

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ

(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные  
процессы»

(наименование кафедры)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

направленность «Сварка и пайка новых металлических и неметаллических  
неорганических материалов»

(направленность (профиль))

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему: Исследование влияния легирующих элементов на процессы  
наплавки и свойства сплавов системы титан-алюминий

Студент	<u>А.А. Гуцин</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Научный руководитель	<u>А.И. Ковтунов</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)
Консультанты	<u>В.Г. Виткалов</u> (И.О. Фамилия)	_____	(личная подпись)

Руководитель программы д.т.н., профессор, А.И. Ковтунов \_\_\_\_\_  
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.т.н., профессор, В.В. Ельцов \_\_\_\_\_  
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

Тольятти 2018

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 Анализ способов нанесения покрытий .....	5
1.1 Фазовый состав, структура и свойства сплавов.....	5
1.1.1 Сплавы на основе интерметаллидов .....	5
1.1.2 Влияние ванадия на интерметаллидный сплав TiAl .....	6
1.1.3 Влияние циркония на интерметаллидный сплав TiAl .....	15
1.1.4 Изотермический участок тройной системы Al-Ti-Zr при 1073 К.....	25
1.1.5 Эффект отжига при растяжении и коррозионная стойкость сплава Ti-Al-Zr.....	34
1.2 Способы нанесения покрытий .....	53
1.2.1 Назначение покрытий .....	53
1.2.2 Методы нанесения покрытий .....	53
2. Методика проведения исследований. ....	55
2.1 Методика исследования процессов аргонодуговой наплавки неплавящимся вольфрамовым электродом на основе системы Ti-Al .....	55
2.2 Методика исследования химического состава наплавленных покрытий .....	57
2.3 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств наплавленных покрытий .....	58
2.3.1 Методика исследования механических свойств наплавленных покрытий .....	58
3 Результаты исследований.....	61
3.1 Результаты исследований предварительного подогрева титана на процессы формирования и физико-механические свойства интерметаллидов системы Ti-Al.....	61
3.1.1 Геометрические параметры .....	61
3.1.2 Химический состав .....	65
3.1.3 Твердость .....	67
3.1.4. Износостойкость .....	68
3.2 Результаты исследований интерметаллидов системы Ti-Al .....	70
с последующей термообработкой.....	70

3.2.1 Геометрические параметры .....	70
3.2.2 Твердость .....	71
3.3 Результаты исследования наплавленных сплавов системы титан- алюминий легированных никелем .....	73
3.3.1 Геометрические параметры .....	73
3.3.2 Химический состав .....	73
3.3.3 Твердость .....	76
3.4 Результаты исследований сплавов на основе Ti- AlMg4,5MnZr.....	78
3.4.1 Геометрические параметры .....	78
3.4.2 Химический состав .....	79
3.4.3 Твердость .....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	82
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	84

## ВВЕДЕНИЕ

«Высокая коррозионная стойкость, коррозионно-механическая прочность, эррозионно-кавитационная стойкость, удельная прочность и ряд других физико-механических характеристик дают возможность выделить титановые сплавы как материалы, объединяющие в себе свойства различных материалов. Это допускает возможность из взаимосвариваемых титановых сплавов 1 - 2 марок создавать такие аппараты и механизмы, где по условиям эксплуатации требуется применение множества различных материалов, зачастую не имея возможности сваривать между собой или несовместимых, например, из-за контактной коррозии. Основным преимуществом конструкций из титана является их высокая надежность, обусловленная отсутствием коррозии в системах, малыми тепловыми деформациями из-за малого коэффициента теплового расширения, отсутствием струевой коррозии ит. п. История промышленного производства Титала, но уже в нынешнее время титановые сплавы перестали быть экзотическими материалами и стоят на равнее с широко известными конструкционными материалами.

Изготовление титановых сплавов не только увеличивается, но и совершенствуется. Качество сплавов повышается, снижается содержание вредных примесей, разрабатываются новые методы изготовления лигатур и других шихтовых материалов. Вместе с этим изменяются и свойства сплавов - увеличивается пластичность и вязкость, уменьшается чувствительность к надрезам и другим дефектам, упрощается технология их обработки. Поэтому композиции сплавов непрерывно улучшаются, и информация об их свойствах, опубликованная несколько лет назад, претерпевает существенные изменения».[10]

# 1 Анализ способов нанесения покрытий

## 1.1 Фазовый состав, структура и свойства сплавов

### 1.1.1 Сплавы на основе интерметаллидов

Интерметаллиды – это материалы с упорядоченным расположением смешанных видов различных металлов или метасемиметаллических типов, как правило, близких к стехиометрическим композициям, например, Ni<sub>3</sub>Al, FeAl, TiAl, MoSi<sub>2</sub> и т. д. Здесь никель (Ni), железо (Fe), титан (Ti) и молибден (Mo) играют роль основного металла, а алюминий (Al) и кремний (Si) роль второстепенного. В таких случаях основной металл и второстепенный соединяются частично металлической и частично ковалентной (или ионной) связью. Существуют также важные интерметаллические соединения метаметаллических комбинаций, где различия в размерах атомов отвечают за упорядоченную компоновку, особенно для фаз Лавеса.[29] Наличие сильных межатомных связей приводит к более высоким модулям упругости. Наличие реакционноспособного вида, алюминия или кремния, приводит к образованию защитного поверхностного слоя, который обеспечивает хорошее сопротивление к окислению и увеличению коррозионной стойкости. Упорядоченная структура сверх решетки означает, что требует большего усилия для пластической деформации решетки, это можно найти в атомарно-гладких плоскостях скольжения, ведущих как правило, к более прочным и менее вязким материалам. Эти существенные характеристики привели к интерметаллидным сплавам, которые имеют высокий показатель механических и эксплуатационных свойств, в том числе коррозионная стойкость, жаростойкость, твердость, низкая плотность материала, чего добиваются инженеры в аэрокосмической промышленности.[1]

В настоящее время, существуют моменты, значительно затрудняющие введение интерметаллидов как промышленные конструкционные материалы.

### 1.1.2 Влияние ванадия на интерметаллидный сплав TiAl

TiAl имеет низкую плотность и высокую прочность при повышенных температурах, делая их потенциально полезным материалом. Применяются как легкие и термостойкие конструкции для аэрокосмической промышленности. Большая экспериментальная работа была проведена для измерения механических свойств этих материалов с 1950-х годов и много информации теперь доступно. Ожидается, что плотность алюминидов титана уменьшается с увеличением процентного содержания алюминия, и в тоже время, увеличивается сопротивление к оксидации. Увеличение содержания алюминия может привести к повышению прочности и повышению ползучести в условиях повышенной температуры. Это говорит о том, что богатые алюминием интерметаллиды титана могут иметь большие перспективы, но, к сожалению, твердость и / или деформируемость быстро ухудшается с увеличением содержания алюминия. Поэтому развитие сплавов сконцентрировано на двухфазных материалах на основе  $\gamma$ -фазы с химическим составом малого содержания алюминия. Небольшое количество дополнительных металлических элементов, как хром и ниобий, добавлены в эти сплавы для того чтобы улучшить их микроструктуру и твердость. Несмотря на то, что многие элементы не очень хорошо растворяются в  $\gamma$ -фазе, ванадий является достаточно растворимым, а фаза твердого раствора после значительно расширяется в сторону более высокого содержания алюминия. К сожалению, нет столько экспериментальных данных о влиянии ванадия на механические свойства одиночной фазы  $\gamma$ -TiAl. Следовательно, мы решили изучить влияние ванадия на микроструктуру и механическое поведение  $\gamma$ -фазы алюминидов титана с содержанием алюминия более чем 50%.

Ванадий не дал положительного эффекта, потому что атомный вес ванадия немного больше, чем у титана и у ванадия высокое сродство с кислородом. Один из авторов сообщил о влиянии ванадия по структуре и

прочности  $\gamma$ -TiAl, но не полностью использовал широкий диапазон интерметаллидов с различным содержанием элементов. В этом исследовании изучено влияние легированием ванадия в тройной системе интерметаллида алюминий-титан-ванадий с содержанием алюминия 55%. Микроструктура была изучена и проведены механические испытания сплава.

#### Экспериментальная процедура

На основе существующих изотермических сечений тройных сплавов фазовых диаграмм при 1073 и 1273К, поле  $\gamma$ -фазы расширено к более высокому содержанию алюминия с добавками ванадия. При 1073К максимальная растворимость ванадия в  $\gamma$ -фазе составляет около 20%. В исследовании содержание алюминия было зафиксировано в 55% , а содержание ванадия изменялось с 0 до 20% с 5% интервалом. То общее выражение для интерметаллида следующее:



В дальнейшем сплавы будут обозначены как 0В, 5В и так по содержанию ванадия. Бинарные файлы и тройные сплавы Al-Ti-V, используемые в настоящем исследовании приготовленные в виде наплавки, весом около 0,06 кг. Дендритные структуры были ликвидированы и распределены гомогенизированные легирующие элементы путем изотермическойковки и отжига. Образцы, размерами около 5\*5\*8 мм, были вырезаны из слитка и отполированы. Металлографическая структура наблюдалась в оптический микроскоп с использованием поляризованного света. Рентгеновская дифракция картины была измерена на навальном поликристаллическом образце в дифрактометре RIGAKU RAD II-C, и были проанализированы измеренные дифракционной картины со своим вычислительным программным обеспечением. Испытания на сжатие проводились на воздухе при различных температурах: 293, 800, 1000, 1100, 1200 и 1300К. Температура контролировалась в пределах 2К от установленного значения и контролируется с помощью термопары хромель-алюмель. Номинальная скорость деформации составила  $2,0 \cdot 10^{-1}$ с. Деформация была измерена с

трансформатора при помощи LVDT прикрепленного к компрессионному зажимному устройству. Кривые напряжения рассчитываются как кривые истинного напряжения и истинной деформации.

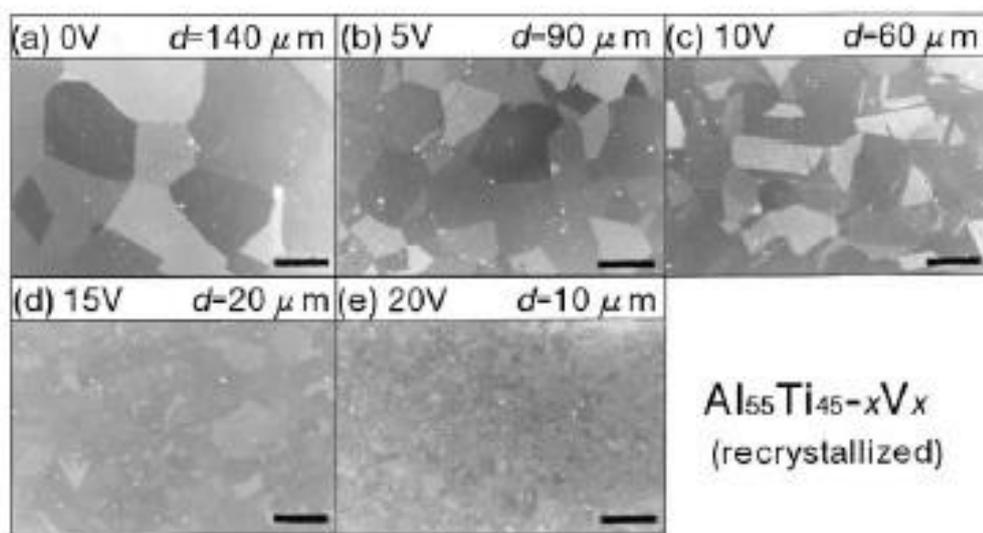
### Микроструктура

На рисунке 1.1 показаны оптические микрофотографии в перекристаллизованной структуре. Перед термомеханической обработкой материалы содержали грубые столбчатые и дендритные структуры. После изотермическойковки и отжига, микроструктура выровнялась. Общая микроструктура материалов состоит из перекристаллизованных однофазных равноосных поликристаллов, чьи диаметры зерна были измерены, которые были около 140, 90, 60, 20 и 10 мкм, 0, 5, 10, 15 и 20В. Под детальным рассмотрением при увеличении, было выявлено, что в 15 и 20В, небольшое количество второго участка существует на границе зерен  $\gamma$ -фазы. Доля площади (такой же, как объемная доля) была измерена, и составляла около 2 и 8%, в материалах 15 и 20В, соответственно. Согласно представленной фазовой диаграмме, химические составы материалов 15 и 20В как в одиночной фазы  $\gamma$ -фазе. Некоторое отклонение химического состава от номинального возможно, и рекристаллизованная микроструктура отличается от равновесного состояния. Предварительные данные (Рентгеновский микроанализ) выполненный анализ на этих двухфазных материалах показал, что вторая фаза содержит меньшее количество алюминия и титана чем те, что внутри  $\gamma$ -фазы. Эти зерна второй фазы, ограничили рост зерна при рекристаллизации в 15 и 20В материале.

### Кристаллография

Рентгенограммы 10 и 20В материалов показаны на рисунке 1.2 (а) и (б) соответственно, используя  $\text{Cu K}\alpha_1$ , компоненты  $\text{K}\alpha_2$  были удалены аналитическим программным обеспечением. Все известные пики удовлетворительно проиндексированы в тетрагональную структуру L10, см. индексы на соответствующих пиках. Некоторые дополнительные пики были обнаружены, которые не могли быть проиндексированы L10, рисунок

1.3 (b). Эти незначительные пики индексируются как б.с.с. б-фазе и, вероятно, от небольшого количество второй фазы, наблюдаемое в материале 20В (см. рис.1 (е)). Параметр решетки  $\beta$ -фазы по оценкам составляет 0,308 нм, что примерно на 2% больше, чем чистого ванадия (0,303 нм).



(a) 0В, (б) 5В (С) 10В (д) 15В и (Е) 20В материалов. Масштабные линейки указывают 100 мкм.

Рисунок 1.1 Оптические микрографы перекристаллизованных структур

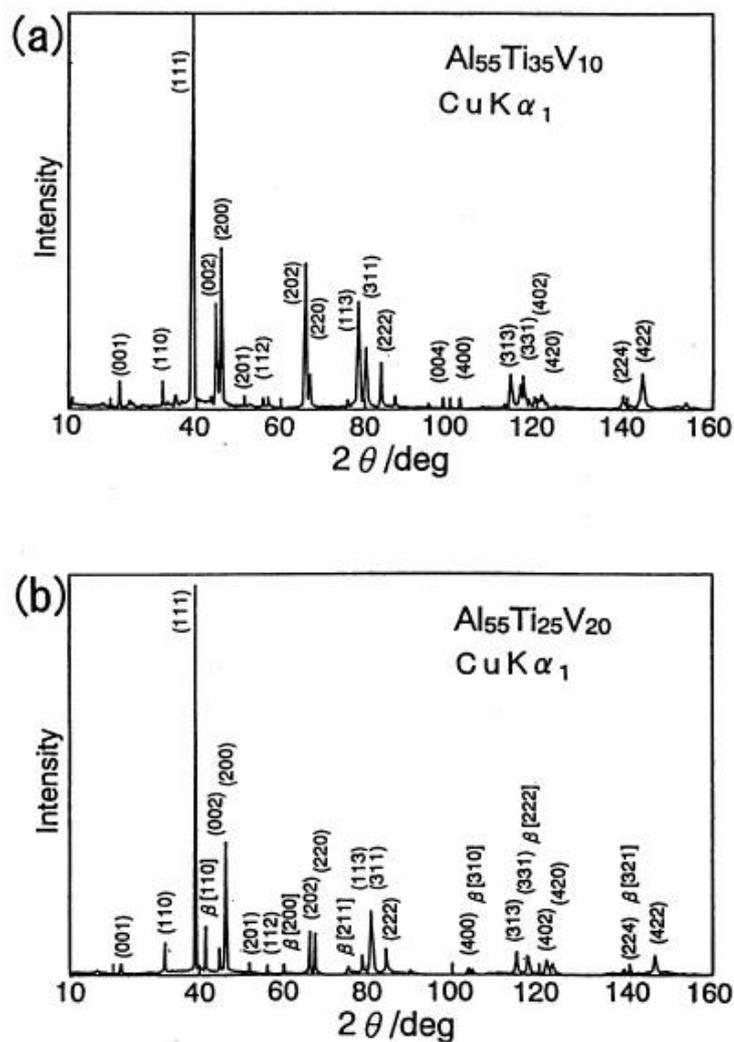


Рисунок 1.2. Рентгенограммы (а) 10В и (б) 20В материалов.

Как характерное излучение из медной трубки-мишени с применением никелевого фильтра. Индексы в скобках относятся к пикам  $\gamma$ -фазе. Показатели в квадратных скобках приведены для б.с.с.  $\beta$ -фазовых пик. Параметры решетки фазы L10 (а, с и с/а) были рассчитаны с использованием всех доступных вершин с помощью метода экстраполяции и приведены в зависимости от содержания ванадия на рисунке 1.3.

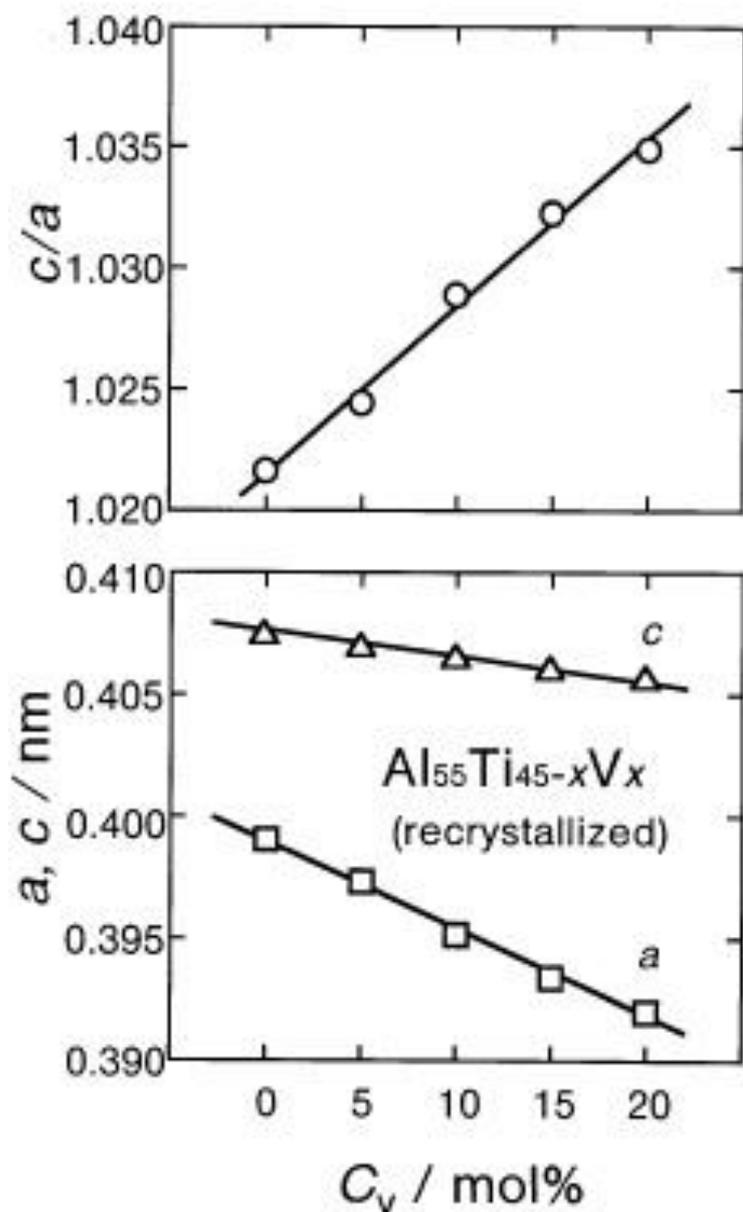
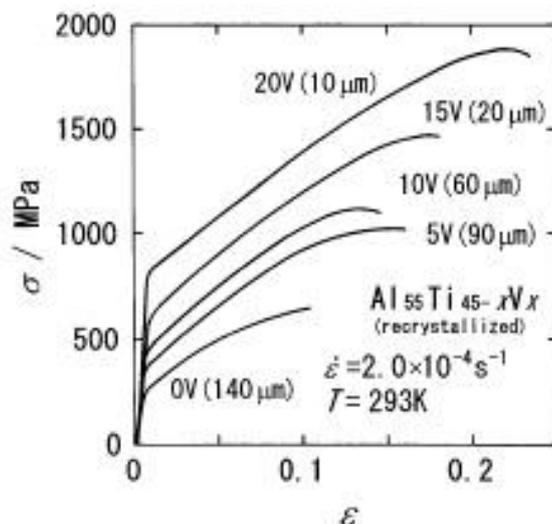


Рисунок. 1.3. Зависимость параметров решетки от состава ( $a$ ,  $c$  и  $c/a$ ) тетрагональной структуры L10.

Параметры решетки показывают линейную связь с химическим составом. Как и  $C$  уменьшаются с увеличением содержания ванадия, которое может быть приписано к разнице в атомном размере между ванадием и титаном и должно быть отражено в затвердевании раствора. Основанная на измеренных параметрах решетки, идеальная плотность ( $\rho_{calc.}$ ) была рассчитана с учетом случайного замещения атомов и полное отсутствие структурных вакансий.

## Поведение сжатия при комнатной температуре



0V (140 мкм), 5V (90 мкм), 10V (60 мкм), 15V (20 мкм) и 20V (10 мкм) материалов.

Рисунок 1.4 Напряженные кривые при комнатной температуре на сжатие

Прочность этих материалов увеличивается с увеличением содержания ванадия, но твердеть, с другой стороны постоянно. Все материалы показали пластическую деформацию перед появлением трещин. Изменения пластичности не следует приписывать только ванадию, потому что размеры зерна образцов изменяются. Материалы 0,5 и 10V с более точными размерами зерна также имеют трещины. Соотношение размера зерна и предела текучести может выражаться отношением типа Холл-Пэтч, но она не очень сильная. Делая вывод о том, что кажущаяся зависимость состава от прочности, как показано на рисунке 1.4, главным образом зависит от химического состава, а не от размера зерна.

Температурная зависимость деформации поведение

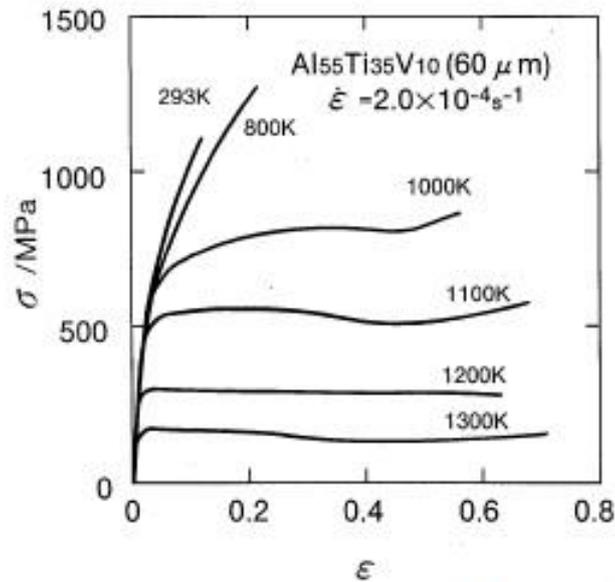


Рисунок 1.5. Кривые напряжения–деформации для 10 В (60 мм) материалов при температурах до 1300 К.

Этот материал становится легко деформируемым при температуре выше 1000 К и подобное поведение было замечено в других материалах. При температурах более 1000 К показало номинальный поток. Предел текучести не зависит от температуры 1000-1100 К;

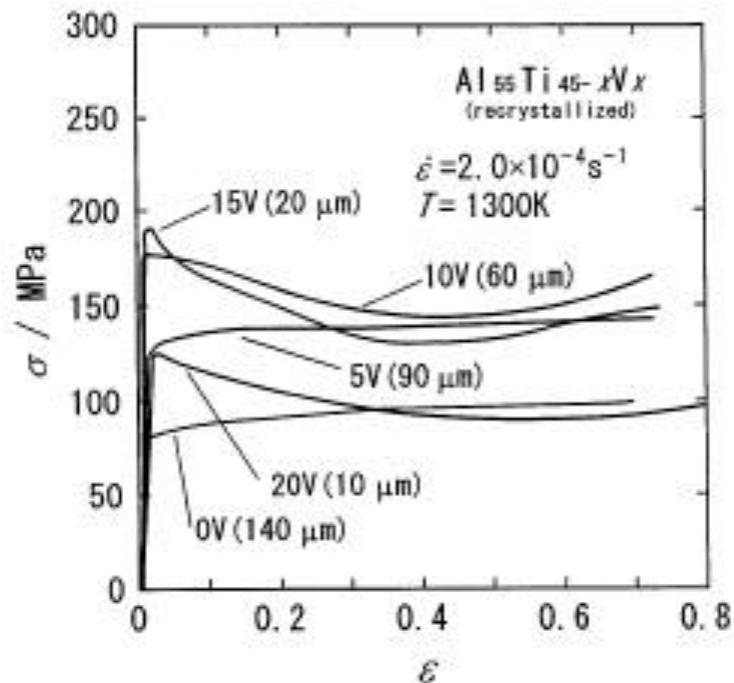


Рисунок 1.6 Кривые напряжения-деформации при 1300 К

При этой температуре все материалы сильно деформируются, и все показывали либо устойчивое положение (материалы 0 и 5В) или размякли (10, 15 и 20 В материалы).

#### Химический состав и прочность

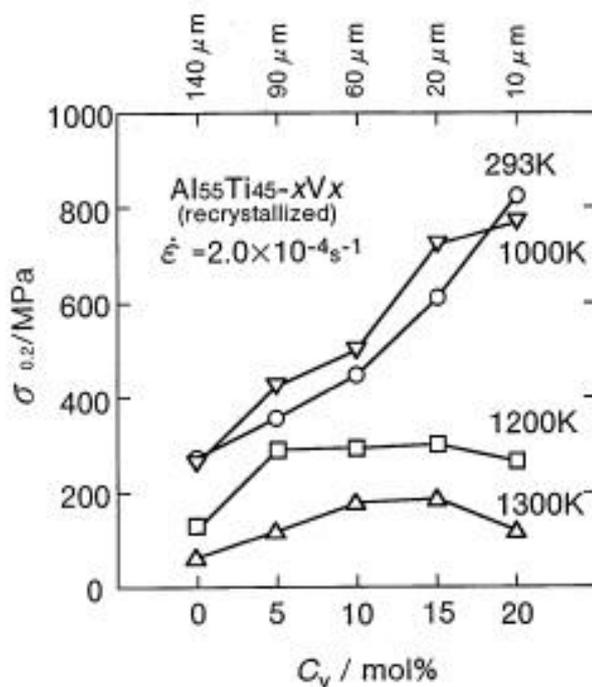


Рисунок 1.7. Зависимость предела текучести от состава при различных температурах.

