

УДК 536.74,621.762.2

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ti—Al—Nb В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

М. Л. Бусурина, Л. М. Умаров, И. Д. Ковалёв, Н. В. Сачкова,  
С. М. Бусурин, С. Г. Вадченко, А. Е. Сычѐв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
busurina@ism.ac.ru

Исследованы особенности структуро- и фазообразования в системах Ti : Nb : 2Al, Ti : Nb : 2.5Al и Ti : Nb : 3Al в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва. Изучались морфология, фазовый состав, микроструктура, физические свойства. Обнаружено, что соединения с наибольшим содержанием алюминия имеют наиболее гомогенный состав и наименьшую пористость. Основной фазой продукта синтеза является фаза на основе твердого раствора Nb в  $\gamma$ -TiAl.

Ключевые слова: алюминид титана, Ti—Al—Nb, фазообразование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

DOI 10.15372/FGV20160605

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе алюминидов титана являются перспективными жаропрочными конструкционными материалами, особенно для применения в аэрокосмической отрасли, благодаря своим высоким прочностным свойствам, жаростойкости и сопротивлению ползучести [1]. Поэтому разработка и получение жаропрочных сплавов на основе интерметаллидных титановых сплавов является одной из актуальных задач современного конструкционного материаловедения. В этом отношении особенно многообещающими представляются сплавы на основе орторомбической фазы Ti<sub>2</sub>AlNb [2].

Введение в состав сплава на основе алюминидов титана до 25 % (ат.) Nb значительно улучшает его низкотемпературную вязкость. Более того, высокое содержание Nb в сплавах Ti—Al—Nb существенно увеличивает прочность и сопротивление окислению при высокой температуре.

Свойства сплавов системы Ti—Al—Nb значительно зависят от состава и микроструктуры. Контроль микроструктуры является ключевым моментом в получении желаемых механических свойств. В некоторых исследованиях рассматривается возможность изменения свойств сплавов путем изменения внеш-

них условий синтеза или за счет специальной термообработки. В работе [3] показана возможность изменения микроструктуры сплавов системы Ti—Al—Nb путем синтеза в среде водорода. Обнаружено, что гидрирование сплавов приводит к заметному увеличению микротвердости. Также предлагаются многостадийные способы формирования сплавов при высоком давлении [4], электроискровом плазменном спекании [5].

Целью данного исследования является изучение структуро- и фазообразования в системе Ti—Al—Nb с большим содержанием Nb и Al, исследование свойств сплавов, полученных на основе этой системы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в условиях теплового взрыва.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В экспериментах использовались порошки следующих марок: Ti ПТМ (17 мкм, 99.9 %), Nb (20 мкм, 99.98 %) и Al АСД-4 (10 мкм, 99.98 %). Исходные порошки смешивали в фарфоровой ступке в заданных соотношениях. Масса навески каждого образца составляла 15 г. После смешения образцы прессовали на гидравлическом прессе (давление прессования 10 МПа) в форме цилиндров размером 12 × 12 мм. Отклонение размера прессованных образцов по высоте не превышало 0.5 мм.

Синтез образцов проходил в режиме теп-

лового взрыва в среде аргона в закрытом объеме реакционной печи при радиационном нагреве образцов. Изменение температуры в процессе экспериментов регистрировалось с помощью вольфрам-рениевых термопар, установленных на поверхности образцов, и электронного регистратора с соответствующим программным обеспечением. Точность измерения температуры  $\pm 1$  °С. После инициирования реакции СВС в образце нагрев печи отключался.

