synthesis of Cast Intermetallic Ti–Al–Nb Alloys in a Centrifugal Machine // Kovove Mater. 2006. V. 44. № 1. P. 49–55.
9. *Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И.* Получение литых сплавов на основе алюминидов титана методом центробежного СВС // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 8. С. 934–940.
10. *Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Sentyurina Zh.A., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A.* Centrifugal SHS of Cast Ti–Al–Nb–Cr Alloys // Int. J. SHS. 2015. V. 24. № 4. P. 176–180.
11. *Stoephasius J.-C., Reitz J., Friedrich B.* ESR Refining Potential for Titanium Alloys Using a CaF₂-Based Active Slad // Adv. Eng. Mater. 2007. V. 9. № 4. P. 246–252.
12. *Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лап-но С.И.* Алюминотермия. М.: Металлургия, 1978. 424 с.