

УДК 669.187.2:621.745

**Н. И. Левицкий, Т. В. Лапшук, Е. А. Матвиец, О. А. Белоус\*,  
А. А. Бондар\*, Я. И. Евич\*, Н. И. Цыганенко\***

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

### **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Si-В ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ГАРНИСАЖНОЙ ПЛАВКИ**

*Рассмотрена технология получения титановых сплавов с силицидо-боридным упрочнением электронно-лучевой плавкой в гарнисажном тигле с электромагнитным перемешиванием расплава. Приведены структура, прочностные характеристики и литейные свойства этих сплавов.*

**Ключевые слова:** титановые сплавы, силицидо-боридное упрочнение, электронно-лучевая плавка, фазовый состав, свойства.

*Розглянуто технологію одержання титанових сплавів з силіцидо-боридним зміцненням електронно-променевою плавкою в гарнісажному тиглі з електромагнітним перемішуванням розплаву. Наведено структуру, міцнісні характеристики та ливарні властивості цих сплавів.*

**Ключові слова:** титанові сплави, силіцидо-боридне зміцнення, електронно-променева плавка, фазовий склад, властивості.

*The technology of production of titanium alloys with silicide-boride reinforcement by electron-beam melting in a skull crucible using electromagnetic mixing is considered. The structure, strength properties and casting characteristics are given.*

**Keywords:** titanium alloys, silicide-boride reinforcement, electron-beam melting, phase composition, properties.

**Э**втектические сплавы на основе титана с силицидо-боридным упрочнением перспективны для применения в авиакосмической и автомобильной отраслях из-за их высокой удельной прочности и жаростойкости [1-7]. Однако технология их получения достаточно трудоемкая.

## Новые литые материалы

В данной работе изучены особенности применения электронно-лучевой литейной технологии для получения жаропрочных сплавов системы Ti-Si-B. Определены оптимальные режимы плавки, которые обеспечивают максимальное усвоение и равномерное распределение легирующих компонентов в расплаве и слитках. Ранее был накоплен достаточно большой опыт относительно кремния и разработаны способы его введения в шихту [8], поэтому основное внимание авторы уделили выбору наиболее оптимального способа введения в сплав бора.

В процессе выплавки сплавов в электронно-лучевой установке с гарнисажным тиглем (ЭЛГП) использовали электромагнитное перемешивание расплава. Такая технология применяется при выплавке титановых сплавов, легированных элементами с высокой упругостью паров [9]. Она позволяет уменьшить потери металла на испарение. Шихту загружали в медный водоохлаждаемый тигель с гарнисажем, который для плавки сплавов Ti-8,2Si-3,0B и Ti-9,6Si-3,7B (ат. %) формировали предварительно из губчатого титана ТГ-110. В плавильной камере создавали разрежение до 1 Па и нагревали шихту электронным лучом. С целью предотвращения прямого попадания электронного луча на бор и кремний, что приводит к их интенсивному испарению и резкому падению вакуума в камере, эти элементы размещали на дне тигля под слоем титановой шихты, создавая таким образом условия для их постепенного прогревания, дегазации и сплавления с основной шихтой. После расплавления и перегрева сплава в вакууме металл из тигля заливали в стальной кокиль для получения слитков (рис. 1).

Для выплавки сплавов применяли титан, который получали путем переплава титановой губки ТГ-110 ( $Ti \geq 99,67\% \text{ мас.}$ ). Для шихтовки использовали технический