Исследование макро- и микроструктуры образцов проводилось на металлографическом микроскопе марки Axiovert 200 MAT/M с травлением образцов стандартным раствором HF + HNO<sub>3</sub>. Микроскопический анализ выполнялся с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Ultra Plus. Анализ фазового состава проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение Cu-K $\alpha$ ). Обработка данных осуществлялась программным комплексом Crystallographica Search-Match с использованием базы данных PDF-2. Для более детального изучения фазового состава и определения картины пространственного распределения ионов элементов и их соединений в синтезированных образцах применялся времяпролетный масс-спектрометр TOF-SIMS-5. При исследовании использовались два ионных пучка: для анализа — импульсный пучок ионов Bi<sup>+</sup> с энергией 25 кэВ, для послойного распыления образца — пучок ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией 2 кэВ. Ток ионов кислорода был порядка 120 нА, пучок разворачивался в растр по площади 100 × 100 мкм, 49.8 × 49.8 мкм. Зону для анализа выбирали в центре образца, где проводились измерения интенсивности атомарных и кластерных вторичных ионов положительной полярности.

Микротвердость по Виккерсу измеряли по стандартной методике на универсальном твердомере ИТ 5010-01.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали реакционные составы со следующими соотношениями компонентов: Ti : Nb : 2Al, Ti : Nb : 2.5Al, Ti : Nb : 3Al (табл. 1).

Предварительный термодинамический расчет, выполненный с помощью программы «Термо» (табл. 2), показал, что с увеличением содержания Al значение адиабатической температуры горения при начальной температуре

Таблица 1  
Состав исходных композиций Ti—Al—Nb

Номер образца	Состав	Ti	Nb	Al
		% (масс.)		
1	Ti : Nb : 2Al	24.6	47.7	27.7
2	Ti : Nb : 2.5Al	23	44.6	32.4
3	Ti : Nb : 3Al	21.6	41.9	36.5

Таблица 2  
Расчетная адиабатическая температура горения смеси Ti + Nb + xAl и состав продуктов при T<sub>0</sub> = 25 °С

Al, моль/% (масс.)	T <sub>ad</sub> , °С	Nb <sub>3</sub> Al	TiAl	TiAl <sub>3</sub>
		% (масс.)		
2/27.7	1 150	52.3	25.6	22.1
2.5/32.4	1 150	48.9	15	36.1
3/36.5	1 150	46.0	5.6	48.4

Таблица 3  
Расчетная адиабатическая температура горения смеси Ti + Nb + xAl и состав продуктов при T<sub>0</sub> = 650 °С

Al, моль/% (масс.)	T <sub>ad</sub> , °С	Nb <sub>3</sub> Al	NbAl <sub>3</sub>	TiAl	Ti
		% (масс.)			
2/27.7	1 460	27.5	42.4	15.3	14.8
2.5/32.4	1 460	15.7	56.7	12.7	14.9
3/36.5	1 460	5.3	69.4	10.3	15.0

25 °С не меняется и составляет около 1 147 °С. При этом в конечном продукте горения возможно формирование фаз TiAl, Nb<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>3</sub>. Однако вследствие малого теплового эффекта реакции образования этих продуктов, режим СВС без активации процесса или предварительного подогрева смеси не реализуется. Как правило, в слабоэкзотермических системах, содержащих алюминий, СВС в режиме теплового взрыва начинается вблизи температуры плавления Al (655 °С). Результаты термодинамического расчета при начальной температуре, близкой к температуре плавления Al, представлены в табл. 3. В этом случае адиабатическая температура повышается до температуры плавления TiAl, равной 1 457 °С, и в продуктах горения остается свободный Ti. Для исследованных составов наблюдается общая тенденция: при увеличении содержания Al в исходном составе, наряду с увеличением

содержания фазы  $NbAl_3$  в конечном продукте, заметно снижается содержание фаз  $TiAl$  и  $Nb_3Al$ . Одинаковые значения адиабатической температуры для всех составов можно объяснить лимитирующей ролью плавления  $TiAl$ .