При 293 и 1000K предел текучести почти линейный с повышением содержания ванадия. При 1200 и 1300K предел текучести изменяется медленно с увеличением содержания ванадия и фактически уменьшается для материала 20В. Это можно объяснить при помощи существования  $\beta$ -фазы в высших ванадиевых сплавах, сила, которая может внезапно упасть с увеличением температуры. На 1200K прочность уменьшается, за исключением материала 0В, На 1300K предел текучести снова увеличивается с содержанием ванадия, за исключением материала 20В. Причина таких изменений пока не известна. Таким образом, прочность улучшена путем увеличения содержания ванадия, за исключением 20В материала. Материал 20В самые прочные при температурах ниже 1000K, но его высокая прочность снижается при температурах выше 1200K, вероятно из-за быстрого

размягчения  $\beta$ -фазы.

Результаты:

- 1) Поликристаллические материалы с равновесной микроструктурой могут быть произведены изотермической ковкой и отжигом.
- 2) Параметры решетки структуры L10 уменьшается с увеличением содержания ванадия, но уменьшается больше чем с, поэтому коэффициент  $c/a$  увеличивается с увеличением содержания ванадия.
- 3) Предел текучести и напряжение обоях увеличивается с увеличением содержания ванадия при комнатной температуре.
- 4) Динамическая перекристаллизация происходит при 1300К.
- 5) Прочность увеличивается с содержанием ванадия до 15% даже при 1300 К. Падение в прочности материала 20В при более высоких температурах можно отнести к размягчению  $\beta$ -фаза.[31]

### 1.1.3 Влияние циркония на интерметаллидный сплав TiAl

Сообщалось, что сплавы на основе Ti имеют превосходные свойства, например, относительно низкая плотность, хорошая стойкость к окислению, превосходные свойства ползучести и хорошая свариваемость. Таким образом, на основе Ti сплавы привлекли большое внимание для использования при повышенных температурах. Попытки улучшить механические свойства материалов на основе Ti часто включают легирование такие элементы, как Zr, Fe, V, C, Nb, W, Cr и Mn. Например, Zr можно добавить, чтобы повысить жаростойкость и коррозионную стойкость. Это очень эффективный способ упрочнения сплавов небольшим количеством Zr. Экспериментальные результаты показали, что Zr является одним из перспективных легирующих элементов для сплавов. Применяется для стабилизации кристаллической решетки L12 из малосимметричного тетрагонального D022. Применяется для повышения пластичности и вязкости. Как и в  $\gamma$ -фазах суперсплавы на основе Ni, (Zr, Ti) Al<sub>3</sub> медленно

растут при высоких температурах, что приводит к устойчивому укреплению Ti-Al. Более того, поскольку Zr также может укрепить  $\beta$ -титановые сплавы, а также уменьшают модуль сплавов на основе Ti, это многообещающий легирующий элемент для сплавов на основе Ti, чтобы добиться лучшей биомеханической совместимости.

Структурные бинарные фазовые диаграммы системы Al-Ti-Zr были хорошо изучены. Согласно источнику, двойная система Ti-Zr является изоморфной системой. Ti и Zr, являются элементами с высокой схожестью, образуя твердые растворы, с гексагонально закрыто упакованной структурой при более низкой температуре и объемно центрированной кубической структурой при повышенной температуре, в полном диапазоне состава. Бинарная система Al-Zr была успешно оценена, где есть десять соединений, то есть  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$ ,  $Zr_5Al_3$ ,  $Zr_3Al_2$ ,  $Zr_4Al_3$ ,  $Zr_5Al_4$ ,  $ZrAl$ ,  $Zr_2Al_3$ ,  $ZrAl_2$  и  $ZrAl_3$ .

Система Ti-Al сложна и имеет большое значение. Несколько критических оценок [17-20] системы Ti-Al имеются, но там все еще есть некоторые противоречивые проблемы. Принимая во внимание  $Ti_3Al_5$  и  $A_2 \leftrightarrow B_2$  в  $\beta$ -фазе (bcc\_A2), Ti-Al система была пересмотрена [21] в 2008 году, решены основные различия между предложенными диаграммами фаз разными авторами, и пришли к выводу, что  $\beta$ -фазе (bcc\_A2) расплавлен конгруэнтно и образование  $\alpha_2(Ti_3Al)$  было перектоитоидальным из  $\alpha$  (hcp\_A3) +  $\beta$ (bcc\_A2). Расчеты Витусевича и др. [21] находятся в хорошем фазовом равновесии и термодинамики. В свете принятой граничной двоичной системы, информация о стабильных твердых фазах в трех бинарной системе суммирована в таблице 1, а также измерены параметры решетки некоторых фаз [22-24].

До сих пор, насколько нам известно, Al-Ti-Zr трехкомпонентная система почти не изучалась. Только фазовые соотношения  $\alpha Ti - \beta Ti - \gamma (TiAl)$  при 1273, 1473 и 1573K [25,26]. Чтобы исследовать сплавы на основе Ti,

включая конструкцию и обработку сплавов, требуется провести обширные исследования фазовых равновесий в тройной системе Al-Ti-Zr.

Таблица 1.1. Стабильные твердые фазы в трех бинарных системах и экспериментальные параметры решетки некоторых фаз.

Phase	Strukturbericht designation	Prototype	Pearson symbol	Lattice parameters			Ref.
				a	b	c	
Al, fcc_A1	A1	Cu	cF4	0.4049	–	–	
$\alpha$ , ( $\alpha$ Ti), hcp_A3 <sup>2</sup>	A3	Mg	hP2	0.3950	–	0.4684	
$\beta$ Ti, bcc_A2 <sup>2</sup>	A2	W	cI2	0.3307	–	–	
				0.3228	–	–	Al <sub>30</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>44</sub>
$\beta_0$ Ti, bcc_B2	B2	CsCl	cI2	–	–	–	
$\alpha$ Zr	A3	Mg	hP2	0.3232	–	0.5148	
$\beta$ Zr <sup>2</sup>	A2	W	cI2	0.3609	–	–	
$\alpha_2$ , Ti <sub>3</sub> Al <sup>2</sup>	DO <sub>19</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	hP8	0.5961	–	0.4793	
				0.5783	–	0.4667	Al <sub>30</sub> Ti <sub>45</sub> Zr <sub>25</sub>
$\gamma$ , TiAl <sup>2</sup>	L1 <sub>0</sub>	AuCu	tP4	0.4005	–	0.4060	
				0.3974	–	0.4072	Al <sub>50</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>20</sub>
				0.3968	–	0.4035	Al <sub>59</sub> Ti <sub>24</sub> Zr <sub>17</sub>
$\epsilon$ (l), TiAl <sub>3</sub> (l)	DO <sub>22</sub>	TiAl <sub>3</sub> (l)	tI32	0.3972	–	–	
$\epsilon$ (h), TiAl <sub>3</sub> (h) <sup>2</sup>	–	TiAl <sub>3</sub> (l)	tI8	0.3849	–	0.8609	
Ti <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	–	Ti <sub>3</sub> Al <sub>5</sub>	tP32	–	–	–	
$\eta$ , TiAl <sub>2</sub> <sup>2</sup>	–	HfGa <sub>2</sub>	tI24	0.3970	–	2.4309	
$\zeta$ , Ti <sub>2-x</sub> Al <sub>5-x</sub> <sup>2</sup>	–	Ti <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	tP28	0.3905	–	2.9196	
Zr <sub>3</sub> Al	L1 <sub>2</sub>	AuCu <sub>3</sub>	cP4	0.4374	–	–	
Zr <sub>2</sub> Al <sup>2</sup>	B8 <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> In	hP6	0.4894	–	0.5928	
Zr <sub>9</sub> Al <sub>3</sub> (h)	D8 <sub>m</sub>	W <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	tI32	1.1049	–	0.5396	
Zr <sub>9</sub> Al <sub>3</sub> (r) <sup>2</sup>		Mn <sub>9</sub> Si <sub>3</sub>	hP16	0.8184	–	0.5702	
				0.8181	–	0.5699	Al <sub>45</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>48</sub>
				0.8204	–	0.5708	Al <sub>30</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>44</sub>
				0.8212	–	0.5691	Al <sub>30</sub> Ti <sub>45</sub> Zr <sub>25</sub>
				0.8217	–	0.5704	Al <sub>50</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>20</sub>
Zr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> <sup>2</sup>	–	Zr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	tP20	0.7630	–	0.6998	
Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> <sup>2</sup>	–	Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	hP7	0.5433	–	0.5390	
				0.5411	–	0.5354	Al <sub>45</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>48</sub>
Zr <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	–	Ga <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub>	hP18	0.8447	–	0.5810	
ZrAl <sup>2</sup>	B <sub>7</sub>	CrB	oC8	0.3353	1.0866	0.4266	
Zr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> <sup>2</sup>	–	Zr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	oF40	0.9601	1.3906	0.5574	
				0.9589	1.3946	0.5578	Al <sub>45</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>48</sub>
ZrAl <sub>2</sub> <sup>2</sup>	C14	MgZn <sub>2</sub>	hP12	0.5280	–	0.8748	
				0.5273	–	0.8827	Al <sub>50</sub> Ti <sub>30</sub> Zr <sub>20</sub>
				0.5293	–	0.8727	Al <sub>59</sub> Ti <sub>24</sub> Zr <sub>17</sub>
ZrAl <sub>3</sub> <sup>2</sup>	DO <sub>23</sub>	Al <sub>3</sub> Zr	tI16	0.4315	–	1.693	

### Экспериментальные данные

Эта работа заключалась в экспериментальном изучении фазовых соотношений Al-Ti-Zr системы при 1273K, путем отбора образцов сплава. Было подготовлено более 38 образцов для измерения изотермических участков тройной системы Al-Ti-Zr при 1273K. Начиная с (Ti: 99,999%, Al: 99,99%, Zr: 99,99%, Китай, Новые металлические материалы Technology Co., Ltd.) были использованы для подготовки экспериментальных сплавов. Вес каждого образца был примерно 5 грамм. Предопределенно массу каждого материала взвешивали, затем плавил дугой на медной пластине с водяным охлаждением в среде аргона, с титаном в качестве газопоглотительного материала расположенного в дуговой камере. Чтобы обеспечить хорошую однородность образцов, все образцы переворачивались перед каждым плавлением и повторно плавилась по меньшей мере по 3 раза. Потеря веса не превышала 1%. Полученные сплавы герметизировали в капсуле на двуокиси

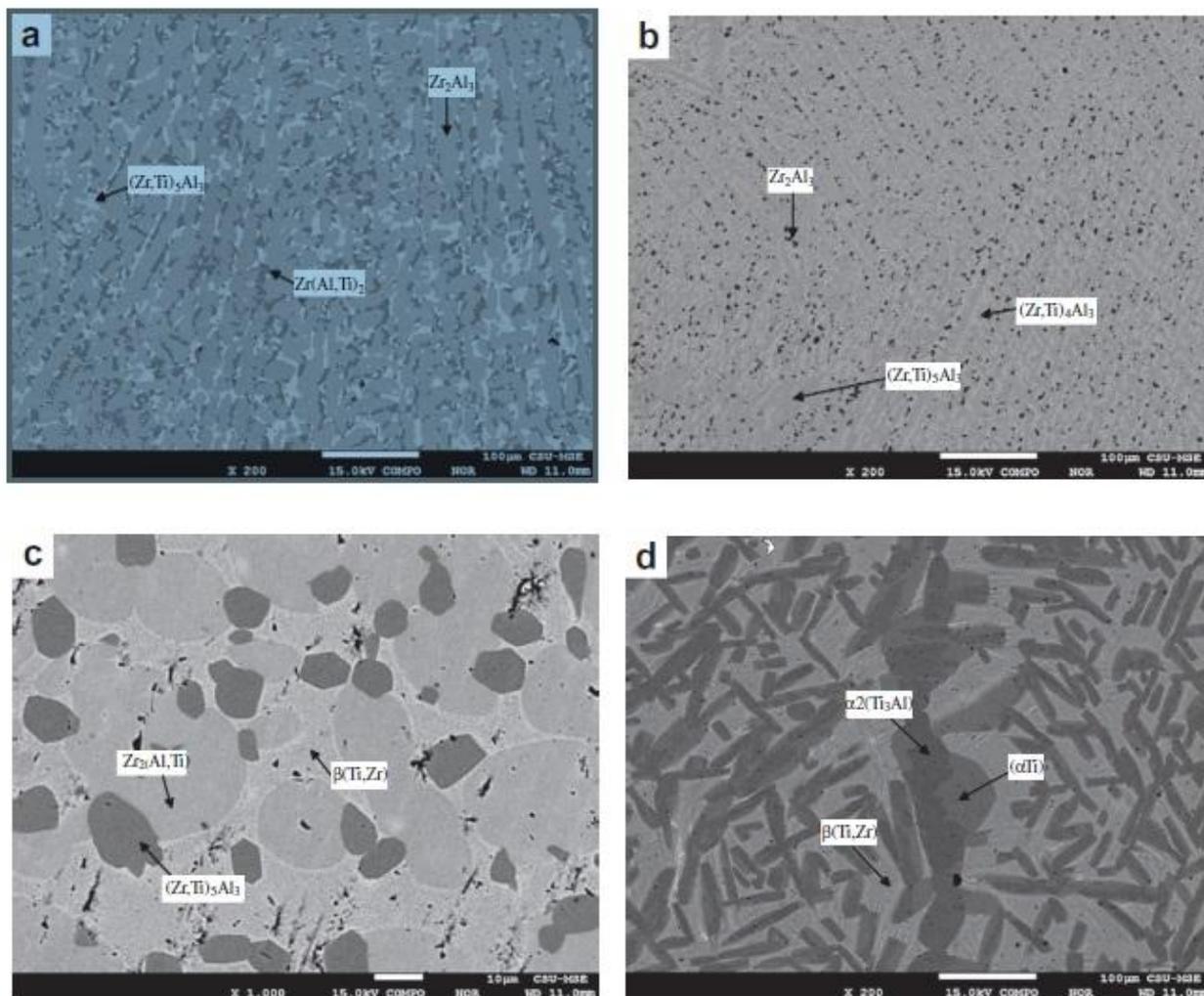
кремния, заполненной аргоном высокой чистоты, а затем отжигали при 1273К в течении 1440 ч в диффузионной печи. После отжига сплавы вынимали и закаливали в воде.

Отожженные образцы были отполированы и отправлены на микроструктурный анализ. Исследования сплавов проводили с использованием электронного зондового микроанализа (EPMA) (JXA-8800R, JEOL, Япония). Изображения, представленные в этом исследовании, были средними значениями пяти измерений. Стандартное отклонение измеренной концентрации составляет  $\pm 0,6\%$ . Общая масса Al, Zr и Ti в каждой фазе находится в диапазоне 97%-100%, поэтому реакцией между образцами и капсулами кремнезема можно пренебречь. Дифракция рентгеновских лучей (XRD) также проводилась с отожженными сплавами с использованием излучения CuK $\alpha$  на рентгеновском дифрактометре Rigaku D-max / 2550 VB + на 40кВ и 300мА. Фазовая идентификация и параметры решетки каждой фазы были рассчитаны с использованием программы Jade 5.

### Результаты и их обсуждение

Образцы BSE (обратного рассеянного электрона) типичного тройного сплава системы Al-Ti-Zr после отжига при 1273К представлены на рис. 1.8. Все образцы отображают четко определенную трехфазную структуру или двухфазную структуры и не более 3-х фаз в отожженных сплавах, подразумевая, что полное равновесие достигнуто или почти достигнуто для отожженных сплавов Al-Ti-Zr. Как видно на рис.1.8 (a), микроструктура сплава Al<sub>55</sub>Ti<sub>7</sub>Zr<sub>38</sub> состояла из темного Zr(Al, Ti)<sub>2</sub>, серый Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и светло-серый (Zr, Ti)<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, указывающий, что этот сплав был расположен в трехфазном поле Zr(Al, Ti)<sub>2</sub> + Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + (Zr, Ti)<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>. В то время как сплав Al<sub>45</sub>Ti<sub>7</sub>Zr<sub>48</sub> находился в (Zr, Ti)<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> + Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + (Zr, Ti)<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> (см. рис. 1.8 (b) и 1.9) и сплав Al<sub>32</sub>Ti<sub>14</sub>Zr<sub>54</sub> содержал три фазы, то есть (Zr, Ti)<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>, (Zr, Ti)<sub>2</sub>Al и  $\beta$ -фазу, как показано на рис.1.8 (c). Кроме того, трехфазное

равновесие  $\beta(\text{Ti, Zr}) + \alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + \alpha(\text{Ti})$  было идентифицировано в  $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{70}\text{Zr}_{10}$ , как показано на рис.1.8 (d).



(a) сплав  $\text{Al}_{55}\text{Ti}_7\text{Zr}_{38}$  (%), (b) сплав  $\text{Al}_{45}\text{Ti}_7\text{Zr}_{48}$  (%), (c)  $\text{Al}_{32}\text{Ti}_{14}\text{Zr}_{54}$  (%), (d) сплав  $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{70}\text{Zr}_{10}$  (%).

Рисунок 1.8. Изображения BSE тройных сплавов Al-Ti-Zr, отожженных при 1273 К в течение 1440 ч.

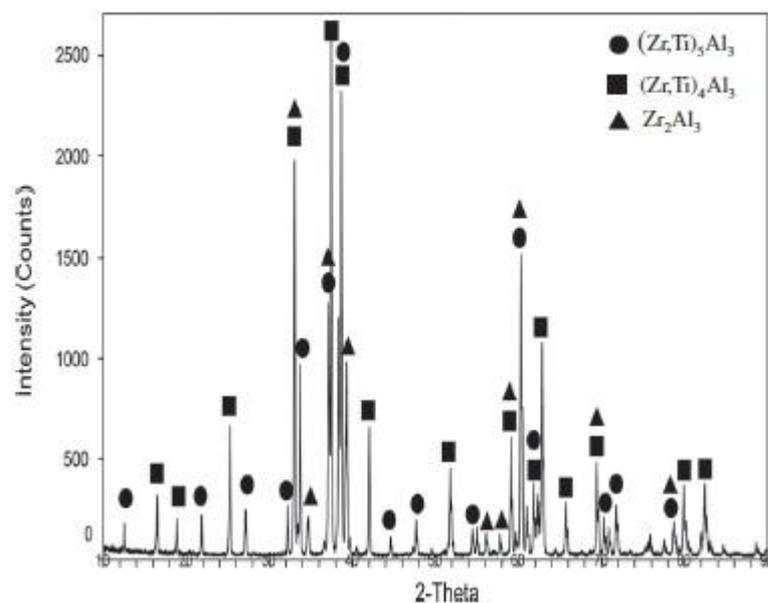


Рисунок 1.9. Схема XRD фаз, сосуществующих в сплаве Al45Ti7Zr48 (%)

Сосуществование двух фаз,  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$  и  $(\text{Zr}, \text{Ti})_5\text{Al}_3$ , в сплаве Al30Ti45Zr25 может быть четко идентифицировано с использованием EPMA (рис.1.10 (a)) и XRD. Равновесие между  $\beta(\text{Ti}, \text{Zr})$  и  $(\text{Zr}, \text{Ti})_5\text{Al}_3$  наблюдается в сплаве Al30Ti26Zr44 (см. рис.1.11). В сочетании с равновесием в сплавах Al32Ti14Zr54, Al20Ti70Zr10, Al30Ti45Zr25 и Al30Ti26Zr44, можно автоматически вывести, что трехфазное равновесие  $\beta(\text{Ti}, \text{Zr}) + \alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + (\text{Zr}, \text{Ti})_5\text{Al}_3$  существует при 1273К. На рис.1.12(a) показана микрофотография BSE сплава Al50Ti30Zr20, который характеризовался 3-фазным равновесием  $\text{Zr}(\text{Al}, \text{Ti})_2 + \gamma(\text{TiAl}) + (\text{Zr}, \text{Ti})_5\text{Al}_3$ , согласно результатом XRD, показанным на рис.1.12(b). Он также может, из рис.1.13 видно, что сплав Al59Ti24Zr17 содержит  $\text{Zr}(\text{Al}, \text{Ti})_2$  и  $\gamma(\text{TiAl})$  в равновесии.

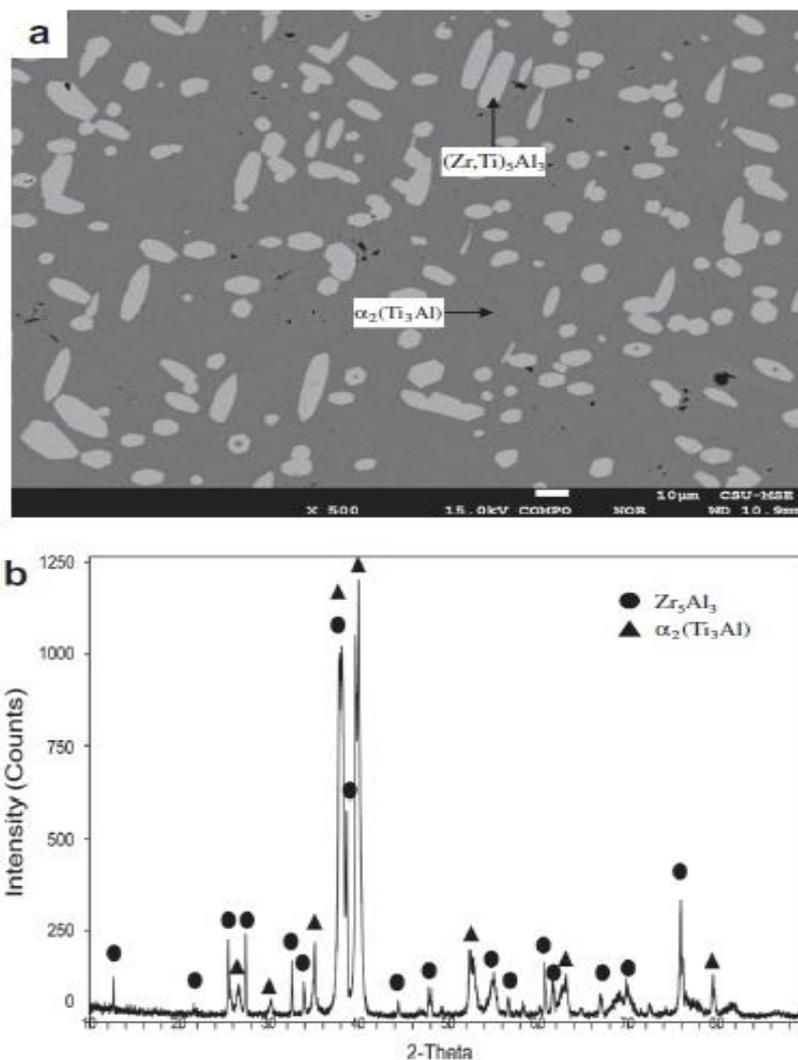


Рисунок 1.11. Фазы, сосуществующие в сплаве Al<sub>30</sub>Ti<sub>45</sub>Zr<sub>25</sub> (%). (a) изображение BSE, (b) XRD шаблон.

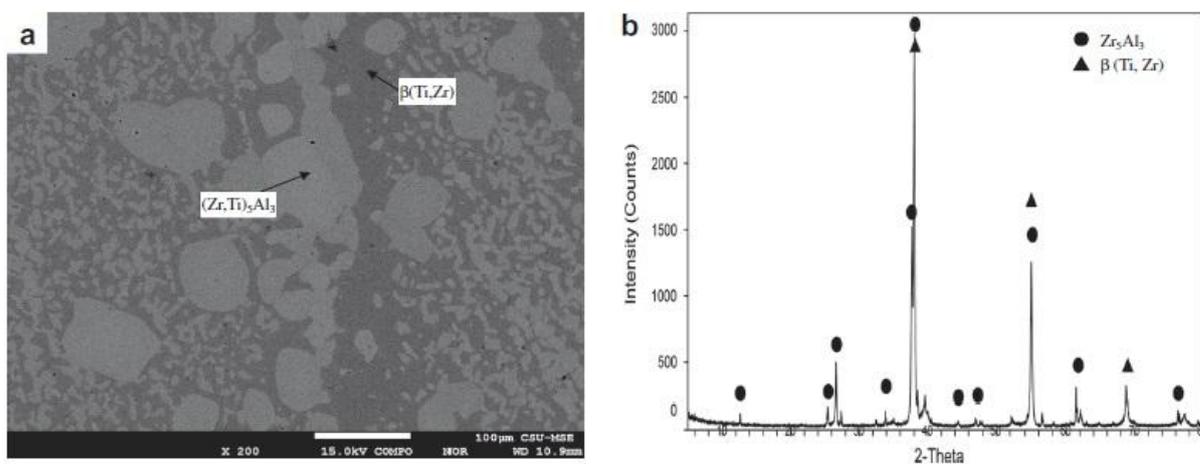


Рисунок 1.12. Фазы, существующие в сплаве Al<sub>30</sub>Ti<sub>26</sub>Zr<sub>44</sub> (%). (a) изображение BSE, (b) шаблон XRD.

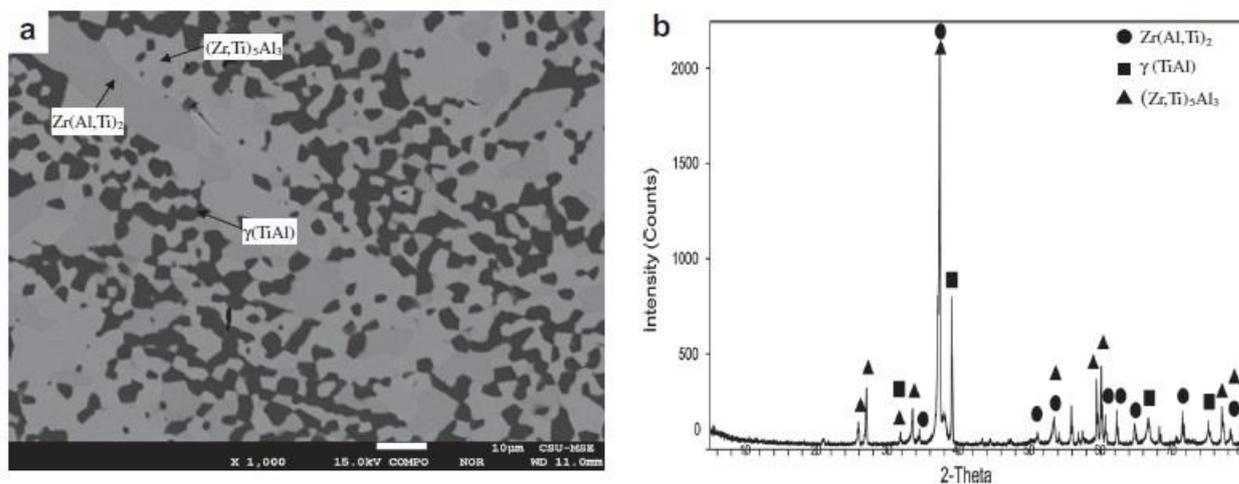


Рисунок 1.13. Фазы, существующие в сплаве Al<sub>50</sub>Ti<sub>30</sub>Zr<sub>20</sub> (%)

(a) изображение BSE, (b) шаблон XRD.