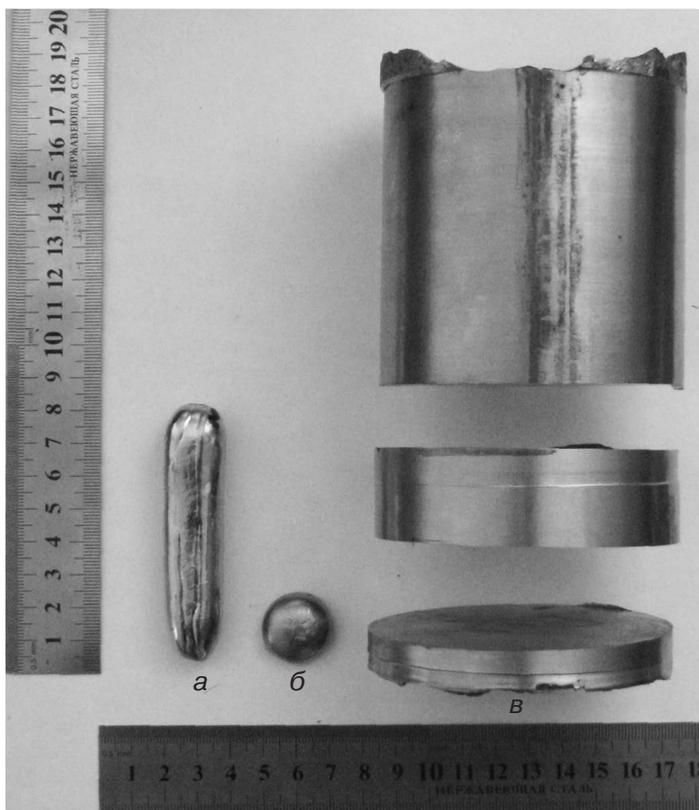


Рис. 1. Вид слитков сплавов системы Ti-Si-B, полученных электродуговой плавкой массой 70-100 г (а), 15-20 г (б) и методом электронно-лучевой гарнисажной плавки массой 4-5 кг (в)

Таблица 1. Основные показатели выплавки сплавов с боридным и силицидо-боридным упрочнением

Номер плавки	Слав (система)	Масса шихты, кг	Состав шихты, ат. %	Режим плавки		Масса слива, кг	Состав сплава, ат. %	Добавка бора
				$P_{\text{макс}}$ , кВт	$\tau_{\text{обл}}$ , мин			
1	Ti-Al-B	6,38	Ti*-5,2Al-1,8B	75	37	5,97	Ti-4,7Al-1,2B	TiB <sub>2</sub>
2	Ti-Al-Sn-B	5,72	Ti*-6,4Al-2,8Sn-2,1B	90	57	6,75	Ti-5,7Al-2,6Sn-1,1B	аморфный порошок
3	Ti-Zr-Al-Si-B	6,99	Ti*-2,2Zr-5,8Al-5,2Si-3,2B	85	67	7,50	Ti-2,1Zr-5,1Al-5,0Si-1,4B	аморфный порошок
4	Ti-Zr-Al-Si-B	7,19	Ti*-2,5Zr-5,2Al-3,6Si-1,8B	75	60	7,70	Ti-2,3Zr-4,8Al-3,5Si-1,9B	TiB <sub>2</sub>
5	Ti-Zr-Al-Si-B	7,54	Ti*-2,4Zr-6,0Al-3,5Si-2,0B	75	63	8,04	Ti-2,2Zr-5,8Al-3,4Si-1,9B	аморфный порошок

\* Содержание титана – разница между 100 % и суммой содержания других компонентов

кремний KP-1 (Si ≥ 98,0 %мас.). Бор в шихту вводили в виде спеченного диборида титана TiB<sub>2</sub> или порошка (аморфный бор). Порошок использовали в виде спрессованных таблеток после спекания их в вакууме при 1300 °С. В этом случае получали дегазированный кристаллизованный бор с концентрацией нелетучих примесей не более 10<sup>-2</sup> %мас.

Для установления значения чистоты шихты методом лабораторной электродуговой плавки были получены сплавы массой 70-100 г из той же шихты, что и сплавы ЭЛГП массой 4-5 кг, а также сплавы с использованием чистых материалов: титана иодидного (Ti – 99,98 %мас.) и полупроводникового монокристаллического кремния (Si – 99,9999 %мас.).

Химический и фазовый составы слитков определяли посредством локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) методом EWX на растровом (сканирующем) электронном микроскопе Superprobe 8200\*. Коррекцию измерений проводили по стандартной ZAF-процедуре.

Механические свойства сплавов оценивали путем измерения их твердости по Виккерсу в интервале температур 20-900 °С в вакууме с остаточным давлением 10<sup>-3</sup> Па при нагрузке на сапфировый индентор 9,8 Н и выдержке 1 мин. Как показано в работах [10-14], измеренную этим способом твердость (HV) можно использовать для оценки предела текучести  $\sigma_{02}$  из соотношения Тейбора  $\sigma_{02} \approx HV/3$ .

Образцы из полученных способом ЭЛГП сплавов испытывали также на изгиб и сжатие, которые обычно используются для тестирования качества хрупких и малопластичных материалов. Механические испытания на изгиб проводили при комнатной температуре, а на сжатие – в интервале температур 20-800 °С с измерением через каждые 100 °С. Трещиностойкость  $K_{1c}$  сплавов определяли по результатам испытаний образцов на изгиб из уравнения Ирвина

\* Работы выполнены в Техническом центре Национальной академии наук Украины оператором В. Б. Соболевым

$$K_{1c} = \sigma_p \sqrt{c},$$

где  $\sigma_p$  – напряжение разрушения образца с трещиной;  $c$  – длина трещины.

Основные показатели проведенных плавов представлены в табл. 1. Результаты испытаний показали, что бор наиболее рационально вводить в шихту в виде спрессованных таблеток, которые предварительно отожжены в вакууме и очищены от кислорода и влаги. Также определили, что чистота шихтовых материалов практически не влияет на структуру и прочностные характеристики в исследованном температурном интервале (рис. 2). Таким образом, для получения титан-силицидборидных сплавов электронно-лучевой гарнисажной плавкой можно использовать титановую губку и технический кремний, стоимость которых значительно ниже, чем особо чистых материалов.

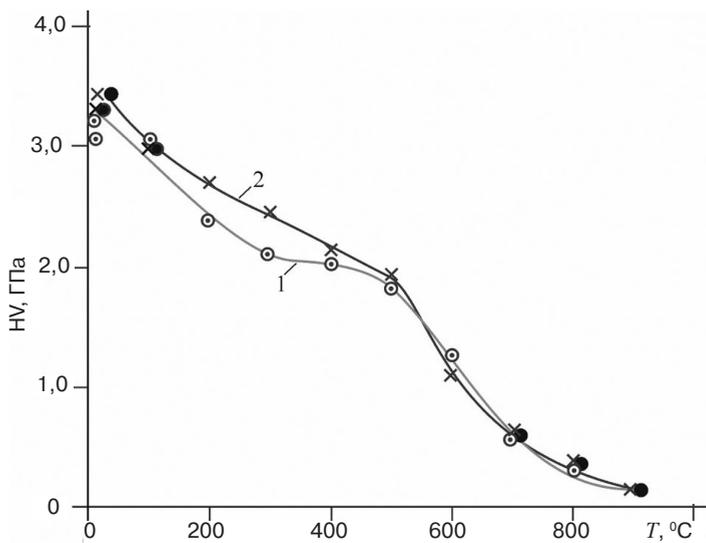


Рис. 2. Температурная зависимость твердости по Виккерсу литых сплавов Ti-8Si-4B (ат. %) разной чистоты: 1 – выплавлен из иодидного титана и полупроводникового кремния; 2 – из титановой губки и технического кремния

Изучен фазовый состав выплавленных сплавов Ti-8,2Si-3,0B и Ti-9,6Si-3,7B (табл. 2). В сплавах наряду с основными компонентами присутствуют примеси железа, алюминия и циркония. Их содержание несколько ниже в сплаве Ti-8,2Si-3,0B (в фазе на основе титана 0,06 ат. % Fe и 0,1 ат. % Al; в эвтектике 0,1 ат. % Fe и 0,05 ат. % Al), чем в Ti-9,6Si-3,7B (0,06 ат. % Fe и 0,1 ат. % Al, 0,03 ат. % Zr в титановой фазе; 0,1 ат. % Fe, 0,5 ат. % Al, 0,09 ат. % Zr в эвтектике). Общее содержание железа в сплавах отличается мало и составляет ~ 0,1 ат. %. Цирконий обнаруживается только во втором сплаве, его концентрация не превышает 0,05 ат. %, а содержание алюминия составляет 0,07 и 0,4 ат. % соответственно.

Микроструктура исследуемых сплавов ЭЛГП представлена на рис. 3. Сплав Ti-8,2Si-3,0B (ат. %) по структуре является доэвтектическим, близким к двухфазному (Ti) + Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B с незначительным содержанием борида титана. Эвтектическая составляющая в этом сплаве дисперсная и он содержит заметное количество первичной титановой фазы. Сплав Ti-9,6Si-3,7B также состоит из двух основных фаз (Ti) + Ti<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>B. Эвтектика в нем менее дисперсна, чем в предыдущем. Имеются крупные включения титана и силицидборидной фазы.

Таблица 2. Состав фаз и эвтектик трехкомпонентных литых сплавов по данным ЛРСА

Состав сплава, ат. % (титан – остальное)	Структурные составляющие сплава	Состав фазы или эвтектики, ат. %		
		Ti	Si	B
Ti–8,2Si–3,0B литой	(Ti)	99,03	0,88	0,0
		98,97	0,96	0,0
	(Ti), светлое место	98,91	0,95	0,0
	(βTi), светлое место (стык субзерен)*	91,13	0,42	0,0
	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	66,61	23,4	10,0
	TiB**	47,05	0,03	52,9
	эвтектика	89,6	9,6	0,7
Ti–9,6Si–3,7B литой	(Ti)	97,7	1,27	0,6
		98,4	1,04	0,0
	Ti <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> B	66,0	22,5	11,4
	эвтектика	86,3	11,3	1,8

\*Содержание железа 8,4 ат. %

\*\*Захват других фаз вследствие малых размеров измеряемого зерна

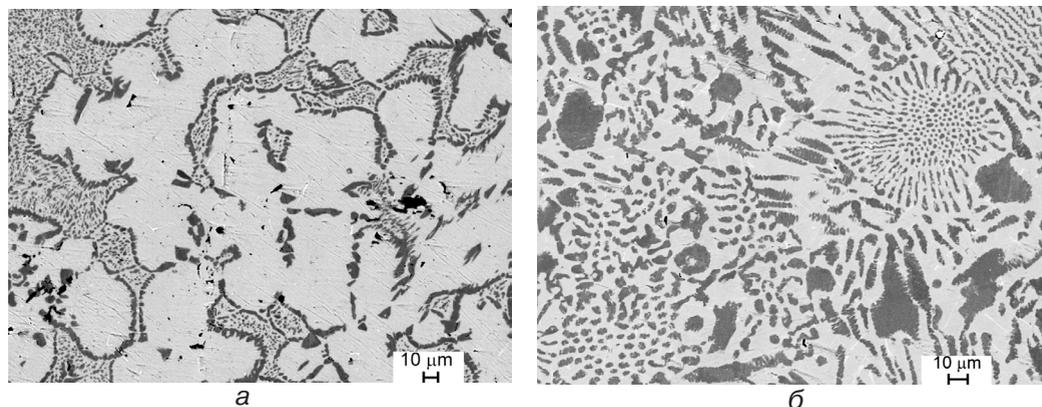


Рис. 3. Микроструктура в отраженных электронах (сканирующая электронная микроскопия) слитков электронно-лучевой гарнисажной плавки трехкомпонентных сплавов, ат. %: а – Ti–8,2Si–3,0B; б – Ti–9,6Si–3,7B

Оценку однородности слитков, полученных методом ЭЛГП, провели на сплаве Ti–8,2Si–3,0B (ат. %). Исследовали микроструктуру и температурную зависимость твердости, провели испытания на изгиб и сжатие образцов, вырезанных вдоль и поперек оси из разных по высоте мест слитка (табл. 3, рис. 4, 5). Полученные результаты показывают полное соответствие характеристик прочности и пластичности образцов разной ориентации и вырезанных из разных мест слитка, что свидетельствует о его однородности по структуре и составу.

Предел текучести при испытаниях на изгиб эвтектического сплава Ti–9,6Si–3,7B на ~100 МПа выше ( $\sigma_{02} \sim 1050$  МПа), предел прочности на ~200 МПа выше ( $\sigma_p \sim 1250$  МПа),

Таблица 3. Механические свойства при испытаниях на изгиб при комнатной температуре литого сплава Ti-8,2Si-3,0V (ат.%) ЭЛГП

Образец	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$E$ , ГПа
Вдоль оси слитка	957	1069	0,48	132
	957	1077	0,52	132
	942	1073	0,57	130
Поперек оси слитка	965	1079	0,51	134
	966	1079	0,49	134
	955	1039	0,40	132

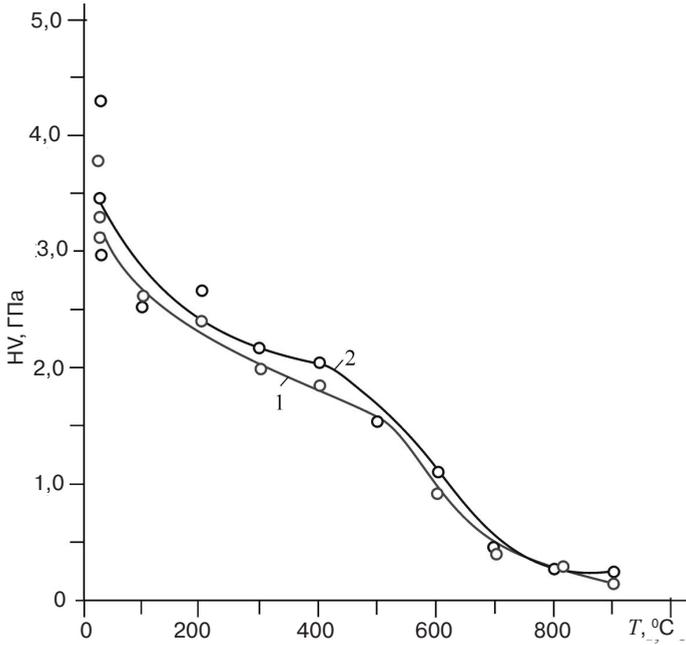


Рис. 4. Температурная зависимость твердости по Виккерсу литого сплава Ti-8,2Si-3,0V (ат. %): 1 – низ слитка; 2 – верх слитка

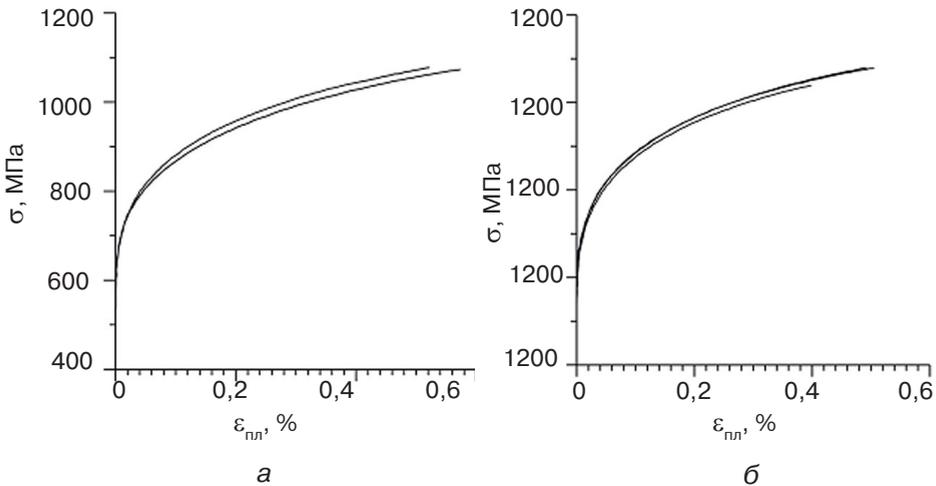


Рис. 5. Кривые «напряжение-деформация» при испытаниях на изгиб при комнатной температуре литого доэвтектического сплава Ti-8,2Si-3,0V (ат. %): образцы изготовлены вдоль (а) и поперек (б) оси слитка

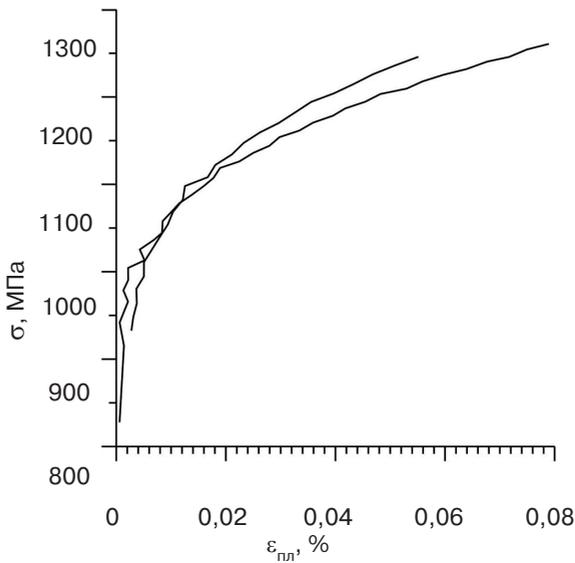


Рис. 6. Кривые «напряжение-деформация» при испытаниях на изгиб при комнатной температуре литого двухфазного эвтектического сплава Ti-9,6Si-3,7V (ат. %)

чем доэвтектического. При этом микропластичность доэвтектического сплава на порядок выше, чем эвтектического (рис. 5, 6).

При испытании на сжатие ориентация образца относительно оси слитка заметно влияет на прочность и пластичность при температуре до 400 °С включительно (табл. 4). С ростом температуры разница между значениями этих свойств сплава постепенно уменьшается.

Исследование литейных свойств показало, что линейная усадка тройного сплава Ti-8,2Si-3,0V (1,25 %) близка к линейной усадке промышленных титановых сплавов (0,9-1,2 %). Длина заполнения спиральной пробы составляла 140 мм (для сплава ВТ1 при несколько большей массе залива-

**Таблица 4. Механические свойства на сжатие литого сплава Ti-8,2Si-3,0V (ат. %) ЭЛГП**

Температура, °С	Вдоль оси			Поперек оси		
	σ <sub>02</sub> , МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	ε, %	σ <sub>02</sub> , МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	ε, %
200	760	1056	14	1080	1260	7
400	667	839	18	865	1000	7
600	556	626	36	490	579	30
700	349	377	30	255	307	38
800	165	204	57	202	232	44

емого металла – 192 мм, а для сплава Ti-32Al – 184 мм). Исследование пробы на объемную усадку показало, что в сплаве проходит объемная кристаллизация и нет усадочной раковины; выявили 3 поры размером 1-2 мм. Следовательно, литейные свойства сплавов с силицидо-боридным упрочнением близки к уровню литейных свойств промышленных титановых сплавов.

**Выводы**

- Разработанные режимы получения эвтектических титан-силицидо-боридных сплавов на основе системы Ti-Si-V методом ЭЛГП обеспечивают однородность слитков по составу, структуре и свойствам. Показано, что метод ЭЛГП позволяет получить сплавы, которые по структуре и свойствам практически не отличаются от лабораторных образцов аналогичного состава, полученных электродуговой выплавкой (массой 70-100 г). Сплавы из губчатого титана и технического кремния по структуре и свойствам существенно не отличаются от изготовленных из чистых компонентов.

- Показано, что доэвтектический трехкомпонентный сплав Ti-8,2Si-3,0V ЭЛГП в

литом состоянии имеет высокие прочностные характеристики при комнатной температуре ( $\sigma_{0.2} \sim 960$  МПа, микропластичность  $\sim 0,5\%$ , трещиностойкость 11-15 МПа м<sup>0.5</sup>) и обладает повышенной жаропрочностью ( $\sim 349$  МПа) при 700 °С.

• Титановые сплавы с силицидо-боридным упрочнением по литейным свойствам близки к промышленным титановым.



### Список литературы

1. *Faller K., (Sam) Froes F. H.* The use of Titanium in Family Automobiles: Current Trends // JOM. – 2001. – 53, № 4. – P. 27-28.
2. *Ravi Chandran K. S., Miracle D. B.* Titanium-boron Alloys and Composites: Processing, Properties and Applications // JOM. – 2004. – 56, № 5. – P. 32.
3. *Saito T.* Automotive Application Discontinuously Reinforced TiB-Ti Composites // Ibit. – P. 33-36.
4. *Abkowitz S., Abkowitz S.M.* CermeTi® Discontinuously Reinforced Ti-matrix Composites: Manufacturing, Properties and Applications // Ibit. – P. 37-41.
5. *Ravi Chandran K. S., Panda K. B., Sahay S. S.* TiB<sub>w</sub>-reinforced Ti Composites: Processing, Properties, Application Prospects and Research Needs // Ibit. – P. 42-48.
6. *Hanusiak W., Fields J., Yolton C. F.* The Prospects for Hybrid Fiber-reinforced Ti-TiB-matrix Composites // Ibit. – P. 49-50.
7. *Kosaka B., Fox S. P.* Newly Developed Titanium Alloy Sheets for Exhaust Systems Motorcycles and Automobiles // JOM. – 2004. – 56, № 11. – P. 32-34.
8. Электронно-лучевая плавка в литейном производстве / Под ред. С. В. Ладохина. – Киев: Сталь, 2007. – 626 с.
9. *Ладохин С. В., Левицкий Н. И., Дамкрогер Б.* Влияние электромагнитного перемешивания на электронно-лучевую гарнисажную плавку титана и его сплавов // Металл и литье Украины. – 1996. – № 11-12. – С. 39-43.
10. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. – Киев: Наук. думка, 1975. – 315 с.
11. *Борисенко В. А.* Общие закономерности изменения механических свойств тугоплавких материалов в зависимости от температуры // Пробл. прочности. – 1975. – № 8. – С. 58-63.
12. *Hill R.* Mathematical Theory of Plasticity // Oxford at Clarendon Press. – 1983. – 355 p.
13. *Борисенко В. А.* Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. – Киев: Наук. думка, 1984. – 211 с.
14. *Velikanova T. Ya., Bondar A. A., Artyukh L. V.* Titanium-boride Composites: Influence Alloying on Constitution and Properties Titanium-boride Eutectic Alloys // Metallic Materials with High Structural Efficiency. – Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publ, 2004. – P. 259-268.

Поступила 19.11.2012