



УДК 669.2/8:539.434

© 2012

Член-корреспондент НАН України Ю. В. Мильман, Н. П. Коржова,  
Т. Н. Легкая, Н. Е. Порядченко, Н. М. Мордовец, Н. А. Крапивка,  
И. В. Воскобойник

### **Влияние легирования на жаростойкость сплавов на основе интерметаллида алюминия системы Al–Ti–Cr со структурой типа L1<sub>2</sub>**

*Изучено влияние легирования Hf, Zr, Nb, Y, Sc, Si на жаростойкость однофазного L1<sub>2</sub> и эвтектического L1<sub>2</sub> + β сплавов системы Al–Ti–Cr. Испытания на жаростойкость выполнены при температуре 1000 °С и выдержке от 1 до 50 ч. Все исследуемые сплавы существенно превышают по жаростойкости интерметаллид TiAl и имеют степенной тип зависимости приращения массы от времени выдержки, что свидетельствует о хороших защитных свойствах оксидных пленок. Наиболее высокую жаростойкость показал сплав на основе однофазного L1<sub>2</sub> интерметаллида состава: 63Al–26Ti–11Cr, легированный 3,0% (ат.) гафния, и сплав на основе эвтектики L1<sub>2</sub>+β состава 55Al–25Ti–23Cr, легированный 0,5% (ат.) кремния. Выполнен прогноз жаростойкости сплавов при выдержке 100, 200 и 1000 ч.*

Прогресс в области энергетического машиностроения во многом определяется созданием новых конструкционных материалов и покрытий, способных сопротивляться воздействию агрессивных сред при высоких температурах. Основной задачей при разработке сплавов на основе алюминия с повышенным сопротивлением окислению является формирование непрерывной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, способной противостоять окислению на воздухе до температуры 1200 °С.

В последние годы проводятся интенсивные исследования жаростойкости одно- и двухфазных сплавов на основе L1<sub>2</sub> интерметаллида тройной системы Ti–Al–Cr [1–3]. Известно, что длительное высокотемпературное сопротивление окислению таких сплавов существенно превышает эту характеристику для интерметаллида γ-TiAl благодаря так называемому хромовому эффекту [1].

По предварительным данным [3], сплавы, формирующие при окислении пленку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, должны быть многофазными и состоять из фазы Лавеса Ti(Cr, Al)<sub>2</sub> и интерметаллида L1<sub>2</sub>. Ключевым, с точки зрения существенного сопротивления окислению, считают наличие

фазы Лавеса, способной формировать непрерывную окисную пленку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , несмотря на то, что содержание алюминия в таком сплаве всего 37–42% (ат.).

В предыдущих работах авторов [4, 5] приведены результаты исследований структуры, механических свойств и жаростойкости эвтектического ( $\text{L1}_2 + \beta$ ) сплава (где  $\beta$  — твердый раствор на основе хрома) системы Al–Ti–Cr. Показано, что эвтектический ( $\text{L1}_2 + \beta$ ) сплав имеет существенно более высокое сопротивление окислению при температурах  $>800$  °C по сравнению с интерметаллидом TiAl состава  $\text{Al}_{48}\text{Ti}_{52}$ .

Известно [6], что жаростойкость материала можно повысить путем целенаправленного легирования. Так, например, Nb является одной из наиболее эффективных добавок в TiAl-сплавах третьего поколения; легирование кремнием [7] и иттрием [8] повышает сопротивление окислению титана и его сплавов. В большинстве работ [1, 3, 9, 10] авторы считают, что стойкость к окислению металлов, интерметаллидов, сплавов и покрытий зависит от состава и структуры формирующейся при окислении окисной пленки.

Одним из наиболее важных условий сохранения окисной пленкой своих защитных свойств, особенно в условиях термического циклирования, является ее адгезия. Эффективным средством улучшения адгезии является добавка малых количеств активных элементов, образующих термодинамически стабильные оксиды, например Hf, Zr, а также РЗМ (Ce, La, Y и др.). Добавки этих металлов в небольшом количестве ( $<1\%$ ) повышают жаростойкость хрома более, чем на порядок [11]. Можно было ожидать, что легирование вышеуказанными элементами улучшит жаростойкость обеих фаз эвтектического ( $\text{L1}_2 + \beta$ ) сплава.

