УДК 621.762

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИДА ТИТАНА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИОБИЯ

Сметкин А.А.[1]

[1]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, solid@pm.pstu.ac.ru*

Выполнен сравнительный анализ жаростойкости в интервале температур 600-900ºС на воздухе спеченных при 1250ºС образцов на основе механически легированной композиции Ti-14 Al-20 Nb (вес.%) и обычной смеси того же состава. Механически легированную композицию получали высокоэнергетической обработкой в аттриторе, а обычную смесь — в смесителе со смещенной осью. Показан различный характер окисления образцов при высокотемпературных испытаниях на воздухе. Спеченные образцы на основе механически легированной композиции Ti-14 % Al-20 % Nb (вес.%) обладают лучшей жаростойкостью в сравнении с образцами на основе обычной смеси того же состава. На начальной стадии окисления при температуре 600ºС на интерметаллических образцах из МЛ смеси формируется многофазная пленка TiO_2, $Ti_{0,6}Al_{0,2}Nb_{0,2}O_2$ и NbO, предотвращающая дальнейшее окисление. Образец на основе обычной смеси в течение того же времени окисляется в большей степени, с образованием рыхлой пленки, состоящей из TiO, $Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2}O_2$, Nb_2O_5, $Al_{0.64}Ti_{0.36}$, TiO_2, Ti_6O и Ti_3O. Дана оценка окисляемости образцов; полученные результаты позволяют предположить дальнейшее практическое применение порошковых интерметаллидов как альтернативу известным жаростойким сплавам.

Ключевые слова: алюминиды титана, механическое легирование, жаростойкость, высокотемпературное окисление

HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF MECHANICALLY ALLOYED TITANIUM ALUMINIDE WITH A HIGH CONTENT OF NIOBIUM

Smetkin A.A.[1]

[1]*Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, solid@pm.pstu.ac.ru*

Have done a comparative analysis of heat resistance in the temperature range of 600-900ºC sintered in air at 1250ºC samples on the basis of mechanical alloy of composition Ti-14 Al-20 Nb (wt.%) and the usual mixture of the same composition. It is shown that at a temperature of 600 ºC. Mechanically alloyed composition received processing in high-energy attritor are considered, and the usual mixture in the mixer with offset axis. Shows the different nature of the oxidation of the samples during high-temperature testing in air. Sintered samples based on the mechanical alloy of composition Ti-14 % Al-20% Nb (wt.%) have better resistance compared with samples based on the normal mixture of the same composition. At the initial stage of oxidation at a temperature of 600°C on intermetallic samples MA of the mixture is formed multiphase film of TiO_2, $Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2}O_2$ and NbO, preventing further oxidation. The sample is based on the normal mixture during the same time oxidized to a greater extent with the formation of loose film consisting of TiO, $Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2}O_2$, Nb_2O_5, $Al_{0.64}Ti_{0.36}$, TiO_2, Ti_6O and Ti_3O. The estimation of oxidation of the samples and the results obtained suggest further practical application of the powder of intermetallic compounds as an alternative to known heat-resistant alloys.

Keywords: titanium aluminides, mechanical alloying, heat resistance, high-temperature oxidation

Сплавы на основе интерметаллидного соединения Ti-Al обладают высокой удельной прочностью, жесткостью, сопротивлением ползучести и жаростойкостью при температурах 600–900°C и могут заменить жаропрочные сплавы [1-3, 7]. Два интерметаллических компаунда α_2-Ti_3Al и γ-TiAl – наиболее перспективные жароустойчивые легкие материалы в изготовлении деталей газотурбинных двигателей, силового набора изделий аэрокосмической и других отраслей техники. Тем не менее, их предел высокотемпературного окисления ниже, чем высокотемпературные механические показатели, и это стало большим препятствием для применения этих материалов.