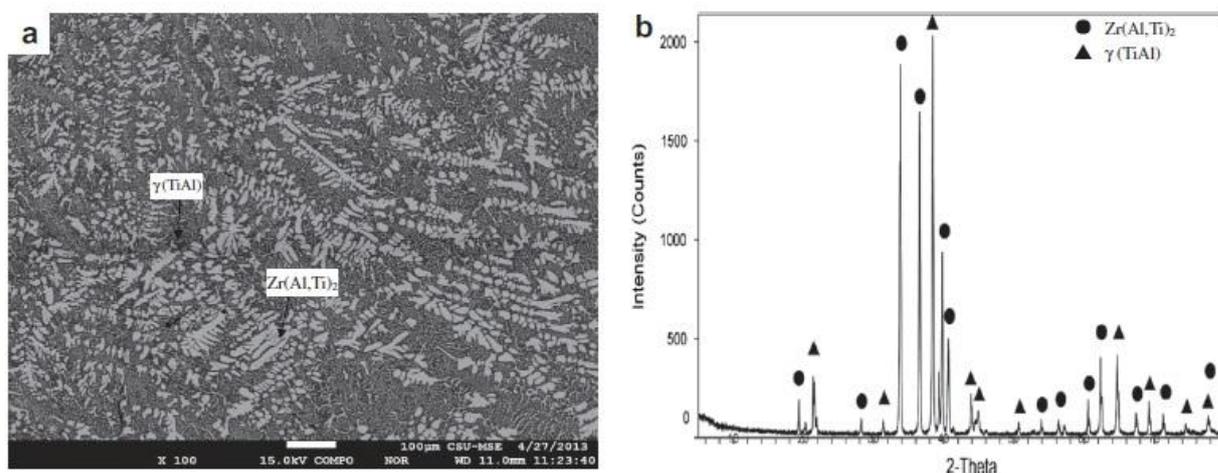


Рисунок 1.14. Фазы, существующие в сплаве Al<sub>59</sub>Ti<sub>24</sub>Zr<sub>17</sub> (%)

(a) изображение BSE, (b) шаблон XRD.

Следует отметить, что большинство параметров решетки, полученных в этой работе (таблица 1) согласуются с литературными данными. В целом, параметры решетки фазы (Zr, Ti)<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> показывают возрастающую тенденцию с увеличением количества Zr, замененного на Ti.

Согласно бинарной фазовой диаграмме Al-Zr, фазы Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> и ZrAl должен быть стабильным при 1273K. Хотя некоторые фазовые области малы и их непосредственно трудно обнаружить, это может быть обосновано выводением из других фазовых областей, что существуют две трехфазные

области.  $Zr_2Al_3 + ZrAl + (Zr, Ti)_4Al_3$  и  $(Zr, Ti)_4Al_3 + Zr_3Al_2 + (Zr, Ti)_5Al_3$  существуют при 1273 К.

Фазы, находящиеся в различных образцах, отожженных при 1273К, суммированы в таблице 1.2. Таким образом, изотермический разрез Al-Ti-Zr тройной системы при 1273К был создан, как показано на рис. 7. В изотермическом разрезе, 10 трехфазных областей были полностью определены, включая  $\varepsilon(TiAl_3) + (Zr, Ti)Al_3 + \zeta(Ti_2Al_5)$ ,  $(Zr, Ti)Al_3 + \zeta(Ti_2Al_5) + \eta(TiAl_2)$ ,  $Zr(Al, Ti)_2 + (Zr, Ti)Al_3 + \eta(TiAl_2)$ ,  $Zr(Al, Ti)_2 + \gamma(TiAl) + \eta(TiAl_2)$ ,  $Zr(Al, Ti)_2 + \gamma(TiAl) + (Zr, Ti)_5Al_3$ ,  $Zr(Al, Ti)_2 + Zr_2Al_3 + (Zr, Ti)_5Al_3$ ,  $(Zr, Ti)_4Al_3 + Zr_2Al_3 + (Zr, Ti)_5Al_3$ ,  $\alpha_2(Ti_3Al) + \gamma(TiAl) + (Zr, Ti)_5Al_3$ ,  $\beta(Ti, Zr) + (Zr, Ti)_5Al_3 + (Zr, Ti)_2Al$  и  $\beta(Ti, Zr) + \alpha_2(Ti_3Al) + \alpha(Ti)$ . Кроме того, другие 4 трехфазные области, то есть  $\beta(Ti, Zr) + (Zr, Ti)_5Al_3 + \alpha_2(Ti_3Al)$ ,  $L + \varepsilon(TiAl_3) + (Zr, Ti)Al_3$ ,  $Zr_2Al_3 + ZrAl + (Zr, Ti)_4Al_3$  и  $(Zr, Ti)_4Al_3 + Zr_3Al_2 + (Zr, Ti)_5Al_3$  могут быть выведены с составами вершин в определенный треугольник.

Таблица 1.2. Равновесный состав тройной системы Al-Ti-Zr, определенный в этой работе.

Alloy (at.%)	Phase equilibria Phase1/Phase2/Phase3	Composition (at.%)					
		Phase1		Phase2		Phase3	
		Ti	Al	Ti	Al	Ti	Al
Al <sub>74</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>10</sub>	$\varepsilon(TiAl_3)/(Zr, Ti)Al_3/\zeta(Ti_2Al_5)$	18.5	74.0	12.1	75.0	18.2	72.5
Al <sub>72</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>13</sub>	$(Zr, Ti)Al_3/\zeta(Ti_2Al_5)/\eta(TiAl_2)$	9.4	74.0	14.7	72.6	26.9	67.2
Al <sub>70</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>15</sub>	$Zr(Al, Ti)_2/(Zr, Ti)Al_3/\eta(TiAl_2)$	3.5	66.5	6.9	73.6	21.7	66.8
Al <sub>63</sub> Ti <sub>12</sub> Zr <sub>12</sub>	$Zr(Al, Ti)_2/\gamma(TiAl)/\eta(TiAl_2)$	5.3	65.1	37.9	57.2	21.7	65.6
Al <sub>70</sub> Ti <sub>2</sub> Zr <sub>5</sub>	$\zeta(Ti_2Al_5)/\eta(TiAl_2)$	21.7	72.1	30.9	66.0		
Al <sub>63</sub> Ti <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub>	$\gamma(TiAl)/\eta(TiAl_2)$	37.2	60.4	30.9	65.7		
Al <sub>59</sub> Ti <sub>2</sub> Zr <sub>17</sub>	$Zr(Al, Ti)_2/\gamma(TiAl)$	21.4	37.1	48.9	24.6		
Al <sub>50</sub> Ti <sub>13</sub> Zr <sub>20</sub>	$Zr(Al, Ti)_2/\gamma(TiAl)/(Zr, Ti)_5Al_3$	8.7	60.1	41.5	50.6	30.5	39.2
Al <sub>55</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>38</sub>	$Zr(Al, Ti)_2/Zr_2Al_3/(Zr, Ti)_5Al_3$	6.4	59.8	0.8	60.9	19.4	39.2
Al <sub>45</sub> Ti <sub>7</sub> Zr <sub>48</sub>	$(Zr, Ti)_4Al_3/Zr_2Al_3/(Zr, Ti)_5Al_3$	5.6	43.4	0.3	59.8	14.0	38.8
Al <sub>43</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>10</sub>	$\alpha_2(Ti_3Al)/\gamma(TiAl)/(Zr, Ti)_5Al_3$	58.3	34.9	44.1	47.5	32.0	37.5
Al <sub>43</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>2</sub>	$\alpha_2(Ti_3Al)/\gamma(TiAl)$	61.9	37.1	52.7	45.6		
Al <sub>33</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>22</sub>	$\alpha_2(Ti_3Al)/(Zr, Ti)_5Al_3$	51.7	30.5	25.9	37.5		
Al <sub>30</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>25</sub>	$\alpha_2(Ti_3Al)/(Zr, Ti)_5Al_3$	52.1	28.0	24.2	38.0		
Al <sub>27</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>30</sub>	$\beta(Ti, Zr)/(Zr, Ti)_5Al_3$	48.9	24.6	21.4	37.1		
Al <sub>30</sub> Ti <sub>2</sub> Zr <sub>44</sub>	$\beta(Ti, Zr)/(Zr, Ti)_5Al_3$	35.1	23.7	16.5	37.3		
Al <sub>34</sub> Ti <sub>8</sub> Zr <sub>48</sub>	$\beta(Ti, Zr)/(Zr, Ti)_5Al_3$	29.9	22.2	14.2	37.7		
Al <sub>32</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>54</sub>	$\beta(Ti, Zr)/(Zr, Ti)_5Al_3/(Zr, Ti)_2Al$	24.6	20.8	12.4	37.5	10.6	33.5
Al <sub>30</sub> Ti <sub>2</sub> Zr <sub>68</sub>	$(Zr, Ti)_2Al/\beta(Ti, Zr)$	1.7	33.2	3.1	6.4		
Al <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>70</sub>	$(Zr, Ti)_2Al/\beta(Ti, Zr)$	4.6	32.7	12.9	13.5		
Al <sub>20</sub> Ti <sub>70</sub> Zr <sub>10</sub>	$\beta(Ti, Zr)/\alpha_2(Ti_3Al)/\alpha(Ti)$	70.3	18.7	69.7	22.4	75.0	19.2
Al <sub>20</sub> Ti <sub>79</sub> Zr <sub>1</sub>	$\alpha_2(Ti_3Al)/\alpha(Ti)$	76.4	22.8	81.1	18.1		
Al <sub>12</sub> Ti <sub>83</sub> Zr <sub>5</sub>	$\beta(Ti, Zr)/\alpha(Ti)$	83.6	10.7	82.4	13.5		

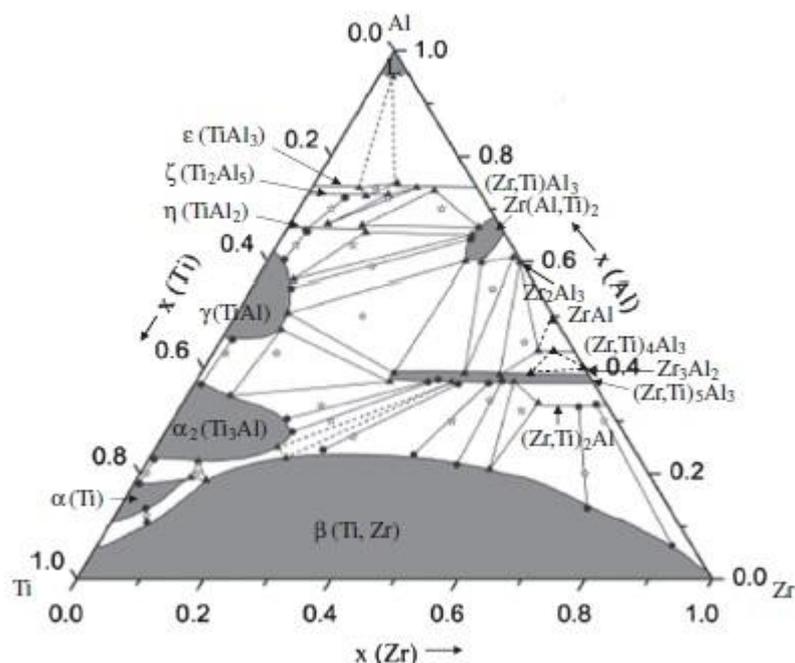


Рисунок 1.15. Экспериментально определенные изотермические участки системы Al-Ti-Zr при 1273 К.

Недавно было сообщено о тройной системе  $Zr_2TiAl$  со структурой L21 в системе Al-Ti-Zr. Однако она не наблюдалась в настоящей работе. Следует отметить, что образцы отжигали при 1273К только в течение 20 дней. Кроме того, так называемая фаза  $Zr_2TiAl$ , сосуществовала с обогащенными Al и обогащенными Ti фазами.

Это, очевидно, противоречит нынешним фазовым составам. Таким образом, считается, что сплав " $Zr_2TiAl$ ", отожженный в течение 480 часов, не был в равновесном состоянии и  $Zr_2TiAl$  должен быть неравновесной фазой при 1273К.

Кстати, максимальная растворимость Ti в  $(Zr, Ti)Al_3$ ,  $(Zr, Ti)_4Al_3$ ,  $(Zr, Ti)_5Al_3$  и  $(Zr, Ti)_2Al$  оказалась до 9,4%, 5,6%, 32,0% и 10,6%. Однофазные области  $(Zr, Ti)Al_3$ ,  $(Zr, Ti)_4Al_3$ ,  $(Zr, Ti)_5Al_3$  и  $(Zr, Ti)_2Al$  вдоль изоконцентра Al, это означает, что определенное количество атомов Zr было заменено атомами Ti. Фаза  $Zr(Al, Ti)_2$ , расположенная вдоль изоконцентра Zr, означает замену Al на Ti. Максимальная растворимость Ti

в  $Zr(Al, Ti)_2$  оказалось равным 8,7%. Фазы  $Zr_2Al_3$ ,  $(Zr, Ti)Al_3$  и  $(Zr, Ti)_4Al_3$  не показало хорошего твердого раствора при 1273К. Между тем, растворимость Zr в фазе  $\alpha_2(Ti_3Al)$  была измерена при 20%. Растворимость Zr в фазе  $\epsilon(TiAl)$  была измерена примерно при 9%. Кроме того, максимальная растворимость Zr в  $\epsilon(TiAl_3)$ ,  $\zeta(Ti_2Al_5)$  и  $\gamma(TiAl_2)$  была измерена и составляла 9,3%, 12,7% и 11,5%. Кроме того, существовала большая область непрерывного ОЦК  $\beta(Ti, Zr)$  при 1273К, что связано с высоким содержанием Al.

#### Выводы

Изотермическое сечение тройной системы Al-Ti-Zr при 1273К была экспериментально определена с использованием рассеянного электрона, электронного зондового микроанализа и рентгеновской дифракции. Особенности этой системы, было образование большой области  $\beta$ -фазы (Ti, Zr) непрерывной ОЦК, а также расширенных твердых растворов основанных на двойных фазах. Кроме того, следует отметить, что большая растворимость Ti была идентифицирована в фазе  $(Zr, Ti)_5Al_3$  и была равной 32,0%. Фазовые равновесия тройной Al-Ti-Zr система обеспечивает необходимую поддержку для термодинамической оценки этой системы и практическое применение для Ti-сплавов. Однако знания о тепловом поведении, а также о надежных низкотемпературных фазовых равновесиях необходимо изучать при полной тройной системы.[32]

#### 1.1.4 Изотермический участок тройной системы Al-Ti-Zr при 1073 К

В сочетании с высокотемпературной прочностью и стойкостью к окислению, имея низкую плотность и низкую теплопроводность, делают сплавы Ti-Al суперсплавами, применяемые в газовых двигателях и турбинах. Среди интерметаллидных сплавов Ti-Al на основе  $\gamma$ -TiAl и  $TiAl_3$  являются важными и широко применяемыми сплавами. Легирование иными элементами улучшило механические характеристики Ti-Al сплавов.

Например, добавление Zr улучшает пластичность и вязкость и, следовательно, улучшает обрабатываемость сплавов на основе Ti-Al при комнатной температуре. Кроме того, добавление Zr благоприятствует образованию фазы  $Al_3Zr$ , которая может служить в качестве потенциального ядра зародышеобразования для  $\alpha(Al)$ , таким образом, приводит к гомогенной микроструктуре с улучшенной обрабатываемостью соответствующих сплавов Ti-Al. Чтобы лучше понять влияние легирующего элемента Zr в сплавах Ti-Al, необходимы фазовые равновесия связанной системы Al-Ti-Zr.

Составляющие двойные системы хорошо изучены экспериментально и динамически оцениваются в литературе. Бинарная система Ti-Zr является изоморфной системой. Бинарные системы Al-Zr и Ti-Al были успешно оценены. Соответственно с включенными промежуточными соединениями, то есть  $Zr_3Al$ ,  $Zr_2Al$ ,  $Zr_5Al_3$ ,  $Zr_3Al_2$ ,  $Zr_4Al_3$ ,  $Zr_5Al_4$ ,  $ZrAl$ ,  $Zr_2Al_3$ ,  $ZrAl_2$ ,  $ZrAl_3$  и  $TiAl_3$  (h),  $TiAl_3$  (l),  $Ti_2Al_5$ ,  $TiAl_2$ ,  $Ti_3Al_5$ ,  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . Информация о стабильных твердых фазах в этих двоичных системах приведена в таблице 1

Таблица 1.3. Стабильные твердые фазы в трех бинарных системах

Phase	Temperature range/°C	Pearson symbol	Prototype	Lattice parameter/nm			Comment
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\alpha(\text{Zr})$	<863	hP2	Mg	0.3232	–	0.5148	Pure-Zr at 25 °C
$\alpha(\text{Al})$	660.452	cF4	Cu	0.4050	–	–	Pure-Al at 25 °C
$\beta(\text{Zr})$	1855–863	cI2	W	0.3609	–	–	Pure-Zr at 25 °C
$\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$	<1164	hP8	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	0.5806	–	0.4655	Zr-rich
$\text{TiAl}(\gamma)$	<1463	tP4	CuAu	0.4005	–	0.4070	46.7%–66.5%Al
$\text{TiAl}_2(\eta)$	<1199	oC12	$\text{ZrGa}_2$	1.2088	0.3946	0.4029	–
$\text{Ti}_3\text{Al}_5$	<810	tP32	$\text{Ti}_3\text{Al}_5$	1.1293	–	0.4038	–
$\text{Ti}_2\text{Al}_5$	1416–990	tP28	$\text{Ti}_2\text{Al}_5$	0.3905	–	2.9196	–
$\text{TiAl}_3(\text{h})$	950–1393	tI8	$\text{TiAl}_3$	0.3849	–	0.8609	74.5%–75% Al
$\text{TiAl}_3(\text{l})$	<950	tI32	$\text{TiAl}_3(\text{l})$	0.3877	–	3.3828	74.5%–75% Al
$\text{ZrAl}_3$	<1580	tI16	$\text{ZrAl}_3$	0.4007	–	1.7286	68.5%–70.9%Al
$\text{ZrAl}_2$	<1660	hP12	$\text{MgZn}_2$	0.5281	–	0.8748	Al-rich
$\text{Zr}_2\text{Al}_3$	<1590	oF40	$\text{Zr}_2\text{Al}_3$	0.9617	1.3934	0.5584	–
$\text{ZrAl}$	<1275	oC8	CrB	0.3359	–	1.0887	–
$\text{Zr}_5\text{Al}_4$	$\leq 1550$	–	$\text{Ti}_5\text{Ga}_4$	0.8432	–	0.5791	–
$\text{Zr}_4\text{Al}_3$	<1020	hP7	$\text{Zr}_4\text{Al}_3$	0.5433	–	0.5390	–
$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	1400–1000	–	$\text{W}_5\text{Si}_3$	1.1043	–	0.5392	–
$\text{Zr}_3\text{Al}_2$	<1480	tP20	$\text{Zr}_3\text{Al}_2$	0.7633	–	0.6996	–
$\text{Zr}_2\text{Al}$	$\leq 1215$	hP6	$\text{Ni}_2\text{In}$	0.4894	–	0.5928	–
$\text{Zr}_3\text{Al}$	$\leq 920$	cP4	$\text{Cu}_3\text{Au}$	0.4372	–	–	–

Фазовые соотношения в тройной системе Al-Ti-Zr далеки от завершения. Доступен только изотермический участок системы Al-Ti-Zr при 1273К. Для содействия проектированию и изготовлению сплавов на основе Ti-Al необходимо провести обширное исследование фазовых равновесий в тройной системе Al-Ti-Zr. Настоящая работа состоит в том, чтобы определить изотермические сечения тройной системы Al-Ti-Zr при 1073К экспериментально с использованием метода диффузионной тройки в сочетании с выборкой сплава.

Настоящая работа заключалась в экспериментальном изучении фазовых соотношений системы Al-Ti-Zr при 1073К путем диффузионного тройного и сплавного отбора проб Ti (99,999%), Al (99,99%) и Zr (99,99%) (масс-фракция) использовали в качестве исходных материалов, которые были закуплены в China New Metal Materials Technology Co., Ltd. Заданное количество каждого сырья взвешивалось аналитическим способом, затем плавление дуги с охлаждением медной подкладки, тигель в среде защитного газа аргона с титаном в качестве геттера материала, помещенный в дуговую

камеру. Обеспечивая хорошую гомогенность образцов, все образцы переворачивались перед каждой плавкой и повторно переплавлены не менее 3 раз. Потери массы не превышали 1%.

Метод изготовления тройного сплава можно найти в [20]. Ti, Zr специально подготавливались в виде пуговички, TiAl<sub>3</sub> был приведен в надлежащие форму (кубовидный 3 мм × 3 мм × 10 мм и цилиндрической оболочкой с прямоугольными отверстиями). Поверхность образцов была уменьшена, зачищена, отполирована, а затем собиралась в прямоугольник, как показано на рис.1.16. Затем собранная диффузионная тройка загружалась в банки, изготовленные из высокочистого Ti (схематически показано на рис.1.16 (b)) и подвергали воздействию горячего изостатического прессования (HIP) при 1073К, 200 МПа в течение 4 часов. Верхняя и нижняя крышки HIP могут быть заварены электронным лучом.

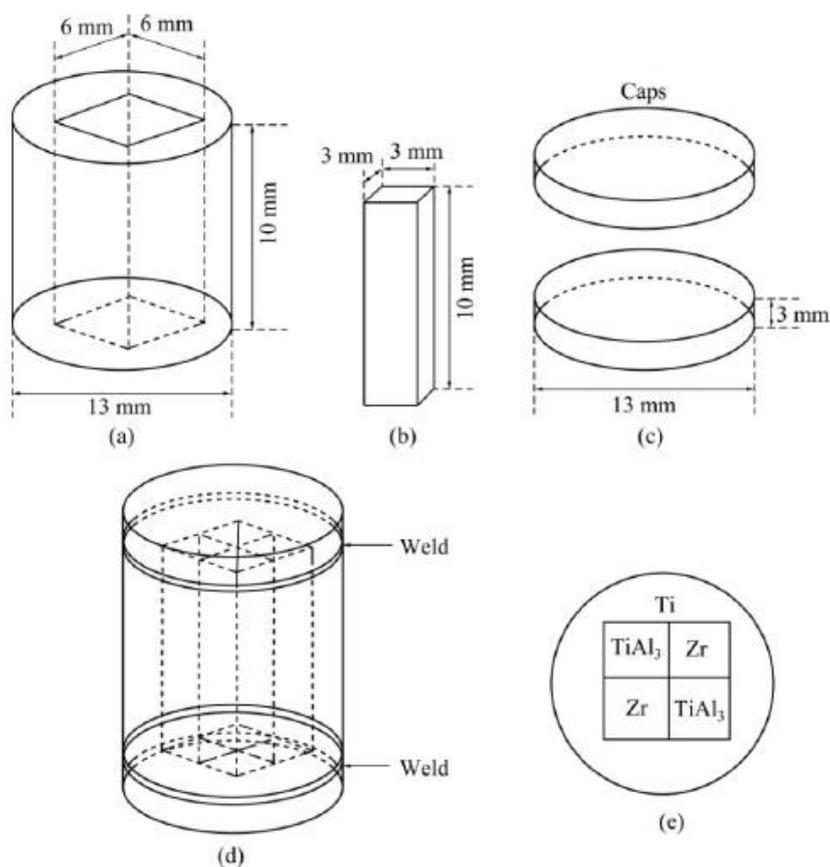
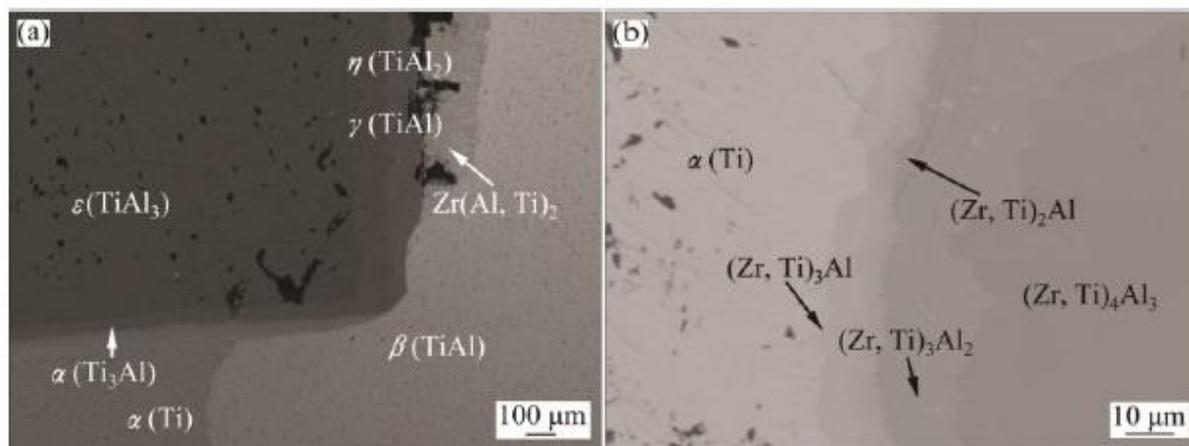


Рисунок 1.16. Схематическая иллюстрация компонентов (а-с), сборки (d) и поперечного сечения (e) диффузионной тройной системы TiAl<sub>3</sub>-Ti-Zr

Полученная диффузионная тройная система была запечатана в капсуле с диоксидом кремния, заполненной аргоном высокой чистоты, а затем отжиг при 1073К для 2400 ч. в диффузионной печи (погрешность температуры находится в пределах 5°C). После отжига образцы закаливали в воде.