Эксперименты показали, что во всех трех составах синтез конечных продуктов проходит в режиме теплового взрыва с одновременным протеканием реакции по всему объему исходного образца. Потерь вещества (массы образцов) за счет испарения, плавления или выбросов (разброса) в процессе синтеза не наблюдалось. Температура инициирования СВС составляла  $820 \div 850$  °С. Локального зажигания или распространения фронта горения по образцу визуально не наблюдали. Изменение геометрического размера всех образцов и их усадка после синтеза не превышали 5 %. В целом образцы сохраняли свою исходную форму. Для проведения дальнейших исследований каждый образец распиливали алмазной пилой вдоль оси цилиндра, шлифовали и полировали до зеркальной поверхности. Для более детального изучения процесса воспламенения были проведены эксперименты при нагреве образцов диаметром 3 мм и толщиной 1 мм. Для таких образцов типичные термограммы теплового взрыва в смеси  $Ti + Nb$  с различной концентрацией алюминия показаны на рис. 1. При увеличении концентрации алюминия в смеси плато, соответствующее температуре его плавления ( $T_1 =$

$650$  °С), приобретает все более выраженный вид. После разогрева образца до температуры  $T_2 = 820 \div 850$  °С происходит ее резкий рост (воспламенение). Температура синтеза во всех трех системах, определенная на цилиндрических образцах размером  $12 \times 12$  мм, составляла около  $1480$  °С.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов составов  $Ti : Nb : 2Al$ ,  $Ti : Nb : 2.5Al$  и  $Ti : Nb : 3Al$  представлены на рис. 2. Фазовый состав продуктов горения всех исследованных составов практически одинаков:  $\gamma$ - $TiAl$ ,  $Nb_2Al$  и непрореагировавший  $Nb$ . Состав конечных продуктов синтеза существенно отличается от результатов расчета, что связано с неравновесностью процесса горения в условиях теплового взрыва и быстрого охлаждения. При нагреве образца до температуры плавления  $Al$  качество контакта реагентов улучшается, что, в свою очередь, приводит к образованию реакционных пар и развитию химического взаимодействия в смеси. Образование фазы  $Nb_2Al$  может происходить либо путем диффузии  $Al$  в  $Nb$ , либо за счет растворения  $Nb$  в  $Al$  в результате резкого увеличения диффузионной подвижности атомов  $Al$  в расплаве. При этом необходимо отметить, что температура плавления  $Nb$  составляет  $2468$  °С, что почти в 1.8 раза превышает температуру горения исследуемой системы. Частицы  $Nb$  являются наиболее тугоплавкими элементами в этой

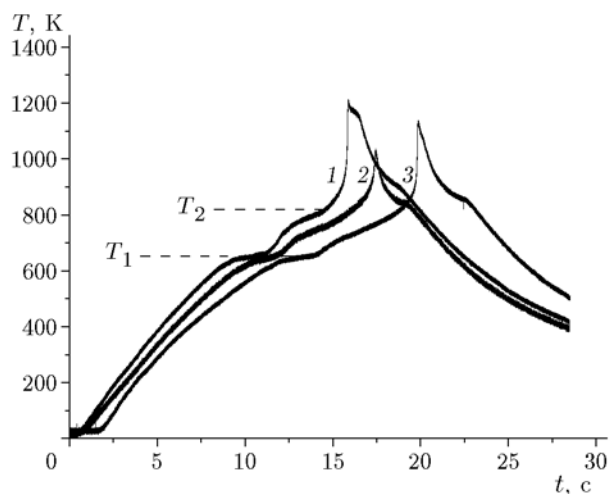


Рис. 1. Термограммы воспламенения образцов  $Ti : Nb : 2Al$  (1),  $Ti : Nb : 2.5Al$  (2),  $Ti : Nb : 3Al$  (3)