На сегодняшний день остаются малоизученными интерметаллические материалы на основе порошковых систем Ti-Al-Nb, которые могут быть получены с применением технологии механического легирования (МЛ) и не уступают по свойствам традиционным никелевым сплавам. Наибольший интерес в сплавах на основе алюминидов титана вызывают «орто»-сплавы Ti_3Al, которые в отличие от других сплавов на основе этих интерметаллидов обладают лучшей технологичностью, повышенной пластичностью при комнатной температуре и имеют более высокие показатели прочности и жаропрочности [6, 8, 10]. Большое влияние на свойства алюминидов титана оказывает процентное содержание ниобия (первое поколение сплавов на основе Ti_3Al (почти α_2-сплавы) имело Nb-эквивалент в диапазоне 10–12%). Последующие исследования ясно показали, что увеличение Nb-эквивалента (13–20%) оказывает благотворное влияние на баланс высокотемпературных характеристик и характеристик при комнатной температуре [5, 6, 9].

В настоящей работе исследована жаростойкость механически легированной композиции Ti-14Al-20Nb (масс.%), выявлены закономерности протекания процесса высокотемпературного окисления образцов.

Методика проведения эксперимента

В эксперименте участвовали образцы состава Ti-14 Al-20 Nb (вес.%), полученные из смесей измельченной до фракции 200–630 мкм титановой губки ТГ-90, лигатуры ПТ65Ю35 (ТУ 14-127-104078) и порошка ниобия НбП (ГОСТ 26252-84). Смеси для получения композиции вышеуказанного состава обрабатывали двумя способами:

1) обычное смешивание в смесителе со смещенной осью в течение 4 ч с использованием Г-образных мелющих тел в количестве 15 вес.% от массы загруженной шихты;

2) высокоэнргетическая механоактивация (МА) или механическое легирование (МЛ) в вакуумируемом аттриторе при соотношении масс мелющих тел к массе исходной шихты как 30:1, вращении импеллера 530 об/мин.

В процессе обработки смеси производился отбор проб после 25 и 50 мин. Из полученных смесей методом холодного прессования при 600 МПа с последующим спеканием в вакууме при 1250°С/ 3 ч получены образцы диаметром 20 мм, высотой до 10 мм.

Спеченные образцы в дальнейшем исследовали на жаростойкость в диапазоне температур Т=600–900°С с выдержкой не менее 10 ч в муфельной печи VEM Electro с изъятием и взвешиванием образца каждые 2 ч. Нагрев образцов проводился на воздухе вместе с печью. Для получения более полной картины протекания процессов высокотемпературного окисления на воздухе и сопротивления окислению образцов алюминидов титана было спрессовано 12 образцов для 4 серий испытаний при температурах 600, 700, 800 и 900°C. В каждой серии 3 образца представляли две смеси, полученные при обработке в аттриторе в течение 25 и 50 мин, а также обычную смесь.

Кинетику окисления описывали через уравнение

$$q^2 = K_p \cdot \tau$$

где K_p – константа скорости параболического окисления, τ – время; q – величина окисляемости, равная отношению прироста массы образца к его площади [4].

Структуру поверхности материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom (FEI). Рентгеноструктурный анализ образцов до и после высокотемпературного окисления выполнен на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в λ-Cu излучении.

Обсуждение результатов

Согласно рентгенофазовому анализу спеченные образцы Ti-14% Al-20% Nb (вес.%) на основе МЛ в течение 25 и 50 мин соответствуют γ-TiAl, α_2-Ti_3Al и O-Ti2AlNb фазам. Та же композиция, но на основе обычной смеси, содержит γ-TiAl, α_2-Ti_3Al, α-Ti и Nb.

В ходе эксперимента при 600°C выявлено, что окисление образцов на основе неактивированной смеси протекает активнее, чем окисление образцов из активированных смесей. Для МЛ образцов наблюдается незначительный процесс окисления, остановившийся при 3 ч выдержки. Далее прироста массы практически не наблюдается, поскольку на образце (γ+α_2+O)-интерметаллида формируется плотная оксидная пленка, соответствующая TiO_2, $Ti_{0,6}Al_{0,2}Nb_{0,2}O_2$, NbO, предотвращающая дальнейшее окисление внутренней области образца. Образец на основе обычной смеси в течение того же времени окисляется в большей степени, с образованием рыхлой пленки, состоящей из TiO, $Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2}O_2$, Nb_2O_5, $Al_{0.64}Ti_{0.36}$, TiO_2, Ti_6O и Ti_3O.