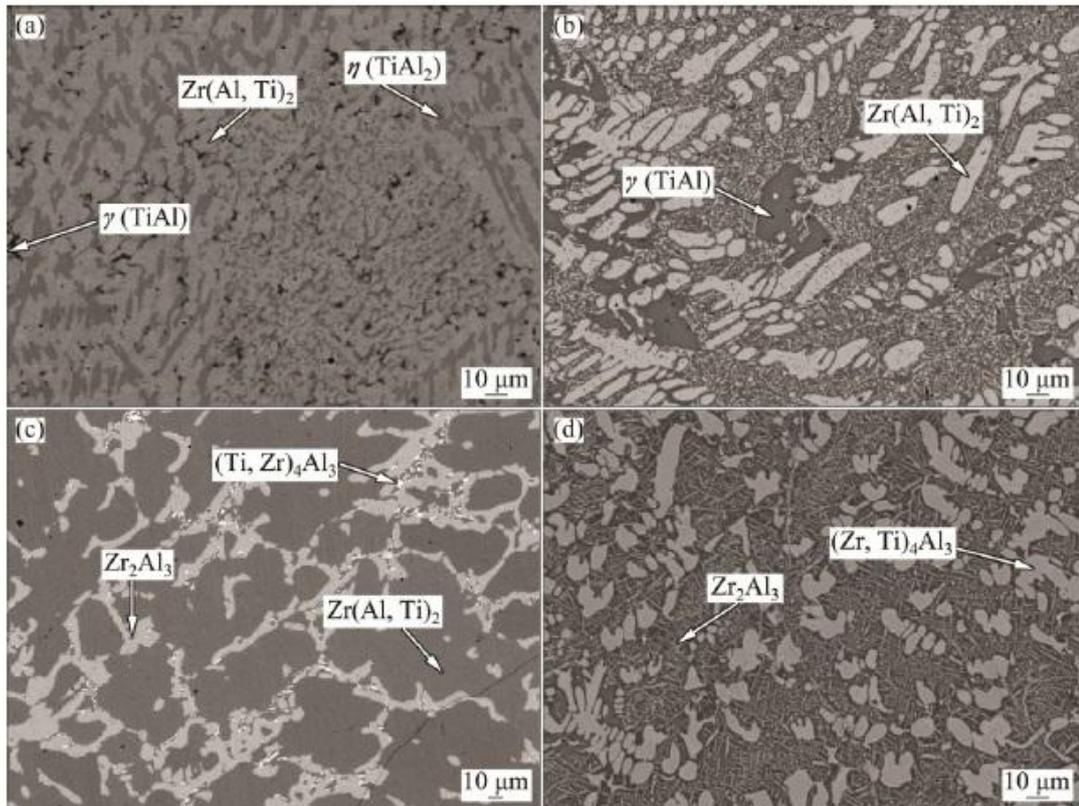
Оттоженные образцы полировали, провели микроструктурное исследование сплавов, используя электронный микроанализатор (JXA-8800R, JEOL, Япония). Подход к определению фазы равновесия из диффузионной тройки полагается на предположение локального равновесия на границе раздела фаз. Составы уравновешенных сплавов в этом исследовании имели средние значение пяти измерений. Стандартное отклонение измеренной концентрации составляет  $\pm 0,6\%$ . Общая масса фракции Al, Zr и Ti в каждой фазе находятся в диапазоне от 97% -100%, поэтому связью между образцами и кремнеземными капсулами можно пренебречь.

На рис. 1.17 показаны обратные изображения электронов диффузионного тройного отжига при 1073К в течение 2400 ч. Во время долговременной диффузионной обработки диффузия между Al, Ti и Zr имела место. Выполняя анализ EPMA, обширная информация о фазовых равновесиях получена. Из рис. 1.17 (а) видно, что несколько диффузионных слоев (соответствующих различным фазам) существуют в тройной системе. Измеряя состав фаз вблизи тройных точек, 3 трехфазных поля могут быть  $(\text{TiAl}) + \text{Zr}(\text{Al}, \text{Ti})_2 + \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\gamma(\text{TiAl}) + \alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + \alpha(\text{Ti}) + \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$  и 9 двухфазных полей  $\varepsilon(\text{TiAl}_3) + \eta(\text{TiAl}_2)$ ,  $\eta(\text{TiAl}_2) + \gamma(\text{TiAl})$ ,  $\gamma(\text{TiAl}) + \alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ ,  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + \alpha(\text{Ti})$ ,  $\alpha(\text{Ti}) + \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\gamma(\text{TiAl}) + \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\text{Zr}(\text{Al}, \text{Ti})_2 + \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ ,  $\gamma(\text{TiAl}) + \text{Zr}(\text{Al}, \text{Ti})_2$ . Более того, из области диффузии TiAl<sub>3</sub>-Zr, показанной на рис. 1.17 (b), можно различать 5 слоев, то есть  $\alpha(\text{Zr})$ ,  $(\text{Zr}, \text{Ti})_3\text{Al}$ ,  $(\text{Zr}, \text{Ti})_2\text{Al}$ ,  $(\text{Zr}, \text{Ti})_3\text{Al}_2$  и  $(\text{Zr}, \text{Ti})_4\text{Al}_3$ . Следовательно, 4 дополнительных двухфазных равновесий,  $\alpha(\text{Zr}) + (\text{Zr}, \text{Ti})_3\text{Al}$ ,  $(\text{Zr}, \text{Ti})_3\text{Al} + (\text{Zr}, \text{Ti})_2\text{Al}$ ,  $(\text{Zr}, \text{Ti})_2\text{Al} + (\text{Zr}, \text{Ti})_3\text{Al}_2$  и  $(\text{Zr}, \text{Ti})_3\text{Al}_2 + (\text{Zr}, \text{Ti})_4\text{Al}_3$ . Фаза равновесия из диффузионной тройки суммированы в таблицу 1.3.



(а) площадь тройного перехода; (б) диффузионная область TiAl<sub>3</sub>-Zr  
 Рисунок 1.17. Электронное СЭМ обратного рассеяния TiAl<sub>3</sub>-Ti-Zr, многократный отжиг при 1073 К в течение 2400 ч

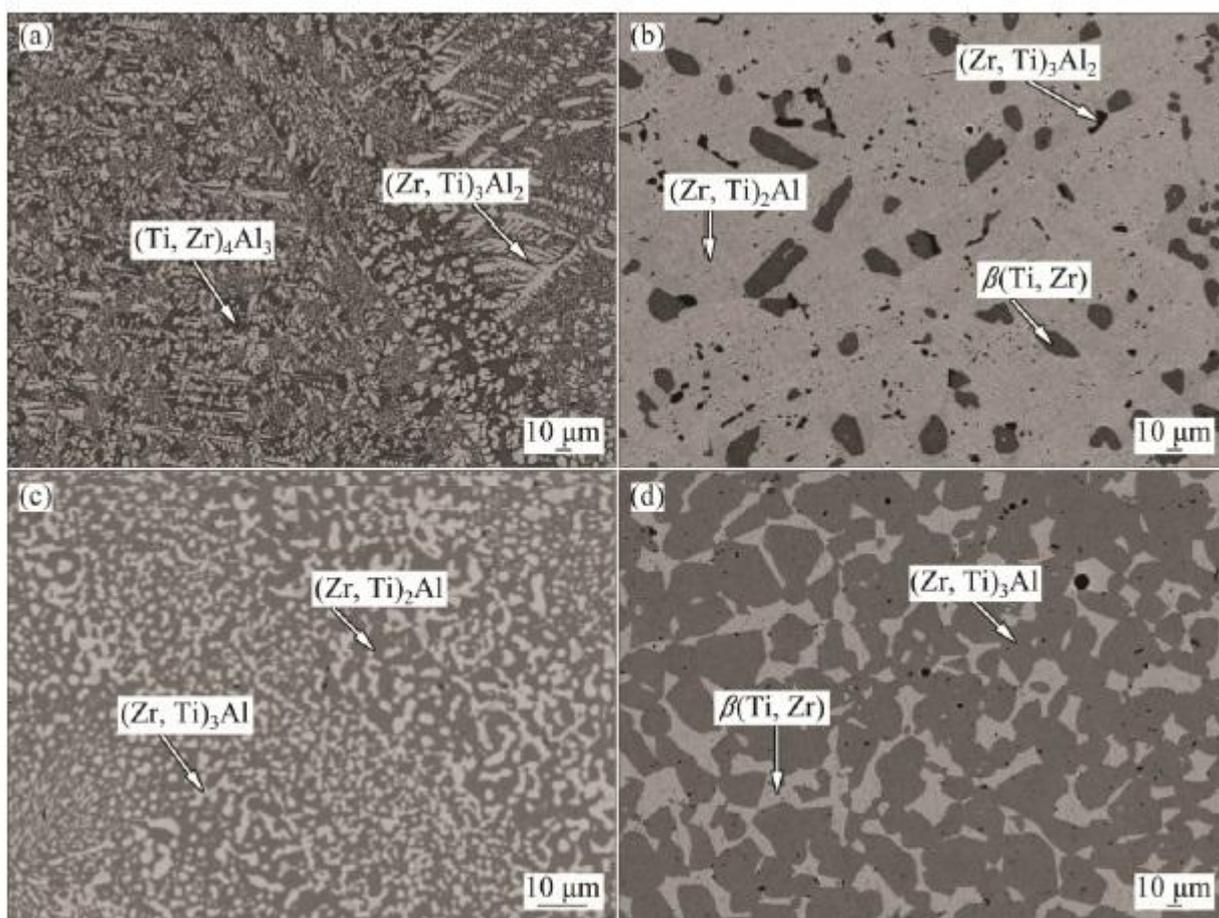
Обратно рассеянные электронные (BSE) изображения типичных тройных сплавов Al-Ti-Zr после отжига при 1073К представлены на рис. 1.18 и 1.19. Все образцы отображают четко определенную трехфазную или двухфазную структуру, подразумевая, что равновесие достигнуто или почти достигнуто для отожженных сплавов Al-Ti-Zr. В Al<sub>63</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>12</sub> (мольная доля, %, здесь после) сплаве, трехфазная микроструктура Zr(Al, Ti)<sub>2</sub> + η (TiAl<sub>2</sub>) + γ(TiAl) (рис.1.18 (а)). Как видно на рис.1.18 (б), микроструктура сплава Al<sub>50</sub>Ti<sub>30</sub>Zr<sub>20</sub> состоит из темной γ(TiAl) фазы и светло-серых фаз Zr (Al, Ti)<sub>2</sub>. Это указывает, что этот сплав находится в двухфазном поле γ(TiAl) + Zr(Al, Ti)<sub>2</sub>. Микрофотография BSE сплава Al<sub>60</sub>Ti<sub>5</sub>Zr<sub>35</sub> показаны на рис.1.18 (с), который показывает трехфазное равновесие Zr(Al, Ti)<sub>2</sub> + Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + (Zr, Ti)<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>. Равновесие между (Zr, Ti)<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> и Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> наблюдалось также в сплавах Al<sub>50</sub>Ti<sub>5</sub>Zr<sub>45</sub> (рис.1.18 (d)).



(a) сплав Al63Ti25Zr12; (b) сплав Al50Ti30Zr20; (c) сплав Al60Ti5Zr35;  
 (d) сплав Al50Ti5Zr45

Рисунок 1.18. BSE-изображения типичных тройных сплавов Al-Ti-Zr, отожженных при 1073 К в течение 2400 ч

На рис. 1.19 (a) показана микроструктура сплава Al40Ti10Zr50, где двухфазное равновесие  $(Zr, Ti)_4Al_3 + (Zr, Ti)_3Al_2$ . Сплав Al30Ti25Zr45 содержал три фазы (рис.1.19 (b)), т. е. черный  $(Zr, Ti)_3Al_2$ , темно-серая фаза  $\beta$  (Ti, Zr) и светло-серый  $(Zr, Ti)_2Al$ -фаза. Как показано на рис.1.19 (c)  $(Zr, Ti)_3Al$  и  $(Zr, Ti)_2Al$  сосуществуют в сплаве Al30Ti5Zr65. Кроме того, из рис.1.19 (d) видно, что сплав Al20Ti10Zr70 содержит  $(Zr, Ti)_3Al$  и  $\beta$  (Ti, Zr) в равновесие.



(a) сплав Al40Ti10Zr50; (b) сплав Al30Ti25Zr45; (c) сплав Al30Ti5Zr65; (d) сплав Al20Ti10Zr70

Рисунок 1.19. Изображение BSE типичных тройных сплавов Al-Ti-Zr, отожженных при 1073 К в течение 2400 ч

### Изотермический участок 1073 К

Измеренные составы всех фаз в равновесной тройной системе Al-Ti-Zr при 1073К приведены в таблице 1.3. На основе таблиц 1.3 и 1.4 изотермическая секция при 107К построена как представлен на рисунке 5. В изотермическом разрезе, 8 трехфазных зон были полностью определены, в том числе  $\epsilon$  (TiAl<sub>3</sub>) + (Zr, Ti)Al<sub>3</sub> +  $\eta$ (TiAl<sub>2</sub>),  $\eta$ (TiAl<sub>2</sub>) + (Zr, Ti)Al<sub>3</sub> + Zr(Al, Ti)<sub>2</sub>,  $\gamma$ (TiAl) +  $\eta$ (TiAl<sub>2</sub>) + Zr(Al, Ti)<sub>2</sub>,  $\gamma$ (TiAl) + Zr(Al, Ti)<sub>2</sub> +  $\beta$ (Ti, Zr),  $\gamma$ (TiAl) +  $\alpha_2$ (Ti<sub>3</sub>Al) +  $\beta$ (Ti, Zr),  $\alpha_2$ (Ti<sub>3</sub>Al) +  $\alpha$ (Ti) +  $\beta$ (Ti, Zr), Zr(Al, Ti)<sub>2</sub> + Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + (Zr,

Ti)4Al<sub>3</sub> и (Zr, Ti)2Al + β(Ti, Zr) + (Zr, Ti)3Al<sub>2</sub>. Кроме того, другие 6 трехфазных областей, то есть L + ε(TiAl<sub>3</sub>) + (Zr, Ti)Al<sub>3</sub>, Zr(Al, Ti)<sub>2</sub> + (Zr, Ti)4Al<sub>3</sub> + β(Ti, Zr), (Zr, Ti)4Al<sub>3</sub> + Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + ZrAl, (Zr, Ti)4Al<sub>3</sub> + (Zr, Ti)3Al<sub>2</sub> + β(Ti, Zr), (Zr, Ti)3Al + (Zr, Ti)2Al + β(Ti, Zr) и (Zr, Ti)3Al + β(Ti, Zr) + α(Zr) можно было бы дополнительно вывести. Фаза ZrAl должна быть стабильной при 1073К. И так, разумно выведено, что трехфазная зона, Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> + ZrAl + (Zr, Ti)4Al<sub>3</sub> существует при 1073К.

Таблица 1.4. Равновесный состав тройной системы Al-Ti-Zr, полученный из диффузионной пары

Phase equilibria	Mole fraction/%					
	Phase 1		Phase 2		Phase 3	
	Ti	Al	Ti	Al	Ti	Al
ε(TiAl <sub>3</sub> )/η(TiAl <sub>2</sub> )	25.5	74.5	33.8	66.2		
η(TiAl <sub>2</sub> )/γ(TiAl)	34.3	65.7	45.7	54.3		
γ(TiAl)/α <sub>2</sub> (Ti <sub>3</sub> Al)	49.3	50.5	67.1	32.8		
γ(TiAl)/α <sub>2</sub> (Ti <sub>3</sub> Al)	50.4	47.9	66.2	31.8		
γ(TiAl)/β(Ti, Zr)/Zr(Al, Ti) <sub>2</sub>	48.1	47.9	51.6	14.9	13.8	53.4
γ(TiAl)/β(Ti, Zr)/α <sub>2</sub> (Ti <sub>3</sub> Al)	49.8	49.2	54.6	14.1	64.2	27.4
α <sub>2</sub> (Ti <sub>3</sub> Al)/β(Ti, Zr)	64.3	17.8	63.1	11.6		
α <sub>2</sub> (Ti <sub>3</sub> Al)/β(Ti, Zr)	68.1	16.0	71.2	10.2		
α <sub>2</sub> (Ti <sub>3</sub> Al)/β(Ti, Zr)/α(Ti)	77.9	20.1	83.8	3.1	94.9	3.0
Zr(Al, Ti) <sub>2</sub> /Zr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	0.8	66.6	0	60		
(Zr, Ti) <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> /(Zr, Ti) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	0	42.6	0	41.0		
(Zr, Ti) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> /(Zr, Ti) <sub>2</sub> Al	0	39.2	0	33.5		
(Zr, Ti) <sub>2</sub> Al/(Zr, Ti) <sub>3</sub> Al	0	33.5	0	25.4		
(Zr, Ti) <sub>3</sub> Al/α(Zr)	0	25.2	0	6.3		

Кстати, в большинстве двойных соединения Ti-Al и Zr-Al, атомы Zr и атомы Ti могут взаимно заменяться в определенной степени. Единственным исключением является Zr(Al, Ti)<sub>2</sub>, диапазон гомогенности которого простирается вдоль изоконцентрат Zr, что означает замещение Al на Ti. Кроме того, при 1073 К максимальная растворимость Ti в (Zr, Ti)Al<sub>3</sub>, (Zr, Ti)2Al, (Zr, Ti)4Al<sub>3</sub>, (Zr, Ti)3Al<sub>2</sub> и (Zr, Ti)3Al может составлять до 12,0%, 11,6%,

13,5%, 14,4% и 8,0% (мольная доля), соответственно. Между тем максимальная растворимость Zr в  $TiAl_3$  и  $TiAl_2$  была 6,1% и 17,2% соответственно. Что касается  $Zr(Al, Ti)_2$ , то максимальная растворимость Ti составляла 13,8%.  $Zr_2Al_3$  и  $ZrAl$  не показывают диапазонов состава при 1073К. Кроме того, по сравнению с изотермическими секциями системы Al-Ti-Zr при 1273К, очевидно существует разница в фазе  $(Zr, Ti)_5Al_3$ , которая исчезает при 1073К, что приводит к изменению связанного с ним фазового отношения. Более того, при понижении температуры растворимость Zr в фазе  $\epsilon(TiAl_3)$  уменьшается с 9,3 до 6,0%, а в  $\gamma(TiAl)$  - с 9,0% до 4,0%. Что касается твердого раствора ВСС  $\beta(Ti, Zr)$ , максимальная растворимость Al составляла 16,3% при 1073 К, что ниже 25,5% при 1273К.

#### Выводы

1) Изотермическое сечение тройной системы Al-Ti-Zr при 1073К было установлено путем анализа диффузионных тройных и уравновешенных сплавов через EPMA.

2) Ti и Zr могут в некоторой степени заменить друг друга в большинстве промежуточных фаз Ti-Al и Al-Zr.

3) Существует твердый раствор  $\beta(Ti, Zr)$ , который растворяется до 16,3% Al. Максимальная растворимость Zr в  $Ti_3Al$  и  $TiAl$  достигает 17,9 и 4,0%.

4) Изотермическая секция состоит из 16 однофазных областей, 27 двухфазных областей и 14 трехфазных областей. Тройной фазы не обнаружено.

#### 1.1.5 Эффект отжига при растяжении и коррозионная стойкость сплава Ti-Al-Zr

Титановые сплавы привлекли большое внимание в качестве кандидата для теплообменных труб в парогенераторах в малом встроенном под давлением воде реактора (PWR), из-за их превосходной коррозионной

стойкости, хороших механических свойств, привлекательной низкой плотности и подходящих характеристик долговечности. Потому что теплообменная труба подвергается воздействию первичной охлаждающей воды при высоких температурах и в условиях высокого давления, для безопасной работы требуется отличная коррозионная стойкость в течение длительного времени.

Пластически деформированные трубы должны быть отождествлены для облегчения переноса напряжений от холодной работы. Температура отжига, таким образом, стала предметом основного беспокойства. Однако найдено мало признаков того, что температура отжига оказывает любые существенные эффекты на свойства растяжения и коррозионное поведение титановых сплавов.

Цель этого исследования - оценить влияние отжига на растяжение и коррозионное поведение сплава Ti-Al-Zr.

#### Экспериментальная процедура

Трубы из сплава Ti-Al-Zr (6 мм OD, 4 мм ID) были получены и экструдированных в мельничных условиях. Химический состав приведен в таблице 1.5. Трубы отжигались в высоком вакууме при температуре от 500 до 800°C в течение 1 часа, а затем закаливались в воде.

Таблица 1.5. Химический состав

Ti	Al	Zr	V	Fe	Co	S	C	O	N	H
95.24	2.25	2.24	0.06	0.05	0.14	0.0001	0.0090	0.0050	0.0004	0.0047

Были подготовлены образцы на прочность длиной 50 мм. Испытания на растяжение при комнатной температуре выполнялись при постоянной скорости крейцкопфа 0,127 мм/с. Были проведены испытания на твердость по Виккерсу. Коррозионную стойкость оценивали в водном растворе аммиака раствор доводили до pH 9,98 при 360°C под давлением от 18,5 МПа в течение 220 дней с использованием системы циркуляционного контура. Химические воды на входе в зоне нагрева (автоклав) постоянно контролировались до 20 л

растворенного кислорода, 0,2 л / л растворенного водорода, и 220 лС / л проводимости. Кинетика коррозии была определена гравиметрическим методом.

Микроструктуру исследовали с использованием электронного микроскопа (ТЕМ) / дисперсия энергии спектрографа (ЭЦП). Переломные поверхности образцов после того, как испытания на растяжение были проведены с использованием сканирования электронный микроскоп (SEM). Кристаллические структуры, оксидные чешуйки, сформированные на поверхностях образцов во время испытания на коррозионную стойкость, были изучены с использованием рентгеновской дифракции (XRD) в диапазоне сканирования  $2\theta$   $\frac{1}{4}$  20-60° низкий угол скоса 3°. Исследования SEM / EDS по оксидной поверхности в области металл-оксид также были выполнены.

#### Микроструктура

На рисунке 1.20 показано изображение ТЭМ с ярким полем продольной секции, полученной трубки из сплава Ti-Al-Zr. Полученный сплав показывает равноосные зерна со средним размером зерна около 20 нм. Кристаллическая структура обозначается как шестиугольная плотноупакованная (hcp,  $a$   $\frac{1}{4}$  0: 2950 нм,  $c$   $\frac{1}{4}$  0: 4686 нм)  $\alpha$ -титановый сплав.

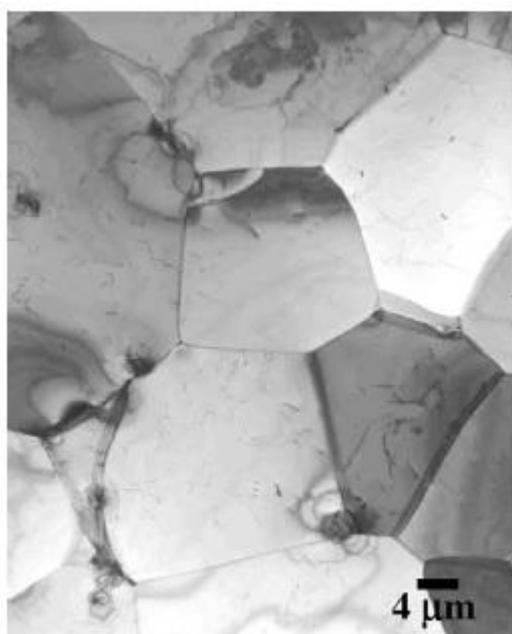
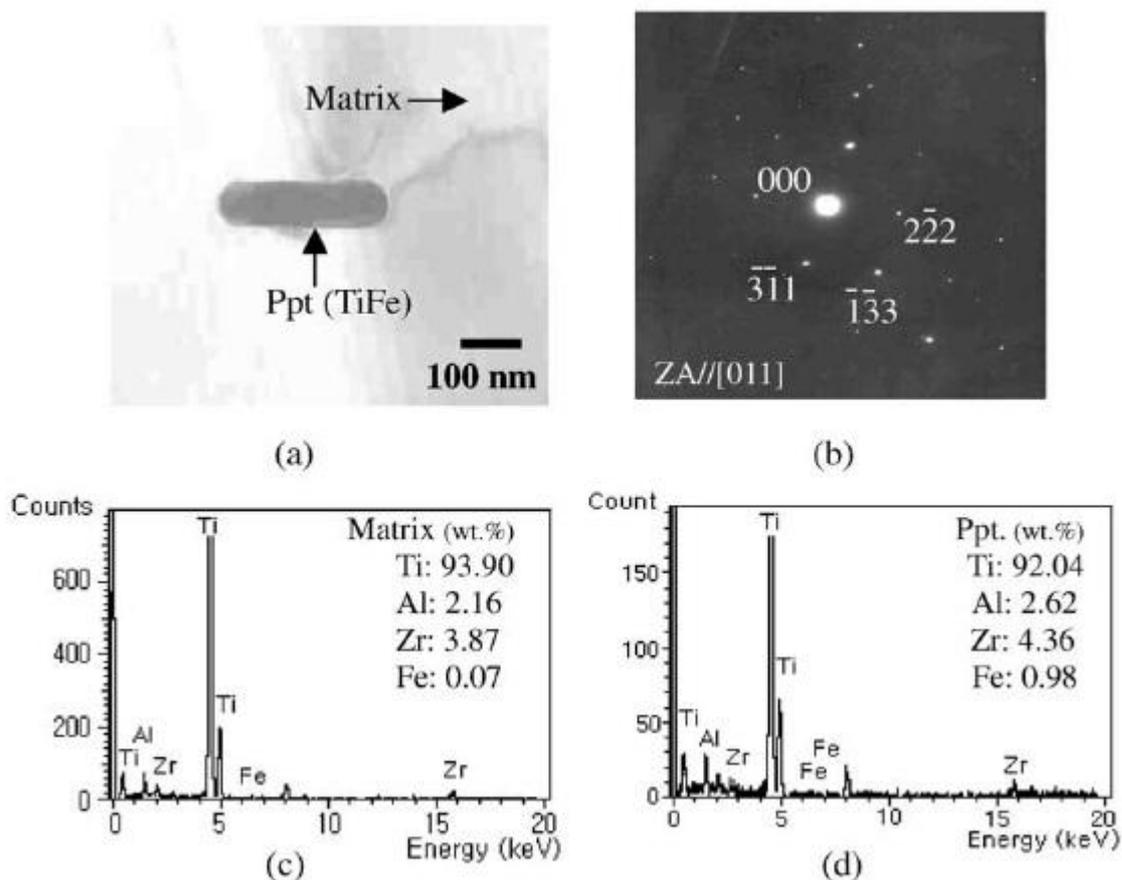
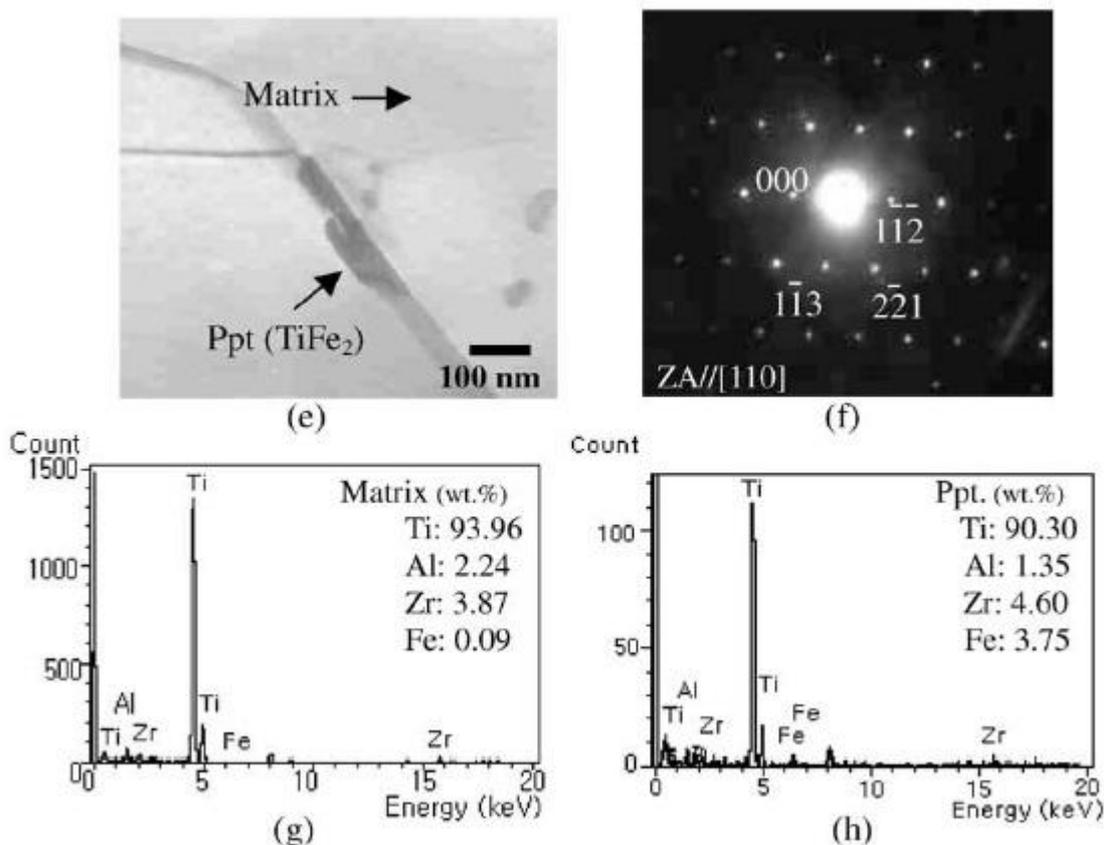


Рисунок. 1.20. Темное изображение ТЕМ поля продольного сечения, полученная трубка из сплава Ti-Al-Zr.