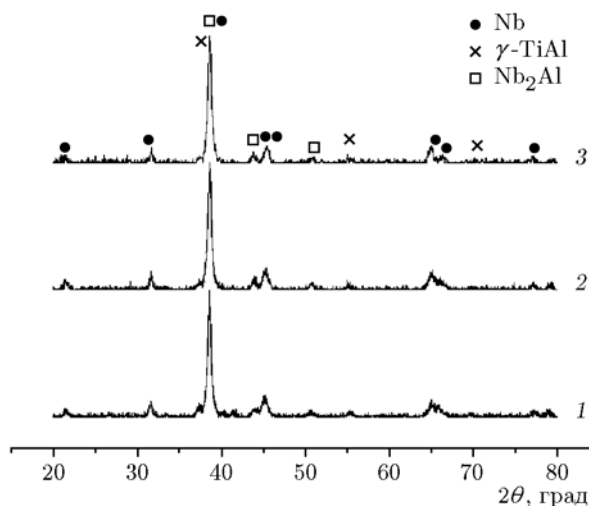


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов  $Ti : Nb : 2Al$  (1),  $Ti : Nb : 2.5Al$  (2),  $Ti : Nb : 3Al$  (3)

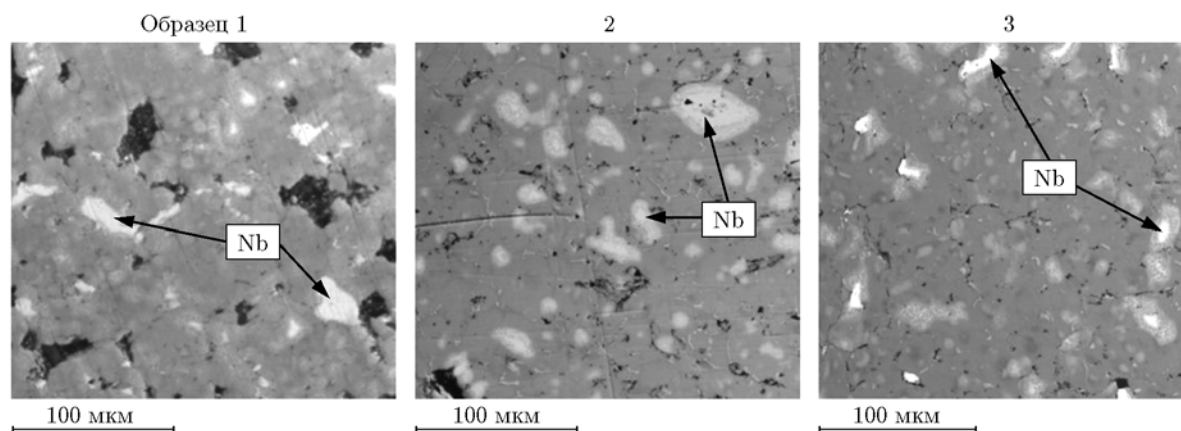


Рис. 3. Микроструктура синтезированных образцов  $\text{Ti} : \text{Nb} : 2\text{Al}$  (1),  $\text{Ti} : \text{Nb} : 2.5\text{Al}$  (2),  $\text{Ti} : \text{Nb} : 3\text{Al}$  (3)

системе, при горении не плавятся, и их взаимодействие с другими компонентами смеси протекает по твердофазному диффузионному механизму. Кроме того, диффузия ниобия в титане происходит медленнее по сравнению с алюминием, а скоротечность процесса СВС не позволила достигнуть полного равновесия по ниобию.

Основной фазой продуктов синтеза является фаза  $\gamma\text{-TiAl}$  с искаженной тетрагональной решеткой, представляющая собой твердый раствор Nb в TiAl. Предположение о формировании такой фазы в системе Ti—Al—Nb можно обосновать данными работ [6, 7], где было показано замещение атомами ниобия атомов титана в подрешетке титана в сплавах алюминидов титана с высоким содержанием Nb. Такое замещение возможно благодаря минимальному различию размеров атомов Nb и Ti, не превышающему 0.2 %.

Микроструктурные исследования показали (рис. 3), что образцы с большим содержанием Al ( $\text{Ti} : \text{Nb} : 3\text{Al}$ ) характеризуются более полным растворением частиц Nb и меньшей пористостью (табл. 4) по сравнению с составами  $\text{Ti} : \text{Nb} : 2\text{Al}$  и  $\text{Ti} : \text{Nb} : 2.5\text{Al}$ . В структуре синтезированных материалов наблюдается остаточная пористость с размером пор до 20 мкм.