При температуре 900°C окисление образцов на основе неактивированной смеси протекает ступенчато. Это обусловлено появлением оксидной пленки, затем ее спеканием и частичным отслоением. Аналогичная картина менее выраженно повторяется при температуре 700 и 800°C. Характер окисления образцов из активированных смесей имеет параболический характер.

На рисунке 1 представлены кривые кинетики окисления образцов при температуре 600°C. Показано, что на начальных этапах эксперимента скорость протекания процесса окисления для образцов на основе неактивированной смеси значительно превышает значения той же величины для образцов из механически легированных смесей.

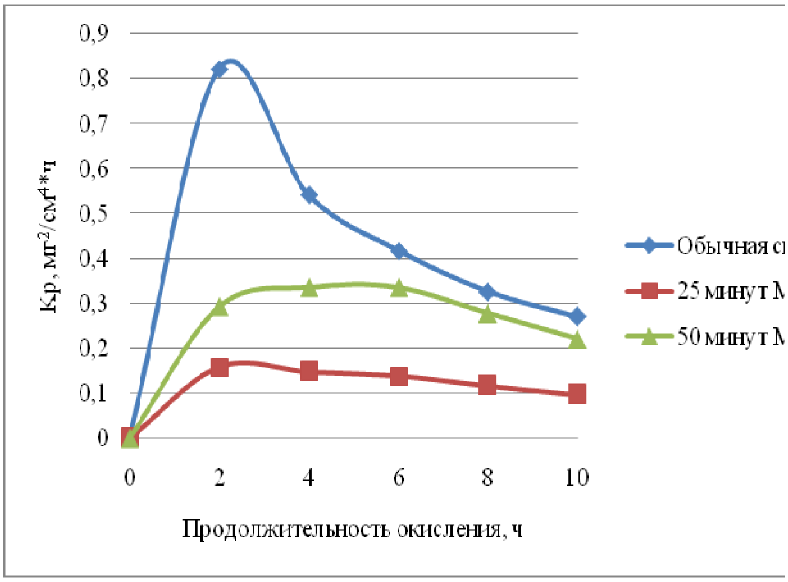
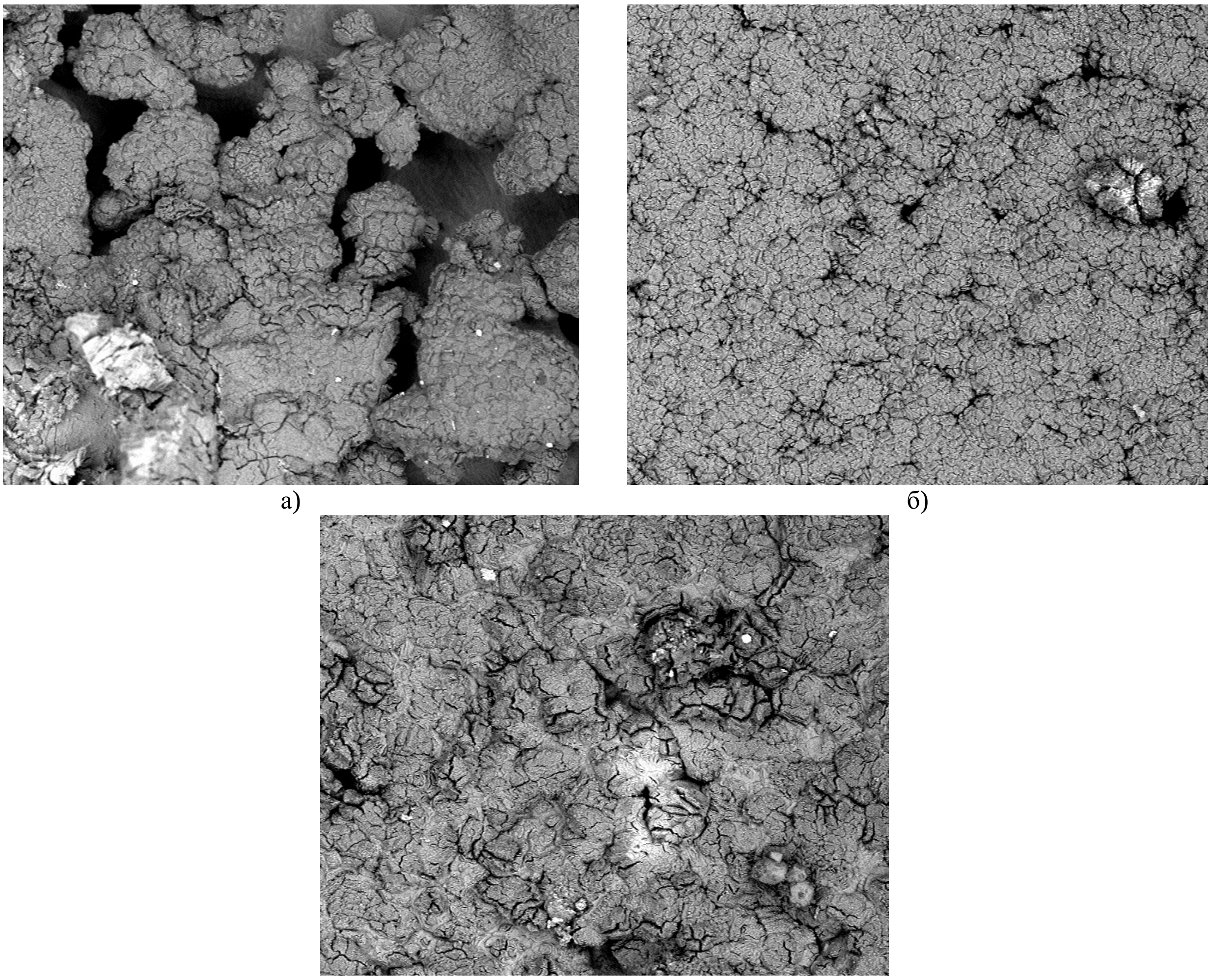