На рис. 1.21 показаны исследования ТЕМ / EDS на матрице и осадок сплава Ti-Al-Zr. Два вида богатых Fe осаждаются химическими элементами TiFe (sc,  $a \frac{1}{4} 0$ : 2976 нм) и TiFe<sub>2</sub> (hcp,  $a \frac{1}{4} 0$ : 4785 нм,  $c \frac{1}{4} 0$ : 7799 нм). Большинство осадков являются фазы типа TiFe (рис.1.21 (a)). Они обычно встречаются в зернах, но иногда по границам зерна. Химический состав фазы типа TiFe (мас.%) 92,04Ti, 2,62Al, 4,36Zr и 0,98 Fe, тогда как анализ матрицы анализируется как (мас.%) 93,90 Ti, 2,16Al, 3,87Zr и 0,07 Fe. Осадки фазы типа TiFe<sub>2</sub> иногда обнаруживается в (рис.1.21 (e)) и их химический состав (мас.%) 90,30Ti, 1,35Al, 4.60Zr и 3.75Fe. Фактически, растворимость Fe в титановом сплаве обнаруживаются чрезвычайно низким [9], а Al хорошо известный как  $\alpha$ -стабилизирующий элемент [10].





(a) изображение яркого поля (TiFe), (b) выбранная дифракция области (c) спектр из матрицы, (d) спектр от осаждения, (e) изображение яркого поля (TiFe<sub>2</sub>), (f) выбранная зональная дифракционная картина от осаждения, допускаемого в (e), (g) спектр от матрицы и (h) спектр от осаждения.

Рисунок 1.21. Результаты ТЕА / ЭДС на матрице и осадки сплава Ti-Al-Zr

На рис.1.22 показано влияние отжига на размер зерна сплава Ti-Al-Zr. Наблюдается, что размер зерна увеличивается с увеличением температуры отжига, то есть из 23,8 нм при условии получения до 25,3 нм в образце отожженном при 500°C, и далее до 43,1 нм при 800°C.

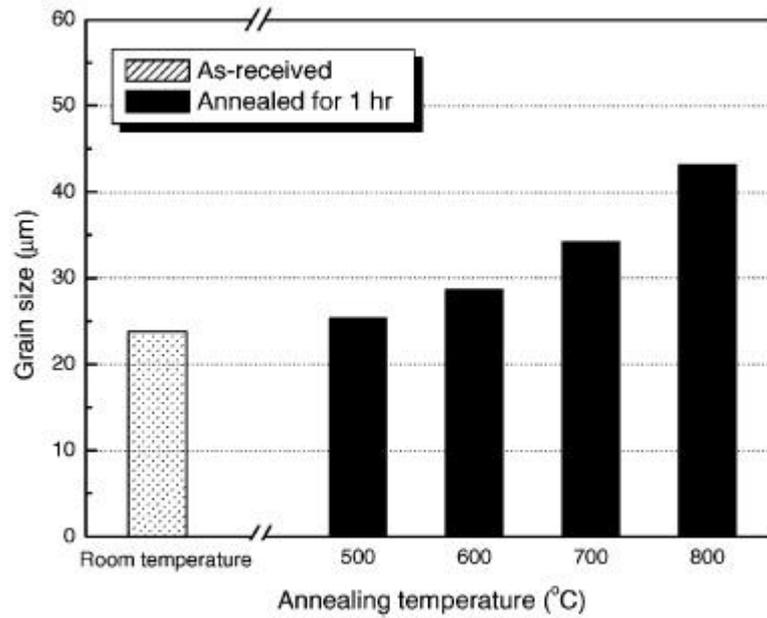


Рисунок 1.22. Влияние отжига на размер зерна сплава Ti-Al-Zr.

На рис.1.23 показано влияние отжига на средний размер и площадь осаджений в сплаве Ti-Al-Zr. средний размер и площадь доли осадков увеличиваются с увеличением температуры отжига. Нет разницы в виде осадков до и после отжига. Это наблюдение означает, что отжиг индуцирует диффузию Fe-компонента в матрицы для увеличения осаджений Fe-богатых и способствует скорости диффузии Fe в матрице до осадков, так как температура отжига увеличивается.

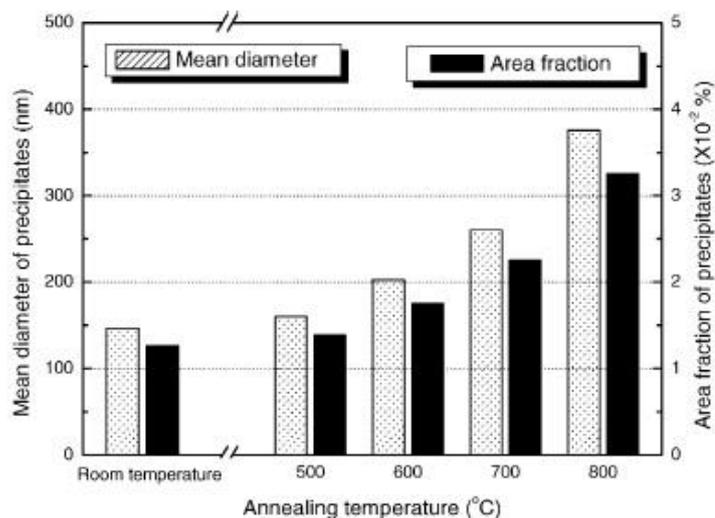


Рисунок 1.23. Влияние отжига на средний размер и площадь

осаждений в сплаве Ti-Al-Zr.

### Влияние отжига на свойство растяжения

На рис.1.24 показано влияние отжига на растяжение свойства сплава Ti-Al-Zr. Очевидно, что растяжение и удлинение почти не зависят от температура отжига до 800°C. Прочность на растяжение при комнатной температуре зависит от размера зерна и количество осадений; небольшой размер зерна и большое количество осадений увеличивает сильные стороны поскольку границы зерен и осадки действуют как препятствия к движению дислокации в присутствии стресса. Отжиг сплава индуцирует рост зерна (рис.1.22) и увеличение количества осадков (рис.1.23). Таким образом, считается, что уменьшая сильные стороны, обусловленные ростом зерна, будут почти компенсироваться увеличением сильных сторон в результате увеличения количества осадений, что мало влияет на отжиг и свойства растяжений. Эти результаты дают точные знания в отношении эффекта отжига на растягивающие свойства Ti-Al-Zr сплав.

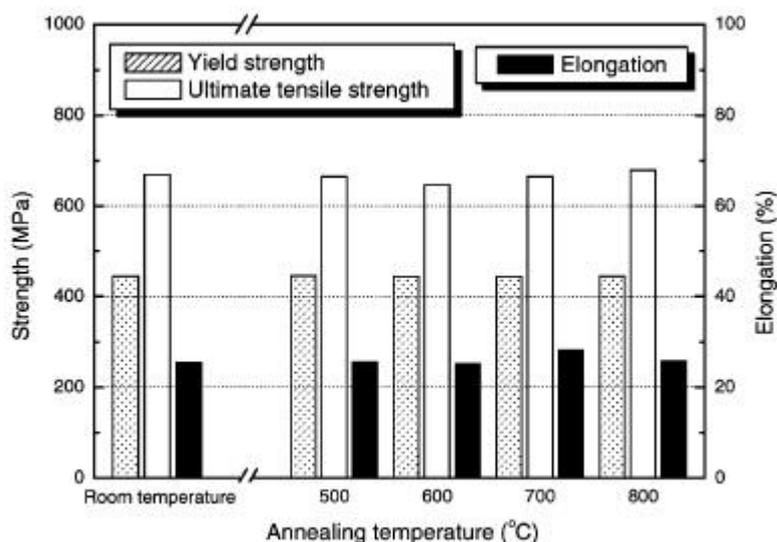
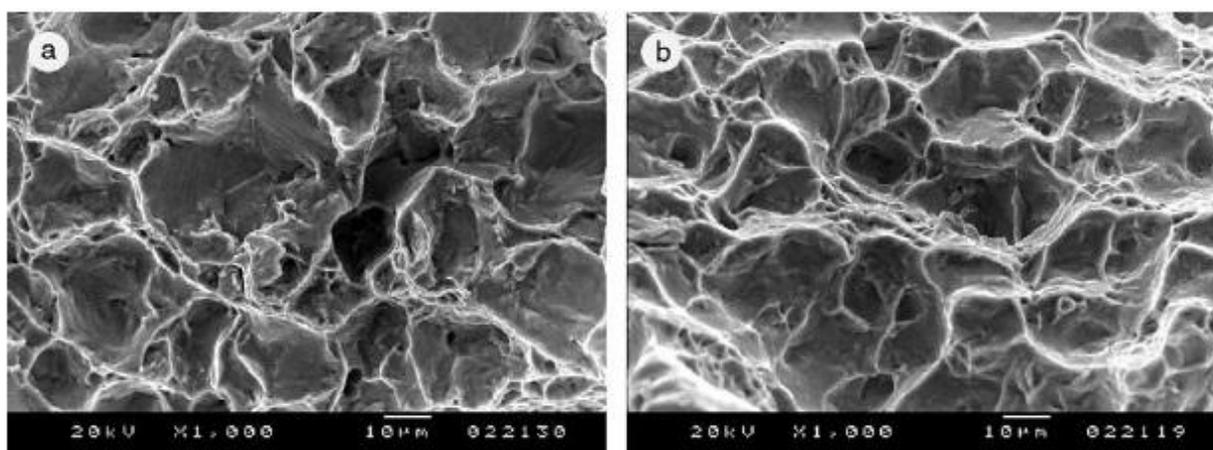


Рисунок 1.24. Влияние отжига на свойство растяжения Ti-Al-Zr сплав.

На рис.1.25 показаны фрактографы SEM после испытаний на растяжение как полученные, так и отожженные сплавы Ti-Al-Zr. На поверхности трещин столько же, сколько и полученных, так и отожженных

образцы характеризуются вязким разрушением. Большие ямочки находятся на поверхностях трещин на обоих образцах иллюстрирующие пластический разрыв. Большие ямочки могут быть первоначально межкристаллитными трещинами на ранней стадии деформации. По мере разрастания деформации обычные зернистые трещины могут быть искажены в удлиненные пустоты, до тех пор, пока окончательный сбой, образуются ямочки. Вывод что отжиг практически не влияет на механизм деформации сплава Ti-Al-Zr при наличии напряжения при комнатной температуре.



(а) в качестве полученных и (b) отжиг при 800°C в течение 1 часа.

Рисунок 1.25. Дробные фракции SEM после испытаний на растяжение полученных и отожженных сплавов Ti-Al-Zr:

На рис. 1.26 показан эффект отжига, твердость сплава Ti-Al-Zr по Виккерсу. Отмечается, что отжиг не влияет на твердость. Фактически, твердость в основном определяется размером зерна и количество осадков; малый размер зерна и большое количество осадков обычно увеличивает твердость. Считается, что уменьшение твердости приводит к росту зерна, будет компенсироваться осаждение, вызванное увеличением количество осадков. Эти результаты хорошо совпадают с результаты испытаний на растяжение. (рис.1.24).

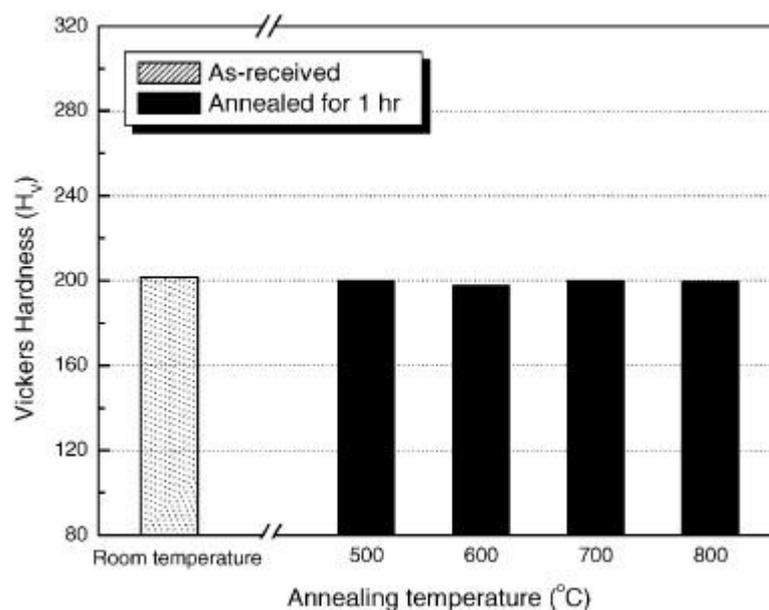


Рисунок 1.26. Влияние отжига на твердость Ti-Al-Zr сплава по Виккерсу.

#### Влияние отжига на коррозионную стойкость

На рис. 1.27 показана коррозионная стойкость при приеме и отожженных сплавов Ti-Al-Zr в водном растворе аммиака с pH 9,98 при 360°C. Образцы с отжигом и без него показывают относительно хорошую стойкость к коррозии, имеющая оксид толщиной менее 1 нм после коррозионной стойкости в течение 220 дней. Отличная коррозионная стойкость сплава обеспечивается с помощью прочного оксидного слоя, сформированного на его поверхности, как в результате окисления титана кислородом. Скорость коррозии возрастает в начальный период, но значительно уменьшаются примерно через 60 дней. Эта тесно коррелируется с увеличением толщины защитного оксидного слоя.

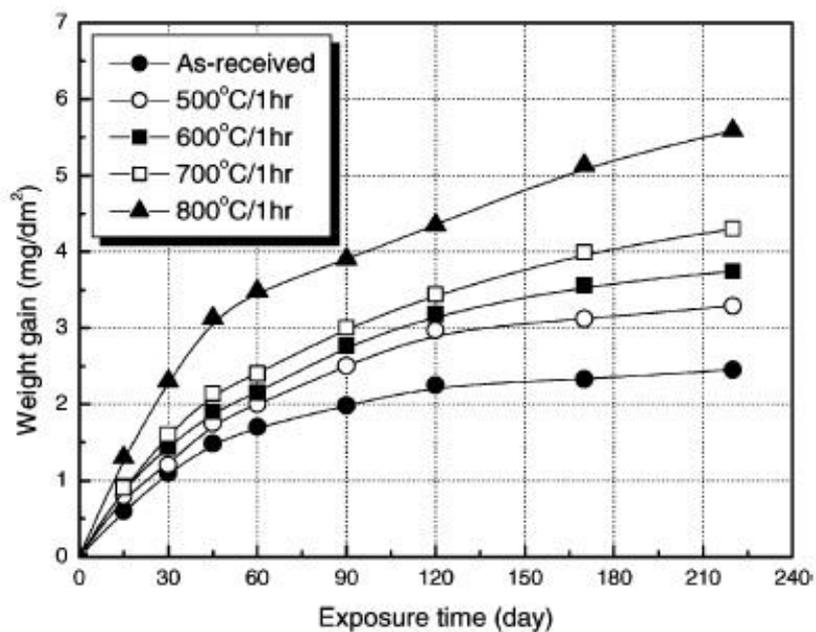


Рисунок 1.27. Коррозионная стойкость полученного и отожженного Ti-Al-Zr в водном растворе аммиака pH 9,98 при 360°C.

На рис. 1.28 показаны рентгенограммы оксидных чешуек образованных на поверхности полученного Ti-Al-Zr сплава, корродировавшие в аммиачной воде с pH 9,98 при 360°C. Пики чистого Ti появляются в образцах XRD, так как глубина проникновения рентгеновского излучения меньше чем толщина оксидной шкалы. Несколько фаз оксида титана, Ti<sub>2</sub>O, TiO, α-TiO и анатаза-TiO<sub>2</sub>, наблюдаются на сформированной оксидной шкале во время коррозии в течение 7 дней (рис.1.28 (a)). Указывает на то, что реакция коррозии Ti следует этим шагами; Ti→Ti<sub>2</sub>O→TiO→α-Ti<sub>1-x</sub>O→TiO<sub>2</sub>. XRD образец на оксидной шкале, сформированный в течение 30 дней, показывает аналогичную тенденцию с этим в течение 7 дней (рис.1.28 (b)). Поскольку коррозия продолжается, пик анатаза-TiO<sub>2</sub> в образце, подвергнутой коррозии в течение 120 дней, демонстрирует выше, чем в образцах, подвергнутых коррозии в течении 7 и 30 дней (рис.1.28 (c)). Так как большинство оксидных масс составляют TiO<sub>2</sub>. Рутил-TiO<sub>2</sub> также находится в оксидной шкале (рис. 1.28 (c)). Фактически, анатаза является метастабильной фазой, которая должна быть образованна при давлении ниже примерно 1380 МПа при 360°C,

в то время как рутил является стабильной фазой при всех температурах и атмосферном давлении [11]. Это означает, что преобразование анатаза в рутил возможно необратимо. Таким образом, считается, что оксидный слой, образованный на ранней стадии коррозии, в основном состоит из анатаза (рис. 1.28 (а) и (б)). Поскольку толщина оксидного слоя увеличивается, анатаза, предварительно сформированная, трансформируется в рутил (рис.1.28 (с)).

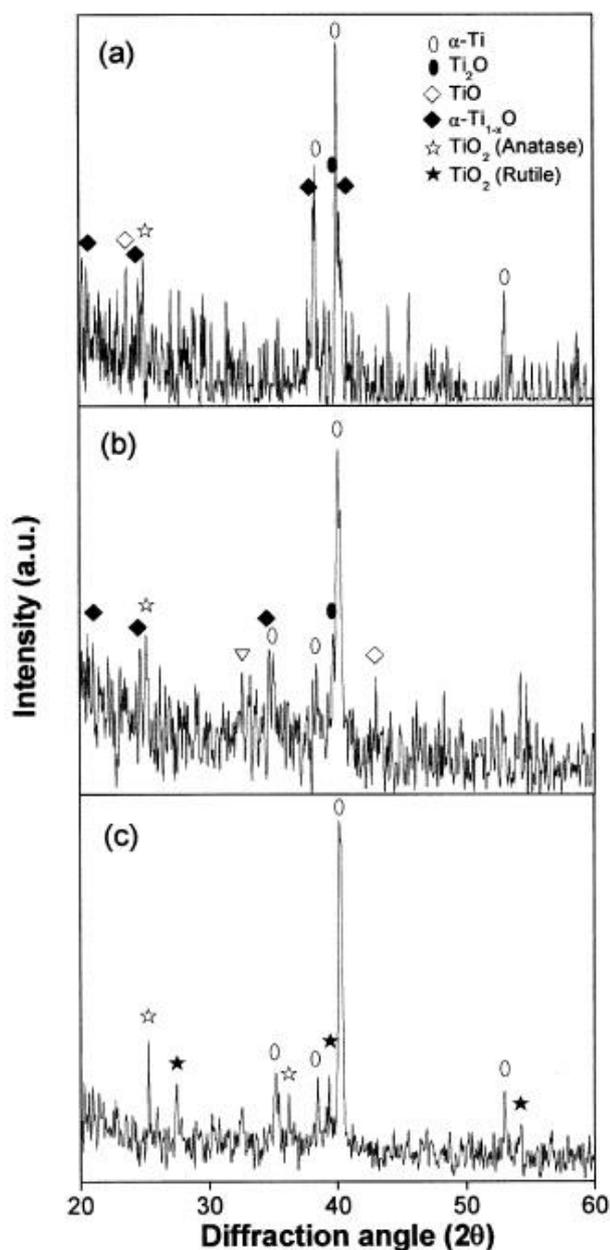


Рисунок 1.28. XRD-рисунки оксидных чешуек, сформированных на поверхностях полученного сплава Ti-Al-Zr, корродированного в аммиаке с pH 9,98 при 360°C для (а) 7, (б) 30 и (с) 120 дней.

На рис.1.29 показано влияние отжига на увеличение массы сплавов Ti-Al-Zr после коррозии в водном растворе аммиака с pH 9,98 при 360°C для 220 дней. Окончательный прирост массы образцов, отожженных при 500, 600, 700 и 800°C - 3,3, 3,7, 4,3 и 5,6 мг/дм<sup>2</sup>, соответственно, в то время как у полученного сплава показывает, что он составляет 2,5 мг/дм<sup>2</sup>. Таким образом, очевидно, что конечный прирост массы увеличивается с увеличением температуры отжига. Другими словами, отжиг способствует снижению коррозионной стойкости. На рисунке 1.30 показано влияние отжига на коррозионную кинетику сплава Ti-Al-Zr в период коррозии от 60 до 220 дней. Наблюдается, что наклон кривой коррозии увеличивается с увеличением температуры отжига. Это указывает на то, что отжиг ускоряет скорость коррозии. Таким образом, что более низкие температуры отжига обеспечивают лучшую коррозионную стойкость.

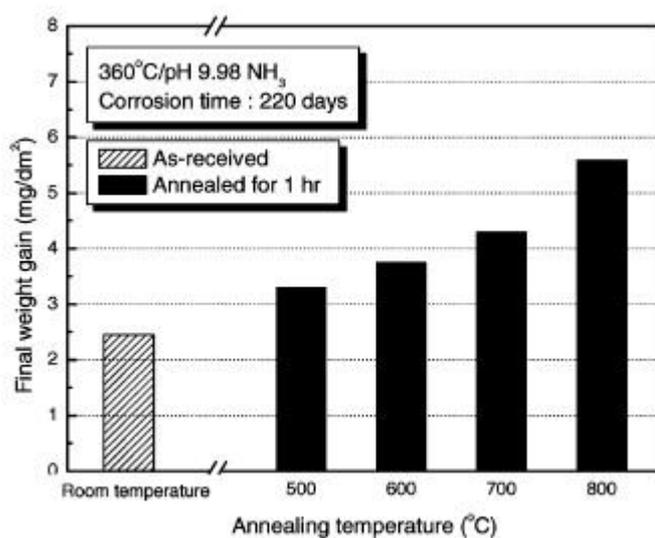


Рисунок 1.29. Влияние отжига на увеличение массы Ti-Al-Zr после коррозии в водном растворе аммиака pH 9,98 при 360°C в течение 220 дней.

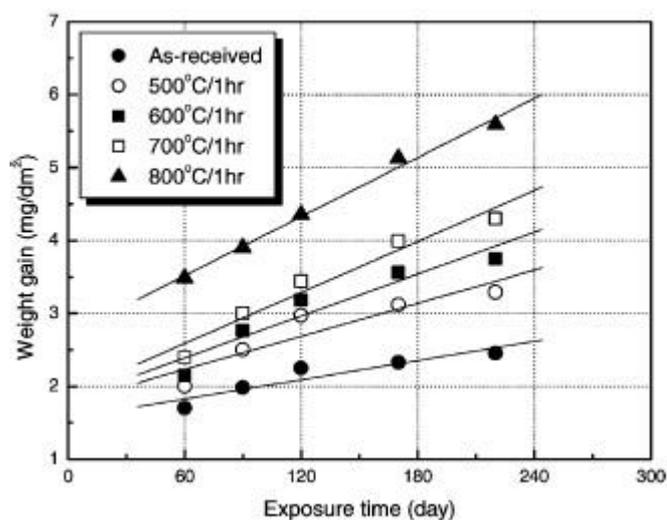
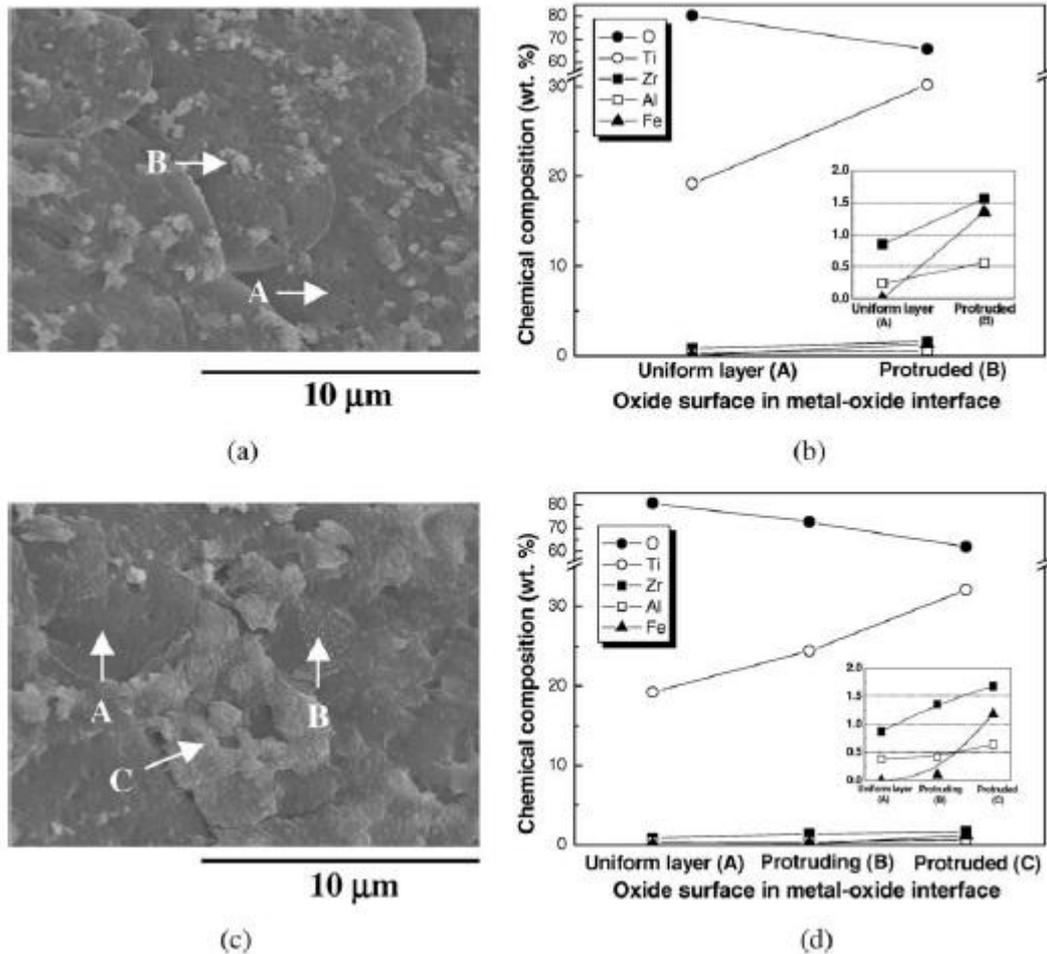


Рисунок 1.30. Влияние отжига на кинетику коррозии Ti-Al-Zr сплав в период коррозии от 60 до 220 дней.