Для всех исследованных составов характерна одна и та же микроструктура. В матрице фазы на основе тетрагональной фазы  $\gamma\text{-TiAl}$  имеются включения вторичной интерметаллидной фазы  $\text{Nb}_2\text{Al}$ , образовавшейся на месте расположения частиц Nb. Согласно рав-

Таблица 4  
Результаты измерения пористости и плотности образцов исследуемых составов

Номер образца	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость (открытая), %
1	$\text{Ti} : \text{Nb} : 2\text{Al}$	4.4	42.9
2	$\text{Ti} : \text{Nb} : 2.5\text{Al}$	4.2	27.6
3	$\text{Ti} : \text{Nb} : 3\text{Al}$	4.1	17.5

новесной диаграмме Nb—Al, соединение образуется по перитектической реакции и имеет более широкую область гомогенности.

Как показал рентгеноспектральный микроанализ (рис. 4), распределение элементов в области не полностью прореагировавших частиц Nb наглядно демонстрирует, что в процессе реакционного взаимодействия идет интенсивная взаимная диффузия реагентов в окрестности частиц Nb (зона толщиной  $\approx 5 \div 10$  мкм): активный массоперенос Ti и Al в сторону Nb и в то же самое время проникновение Nb в сторону алюминидов титана. Фазовые превращения, имевшие место в процессе синтеза, определяются составом диффундирующих компонентов вблизи границ раздела исходных реагентов. В некоторых случаях частицы Nb полностью не прореагировали и окружены переходной зоной в виде кольцевой структуры, которая состоит из двух слоев: область, расположенная непосредственно вокруг непрореагировавших частиц Nb, и далее за ней область, где диффузия Ti и Al идет через расплав

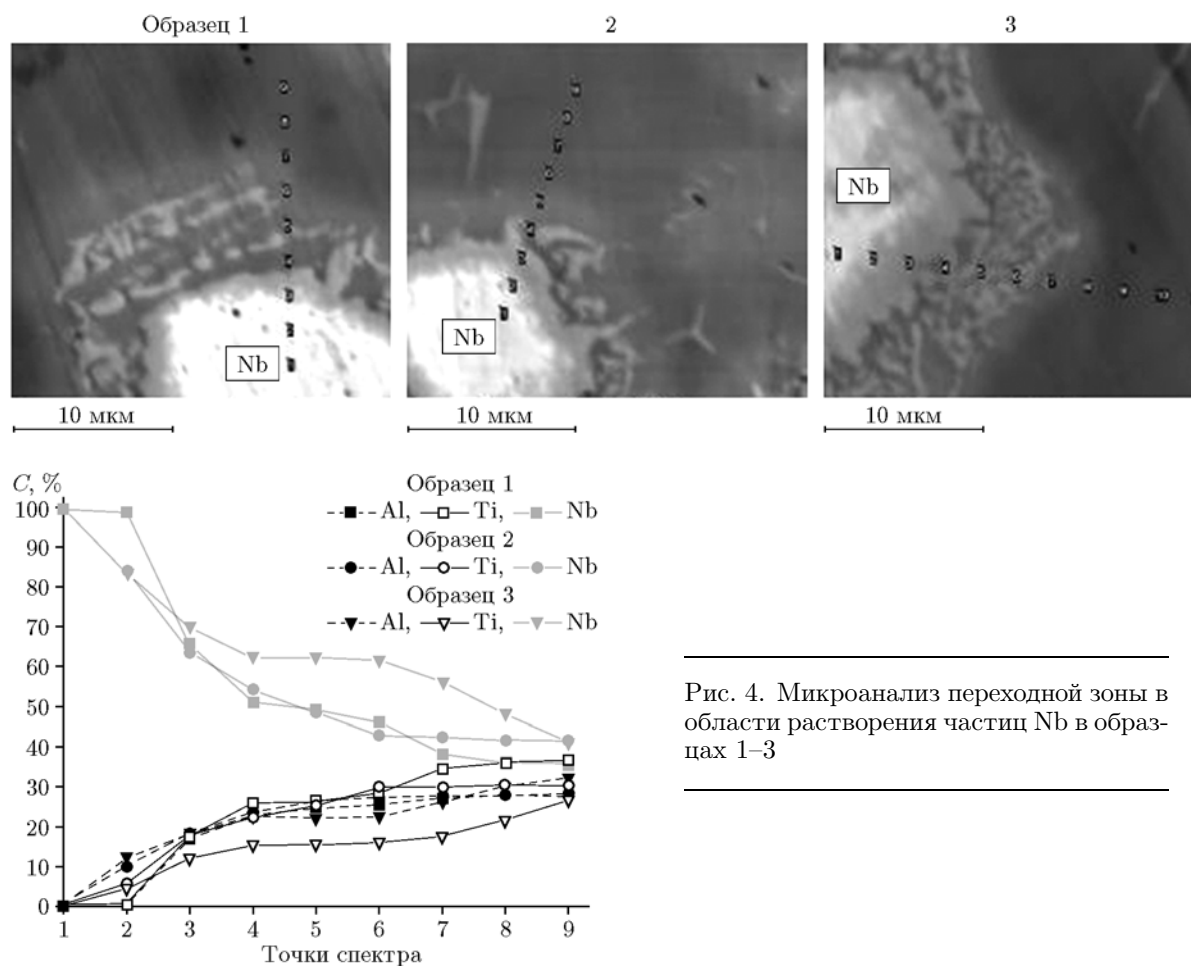


Рис. 4. Микроанализ переходной зоны в области растворения частиц Nb в образцах 1–3

с формированием дендритных образований.

На рис. 4 представлено распределение концентраций Ti, Al и Nb в области не полностью прореагировавших частиц Nb. Детальный анализ этой области также наглядно демонстрирует формирование в ней переходной зоны. Видно, что изменение концентрации происходит плавно, без резких переходов и наличия диффузионных барьеров (например, оксидов). Размер переходной зоны вокруг таких частиц составляет приблизительно  $5 \div 10$  мкм. Отсюда можно предположить, что для полного растворения частиц в процессе СВС в режиме теплового взрыва частицы Nb не должны превышать 5 мкм. Содержание Ti, Al и Nb в переходной зоне изменяется примерно одинаково для всех трех исследованных составов.

Данные энергодисперсионного анализа переходной зоны в области частиц Nb хорошо коррелируют с результатами масс-

спектрального анализа, полученными при послойном травлении образца на площади  $49.8 \times 49.8$  мкм. На рис. 5 показано пространственное распределение ионов Al, Ti и Nb в области анализа, а также профили этих распределений вдоль выделенной области. Обнаружено неравномерное распределение ионов Al, Ti и Nb по сечению в отдельных структурных составляющих, в том числе зерен основной фазы. Пониженная концентрация ионов Al наблюдается на периферии зерен и по границам пор. Последнее может быть следствием сильного рассеяния вторичных ионов на границе зерно — пора.

Из рис. 5 следует, что профиль распределения ионов Al более узкий. Это указывает на их более высокую концентрацию и большую глубину проникновения в переходную зону в области не полностью прореагировавшей частицы ниобия. Атомы Al более подвижны по сравнению с атомами Ti, концентрация которых в

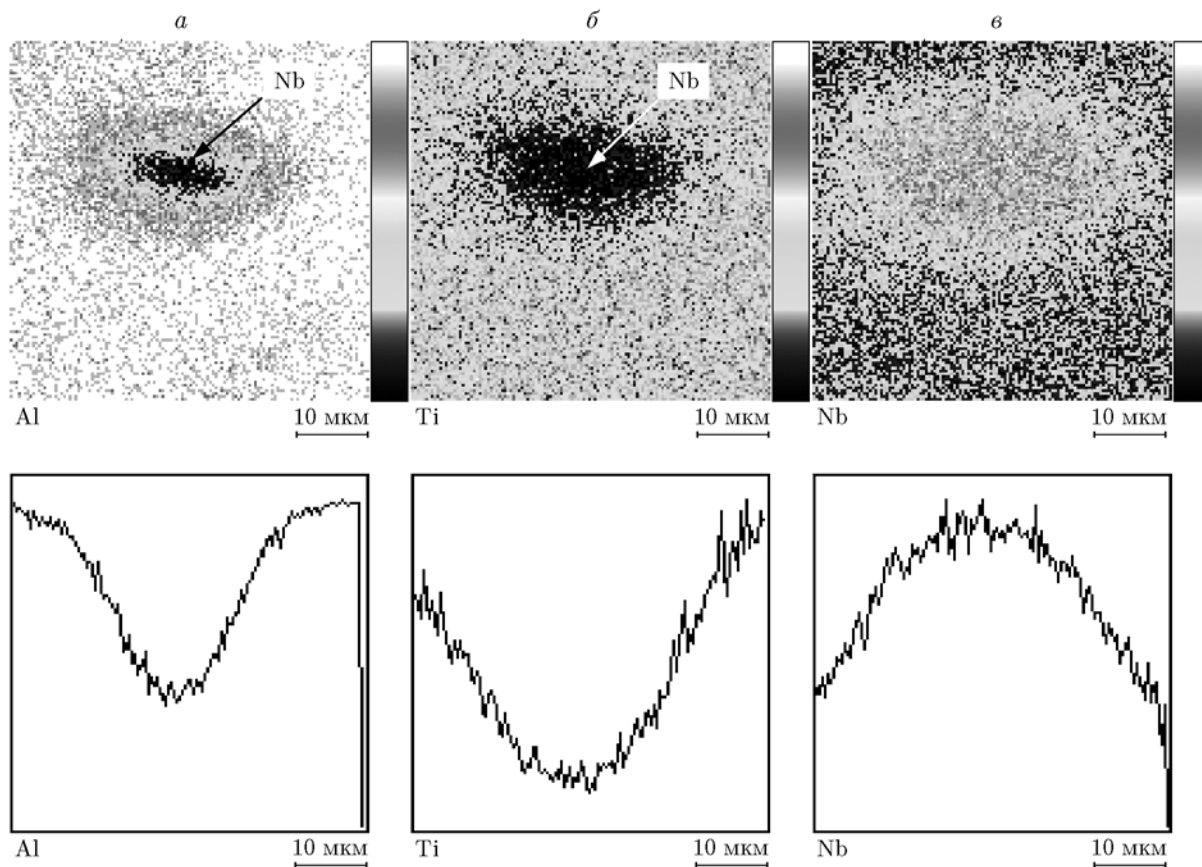


Рис. 5. Пространственное распределение Al (а), Ti (б) и Nb (в) вокруг не полностью прореагировавшей частицы ниобия

этой зоне существенно ниже.

При ионном травлении поверхности образца в течение 30 мин на глубину 2 мкм на площади сечения  $49.8 \times 49.8$  мкм распределение ионов Ti, Al и Nb по глубине постоянно.

Характерная микроструктура образцов представлена на рис. 6. В отличие от рентгенофазового анализа, по результатам металлографического анализа прослеживается двухфазное строение. Видны зерна основной фазы на основе фазы  $\gamma$ -TiAl (а) и не полностью прореагировавшие крупные частицы Nb с переходной зоной вокруг них (б).

Для оценки прочностных характеристик фаз были проведены измерения микротвердости по Виккерсу каждой фазы:  $\gamma$ -TiAl —  $532 \text{ г/мм}^2$ , переходная зона —  $236 \text{ г/мм}^2$ . Наиболее высокие значения микротвердости  $\gamma$ -TiAl порядка  $500 \text{ кг/мм}^2$  отвечают центральной части зерен, а наименее твердой оказалась переходная зона.

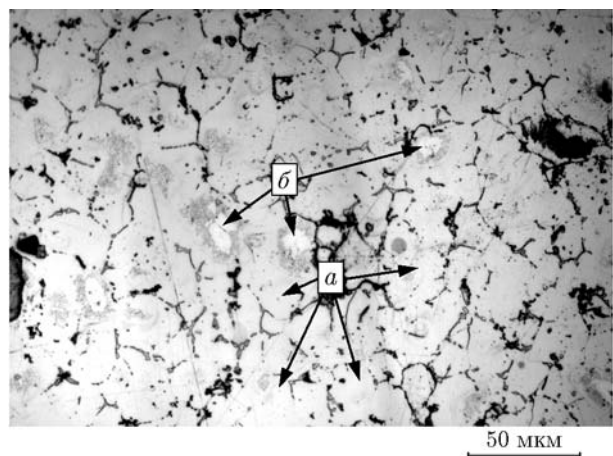


Рис. 6. Металлографический анализ (образец 2):

а — зерна основной фазы на основе  $\gamma$ -TiAl, б — непрореагировавшие частицы Nb с переходной зоной вокруг них

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вследствие существенного различия температур плавления исходных реагентов и их реакционной способности, в данной работе для синтеза твердых растворов Ti : Nb : 2Al, Ti : Nb : 2.5Al и Ti : Nb : 3Al системы Ti—Al—Nb был использован метод СВС, имеющий ряд преимуществ перед другими методами. Определена максимальная температура синтеза, равная 1480 °С. Установлен фазовый состав продуктов — твердый раствор ниобия в  $\gamma$ -TiAl, Nb<sub>2</sub>Al и не полностью прореагировавший Nb. Сделан вывод, что для полного растворения ниобия и синтеза тройного сплава необходимо использовать Nb с размером частиц, не превышающим 5 мкм. Показано, что в «матрице» фазы TiAl имеет место равномерное распределение частиц Nb с окружающей их переходной зоной переменного состава. Значения микротвердости по Виккерсу фазы  $\gamma$ -TiAl составили 532 г/мм<sup>2</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Titanium** and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters (Eds). — Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. **Kim Y.-W., Dimiduk D. M.** Designing gamma TiAl alloys: Fundamentals, strategy and production // Structural Intermetallics / M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner, M. Yamaguchi (Eds). — Warrendale, PA: TMS, 1997. — P. 531–543.
3. **Jurica J., Losertova M.** Microstructure of TiAl—Nb alloys after thermal hydrogen processing // Proc. 21st Intern. Conf. Metallurgy and Materials (METAL 2012), Tanger, 2012. — P. 1485–1490. — DOI: 978-80-87294-31-4.
4. **Wang Y. X., Zhang K. F., Li B. Y.** Microstructure and high temperature tensile properties of Ti<sub>22</sub>Al<sub>25</sub>Nb alloy prepared by reactive sintering with element powders // Mater. Sci. Eng. A. — 2014. — V. 608, N 2. — P. 229–233.
5. **Yang X., Xi Z.-P., Liu Y., Tang H.-P., Hu K., Jia W.-P.** Microstructure and fracture toughness of a TiAl—Nb composite consolidated by spark plasma sintering // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. — 2012. — V. 22. — P. 2628–2632.
6. **Mohandas E., Beaven P. A.** Site occupation of Nb, V, Mn, and Cr in  $\gamma$ -TiAl // Scr. Metall. Mater. — 1991. — V. 25, N 9. — P. 2023–2027.
7. **Rossouw C. J., Forwood C. T., Gibson M. A., Miller P. R.** Statistical ALCHEMI: General formulation and method with application to TiAl ternary alloys // Philos. Mag. A. — 1996. — V. 74, N 1. — P. 57–76.

*Поступила в редакцию 14/XII 2015 г.,  
в окончательном варианте — 14/III 2016 г.*