Рис. 1. Кинетика окисления МЛ алюминидов титана при температуре 600°С

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения оксидных пленок на образцах после эксперимента при 600°С. На образце из неактивированной смеси образуется слой рыхлой окалины белого цвета, в то время как образцы, полученные из активированных смесей, покрылись плотной сплошной пленкой синего цвета. Образцы после эксперимента при температуре 800°С имеют структуру, аналогичную образцам, полученным при температуре 700°С. На образцах обычной смеси наблюдается рыхлая многофазная пленка. Образцы из механоактивированных порошков имеют плотную пленку темно-синего цвета.

При 900°С на образцах на основе неактивированной смеси наблюдается отслоение оксидной пленки, в то время как на остальных отслоение отсутствует. При анализе окисления образцов при температурах до 900°С на основе обычной смеси формируется рыхлая отслаиваемая многофазная пленка из соединений TiO, $Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2}O_2$, Nb_2O_5, $Al_{0.64}Ti_{0.36}$, TiO_2, Ti_6O и Ti_3O (при температурах выше 800°С образуются соединения Al_2O_3 и $AlTi_3$). На МЛ в течение 50 мин образцах образовалось меньшее число соединений: (TiO_2, $Ti_{0,6}Al_{0,2}Nb_{0,2}O_2$, NbO), чем на образцах МЛ в течение 25 мин (образуются $Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2}O_2$, Ti_6O, NbO, NbO_2, TiO_2).



а) б) в)

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности окисленных при T = 600°C образцов Ti-Al-Nb обычной смеси (а), механически легированной 25 минут (б) и 50 минут (в), x 2000

В образцах на основе МЛ порошков наблюдается максимальная доля оксидов титана в сравнении с неактивированной смесью.

Из литературных данных [1, 6] известно, что ниобий в твердом растворе может улучшить сопротивление окислению в сплавах. Но если он формирует дополнительную фазу окиси ($TiNb_2O_7$ или $AlNbO_4$), то он понижает сопротивление окислению. Следовательно, для повышения сопротивления окислению композиции Ti-Al-Nb необходимо обеспечить максимальную степень легирования ниобием, что приведет к замедлению диффузии кислорода.