#### Механизм ускоренной коррозии путем отжига

На рис. 1.31 показаны микрофотографии SEM и результаты ЭЦП на поверхности оксидов образованны металлически-оксидная поверхность на сплаве Ti-Al-Zr, отожженном при 800°C. Поверхность оксида на поверхности раздела металл-оксид образца, корродированного в течении 30 дней демонстрирует небольшой размер выступающего оксида в однородном оксидном слое (рис.1.31 (a)). Равномерный оксидный слой и выступающий оксид, показан на рис.1.31 (a) исследования EDS показаны на рис.1.31 (b). Выступающие оксиды содержат более высокий процент содержания титана и меньше кислорода, чем однородный слой оксида. Если внутри выступающего оксида содержится не окисленные осадки, эти наблюдения были бы возможны. Кроме того, выступающие оксиды всегда показывают, выше содержания железа, чем у однородного оксидного слоя. Эти исследования показывают, что выступающие оксиды коррелированы с богатыми Fe осадками. В этом аспекте вес соотношения Fe / Ti был бы полезен для идентификации фазы, поскольку он будет изменен до и после коррозии. Для образца, отожженного при 800°C, вес отношения Fe / Ti в матрице выпадает до коррозия, как установлено, находится в диапазоне

0,036-0,067 и 1,6-4,8 соответственно. На поверхности оксида весовые соотношения Fe / Ti в однородном слое оксида и вычисленный круглый оксид анализируют как 0,052 и 4,5, соответственно (рис.1.31 (b)). Таким образом, считается, что выступающие оксиды в основном состоят из богатых Fe выпавших в осадок.



Микрофотографии SEM времени экспозиции (a) 30 (c) 120 дней, (b) и (d) Результаты ЭЦП из оксидов, допускаемых в (a) и (c), соответственно.

Рисунок 1.31. Микрофотографии СЭМ и результаты ЭЦП на поверхностях оксидов и на поверхностях металл-оксид, образованных на отожженном сплаве Ti-Al-Zr при 800°C

По мере протекания коррозии поверхность оксидного слоя выращенная в течение 120 дней, демонстрирует дальнейший рост выступающих оксидов в однородном оксидном слое (рис.1.31 (c)). Морфологию оксидов можно

разделить на три района; равномерный слой оксида, выступающие и значительно выступающие оксидов. EDS результаты для трех регионов, показанных на рис.1.31 (с), показывают сходную тенденцию с теми, что поверхность оксида на образце, подвергнутом коррозии в течение 30 дней (фиг.1.31 (b)); значительно выступала оксидная область содержащая большое количество Fe (рис. 1.31 (d)), что указывает на то, что выступающие оксиды также коррелирует с богатыми Fe осадками. Вес отношения Fe / Ti в равномерном, выступающие оксидные области определены как 0,052, 0,41, и 0,37 соответственно. Эти результаты находятся в хорошем согласии с весовыми соотношениями Fe / Ti в матрице и выпадает в осадок перед испытанием на коррозию. Таким образом, считается, что ускоренная коррозия путем отжига приводит к росту Fe-богатых осадков.

На рис.1.32 показана схема, иллюстрирующая механизм ускоренной коррозии с помощью Fe-богатых осадков сплава Ti-Al-Zr. На основе SEM / EDS результатов (рис.1.32), следующее предсказание было бы возможно; на первом этапе покрытие металл-оксид приближаются к Fe-богатым осадкам в матрице, поскольку продолжалась коррозия. Когда он достиг второй ступени, внешняя часть осадка, содержащая фронт оксидного слоя будет окислен. В то же время, кислород будет диффундировать через покрытие металл-осадок, окисляя внешнюю часть осадка. Было сообщено, что скорость диффузии Fe в богатых Fe осадками Zr-сплава показали, что они относительно быстры, чем другие элементы в осадках [12]. Таким образом, что элемент Fe из осадков диффузны к матрично-осадочному слою. На третьем шаге, внешняя часть осадка будет окислена под высоким напряжением, создаваемым окислением матрицы. Очевидно, что окисление осадков обеспечит местное расширение объема по соотношению к заготовкам. Вблизи границы раздела оксид-осадок сжимающая нагрузка, обеспечивает окисление матрицы, оно будет стремиться к освобождению и, таким образом получают равноосные оксиды

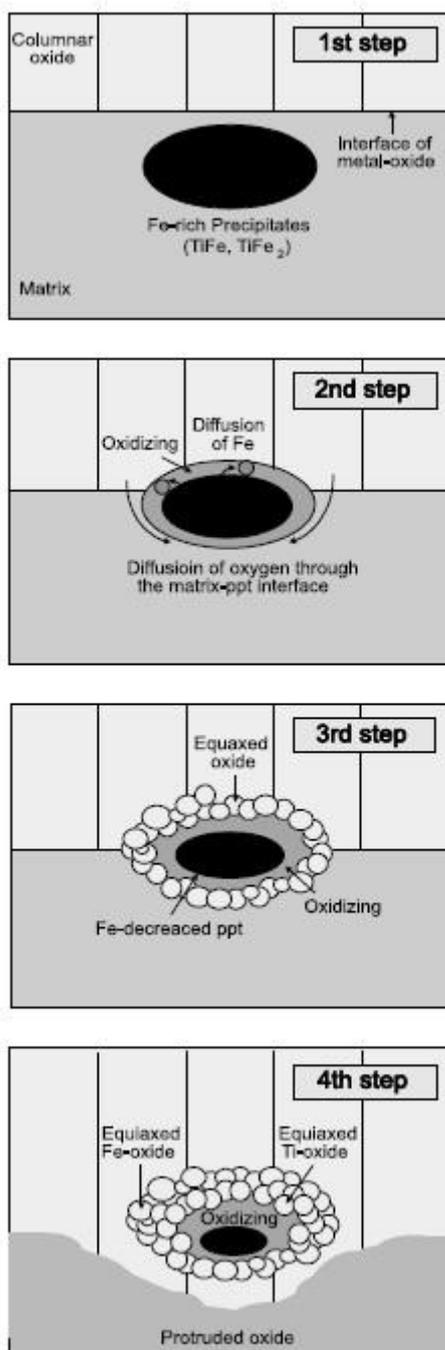


Рисунок 1.32. Схемы, иллюстрирующие механизм коррозии ускоренного обогащенными Fe осадками сплава Ti-Al-Zr.

Фактически, равноосные оксиды обеспечивали бы более легкий путь к диффузии кислорода, чем столбчатый оксид. Наконец, окисление осадков будет производить выпуклые оксиды, наблюдаемые SEM / EDS (рис.1.32). В результате осадки в оксиде будут действовать как дополнительная диффузия кислорода (рис. 1.32), что обеспечивает увеличение коррозионной кинетики

(рис.1.32). Выступающие оксиды могут также ускорять скорость коррозии, поскольку выступающие оксиды обеспечивают увеличение площади раздела металл-оксид где происходит реакция коррозии. Считается, что ускоренная коррозия путем отжига приводит к росту осадков, которые, как правило, обеспечивают изменение кристаллической структуры оксида из столбчатого к равновесному, благоприятному диффузионному пути кислорода и увеличению площади поверхности раздела металл-оксид.

#### Сбор водорода

На рис.1.33 показано содержание водорода и водородо поглощающая фракция сплавов Ti-Al-Zr после коррозии в водном растворе аммиака с pH 9,98 при 360°C на 220 дней. Содержание водорода, поглощаемое во время увеличения коррозии с увеличением температуры отжига, т. е. от 3 м.д. в полученном образце до 15 м.д. в образце, отожженном при 800°C. Содержание водорода, поглощенное во время коррозии, коррелирует с коррозионной стойкостью, лучшая коррозионная стойкость в металле. Фактически, сродство Fe-богатых осадков с водородом, как известно, выше, чем матрица [13]. Это означает, что осадок в оксиде, как проиллюстрировано на рис.1.33 будет облегчать диффузию водорода из водного раствора аммиака до металл-оксидной поверхности. В результате водород поглощается во время коррозии, постепенно увеличивается пропорционально к коррозионной стойкости, как показано на рис.1.33. Определяется, что фракция отбора водорода 14%. Это было бы связано с характеристиками Ti-Al-Zr сплава во время коррозии в водном растворе аммиака при 360°C.[33]

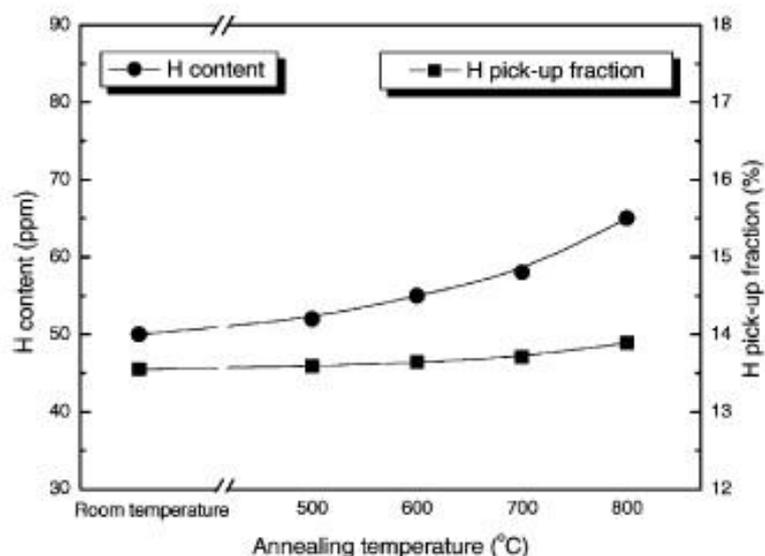


Рисунок 1.33. Содержание водорода и водородная доля Ti-Al-Zr после коррозии в водном растворе аммиака pH 9,98 при 360°C в течение 220 дней.

В этом исследовании изучено влияние отжига на свойства растяжения и коррозионное поведение сплава Ti-Al-Zr. Схемы, иллюстрирующие механизм коррозии ускоренного обогащенными Fe осадками сплава Ti-Al-Zr. рис. 1.33.

Содержание водорода и водородная доля Ti-Al-Zr после коррозии в водном растворе аммиака pH 9,98 при 360°C в течение 220 дней. 88 Т.-К. Ким и др. / Journal of Nuclear Materials 301 (2002) 81-89 теплообменные трубки в парогенераторах в малогабаритных расширенный интегральный PWR был оценен для определения температура отжига. Свойства растяжения и твердость при комнатной температуре почти не зависела от отжига температуры, поскольку отжиг в температурном диапазоне от 500 до 800°C индуцировал рост размера зерна, а также количество осадков. Однако коррозионная стойкость в водном растворе аммиака от pH 9,98 при 360°C, значительно зависит от температуры отжига и скорость коррозии увеличивается с повышением температуры отжига. Содержание водорода во время испытания на коррозию в течение 220 дней также увеличивается с температурой отжига. Эти коррозионные свойства можно объяснить ростом

Fe-богатых осадками путем отжига. Малый отжиг рекомендуются для обеспечения лучшей коррозионной стойкости без ухудшения свойств растяжения при комнатной температуре.[32]

## 1.2 Способы нанесения покрытий

### 1.2.1 Назначение покрытий

Нанесение различного вида покрытий на поверхности деталей машин в настоящее время является широко применяемым способом в машиностроении. Из-за невероятно большой номенклатуры выбора материалов для нанесения покрытия, дает возможность улучшить те или иные качества детали. Малый расход материалов в сочетании с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами все больше привлекает технологов для новых разработок. «Покрытия имеют следующие основные цели.

1. Повышение служебных свойств машин (износостойкость, усталостную прочность, твердость и т. д.).
2. Повысить сопротивляемость внешним воздействиям (коррозионную стойкость, сопротивляемость тепловым воздействиям и т.д.).

Во многих случаях нанесение покрытий имеет двойные цели для улучшения коррозионной стойкости и декоративного вида или, например, износостойкости и коррозионной стойкости».

### 1.2.2 Методы нанесения покрытий

«Имеющиеся способы нанесения покрытий можно разделить на группы. По методам получения - механические, физические, химические, электрофизические; по виду технологического процесса - гальванические, вакуумные, наплавка. Покрытия различаются по используемым материалам - металлические, керамические, полимерные; по виду (состоянию) используемых материалов - нанесение покрытий в твердом (или твердом дисперсном) состоянии; нанесение покрытий из жидкой фазы (эмульсии, суспензии, лаки, шликер); нанесение покрытий из электролитических

растворов; нанесение покрытий из расплавов; нанесение покрытий из газов или газовых смесей»[25].

Приведены следующие методы нанесения покрытий:

- механические методы;
- химические методы;
- электрохимические методы;
- наплавка;
- напыление;
- высокоэнергетические технологии;
- комбинированные методы.

Таким образом, целью выпускной диссертационной работы является: улучшение механических и эксплуатационных свойств системы титан-алюминий с применением легирующих элементов, путем наплавки неплавящимся электродом в среде защитного газа аргона.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- сформирована методика проведения исследований
- исследованы процессы формирования интерметаллидных соединений путем легирования системы TiAl во время аргонодуговой наплавки;
- исследованы фазовый и химический состав интерметаллидных соединений, а так же механические и эксплуатационные свойства полученных покрытий.

## 2. Методика проведения исследований.

### 2.1 Методика исследования процессов аргодуговой наплавки неплавящимся вольфрамовым электродом на основе системы Ti–Al

Методика исследования процессов аргодуговой наплавки неплавящимся вольфрамовым электродом с подачей присадочной Al проволоки на поверхность титана.

Для исследования процессов аргодуговой наплавки использовалась специально изготовленная установка для аргодуговой наплавки в 2 координатах. Установка включает в себя основную раму, перемещающегося подающего механизма, крепления под сварочную горелку, источник питания и блок управления. (рис. 2.1)

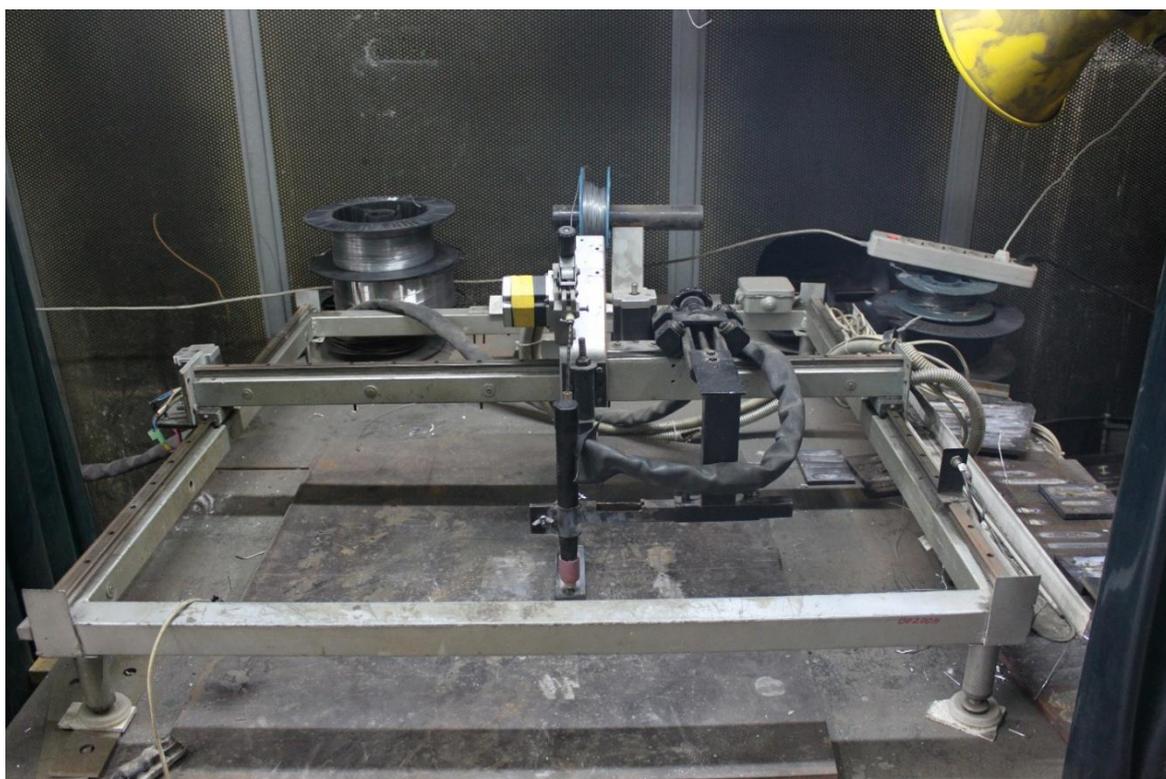


Рисунок 2.1 – Установка аргодуговой наплавки.

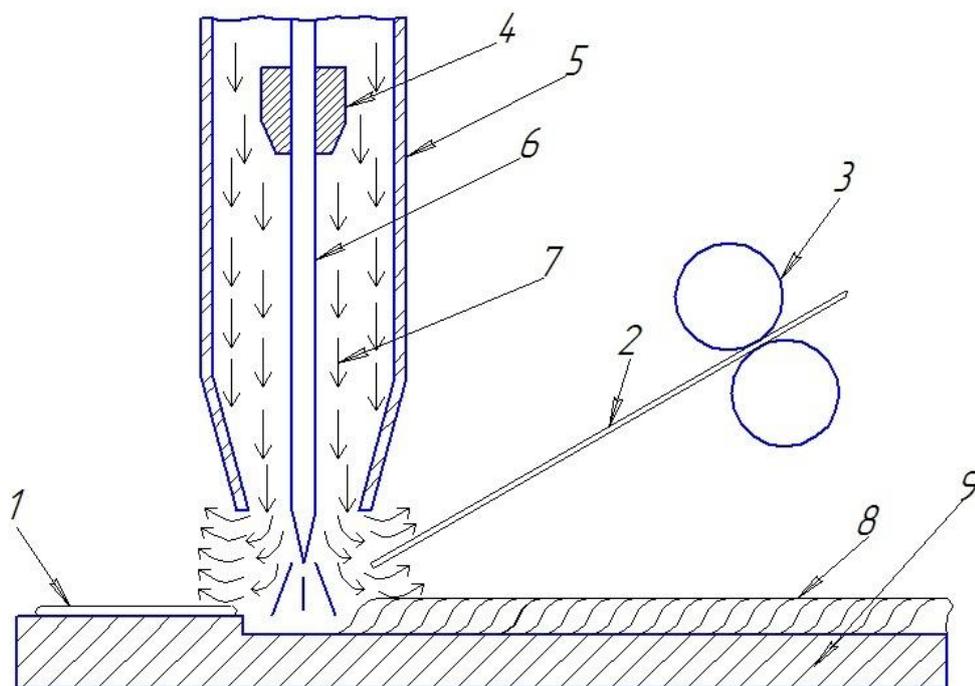


Рисунок 2.2. Схема наплавки сплавов системы титан-алюминий на титановый образец: 1-никелевая проволока; 2-алюминиевая присадочная проволока; 3-подающий механизм; 4-горелка для аргонодуговой наплавки; 5-наплавленный валик; 6-титановый образец

Для наплавки применяли аргонодуговую горелку с водяным охлаждением АГНИ-25 (усиленный шлейф) длина 8м.

Подготавливались образцы из титана марки ВТ1-0 размерами 150\*150\*10 мм. В качестве присадочной проволоки использовались А99.7 диаметром 1,2 мм. Так же применялась проволока АМц, AlMg4,5MnZr, АК5 с диаметром 1,2 мм. Для укладки на пластину титана применялась никелевая и циркониевая присадочная проволока с таким же диаметром.

Сварочным аппаратом для аргонодуговой наплавки служил Форсаж 315АД. (рис.2.3).



Рисунок 2.3 – Сварочный аппарат Форсаж 315АД.

Режимы для наплавки изменялись в некотором диапазоне. Скорость варьировалась от 0,1 до 0,2 м/мин. Подача проволоки находилась в пределах от 1 до 6 м/мин. Сварочный ток не изменялся, соответствовал значению 270А. Все режимы регулировались при помощи блока управления

Геометрия валиков измерялись при помощи программы UniversalDesktopRuler

## 2.2 Методика исследования химического состава наплавленных покрытий

Для исследования химического состава специально подготавливались образцы, представляющие собой отполированную поверхность поперечного сечения валика на основе интерметаллидного сплава. (рис.2.4).

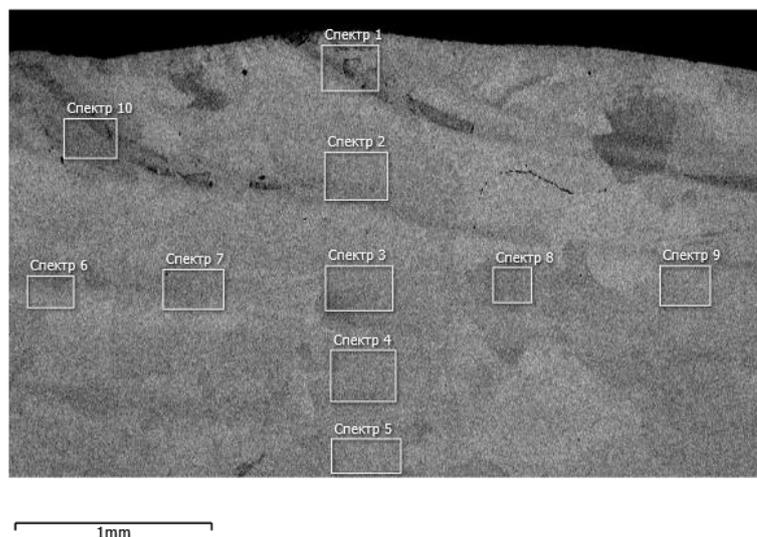


Рисунок 2.4 – Спектры, в которых измерялся химический состав способом РЭМ

## 2.3 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств наплавленных покрытий

### 2.3.1 Методика исследования механических свойств наплавленных покрытий

Твердость мерилась по методу Роквелла с использованием шкалы HRC, исследования проводились на многофункциональном твердомере Durajet



Рисунок 2.5 - Твердомер Durajet

Испытание на износостойкость производили на специально подготовленных образцах, поверхность которых, состояла из интерметаллидного покрытия. Габариты поверхности для проведения исследований составляли 6\*6 мм. Для сравнения степени износостойкости, применялись эталоны, изготавливаемые из Ст3 аналогичного размера– 6\*6 мм.

Исследования проводили на специально - сконструированной установке, состоящей из шлифовальной машинки и специального прижима для машинки и прижима для образцов (рис. 2.6).

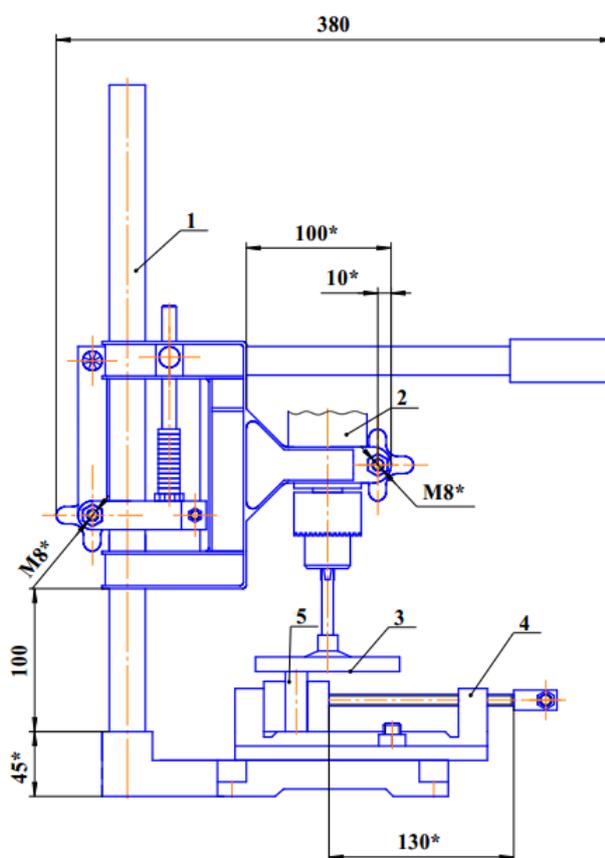


Рисунок 2.6 – Приспособление для проведения износостойкости

Жаростойкость интерметаллидов определялась по относительному изменению массы образцов с одинаковой площадью поверхности по ГОСТ

9.312-89 ,выдерживаемых в печи сопротивления при 850 °С, в течении 2000 часов. (рис. 6) Температуру испытаний выбрали исходя из максимальной температуры эксплуатации интерметаллидов . Массу измеряли каждые 100 часов выдержки. Для проведения исследований была приобретена печь (рис. 2.7).



Рисунок 2.7 – Печь для испытания жаростойкости.

### 3 Результаты исследований

В выпускной квалификационной работе был исследован интерметаллидный сплав системы титан-алюминий, исследован сплав системы TiAlMn и TiAlK5. Было предложено продолжать исследование с применением легирующих элементов.

Так же было предложено провести термообработку наплавленных образцов и произвести предварительный подогрев титана для улучшения механических и эксплуатационных свойств сплавов.

#### 3.1 Результаты исследований предварительного подогрева титана на процессы формирования и физико-механические свойства интерметаллидов системы Ti-Al

##### 3.1.1 Геометрические параметры

Для наплавки варьировали скоростью подачи присадочной проволоки от 2 до 6 м/мин, так как на этих режимах образовывались трещины.

Таблица 3.1 - Режимы наплавки сплавов на основе Ti-Al

№ Образца	Подогрев	$V_{\text{подAl}}$ , м/мин	$V_{\text{н}}$ , м/мин	$I_{\text{н}}$ , А
1	260°C	2	0,152	270
2	260°C	3	0,152	270
3	260°C	4	0,152	270
4	260°C	5	0,152	270
5	260°C	6	0,152	270
6	Отсутствует	2	0,152	270
7	Отсутствует	3	0,152	270

8	Отсутствует	4	0,152	270
9	Отсутствует	5	0,152	270
10	Отсутствует	6	0,152	270

Были установлены следующие геометрические параметры.