Настоящая работа посвящена изучению влияния одноэлементного легирования (Hf, Zr, Nb, Y, Sc, Si) на структуру и жаростойкость как однофазного  $\text{L1}_2$  интерметаллида (% (ат.))  $63\text{Al}-26\text{Ti}-11\text{Cr}$  (в дальнейшем L6), так и двухфазного ( $\text{L1}_2 + \beta$ ) сплава системы Al–Ti–Cr (% (ат.))  $55\text{Al}-25\text{Ti}-23\text{Cr}$  (в дальнейшем E1) при температуре 1000 °C.

**Методика эксперимента.** Сплавы выплавлялись в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона на водоохлаждаемой медной подине. Для получения однородных слитков сплавы переплавляли не менее 10 раз, а затем гомогенизировали при температуре 1100 °C в течение двух часов. В качестве шихтовых материалов использовались металлы высокой чистоты. Состав сплавов контролировался весовым методом (потери веса не превышали 0,1%).

Для исследования стойкости сплавов к окислению применялся метод термогравиметрии: образцы окислялись при заданной температуре в среде спокойного воздуха. Начальная стадия окисления изучалась на приборе “Derivatograph 1000–1500” при непрерывной записи изменения массы образцов при нагреве до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин. Длительное окисление проводилось в печи электросопротивления с периодическим контролем массы образцов на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0001$  г. Перед испытанием поверхность образцов размером  $10 \times 5 \times 5$  мм шлифовалась на наждачной бумаге микронной зернистости и промывалась в спирте. Обезжиренные образцы взвешивались на аналитических весах и вкладывались по одному в корундовый тигель, который помещался в печь, нагретую до заданной температуры. По истечении определенного времени выдержки (1, 2, 5, 10, 20, 50 ч) фиксировалось изменение массы. Оценка стойкости к окислению проводилась по удельному изменению массы  $q$  ( $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ ) за одинаковое время выдержки и по скорости окисления  $V_q$  ( $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) [12].

Рентгеновский анализ производился в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Монохроматором служил монокристалл графита, установленный на дифрагированном пучке. Съемка дифрактограмм велась пошаговым сканированием в диа-

пазоне углов  $2\theta$ : 10–130°. Шаг сканирования составлял  $2\theta = 0,05^\circ$ , время экспозиции в точке — от 5 до 20 с. Для расшифровки фазового состава использовался комплекс программ CSD [13].

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** На основе анализа литературных данных и собственных исследований [14, 15] были выбраны элементы для легирования интерметаллида L6 и эвтектического сплава E1 и концентрационные границы введения каждого из них (% (ат.)): Hf (0,2–3,0), Zr (0,2–3,0), Nb (1–2), Y (0,1–0,5), Sc (0,1–1) и Si (0,3–0,5).

Экспериментальные исследования показали, что при введении этих элементов в вышеуказанных пределах в базовые сплавы в основном сохраняется фазовый состав и характер структуры как в литом состоянии, так и после гомогенизации.

Анализ поведения сплавов в условиях непрерывного нагрева до 1000 °С показал, что влияние легирующих элементов на окалиностойкость на начальной стадии окисления незначительно: до 1000 °С все сплавы окисляются медленно с образованием на поверхности образцов оксидных пленок, имеющих цвета побежалости. Отметим, что стойкость к окислению эвтектических ( $L1_2 + \beta$ ) сплавов на начальной стадии окисления выше, чем однофазного  $L1_2$  интерметаллида.

Зная удельный вес окалины, можно определить толщину пленки по формуле  $\delta = q/\gamma$ , где  $\delta$  — толщина окалины;  $q$  — удельный прирост массы;  $\gamma$  — удельный вес окалины. В нашем случае толщина пленок составила менее 5000 Å.

Для более детального исследования кинетики окисления сплавов в дальнейшем использовали метод термогравиметрии. Проводились 50-часовые испытания в печи при температуре 1000 °С с периодической записью изменения массы ( $q$ ) через 1 ( $q_1$ ), 2 ( $q_2$ ), 5 ( $q_5$ ), 10 ( $q_{10}$ ) и 50 ( $q_{50}$ ) часов (табл. 1). По экспериментальным данным для отдельных сплавов построены кинетические кривые зависимости прироста массы от времени окисления (рис. 1).

Из приведенных данных следует, что легирующие элементы по-разному влияют на окисление однофазного интерметаллида (L6) и эвтектического сплава (E1). Наиболее эффективным легирующим элементом для повышения жаростойкости однофазного  $L1_2$  интерметаллида является Hf, а для эвтектического сплава — Si (соответственно, при введении 3,0% (ат.) Hf и 0,5% (ат.) Si прирост массы сплава уменьшается приблизительно в два раза).

Таблица 1. Удельный прирост массы образцов ( $q_i$ ) при печном окислении 1000 °С/50 ч

Состав сплавов	$q_1$	$q_2$	$q_5$	$q_{10}$	$q_{20}$	$q_{50}$
L6	0,041	0,082	0,123	0,164	0,206	0,329
L6Hf3,0*	0	0,042	0,042	0,084	0,085	0,169
L6Zr1,5	0,073	0,073	0,073	0,183	0,183	0,293
L6Nb1,0	0,084	0,125	0,167	0,167	0,251	0,420
L6Y0,3	0,126	0,210	0,251	0,294	0,295	0,420
L6Sc0,3	0,041	0,082	0,082	0,082	0,164	0,288
L6Si0,5	0,201	0,202	0,240	0,282	0,282	0,361
E1	0,082	0,123	0,125	0,165	0,166	0,288
E1Hf3,0	0,294	0,336	0,336	0,420	0,422	0,546
E1Zr1,5	0,167	0,167	0,208	0,250	0,250	0,333
E1Nb1,0	0,043	0,085	0,128	0,128	0,256	0,385
E1Y0,3	0,125	0,167	0,250	0,335	0,336	0,420
E1Sc0,3	0,082	0,124	0,124	0,124	0,166	0,408
E1Si0,5	0,04	0,041	0,083	0,124	0,125	0,167

\*Цифры обозначают содержание легирующего элемента, % (ат.).

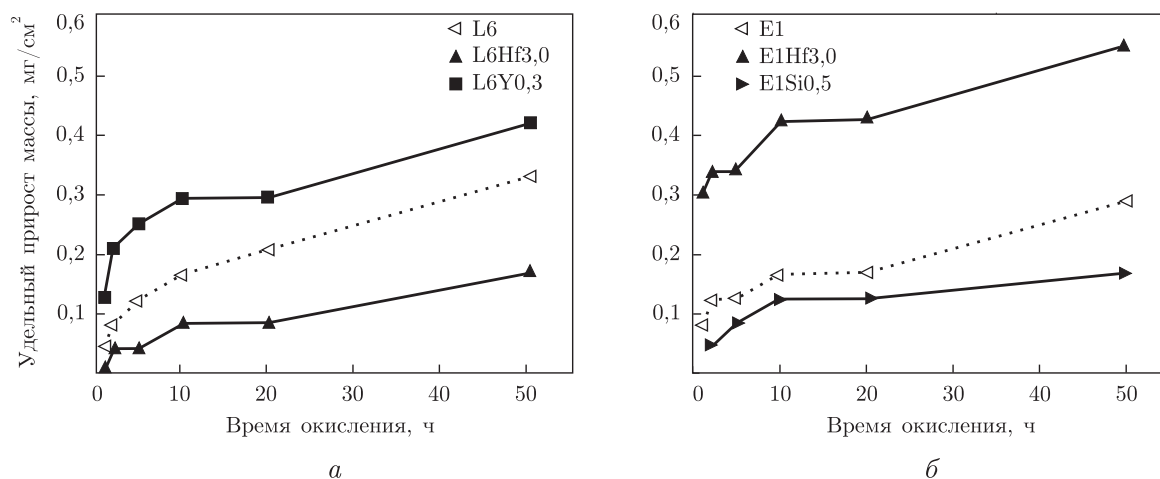


Рис. 1. Кинетические кривые окисления одноэлементно легированного интерметаллида (а) и эвтектического сплава (б) в печи при 1000 °С в течение 50 ч

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наиболее интенсивно окисление происходит на начальной стадии (1–5 ч). Скорость окисления при этом определяется скоростью химической реакции образования окислов. По данным рентгеновского исследования (табл. 2), пленка сформирована оксидом алюминия  $Al_2O_3$  как в наилучших, так и в худших по сопротивлению окислению сплавах. Ни в одном случае не выявлен рутил  $TiO_2$ , ухудшающий защитные свойства пленок.

Процесс окисления сплавов описывается степенным законом  $q^n = K_p \tau$  (1) с различными показателями степени  $n$  (где  $q$  — удельный прирост массы;  $K_p$  — константа окисления;  $\tau$  — время выдержки при температуре окисления). Во всем интервале выдержек 2–50 ч для исследуемых сплавов этот показатель составляет 1,9–6,8. Степенная зависимость изменения массы от времени выдержки (в большинстве случаев  $n \approx 2 \div 3$ ) свидетельствует о хороших защитных свойствах оксидной пленки [5]. В этом случае процесс окисления лимитируется диффузионными процессами, оксидная пленка не скалывается, имеет темно-синий цвет.

Для изученных сплавов были построены зависимости прироста массы от длительности выдержки в логарифмических координатах  $\lg q = f(\lg \tau)$ . Эти зависимости близки к линейным, что соответствует уравнению (1). На рис. 2 приведены некоторые из них. На основании полученных данных для каждого сплава был определен параметр  $n$  вышеприведенного уравнения, значения которого различны для сплавов с разными легирующими элементами.

Таблица 2. Фазовый состав поверхностного слоя одноэлементно легированных сплавов до и после окисления при 1000 °С в течение 50 ч

Сплав	Фазовый состав / соотношение фаз, % (мас.)	
	до окисления	после окисления
L6Sc0,3	$L1_2 + AlCr_2/99 : 1$	$L1_2 + Al_2O_3/64, 1 : 35, 9$
E1Sc0,3	$L1_2 + \beta/70 : 30$	$L1_2 + Al_2O_3 + AlCr_2/58, 6 : 17, 4 : 24, 0$
E1Hf3,0		$L1_2 + Al_2O_3 + TiCrAl + AlCr_2/30, 6 : 25, 4 : 30, 3 : 13, 74$

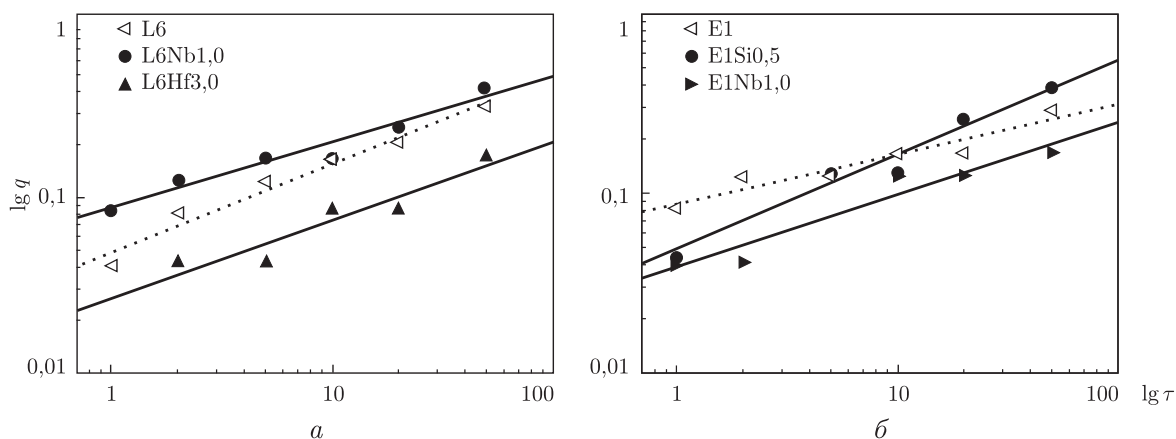


Рис. 2. Зависимости прироста массы от длительности выдержки в логарифмических координатах  $\lg q = f(\lg \tau)$  для некоторых сплавов на основе L6 (а) и E1 (б)

Анализ степенной зависимости закона окисления исследуемых сплавов позволил выполнить теоретический прогноз их жаростойкости и рассчитать среднюю скорость окисления исследуемых сплавов при выдержках 100, 200 и 1000 ч (табл. 3).

Показано, что при условии сохранения степенного закона окисления наибольшую стойкость к окислению среди эвтектических сплавов имеют сплавы E1; E1Zr1,5 и E1Si0,5, а для однофазных  $L1_2$  интерметаллидов — L6Hf3,0.

Результаты данного исследования могут быть использованы при создании комплексной системы легирования для повышения жаростойкости однофазного  $L1_2$  и эвтектического  $L1_2 + \beta$  сплавов системы Al–Ti–Cr.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. При длительном (50 ч) окислении при температуре 1000 °C жаростойкость как нелегированных, так и легированных Hf, Zr, Nb, Y, Sc, Si сплавов на основе кубического

Таблица 3. Показатель  $n$ , расчетное значение изменения массы ( $q$ , мг · см<sup>-2</sup>) и средней скорости окисления ( $V_q$ , мг · см<sup>-2</sup> · ч<sup>-1</sup>) при 1000 °C при разной продолжительности выдержки (100, 200 и 1000 ч)

Состав сплавов	$n$	$q_{100}$	$V_{100} \cdot 10^{-3}$	$q_{200}$	$V_{200} \cdot 10^{-3}$	$q_{1000}$	$V_{1000} \cdot 10^{-3}$
L6	2,01	0,49	4,9	0,7	3,5	1,55	1,5
L6Hf3,0	2,25	0,2	2,0	0,28	1,4	0,57	0,57
L6Zr1,5	2,57	0,35	3,5	0,46	2,4	0,87	0,87
L6Nb1,0	2,67	0,49	4,9	0,63	3,15	1,15	1,15
L6Y0,3	3,77	0,51	5,1	0,61	3,05	0,94	0,94
L6Sc0,3	2,31	0,32	3,2	0,56	2,8	0,82	0,82
L6Si0,5	6,6	0,38	3,8	0,4	2,0	0,45	0,45
E1	3,64	0,31	3,1	0,37	1,85	0,58	0,58
E1Hf3,0	6,79	0,57	5,7	0,63	3,1	0,8	0,8
E1Zr1,5	5,57	0,36	3,6	0,41	2,0	0,54	0,54
E1Nb1,0	1,91	0,55	5,5	0,79	3,9	1,8	1,8
E1Y0,3	3,21	0,58	5,8	0,72	3,6	1,19	1,19
E1Sc0,3	3,03	0,67	6,7	1,14	5,7	1,37	1,37
E1Si0,5	2,48	0,25	2,5	0,3	1,5	0,5	0,5

интерметаллида алюминия системы Al–Ti–Cr со структурой типа L1<sub>2</sub> характеризуется степенным законом окисления, что свидетельствует о хороших защитных свойствах образующейся плотной оксидной пленки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Жаростойкость нелегированного эвтектического (L1<sub>2</sub> + β) сплава при окислении 1000 °C/50 ч превышает жаростойкость нелегированного L1<sub>2</sub> интерметаллида.

3. Наиболее эффективными элементами для повышения жаростойкости при 1000 °C однофазного L1<sub>2</sub> интерметаллида является гафний (3,0% (ат.)), а для эвтектического (L1<sub>2</sub> + β) сплава — кремний (0,5% (ат.)).

1. Fox-Rabinovich G. S., Weathrly G. C., Wilkinson D. C. et al. The role of chromium in protective alumina scale formation during oxidation of ternary TiAlCr alloys in air // *Intermetallics*. – 2004. – **12**. – P. 165–180.
2. Lee K., Lee H. N. et al. Effects of Al–25Ti–23Cr coatings on oxidation and mechanical properties of TiAl alloy // *Surfaces and Coatings Technology*. – 2002. – **155**. – P. 59–66.
3. Fox-Rabinovich G. S., Wilkinson D. S., Veldhuis S. C. et al. Oxidation resistant Ti–Al–Cr alloy for protective coating applications // *Intermetallics*. – 2005. – **13**. – P. 1–9.
4. Barabash O. M., Milman Yu. V., Miracle D. B. et al. Formation of periodic microstructures involving the L1<sub>2</sub> phase in eutectic Al–Ti–Cr alloys // *Ibid.* – 2003. – **11**. – P. 953–962.
5. Milman Yu. V., Barabash O. M., Korzhova N. P. et al. New light-weight eutectic alloys based on L1<sub>2</sub> cubic aluminum intermetallics with enhanced heat resistance // *High Temperature Materials and Processes*. – 2006. – **25**, No 1–2. – P. 11–17.
6. Томашов Н. Д. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов // *Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Коррозия и защита от коррозии*. – 1991. – **17**. – 200 с.
7. Vojtěch D., Kubatik T., Bártová B. Improvement of oxidation resistance of Ti-based alloys with silicon // *Ti-2003. – Science and Technology*. – Wiley-VCH. – 2003. – **4**. – P. 2059–2122.
8. Wu Y., Hagihara K., Umakoshi Y. Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich γ-TiAl alloy // *Intermetallics*. – 2004. – **12**. – P. 519–532.
9. Поварова К. Б., Антонова А. В., Банных И. О. Высокотемпературное окисление сплавов на основе TiAl // *Металлы*. – 2003. – № 5. – С. 61–72.
10. Woo J. C., Varna S. K., Wang P. W. et al. Comparison of in situ oxidation between Ti–44Al and Ti–44Al–11Nb alloys below 400 °C // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2002. – **21**, No 7. – P. 539–541.
11. Микадзе О. И., Ракицкий А. Н., Тавадзе Ф. Н., Трефилов В. И. Механизмы влияния РЗМ на жаростойкость хрома // *Физика металлов и металловедения*. – 1975. – **39**. – С. 430–433.
12. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – Москва: Металлургия, 1976. – 472 с.
13. Touloukian Y. S., Kirby R. K., Taylor R. E., Lee T. Y. R. Thermal expansion, nonmetallic solids // *Thermophys. Properties of Matter*. – 1977. – **13**. – 746 p.
14. Барабаш О. М., Мильман Ю. В., Воскобойник И. В. и др. Влияние легирования на микроструктуру и фазовый состав эвтектических (L1<sub>2</sub> + β) сплавов тройной системы Al–Ti–Cr // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2006. – **28**, № 5. – С. 796–706.
15. Мильман Ю. В., Коржова Н. П., Мордовец Н. М. и др. Эвтектические сплавы тройной системы Al–Ti–Cr высокотемпературного назначения // *Там же*. – 2009. – **31**, № 4. – С. 537–543.

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев  
Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 21.09.2011*

Член-кореспондент НАН України Ю. В. Мільман, Н. П. Коржова, Т. М. Легка, Н. Ю. Порядченко, Н. М. Мордовець, М. О. Крапивка, І. В. Воскобойнік

### **Вплив легування на жаростійкість сплавів на основі інтерметаліду алюмінію системи Al–Ti–Cr зі структурою типу L1<sub>2</sub>**

*Вивчено вплив легування Hf, Zr, Nb, Y, Sc, Si на жаростійкість однофазного L1<sub>2</sub> та евтектичного L1<sub>2</sub> + β сплавів системи Al–Ti–Cr. Випробування на жаростійкість здійснювали при температурі 1000 °C та витримці від 1 до 50 год. Усі досліджені сплави істотно перевищують за жаростійкістю інтерметалід TiAl та мають ступеневий тип залежності приросту маси від часу витримки, що свідчить про високі захисні властивості оксидних плівок. Найбільш високу жаростійкість мають сплав на основі однофазного L1<sub>2</sub> інтерметаліду складу (% (ат.)): 63Al–26Ti–11Cr, легований 3,0% (ат.) гафнію, та сплав на основі евтектики L1<sub>2</sub> + β складу 55Al–25Ti–23Cr, легований 0,5% (ат.) силіцію. Виконано прогноз жаростійкості сплавів при витримці 100, 200 та 1000 год.*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. V. Milman, N. P. Korzhova, T. N. Legkaya, N. Yu. Poryadchenko, N. M. Mordovets, N. A. Krapivka, I. V. Voskoboynik

### **Influence of alloying on oxidation resistance of alloys on the base of aluminum intermetallic of the Al–Ti–Cr system with L1<sub>2</sub> structure type**

*The influence of alloying by Hf, Zr, Nb, Y, Sc, Si on the oxidation resistance of single-phase L1<sub>2</sub> and eutectic L1<sub>2</sub> + β alloys of the Al–Ti–Cr system has been investigated. The oxidation resistance test has been carried out at a temperature of 1000 °C and durations from 1 to 50 h. All alloys investigated are essentially higher by the oxidation resistance than TiAl intermetallic and have the power type of mass gain dependence on the exposition time. This testifies to good protective properties of oxide films. The alloy on the base of single-phase L1<sub>2</sub> intermetallic with composition (at. %) 63Al–26Ti–11Cr, alloyed by 3.0 at. % of hafnium, and alloy on the base of L1<sub>2</sub> + β eutectic with composition 55Al–25Ti–23Cr, alloyed by 0.5 at. % of silicon, showed the best heat resistance. The prediction of the oxidation resistance at durations of 100, 200, and 1000 h has been carried out.*