Процесс окисления при температуре 900°C протекает ступенчато как для МЛ, так и для неактивированных образцов. Окисление при температурах 600–800°C имеет параболический характер. Характеристикой окисляемости является величина $q = \Delta P/S$, где ΔP – прирост массы образца, мг; S – площадь его исходной поверхности, см^2. Как видно из рисунка 3, образец из неактивированной смеси окисляется значительно активнее при температурах 800 и 900°C. Окисляемость неактивированной смеси с ростом повышением температуры эксперимента с 600 до 900°С увеличивается в 11 раз, когда для активированных смесей (рис. 4) она возрастает лишь в 3 раза.

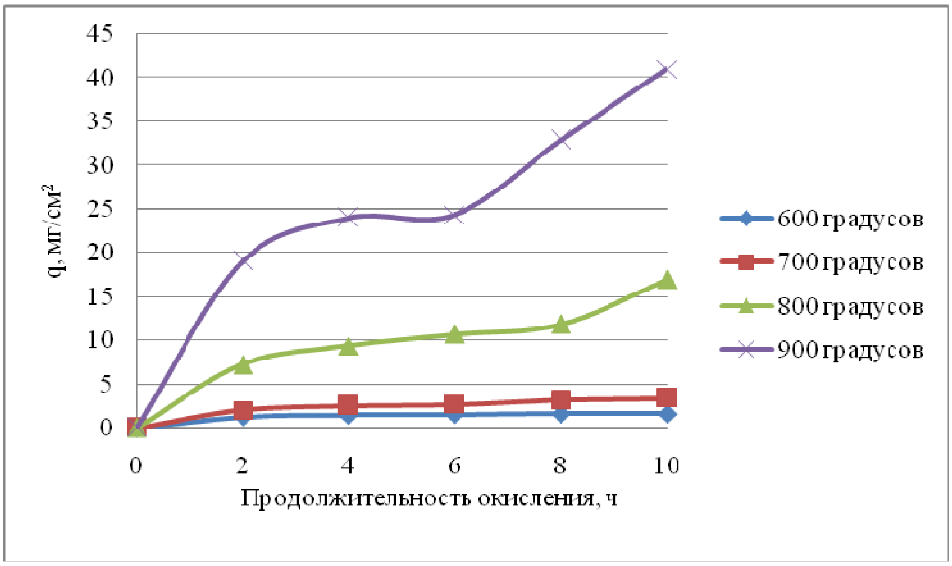


Рис. 3. Зависимость окисляемости образцов из обычной смеси от продолжительности его окисления при 600, 700, 800 и 900°С