Таблица 3.2 – Геометрические параметры наплавленных образцов

№ Образца	Подогрев	Ширина шва (l), мм	Высота шва (h), мм	Проплавление (e), мм
1	260°C	18,3	2,13	3,55
2	260°C	16,35	2,1	4,5
3	260°C	16,43	2,53	4,17
4	260°C	17,36	2,97	4,21
5	260°C	17,45	3,18	4,18
6	Отсутствует	16,8	2,02	3,14
7	Отсутствует	15,8	1,82	3,28
8	Отсутствует	16,2	2,74	4,28
9	Отсутствует	16,34	3,28	3,81
10	Отсутствует	17,7	3,53	3,67

Внешний вид наплавленных образцов представлен на рисунках



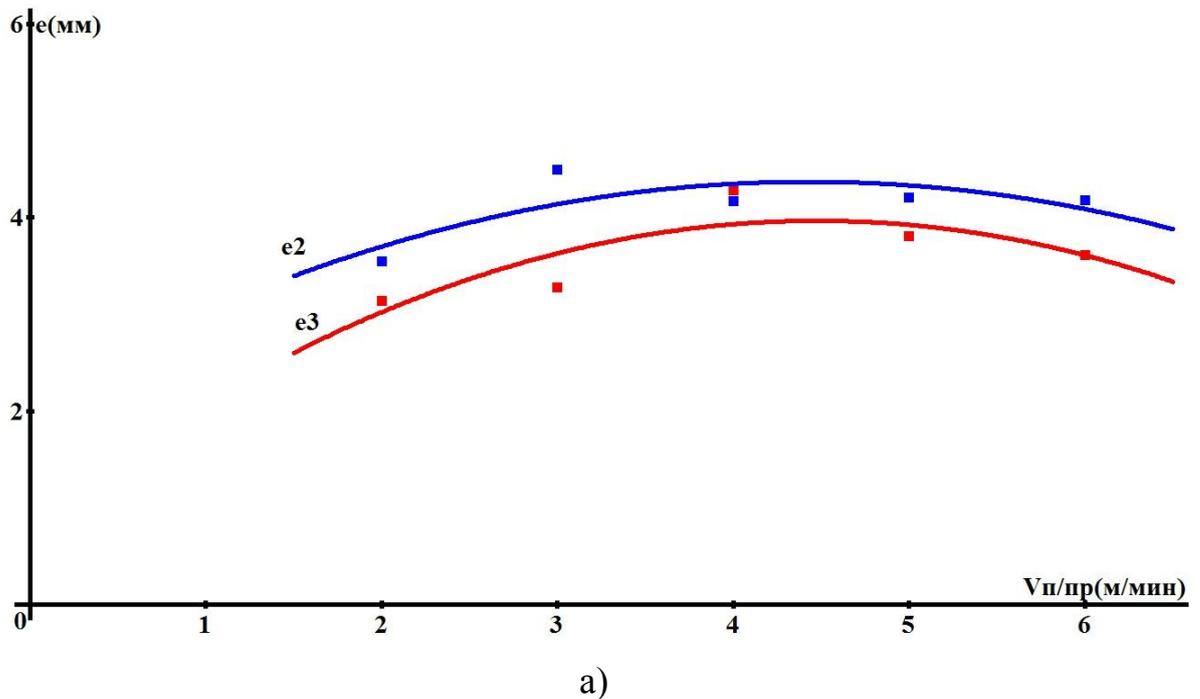
Рисунок 3.1. Внешний вид наплавленного валика с подогревом со скоростью подачи присадочной проволоки 2 м/мин

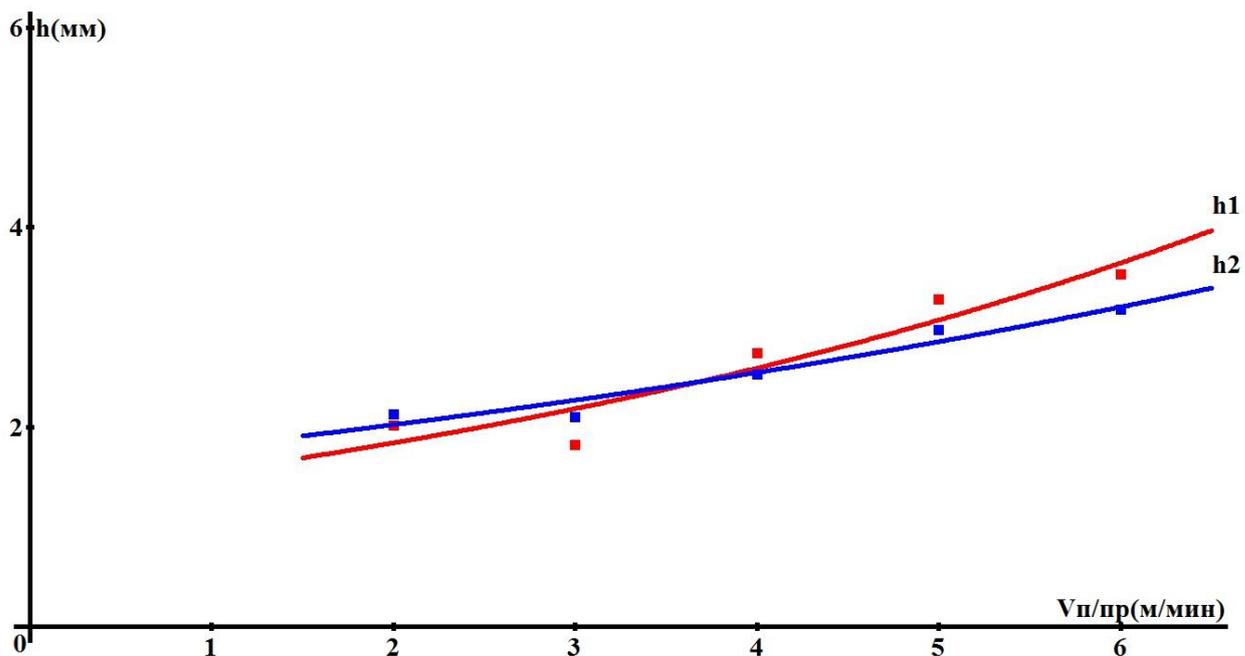


Рисунок 3.2. Внешний вид наплавленного валика с подогревом со скоростью подачи присадочной проволоки 6 м/мин

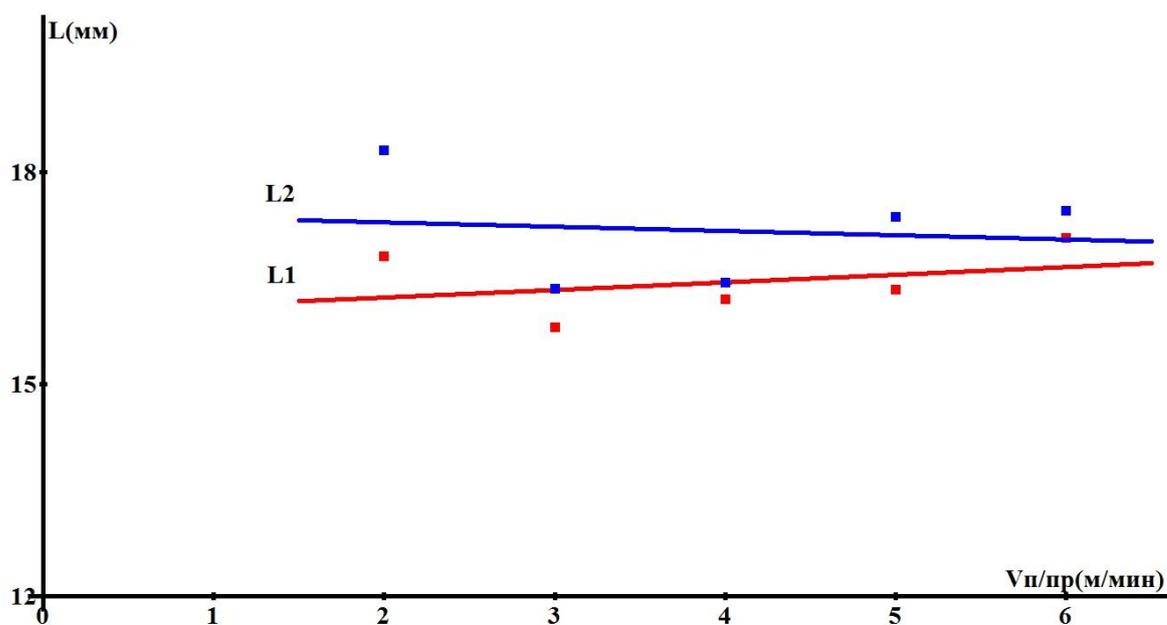
Ширина наплавленных валиков в зависимости от режимов наплавки составляла 13,73-19,64 мм, высота – 1,82-4,52 мм, а глубина проплавления – 3,14-4,98 мм.

При использовании предварительного подогрева пластины титана до 260°С ширина наплавленного валика с увеличением скорости подачи проволоки фактически не изменялась, когда без подогрева ширина валика увеличивалась (l), глубины проплавления увеличилась незначительно (e). При этом высота валика (h) уменьшилась





б)



в)

«Рисунок 3.3 – Зависимость геометрических параметров наплавленных валиков от скорости подачи присадочной проволоки при  $I_n=270\text{A}$ ,  $V_n= 0,152$  м/мин: а) зависимость глубины проплавления от скорости подачи присадочных проволок, б) зависимость высоты наплавленных валиков от скорости подачи присадочной проволоки, в) зависимость ширины валика от скорости подачи присадочных проволок.

### 3.1.2 Химический состав

Таблица 3.3 -Химический состав

№ образца	Подогрев	V <sub>ППА1</sub> , м/мин	V <sub>Н</sub> , м/мин	I <sub>н</sub> , А	Al,%	Ti,%
1	260°C	2	0,152	270	19,84	80,13
2	260°C	3	0,152	270	30,32	69,61
3	260°C	4	0,152	270	34,1	65,89
4	260°C	5	0,152	270	41,13	58,55
5	260°C	6	0,152	270	36,26	63,73
6	Отсутствует	2	0,152	270	21,50	78,50
7	Отсутствует	3	0,152	270	31,00	69,00
8	Отсутствует	4	0,152	270	35,00	65,00
9	Отсутствует	5	0,152	270	40,40	59,60
10	Отсутствует	6	0,152	270	49,00	51,00

### Электронное изображение 3

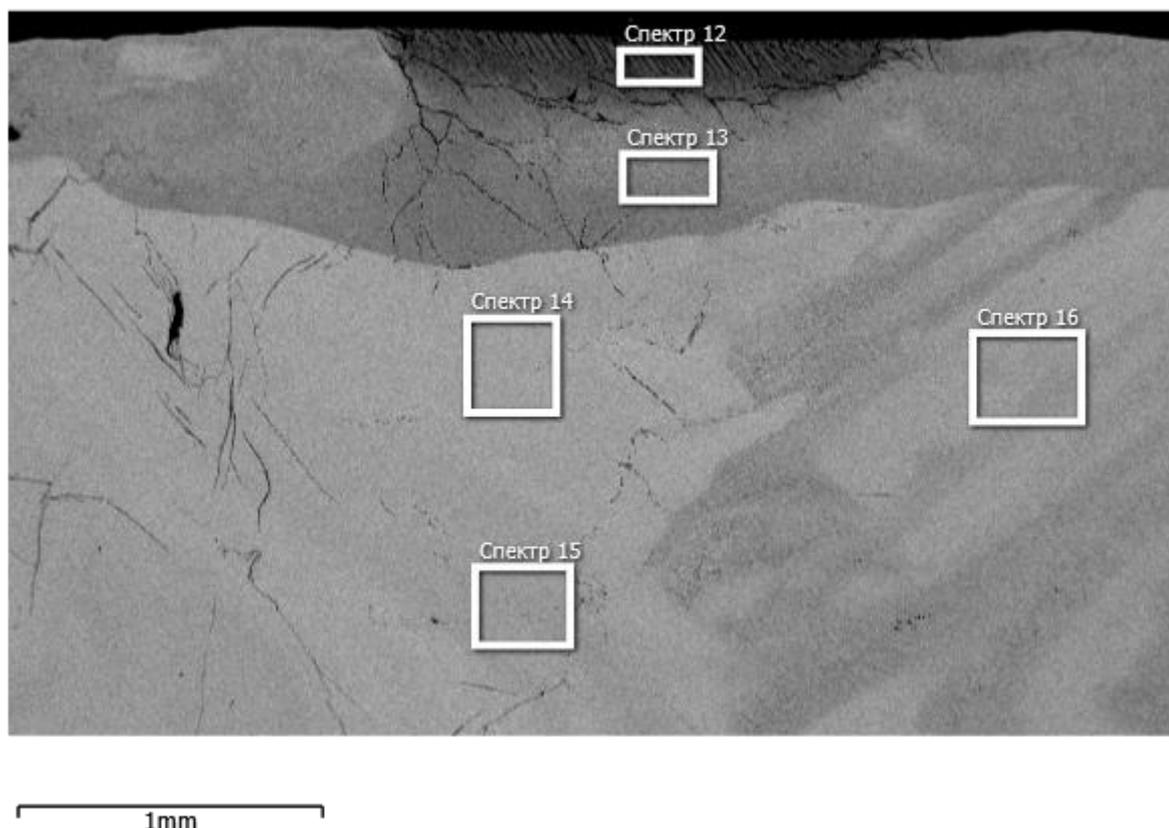


Рисунок 3.4. Структура наплавленного металла с содержанием Al 31% Ti 69%

«Наплавленные валики на основе  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$  — фазы с содержанием алюминия до 18% практически не имели трещин, а с содержанием алюминия до 30% не более 2 трещин на контролируемом участке. Появление  $\gamma(\text{TiAl})$ -фазы в структуре значительно повышало склонность к образованию трещин наплавленного металла. Наплавленные валики с содержанием алюминия более 30% на контролируемых участках имели от 2 до 8 трещин. Самая низкая трещиностойчивость наблюдалась в наплавленном металле на основе  $\gamma$ -фазы. Предварительный подогрев титана до  $260^\circ\text{C}$  заметно снизилась склонность к образованию трещин, в области более 30% склонность к образованию трещин при подогреве уменьшилась почти в 3 раза, что является следствием повышения пластичности  $\gamma$ -фазы при предварительном подогреве» [6].

### 3.1.3 Твердость

Таблица 3.4-Режимы наплавки, твердость и количество трещин

№ образца	Подогрев	$V_{ппAl}$ , м/мин	$V_H$ , м/мин	$I_H$ , А	Твердость HRC	Трещины	Износ, Е
1	260°C	2	0,152	270	38,6	0	1,44
2	260°C	3	0,152	270	36	2	2,57
3	260°C	4	0,152	270	35,8	2	2,11
4	260°C	5	0,152	270	27	2	1,125
5	260°C	6	0,152	270	21	6	0,87
6	Отсутствует	2	0,152	270	42	3	2,57
7	Отсутствует	3	0,152	270	40	4	2
8	Отсутствует	4	0,152	270	32,5	5	1,6
9	Отсутствует	5	0,152	270	26,5	6	1,16
10	Отсутствует	6	0,152	270	26	8	1,05

«Твердость наплавленных валиков изменялась в пределах 2–48HRC. Повышение содержания алюминия при наплавке с применением алюминиевой присадочной проволоки с 12% до 30% обеспечивает повышение твердости наплавленного металла (рис. 3.5). Максимальное значение твердости наблюдалось при скорости подачи проволоки в 3-4 м/мин в области существования  $\alpha_2(Ti_3Al)$ -фазы. Дальнейшее увеличение содержания алюминия приводит к снижению твердости, что связано с появлением и увеличением содержания в структуре металла  $\gamma(TiAl)$ -фазы».

[6]

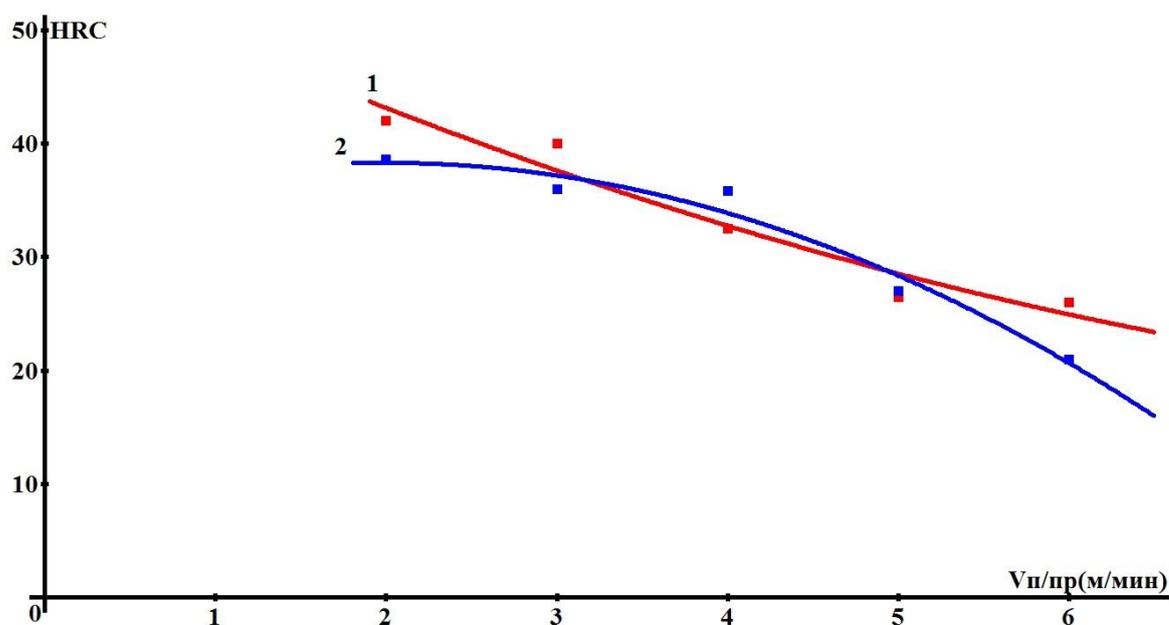


Рисунок 3.5. Зависимость твердости наплавленных валиков от скорости подачи Al присадочной проволоки

#### 3.1.4. Износостойкость

Максимальная износостойкость наблюдалась в образцах с содержанием алюминия 20–30% при скорости наплавки 2-3 м/мин, с применением присадочной проволоки СвА5 достигает 3,72,

Дальнейшее увеличение алюминия снижает износостойкость вследствие хрупкого выкрашивания наплавленного металла при абразивном изнашивании образцов

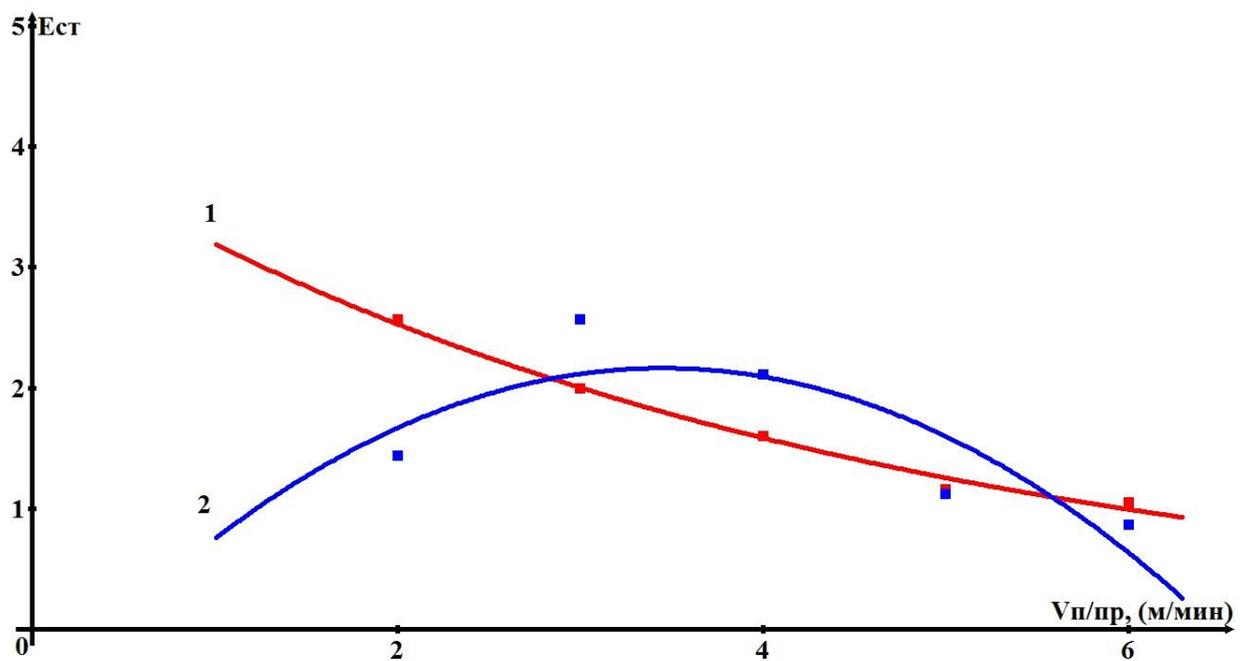


Рисунок 3.6. Зависимость износостойкости наплавленного покрытия от скорости подачи проволоки

## 3.2 Результаты исследований интерметаллидов системы Ti-Al с последующей термообработкой

### 3.2.1 Геометрические параметры

В этом исследовании наплавленные образцы поместили в печь с температурой 800°C, на 3 часа до полного прогрева. Одну партию образцов остужали в воде, вторую партию остужали на воздухе, а третью остужали в печи. Были взяты за основу скорость подачи присадочной проволоки, которая изменялась от 1 метра до 3 м\мин., ток наплавки и скорость наплавки не изменялась.

Таблица 3.5 – Режимы наплавки

№ Образца	Температура нагрева °С	Остужали	$V_{\text{подAl}}$ , м/мин	$V_{\text{н}}$ , м/мин	$I_{\text{н}}$ , А
1	800		1	0,152	270
1,1	800	вода	1	0,152	270
1,2	800	вода	2	0,152	270
1,3	800	вода	3	0,152	270
2	800		2	0,152	270
2,1	800	воздух	1	0,152	270
2,2	800	воздух	2	0,152	270
2,3	800	воздух	3	0,152	270
3	800		3	0,152	270
3,1	800	печь	1	0,152	270
3,2	800	печь	2	0,152	270
3,3	800	печь	3	0,152	270
1	800		1	0,152	270



Рисунок 3.7. Внешний вид наплавленного валика с подогревом со скоростью подачи присадочной проволоки 2 и 3 м/мин

Таблица 3.6 – геометрические параметры наплавленных валиков

№ Образца	Ширина шва (l), мм	Высота шва (h), мм	Проплавление (e), мм
1	12,95	1,09	4,12
2	15,23	2,6	5,34
3	17,34	2,89	4,67

### 3.2.2 Твердость

Твердость наплавленного валика изменялась в пределах 31,9–42,5 HRC. Повышение содержания алюминия с 20% до 30% способствовало повышению твердости наплавленного. После термической обработки, образцы, которые остужались в воде, потеряли в твердости 2-3 HRC, а в следствии повысили пластичность, что благоприятно сказывается на

трещиностойкости интерметаллида. У образцов, что остужались в печи, твердость повысилась незначительно. Самый высокий показатель твердости имеют образцы, которые остужались на воздухе, их твердость поднялась на 7 HRC.

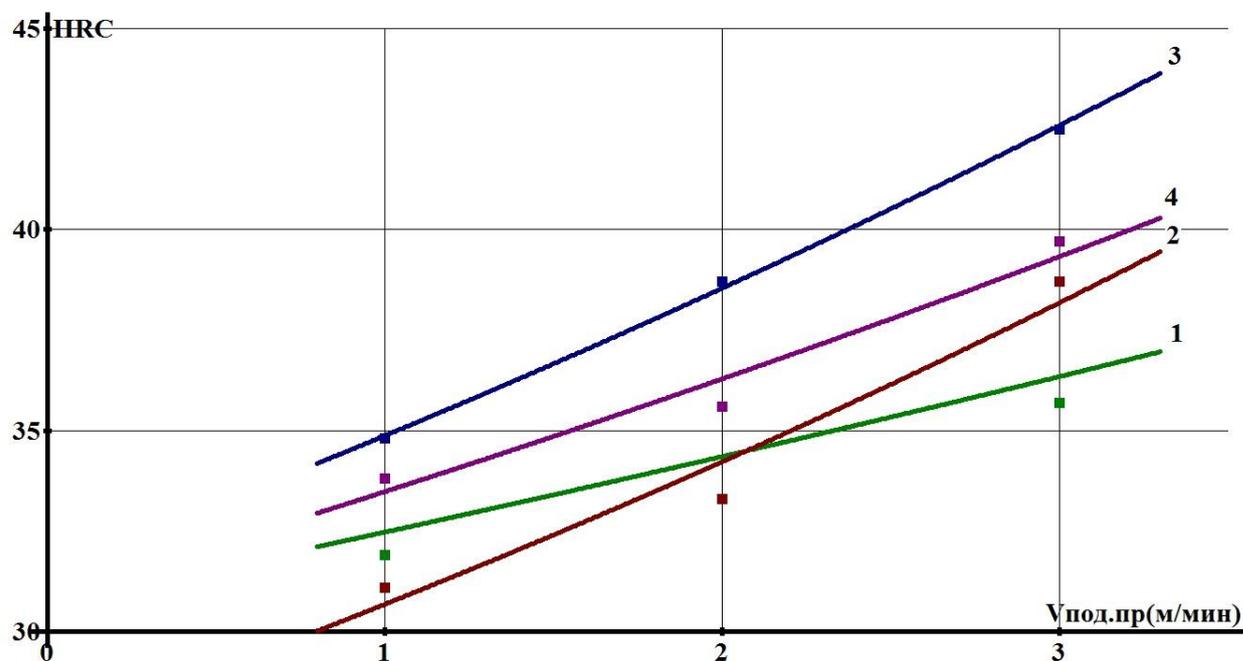


Рисунок 3.8 – Зависимость твердости наплавленного металла от скорости подачи проволоки. 1) твердость без термообработки, 2) твердость при остужении в воде, 3) твердость при остужении на воздухе, 4) твердость при остужении в печи

### 3.3 Результаты исследования наплавленных сплавов системы титан-алюминий легированных никелем

#### 3.3.1 Геометрические параметры

«Проведенные исследование показали, что при выбранных режимах наплавки формировался валик со стабильными геометрическими параметрами. Увеличение скорости подачи присадочной проволоки, а так же введение никелевой проволоки способствовало захолаживанию сварочной ванны, что привело к уменьшению проплавления основного металла и увеличению ширины, высоты наплавленного валика, что в свою очередь уменьшило долю основного металла в составе валика. Содержание титана в наплавленном металле при этом снизилось». [4]



Рисунок 3.9. Внешний вид наплавленных валиков.

#### 3.3.2 Химический состав

Исследование химического состава показало, что по сечению наплавленного валика наблюдалась незначительная неравномерность по химическому составу. Содержание алюминия и никеля снижалось по высоте от поверхности валика к линии сплавления и от центра к линии сплавления.

«С увеличением скорости подачи присадочной проволоки увеличивалось содержание алюминия в наплавленном металле, в связи с

увеличением массового расхода проволоки и уменьшения площади проплавления основного металла. Содержание алюминия в наплавленном металле в зависимости от режимов наплавки и количества укладываемых никелевых проволок находилось в пределах 7,9-27,3%.

Увеличение количества никелевой проволоки так же приводит к повышению содержания никеля в наплавленном валике и уменьшению содержания алюминия (Таблица 3.7). Содержание никеля в наплавленном металле при применении одной проволоки составляет 2,86-3,75 %, с двумя проволоками 6,71-6,75 %, а с тремя- 10-12,1%». [4]

Таблица 3.7. Химический состав в зависимости от режимов наплавки.

№ образца	V <sub>пп</sub> , м/мин	V <sub>н</sub> , м/мин	I <sub>н</sub> , А	Ni проволока d=1,2 мм	Ti,%	Al,%	Ni,%
1	1	0,152	270	отсутствует	90,052	9,948	0
2	1,5	0,152	270	отсутствует	84,845	15,15	0
3	2	0,152	270	отсутствует	81,82	18,18	0
4	3	0,152	270	отсутствует	74,702	25,298	0
5	3,5	0,152	270	отсутствует	72,648	27,351	0
6	1	0,152	270	1	89,048	7,906	3,041
7	1,5	0,152	270	1	81,94	14,245	3,75
8	2	0,152	270	1	78,362	18,772	2,86
9	3	0,152	270	1	72,725	24,14	3,063
10	3,5	0,152	270	1	71,465	25,63	2,906
11	2	0,152	270	2	81,18	12,09	6,71
12	3	0,152	270	2	76,1	17,15	6,75
13	2	0,152	270	3	76,03	12,83	12,1
14	3	0,152	270	3	69,75	20,049	10

«Склонность к образованию трещин при легировании никелем незначительно снизилась, о чем можно было судить по уменьшению количества трещин на наплавленных валиках.

Твердость наплавленных валиков изменялась в пределах 36–51 HRC, а износостойкость в пределах 2-11 (таблица. 3.8).

Повышение содержания алюминия в нелегированных наплавленных валиках приводит к повышению твердости металла. Твердость при этом изменяется в пределах 36-48,5HRC. Значения относительной износостойкости составляли 3,6-7,5. Максимальные значения относительной износостойкости наблюдались в образце №4 при содержании алюминия около 25%».[4]

Таблица 3.8. Режимы наплавки, твердость и износостойкость.

№ образца	V <sub>пп</sub> , м/мин	V <sub>св</sub> , м/мин	I <sub>св</sub> , А	Ni проволока d=1,2 мм	HRC	ξ износ
1	1	0,152	270	отсутствует	36	3,66
2	1,5	0,152	270	отсутствует	38,8	4,75
3	2	0,152	270	отсутствует	43	7,33
4	3	0,152	270	отсутствует	46	7,5
5	3,5	0,152	270	отсутствует	48,5	5,5
6	1	0,152	270	1	38,8	3,75
7	1,5	0,152	270	1	51,5	11
8	2	0,152	270	1	48,9	5,7
9	3	0,152	270	1	45,5	5,5
10	3,5	0,152	270	1	44,5	5,3
11	2	0,152	270	2	42	3,75
12	3	0,152	270	2	51	5,5
13	2	0,152	270	3	46,4	2,83

14	3	0,152	270	3	45,1	2
----	---	-------	-----	---	------	---

«Легирование никелем повысило твердость наплавленного металла. При этом максимальные значения твердости наблюдались при содержании никеля в пределах 3,75% и содержании алюминия около 14%. Дальнейшее повышения степени легирования никелем алюминида титана незначительно снижало твердость валика (таблица 3.8). Легирование никелем повысило значения относительной износостойкости только при содержании алюминия до 14% и содержании никеля до 3,75%. Более высокое содержания легирующих элементов снижает значение относительной износостойкости наплавленного металла». [4]

### 3.3.3 Твердость

«Твердость наплавленных валиков изменялась в пределах 43–48,9 НРС. Повышение содержания никеля при наплавке с применением алюминиевой присадочной проволоки с 0% до 4% обеспечивает повышение твердости наплавленного металла (рис. 3.10). Максимальное значение твердости наблюдалось при содержании алюминия 3% в области существования  $\alpha_2$  (Ti<sub>3</sub>Al)–фазы. Дальнейшее увеличение содержания никеля в сплаве системы Ti-Al приводит к снижению твердости». [4]

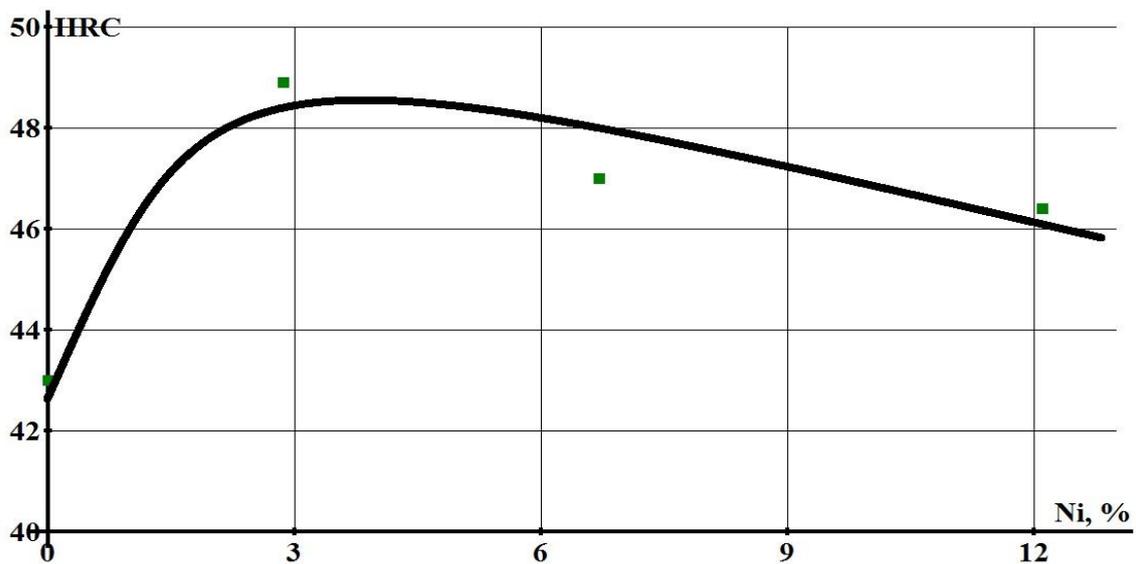


Рисунок 3.10 Зависимость твердости наплавленных валиков от процентного содержания никеля.

Максимальная износостойкость наблюдалась в образцах с содержанием никеля 0%. Легирование алюминидов титана никелем снижает износостойкость наплавленных покрытий, чем выше содержание никеля, тем ниже износостойкость. (рис. 3.11).

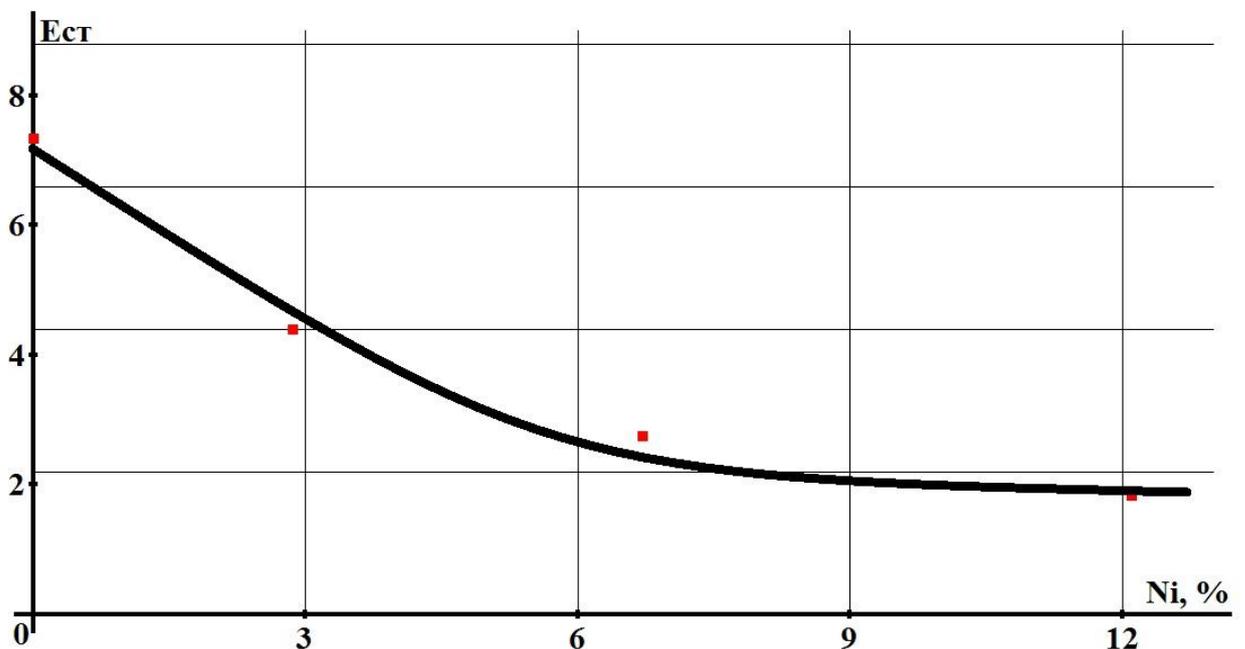


Рисунок 3.11. Зависимость износостойкости от процентного содержания никеля.

### 3.4 Результаты исследований сплавов на основе Ti- AlMg4,5MnZr

#### 3.4.1 Геометрические параметры

Для проведения исследований процессов формирования интерметаллидных покрытий на основе Ti- AlMg4,5MnZr, были подобраны следующие режимы наплавки:

Таблица 3.9 - Режимы наплавки сплавов на основе Ti- AlMg4,5MnZr

№ образца	V <sub>пп</sub> Al, м/мин	V <sub>св</sub> , м/мин	I <sub>св</sub> , А
1	1	0,152	270
2	2	0,152	270
3	3	0,152	270
4	4	0,152	270
5	5	0,152	270
6	6	0,152	270

В результате проведения опытов были установлены следующие геометрические параметры образцов (таблица 3.10)

Таблица 3.10 – Геометрические параметры наплавленных образцов

№ Образца	Ширина шва (l), мм	Высота шва (h), мм	Проплавление (e), мм
1	13,93	0,48	2,22
2	15,6	1,23	2,6
3	16,25	1,05	2,66
4	15,54	1,6	3,93
5	16,9	1,8	3,8
6	18,4	2,48	2,45

Внешний вид наплавленных образцов представлен на рис. 3.12



Рисунок 3.12 - Внешний вид наплавленного образца №1 и 3

### 3.4.2 Химический состав

«С увеличением скорости подачи присадочной проволоки увеличивалось содержание алюминия в наплавленном металле, в связи с увеличением массового расхода проволоки и уменьшения площади проплавления основного металла. Содержание алюминия в наплавленном металле находилось в пределах 22,04-48,67%. Так же увеличивалось содержание магния, марганец и цирконий в составе наплавленных валиков появились только при скорости подачи присадочной проволоки 6 м/мин». [4]

Таблица 3.11. Химический состав в зависимости от режимов наплавки

№ образца	V <sub>пп</sub> , м/мин	V <sub>н</sub> , м/мин	I <sub>н</sub> , А	Ti,%	Al,%	Mg,%	Mn,%	Zr,%
1	1	0,152	270	75,64	24,04	0,23	0	0
2	2	0,152	270	77,6	22,2	0,115	0	0
3	3	0,152	270	73,98	25,87	0,146	0	0
4	4	0,152	270	67,29	32,44	0,27	0	0
5	5	0,152	270	56,28	43,38	0,3	0	0
6	6	0,152	270	50,87	48,67	0,24	0,12	0,07

### 3.4.3 Твердость

Таблица 3.12. Режимы наплавки, твердость и износостойкость

№ обра зца	V <sub>пп</sub> , м/мин	V <sub>св</sub> , м/мин	I <sub>св</sub> , А	HRC	ξ износ	Трещин ы
1	1	0,152	270	31	1,52	0
2	2	0,152	270	30	1,45	0
3	3	0,152	270	33,2	1,26	5
4	4	0,152	270	30	1,16	4
5	5	0,152	270	23,9	0,65	7
6	6	0,152	270	15	0,6	3

«Твердость наплавленных валиков изменялась в пределах 15–33,2 HRC. Повышение содержания лигирующих элементов обеспечивает снижение твердости наплавленного металла (рис. 3.13). Максимальное значение твердости наблюдалось при содержании алюминия 25% и содержании магния 0,15% в области существования  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ -фазы. Дальнейшее увеличение содержания никеля в сплаве системы Ti-Al приводит к снижению твердости».[4]

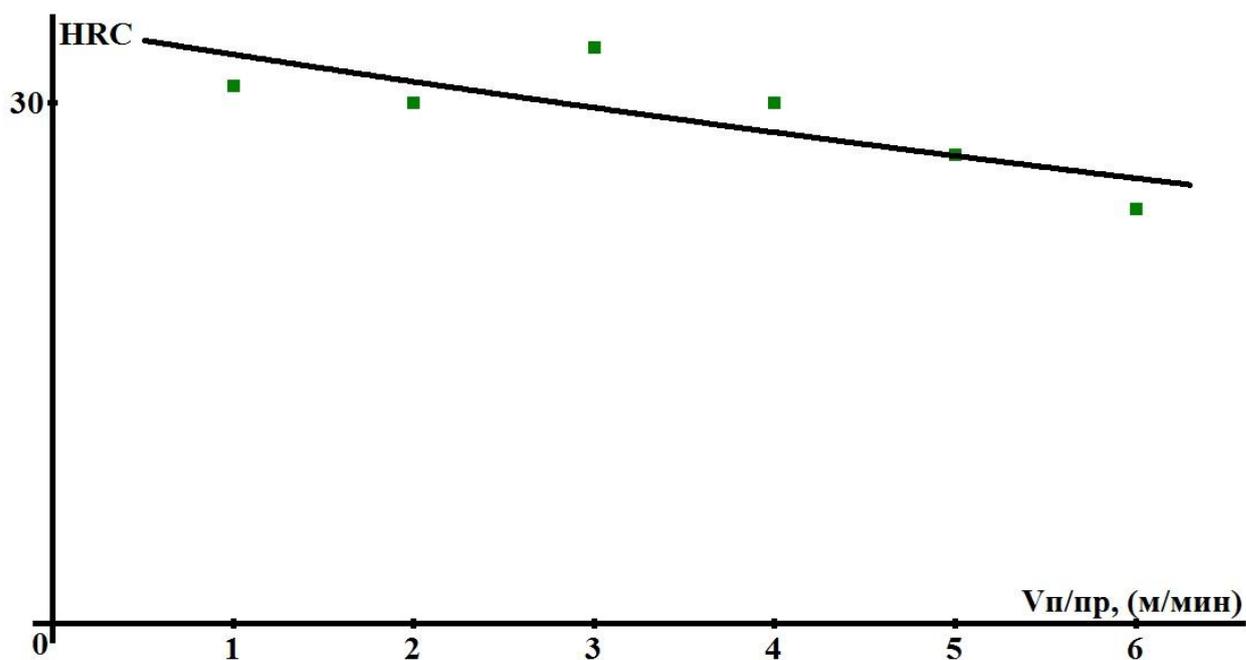


Рисунок 3.13 Зависимость твердости от скорости подачи присадочной проволоки

Величина относительной износостойкости наплавленных валиков находится в пределах от 0,6 до 1,52 единиц. Повышение содержания алюминия и магния способствовало уменьшению износостойкости наплавленного металла (рис. 3.14).

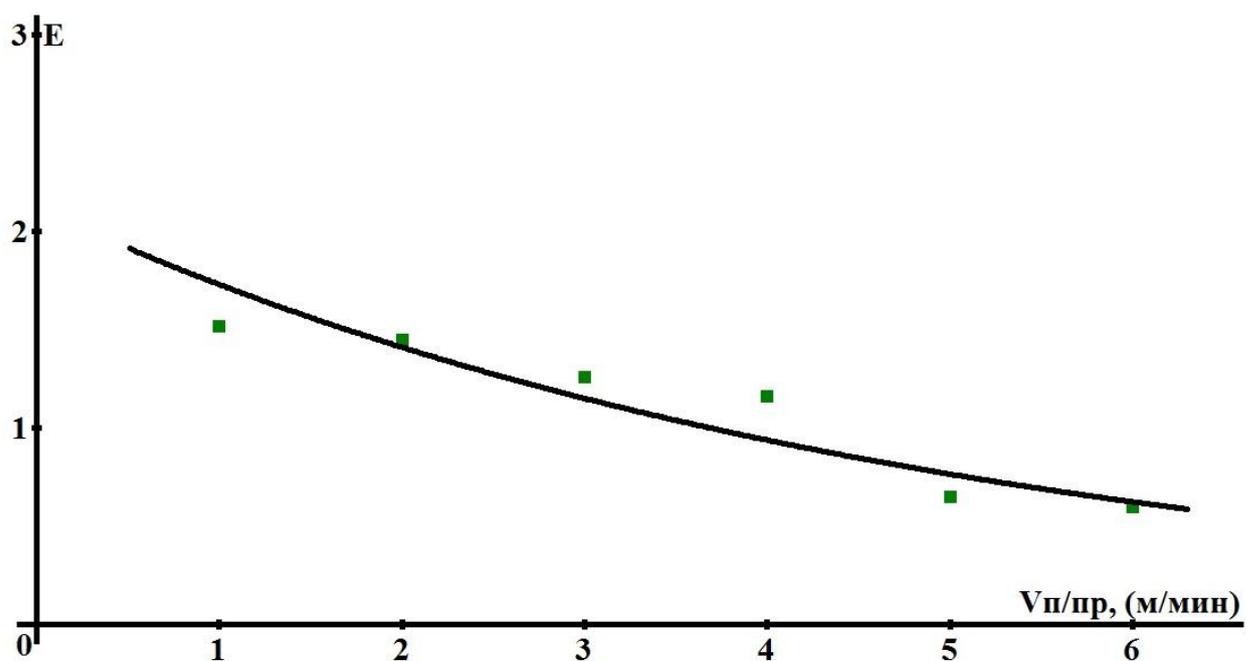


Рисунок 3.14 Зависимость износостойкости от скорости подачи проволоки

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Управляя режимами наплавки алюминиевой присадочной проволоки на поверхность титана можно формировать наплавленные слои на основе интерметаллидных сплавов различного фазового состава, имеющих различный комплекс механических и эксплуатационных свойств.

2. Проведенные исследования показали, что при выбранных режимах наплавки формировался валик со стабильными геометрическими параметрами. Ширина наплавленного валика составляла 13,7–23,5 мм, Высота наплавленного валика изменялась в пределах 1–4,5 мм, Глубина проплавления составляла 2,7–5,7 мм

3. Механические и эксплуатационные свойства наплавленных сплавов системы титан-алюминий определяются содержанием алюминия. Максимальная твердость и износостойкость наблюдается в сплавах с содержанием алюминия 20–30%.

4. С увеличением содержания алюминия повышается жаростойкость наплавленных сплавов системы Ti-Al. Исследования жаростойкости при выдержки в течение 1250 часов при температуре 800°C показали, что потеря массы эталонного образца из титана составляла более 21,5%. Потеря массы наплавленных образцов с содержанием алюминия 20,5 % не превышала 11,9%, а с содержанием алюминия 35% не более 0,8%. В образцах с содержанием алюминия более 40% наблюдалось увеличение массы образцов, что связано с трудностью удаления оксидного слоя с поверхности образцов.

5. Комплекс механических свойств сплава системы Ti-Al был повышен с помощью дополнительного легирования кремнием, марганцем, никелем, цирконием. В качестве материала была использована присадочная проволока. Испытания показали, что твердость наплавленных образцов легированных кремнием достигает 57 HRC, тогда как с применением присадочной проволоки из технически чистого алюминия и присадочной проволоки АМц

твердость образцов не превышает 38HRC. При легировании никелем интерметаллидов системы титан-алюминий при наплавке, наблюдается незначительное повышение трещиностойкости и твердости наплавленного металла. Твердость доходит до 51,5 HRC. Исследования интерметаллидов титан-алюминий, легированные проволокой AlMg4,5MnZr показали, что с увеличением содержания циркония и марганца возрастает трещиностойкость, но наблюдается снижение твердости. Проведенные испытания с термообработкой интерметаллида TiAl показали, что образцы, которые остывали на воздухе - повысили твердость на 7 единиц, с 35 до 42 HRC.

6. Относительная износостойкость находится в пределах 1-10. Максимальные значения наблюдаются при расходе Al проволоки около 2 м/мин, что соответствует содержанию Al в наплавленном валике – 15-20%. Дальнейшее увеличение содержания алюминия снижает трещиностойкость наплавленного металла, что приводит к появлению холодных трещин и, вследствие этого, в процессе абразивного износа интенсивно выкрашивается наплавленный металл, что уменьшает значения относительной износостойкости. Предварительный подогрев титана перед наплавкой привел к снижению количества трещин, но и уменьшил твердость и износостойкость наплавленного металла. Износостойкость образцов легированных кремнием показали самый высокий результат, в пределах 10 единиц. Самую высокую трещиностойкость показали образцы легированные марганцем и цирконием, при содержании марганца 0,12% и циркония 0,07%, снизили количество трещин вдвое.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Morris D.G., Muñoz-Morris M.A. Intermetallics: past, present and future // Rev. Meted. 2005. V. Extr. P. 498–501.
2. WELDING OF TITANIUM ALUMINIDE ALLOYS (Review) S.V. CHERNOBAJ E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU 11 Bozhenko Str., 03680, Kiev, Ukraine.
3. Ковтунов А.И., Гущин А.А., Плахотный Д.И., Плахотная С. Е. .Свойства наплавленных алюминидов титана легированных марганцем// Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы науки и образования» - Смоленск 30 сентября 2016 года – С. 42-48.
4. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
5. Ковтунов А.И., Плахотный Д.И., Гущин А.А., Бочкарев А.Г., Плахотная С.Е. Влияние режимов наплавки на структуру и свойства покрытий системы титан-алюминий// журнал «Сварка и Диагностика» №2 2016 года. С – 35-37.
6. Гуляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
7. Yang M.-R., Wu S.-K. Oxidation resistance improvement of TiAl intermetallics using surface modification // Bulletin of the College of Engineering. N.T.U. 2003. №. 89. P. 3–19.
8. Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 532 p.
9. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Разуваева И.Н., Гольдфайн В.Н. Титановые сплавы в машиностроении. Л., Машиностроение (Ленинградское отделение) 1977 год. 248 с.
10. Kim Y.W. Ordered Intermetallic Alloys, Part III: Gamma Titanium Aluminides // JOM. 1994. P. 30–39.

11. Sauthoff G. Intermetallics // Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. V. 19. P. 393–423.
12. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 745 p.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х т. Т. 1 / Под общ. редакцией Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 225–227.
14. Schuster J.C., Palm M. Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2006. V. 27 (3). P. 255–277.
15. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Metallurgia, 1973. 760 с
16. Анциферова И.В. Порошковые титановые материалы // Вестник ОГУ. 2004. № 2. С. 198–202. 142
17. Получение методом порошковой металлургии МАХ-фаз системы Ti-Al-N / М.А. Теслина [и др.] // Вопросы материаловедения. 2015. № 1 (81). С. 52–59.
18. Использование алюминидов титана для создания электроискровых покрытий / С.А. Пячин [и др.] // Известия вузов. Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия. № 1. 2015. С. 55–61.
19. Получение алюминидов титана методом спекания в вакууме и исследование их микроструктуры / Т.Б. Ершова [и др.] // Хим. технология. 2014. № 12. С. 710–714.
20. Srivastava S. Microstructural characterization of the  $\gamma$ -TiAl alloy samples fabricated by direct laser fabrication rapid prototype technique // Bull. Mater. Sci. 2002. V. 25, № 7. P. 619–633.

21. Franzén S.F., Karlsson J.  $\gamma$ -Titanium Aluminide Manufactured by Electron Beam Melting. An Investigation of Microstructural Behavior and Related Mechanical Properties for Aerospace Applications // Diploma work. 2010. № 37. 89 p.
22. Получение интерметалида  $\gamma$ -TiAl методом СВС-прессования / В.Л. Кванин [и др.] // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 11. С. 1327–1331.
23. Fabrication of Ti–Al Micro/Nanometer-Sized Porous Alloys through the Kirkendall Effect / Y. He [et al.] // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 2102–2106.
24. Grob M., Kolarik V., Rahmel A. Very Long Term Oxidation of Titanium Aluminides Investigated // Oxi. Met. 1997. V. 48. P. 171–184.
25. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145, № 11. P. 3735–3740.
26. Деменюк А.О., Ганеев А.А., Деменюк О.Б., Кулаков Б.А. Выбор легирующих элементов для сплавов на основе алюминида титана/ А.О.Деменюк, А.А.Ганеев, О.Б.Деменюк, Б.А.Кулаков//Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия».-2013.-Т.13. №1.-С.95-102.
27. Колачев Б.А., В.И. Елагин, Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
28. Titanium nanostructures for biomedical applications / M. Kulkarni [et al.] // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 1–18.
29. Имаев В.М., Имаев Р.М., Оленева Т.И. Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных  $\gamma$ -TiAl сплавов // Письма о материалах. 2011. Т. 1. С. 25.
30. T. Takahashi, K. Asano, K. Hasegawa, T. Hasegawa. Alloying effect of vanadium on the structure and strength of  $\gamma$ -phase titanium aluminides with aluminum-rich compositions// Materials Science and Engineering A239–240 (1997) 271–275.

31. F. Yang , F.H. Xiao, S.G. Liu, S.S. Dong, L.H. Huang, Q. Chen, G.M. Cai, H.S. Liu , Z.P. Jin Isothermal section of Al–Ti–Zr ternary system at 1273 K// Journal of Alloys and Compounds 585 (2014) 325–330.

32. Tae-Kyu Kim \*, Byung-Seon Choi, Yong-Hwan Jeong, Doo-Jeong Lee, Moon-Hee Chang. Effects of annealing on tensile property and corrosion behavior of Ti–Al–Zr alloy// Journal of Nuclear Materials 301 (2002) 81–89.