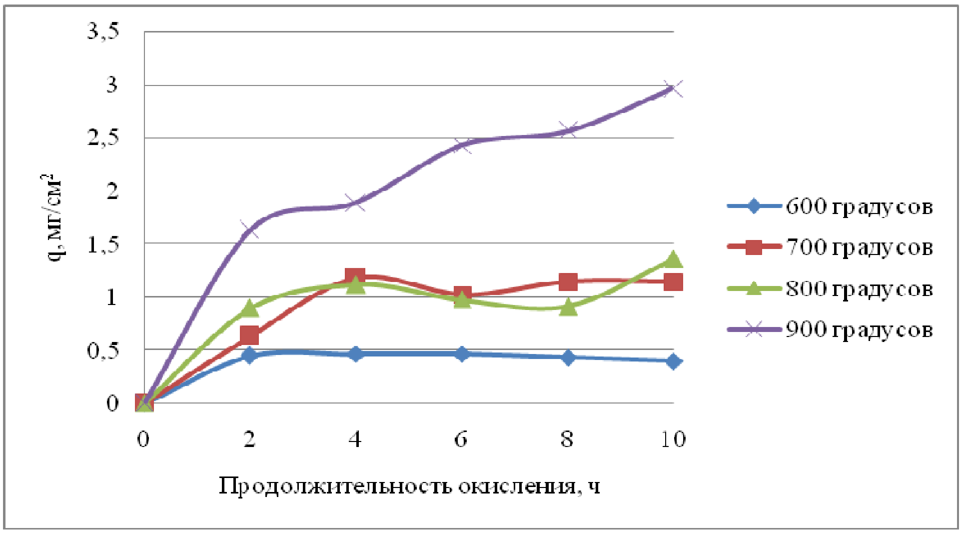


Рис. 4. Зависимость окисляемости образцов из МЛ в течение 25 мин смеси от продолжительности его окисления при 600, 700, 800 и 900°С

Таким образом, сравнительный анализ жаростойкости спеченных образцов на основе МЛ обычной неактивированной смеси при температурах 600–900°С позволил определить лучшую стойкость МЛ интерметаллической композиции Ti-14 % Al-20 % Nb (вес.%). Полученные результаты позволяют предположить дальнейшее практическое применение порошковых интерметаллидов как альтернативу известным жаростойким сплавам.

Выводы

Спеченные образцы на основе механически легированной композиции Ti-14 % Al-20 % Nb (вес.%) обладают лучшей жаростойкостью в сравнении с образцами на основе обычной смеси того же состава.

При температуре 600^{o}С на образце (γ+α_2+O)-интерметаллида формируется многофазная пленка TiO_2, $Ti_{0,6}Al_{0,2}Nb_{0,2}O_2$ и NbO, предотвращающая дальнейшее окисление. Образец на основе обычной смеси в течение того же времени окисляется в большей степени с образованием рыхлой пленки, состоящей из TiO, $Ti_{0.6}Al_{0.2}Nb_{0.2}O_2$, Nb_2O_5, $Al_{0.64}Ti_{0.36}$, TiO_2, Ti_6O и Ti_3O.

С увеличением температуры до 900^{o}С фазовый состав практически не претерпевает изменений. Окисляемость образцов из обычной смеси при повышении температуры с 600 до 900°С увеличивается в 11 раз, а для МЛ образцов она возрастает лишь в 3 раза.

Список литературы

1. Анташов В.Г., Ночовная Н.А, Иванов В.И. Тенденции развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения//Технология легких сплавов. 2002. № 4. С. 72–76
2. Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Исследование окисления титановых интерметаллидов при рабочих температурах// Технология легких сплавов. 2010. № 2. С. 29–33
3. Ночовная Н.А., Панин П.В., Кочетков А.С., Боков К.А. Современные жаропрочные сплавы на основе гамма-алюминида титана: перспективы разработки и применения // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 7(709). С. 23–27.
4. Чуприна В.Г., Шаля И.М. Окисление интерметаллида TiAl// Порошковая металлургия. 2007. № 11/12. С. 80–87
5. Germann L., Banerjee D., Guédou J.Y., Strudel J.-L. Effect of composition on the mechanical properties of newly developed Ti_2AlNb-based titanium aluminide// Intermetallics. 2005. V. 13. № 9, pp. 920–924
6. Jiang H., Hirohasi M., Lu Y., Imanari H. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0-50 at.%)Al.// Scripta Meterialia. 2002. V. 46, pp. 639–643
7. Kunal Kothari, Ramachandran Radhakrishnan, Norman M. Wereley Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques // Progress in Aerospace Sciences. 2012. V. 55, pp. 1–16.
8. Planck S.K., Rosenberger A.H. The influence of high temperature exposure on the mechanical performance of a gamma titanium aluminide alloy // Materials Science and Engineering: A. 2002. V.325, № 1-2, pp. 270–280

9. Sagar P.K. Effect of alloying elements and microstructure on the processing parameters of α_2 aluminide alloys// Materials Science and Engineering: A. 2006. V. 434. № 1-2, pp. 259–268
10. Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications/ Ed(s). Qian.M., Froes F.H. Elsevier Inc. 2015. 648 p.

Рецензенты:

Порозова С.Е., д.т.н., проф. каф. МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь;

Оглезнева С.А., д.т.н., проф. каф. МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь.