

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН–АЛЮМИНИЙ*

Г. М. Григоренко, В. А. Костин, С. Г. Григоренко

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

На основе методологии CALPHAD предложена методика построения равновесной диаграммы состояния и термокинетической диаграммы превращения интерметаллидного сплава системы Ti–Al. Определено влияние алюминия на температуру образования интерметаллида титана Ti_3Al . Показано, что с увеличением содержания алюминия в интерметаллиде Ti_3Al от 10 до 29 ат. % температура начала β -Ti→ Ti_3Al -превращения повышается с 520 до 1170 °С. Дальнейшее повышение содержания алюминия в интерметаллиде с 29 до 40 ат. % приводит к незначительному снижению начальной температуры превращения до 1140 °С. Разработанная методика может быть использована для моделирования термокинетических диаграмм анизотермических превращений в сложных титановых сплавах. Библиогр. 13, ил. 6.

Ключевые слова: титановые сплавы; интерметаллиды; алюминиды титана; фазовые превращения; Gleeble 3800; регрессионный анализ

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является разработка и создание новых конструкционных материалов, эффективных способов их производства и соединения.

Первостепенная роль в решении этой задачи принадлежит созданию новых жаропрочных и жаростойких сталей и сплавов, которые являются основными конструкционными материалами для многих ведущих отраслей промышленного производства: химического, энергетического и транспортного машиностроения, турбостроения, авиационной и космической техники.

К настоящему времени разработано и широко используется большое количество жаропрочных сплавов, которые работают в широком диапазоне температур и агрессивных сред. Вместе с тем проблема создания новых легких жаропрочных сплавов, работающих в среде, температура которой превышает 550...600 °С особенно актуальна, поскольку технические характеристики обычных сталей и сплавов заметно снижаются при достижении этого диапазона температур.

В этой связи представляет большой интерес изучение интерметаллидных соединений системы Ti–Al.

Благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств [1–3] алюминиды титана обладают высокой прочностью, модулем упругости,

жаропрочностью и жаростойкостью, антикоррозионными свойствами, сопротивлением усталостному разрушению и ползучести при низкой плотности. Широкому промышленному применению алюминидов титана препятствует их низкая пластичность, плохая обрабатываемость и повышенная хрупкость при комнатной температуре [4].

Вместе с тем сплавы системы Ti–Al обладают достаточно широким набором структур, различием в морфологии, дисперсностью фаз, что дает возможность путем использования термической обработки значительно улучшить их свойства.

Наиболее перспективными с этой точки зрения являются так называемые гамма-сплавы. В зависимости от содержания алюминия их разделяют на однофазные и двухфазные.

Однофазные гамма-сплавы, содержащие более 51 ат. % Al, малопрочные и малопластичные. Легирование таких сплавов 5 ат. % (Nb + Ta) не повышает их механических свойств, но приводит к возрастанию жаропрочности. Гамма-сплавы, содержащие менее 51 ат. % Al, являются двухфазными. В качестве второй фазы образуется Ti_3Al (α_2), количество которой при 50 ат. % Al составляет 5 %, а при 47 ат. % Al — 25 %.

Двухфазные сплавы, в структуре которых присутствует 10...15 мас. % α_2 -фазы с тонкопластинчатой структурой, обладают высокими механиче-

*По материалам доклада, представленного на Международной конференции «Титан-2018. Производство и применение в Украине», 11–13 июня 2018, г. Киев, ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.

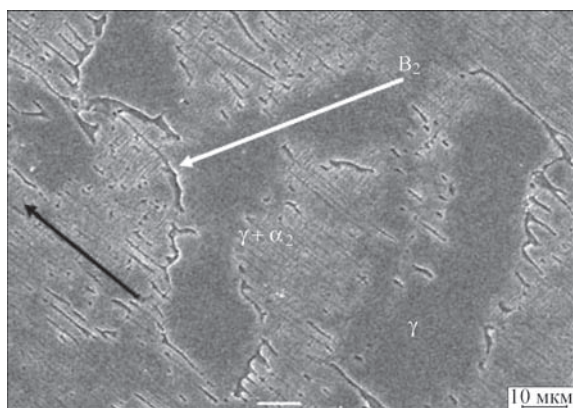


Рис. 1. Микроструктура интерметаллидного сплава Ti–38Al–7Nb–2Cr (черная стрелка — направление кристаллизации)

скими свойствами: $\sigma_B^{+20} = 520 \dots 480$ МПа и $\delta^{+20} = 2,5 \dots 2,7$ % при температуре испытаний +20 °С.

Термическая обработка в $(\gamma + \alpha_2)$ -области приводит к измельчению и формированию дисперсной глобулярной структуры, которая показывает незначительное улучшение пластичности и повышение прочности.

Наибольшее повышение механических свойств гамма-сплавов достигается за счет снижения содержания Al до 45...48 ат. % и легирования сплавов тугоплавкими элементами до 10 ат. % (Nb, Ta, Mo, W, Cr).

На рис. 1 представлена микроструктура экспериментального интерметаллидного сплава Ti–38Al–7Nb–2Cr электронно-лучевой выплавки.

Микроструктура слитка состоит в основном из колоний ламелей $(\gamma + \alpha_2)$ -фазы, которые направлены по оси слитка. Колонии ламелей разделяются участками массивной γ -фазы, а также расположенной по границам зерен упорядоченной β_0 (B_2)-фазой.

Улучшение технологических свойств сплавов на основе интерметаллидов титана может быть обеспечено не только за счет их легирования и ра-

финирования, но и целенаправленным изменением структурно-фазового состояния сплавов путем проведения термической обработки.

Вместе с тем влияние режимов термической обработки (температуры, скорости охлаждения) на свойства интерметаллидных сплавов системы Ti–Al изучены не достаточно полно. Это связано как со сложностью подготовки образцов интерметаллидов для исследований из-за их низкой пластичности, так и ограниченными возможностями экспериментальных методов изучения кинетики фазовых превращений в данных сплавах.

Цель данной работы — построение расчетной равновесной диаграммы состояния и термокинетической диаграммы превращения интерметаллидного титанового сплава системы Ti–Al, что представляет большой научный и практический интерес.

Методика исследований. При разработке новых перспективных материалов и сплавов сложного химического состава одной из важных проблем является отсутствие термодинамических и теплофизических данных о свойствах разрабатываемого сплава.

Для решения этой проблемы помимо прямого экспериментального подхода к определению термодинамических свойств новых интерметаллидов системы Ti–Al можно воспользоваться различными компьютерными моделями для многокомпонентных сплавов [5, 6].

Одним из основных подходов для расчета равновесных диаграмм состояния является метод CALPHAD (Calculation of PHase Diagrams) [7]. Блок-схема расчета представлена на рис. 2.

Данный метод позволяет на основе термодинамических моделей простых систем (унитарных, двойных или тройных) строить термодинамические модели многокомпонентных многофазных систем.

Термодинамические свойства каждой фазы описываются математической моделью, параметры которой вычисляются путем минимизации разности квадратов между описываемой величиной и ее экспериментальным значением в блоке «оптимизация», с учетом экспериментальных фазовых диаграмм, электронной теории, полученной из «первых принципов» (т. н. *ab initio*) и термодинамических данных отдельных фаз.

Метод CALPHAD основан на анализе экспериментальной информации о фазовых равновесиях в системе и термодинамических свойствах фаз, составляющих ее. Термодинамические свойства каждой фазы описываются математической моделью (регрессионным уравнением), параметры

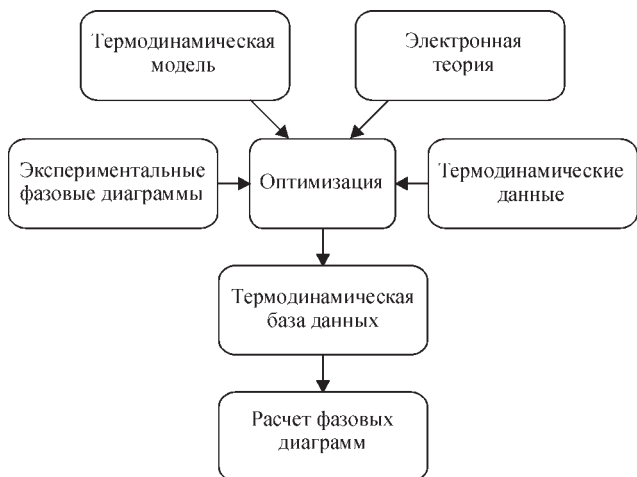


Рис. 2. Блок-схема расчета фазовых диаграмм по методу CALPHAD

которой вычисляются путем минимизации свободной энергии Гиббса, учитывая все возможные линейные комбинации фаз. Кроме того, любая термодинамическая величина может быть получена исходя из энергии Гиббса:

$$G_{m,j} = \sum_{i=1}^c x_i^0 G_i + RT \sum_{i=1}^c x_i \ln(x_i) + G_{m,j}^E + G_{m,j}^{mag}, \quad (1)$$

где $G_{m,j}$ — свободная энергия Гиббса; $\sum_{i=1}^c x_i^0 G_i$ — идеальная энергия смеси; $RT \sum_{i=1}^c x_i \ln(x_i)$ — неидеальная энергия взаимодействия фаз; G_m^{mag} — вклад магнитного превращения.

Для любой i -фазы полная энергия Гиббса G_m^i может быть представлена в виде полинома:

$$G_i^l = a_i^l + b_i^l T + c_i^l T \ln T + \sum_n d_{i,n}^l T^n + H_i^{SER} + G_{i,p}^l, \quad (2)$$

где $a_i^l, b_i^l, c_i^l, d_{i,n}^l$ — численные параметры для i -го элемента в данном фазовом состоянии.

Эта система уравнений может быть решена любым численным методом (например методом Ньютона–Рафсона), но на возможные решения накладываются ряд ограничений, связанных с за-

коном сохранения энергии, массы, мольных долей и т. д.

Значения параметров, входящих в формулу (2), приведены в базе данных SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [9] для всех элементов в различных фазовых состояниях.

Выполненные расчеты равновесных фаз позволяют определять разнообразные термодинамические свойства сплавов (энтальпию, теплоемкость, теплопроводность, активность), кинетические (вязкость, диффузионную подвижность), механические (предел прочности и текучести, модуль упругости и Пуассона) и межфазные (поверхностное натяжение).

При моделировании методом CALPHAD свойства материала в многокомпонентных системах могут быть записаны в общем виде:

$$\varphi = \varphi^0 + \Delta\varphi, \quad (3)$$

где φ является произвольным свойством многокомпонентной системы φ^0 , представляющей собой идеальную сумму свойств отдельных составляющих и $\Delta\varphi$ (дополнительный вклад неидеального взаимодействия между фазами).

После того, как параметры отдельных фаз определены, свойства конечного сплава рассчитываются с использованием хорошо зарекомендовав-

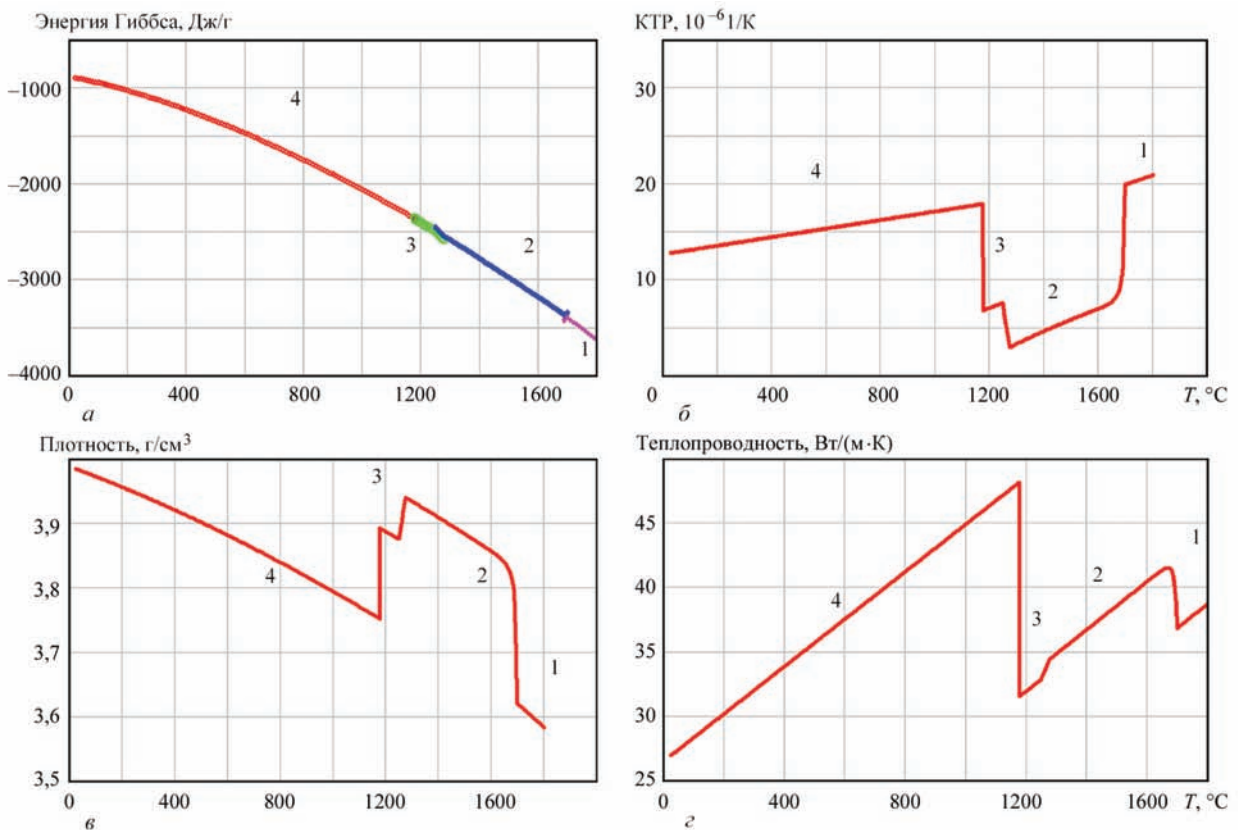


Рис. 3. Расчетные свойства интерметаллидного сплава системы Ti–Al с 30 % алюминия: а — свободная энергия Гиббса; б — коэффициент термического расширения; в — плотность; г — теплопроводность; 1 — жидкая фаза; 2 — β-фаза Ti; 3 — α-фаза Ti; 4 — фаза Ti₃Al

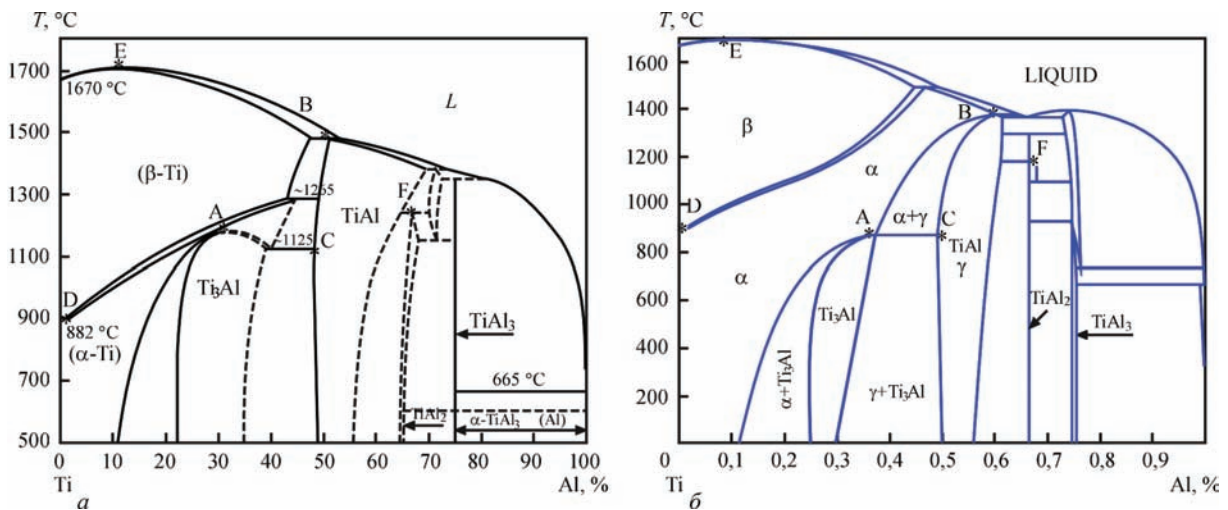


Рис. 4. Сравнение экспериментальной [13] (а) и расчетной (б) диаграммы состояния системы Ti–Al

ших себя моделей смесей [10, 11], которые позволяют учесть вклад каждой фазы в энергию Гиббса и свойства всей системы (рис. 3).

В настоящее время предложен ряд математических моделей, которые используются для различных типов фаз, создан набор термодинамических баз данных для различных материалов (сталей, титановых сплавов, интерметаллидных соединений и т. д.).

Результаты исследований и обсуждение. Используя разработанное программное обеспечение [12] и пакет программ OpenCalphad, рассчитаны коэффициенты $a_i^l, b_i^l, c_i^l, d_{i,n}^l$ модели для каждой фазы в системе Ti–Al. Коэффициенты определялись методом регрессионного анализа таким образом, чтобы разница в расчетных и экспериментальных значениях равновесных температур была минимальна. Результаты расчета равновесной диаграммы системы Ti–Al приведены на рис. 4.

Одним из эффективных способов управления структурой слитков интерметаллидных соединений системы Ti–Al является применение термической обработки.

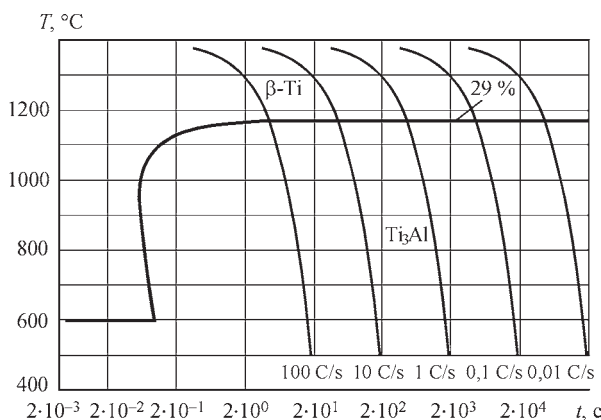


Рис. 5. Расчетная термокинетическая диаграмма превращения сплава системы Ti–Al, содержащего 30 ат. % алюминия

В связи с тем, что с увеличением скорости охлаждения слитка температуры начала фазовых превращений заметно отклоняются от равновесных, то для выбора оптимальной температуры обработки сплава обычно используются термокинетические или изотермические диаграммы превращения.

С целью определения влияния скорости охлаждения на кинетику превращений в системе Ti–Al на основе метода CALPHAD проведен расчет неравновесных температур начала образования фаз с использованием интерполяционного многочлена:

$$T = A + B \ln(\tau) + C(\ln(\tau))^2 + D(\ln(\tau))^3 + E(\ln(\tau))^4 + K(\ln(\tau))^5 \quad (4)$$

Определение значения коэффициентов уравнения (3) осуществляли на основе решения системы шести линейных алгебраических уравнений, т. к. для нахождения однозначного решения количество переменных и уравнений должно совпадать. В ходе решения предполагали, что коэффициенты уравнения (3) зависят только от содержания алюминия в исследуемом интерметаллидном сплаве.

В работе моделировали термокинетическую диаграмму превращения сплава системы Ti–Al, содержащего 30 ат. % алюминия. Выбор данного сплава обусловлен с одной стороны, уже рассчитанными термодинамическими свойствами (рис. 3), а с другой, возможностью дальнейшей экспериментальной проверки результатов моделирования.

Результаты расчета термокинетической диаграммы превращения сплава системы Ti–Al, содержащего 30 ат. % алюминия, приведены на рис. 5.

Анализ термокинетической диаграммы образования алюминидов титана в сплаве, содержащем 30 ат. % Al, показал, что в широком диапазоне скоростей охлаждения от 0,1 до 1000 °C/c температура начала образования интерметаллида Ti_3Al прак-

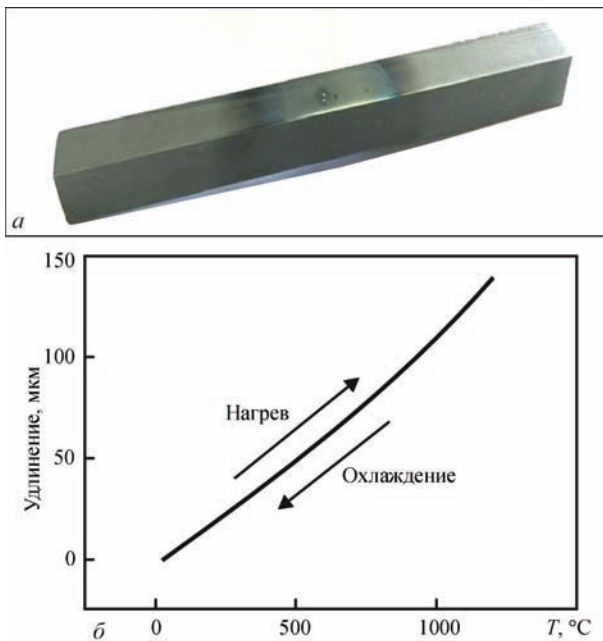


Рис. 6. Экспериментальная проверка результатов моделирования в системе Ti–Al: *a* — общий вид образца для построения ТКД; *б* — dilatометрическая кривая сплава Ti44Al7Nb3Mo тически не меняется и составляет 1170 °С. Данная температура достаточно близка к равновесной температуре образования Ti₃Al для данного сплава (рис. 2, *a*). При более высоких скоростях охлаждения наблюдается снижение температуры начала образования интерметаллида. Так, при скоростях охлаждения 1000 и 3300 °С/с температура начала образования интерметаллида Ti₃Al снижается до 1130 и 1004 °С. Время охлаждения при этом составляет 0,1 и 0,03 с соответственно.

Экспериментальная проверка расчетных результатов по определению температуры начала превращения была проведена на комплексе имитации термомеханического состояния материала Gleeble 3800 для сплава системы Ti–Al, содержащего, ат. %: 45,5 Ti; 44,5 Al; 7 Nb; 3 Mo (рис. 6).

Сопоставление расчетной (1140 °С) и экспериментальной (1170 °С) температур начала превращения, показало их достаточно хорошее соответствие и подтвердило предположение о возможности использования метода CALPHAD для моделирования термодинамических свойств интерметаллидных сплавов системы Ti–Al.

Выводы

1. На основе метода CALPHAD разработана методика построения равновесной диаграммы состояния и термокинетической диаграммы превращения в системе Ti–Al.

2. Определено влияние алюминия на температуру начала образования фаз. Показано, что с увеличением содержания алюминия в интерме-

таллиде Ti₃Al от 10 до 29 ат. % температура начала β-Ti→Ti₃Al-превращения повышается от 520 до 1170 °С. Дальнейшее повышение содержания алюминия в интерметаллиде от 29 до 40 ат. % приводит к незначительному снижению начальной температуры превращения до 1140 °С.

3. Для дальнейшего уточнения расчетной модели образования алюминидов титана в системе Ti–Al целесообразно проведение прямых экспериментальных измерений.

Список литературы

- Ильин А. А., Копачев Б. А., Полькин И. С. (2009) *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*. Справочник. Москва, ВИЛС-МАТИ.
- Clemens H., Mayer S. (2013) Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys. *Advanced Engineering Materials*, 4(22).
- Appel F., Paul J. D. H., Oehring M. (2011) *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*, Wiley–VCH Verlag&Co.
- Lipsitt H. A., Shechtman D., Schafrik R. E. (1991) *Met. Transact.*, 6A.
- Saunders N., Miodownik A. P. (1998) *CALPHAD — Calculation of phase diagrams*. R. W. Cahn (ed.). Elsevier Science, Oxford.
- Fan Z., Tsakiroopoulos P., Miodownik A. P. (1994) A generalized law of mixtures. *J. Mater. Sci.*, 29(141).
- Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. (2007) *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. (Cambridge, U.K., Cambridge University Press).
- Хина Б. Б., Горанский Г. Г. (2016) Термодинамика многокомпонентных аморфных сплавов: сравнение различных подходов. *Тр. Межд. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Материаловедение»*, Минск.
- Dinsdale A. T. (1991) SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4), 317–425.
- Ахонин С. В., Белоус В. Ю., Мужиченко А. Ф., Селин Р. В. (2013) Математическое моделирование структурных превращений в ЗТВ титанового сплава ВТ23 при сварке ТИГ. *Автоматическая сварка*, 3, 26–29.
- Орлов Н. Ю. (1986) Метод расчета самосогласованных потенциалов для смеси химических элементов. *Журнал вычислительной математики и математической физики*, 26(8), 1215.
- Григоренко Г. М., Костин В. А. (2013) Прогнозирование температур фазовых превращений в высокопрочных низколегированных сталях. *Современная электрометаллургия*, 1, 33–39.
- (1996) *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Лякишев Н. П. (ред.). Москва, Машиностроение.

References

- Iliin, A.A., Kolachev, B.A., Polkin, I.S. (2009) *Titanium alloys. Composition, structure, properties: Refer. Book*. Moscow, VILS-MATI [in Russian].
- Clemens, H., Mayer, S. (2013) Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Advanced Engineering Materials*, 4(22).
- Appel, F., Paul, J. D. H., Oehring, M. (2011) *Gamma titanium aluminide alloys: Science and Technology*. Wiley–VCH Verlag&Co.

4. Lipsitt, H.A., Shechtman, D., Schafrik, R.E. (1991) *Met. Transact.*, **6A**.
5. Saunders, N., Miodownik, A. P. (1998) *CALPHAD — Calculation of phase diagrams*. Ed. by R. Cahn. Elsevier Science, Oxford.
6. Fan, Z., Tsakiroopoulos, P., Miodownik, A.P. (1994) A generalized law of mixtures. *J. Mater. Sci.*, 29(**141**).
7. Lukas, H.L., Fries, S.G., Sundman, B. (2007) *Computational thermodynamics: The Calphad method*. Cambridge, U.K., Cambridge University Press.
8. Khina B.B., Goransky G.G. (2016) Thermodynamics of multicomponent amorphous alloys: Comparison of different approaches. In: *Proc. of Int. Sci.-Techn. Conf. on Modern Methods and Technology of Production and Processing of Materials. Materialovedenie*, Minsk [in Russian].
9. Dinsdale, A.T. (1991) SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(**4**), 317–425.
10. Akhonin, S.V., Belous, V.Yu., Muzhichenko, A.F., Selin, R.V. (2013) Mathematical modeling of structural transformations in HAZ of titanium alloy VT23 during TIG welding. *The Paton Welding J.*, **3**, 24–27.
11. Orlov, N.Yu. (1986) A method of calculating selfconsistent potentials for a mixture of chemical elements. *USSR Comput. Math. Math. Phys.*, 26(**8**), 1215 [in Russian].
12. Grigorenko, G.M., Kostin, V.A. (2013) Prediction of temperatures of phase transformations in high-strength low-alloy steels. *Sovrem. Elektrometall.*, **1**, 33–39 [in Russian].
13. (1996) *State diagrams of binary metallic systems*. Ed. by N.P. Lyakishev. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].

**РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНИХ ДІАГРАМ СТАНУ І ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ
ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ ТИТАН–АЛЮМІНІЙ**

Г. М. Григоренко, В. А. Костін, С. Г. Григоренко

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

На підставі методології CALPHAD запропоновано методику побудови рівноважної діаграми стану та термодинамічної діаграми перетворення інтерметалідного сплаву системи Ti–Al. Визначено вплив алюмінію на температуру перетворення інтерметаліду титана Ti₃Al. Показано, що зі збільшенням вмісту алюмінію в інтерметаліді Ti₃Al від 10 до 29 ат. % температура початку β-Ti→Ti₃Al-перетворення підвищується з 520 до 1170 °C. Подальше підвищення вмісту алюмінію в інтерметаліді з 29 до 40 ат. % призводить до незначного зниження початкової температури перетворення до 1140 °C. Розроблена методика може бути використана для моделювання термодинамічних діаграм анізотермічних перетворень в складних титанових сплавах. Бібліогр. 13, іл. 6.

Ключові слова: титанові сплави; інтерметаліди; алюмініди титану; фазові перетворення; Gleeble 3800; регресійний аналіз

**CALCULATION OF EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF STATE AND PHASE TRANSFORMATIONS
OF TITANIUM ALLOYS OF TITANIUM-ALUMINIUM SYSTEM**

G.M. Grigorenko, V.A. Kostin, S.G. Grigorenko

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Basing on the CALPHAD methodology a method of construction of an equilibrium diagram of state and thermokinetic diagram of transformation of intermetallic alloy of Ti–Al system was suggested. The effect of aluminium on temperature of transformation of titanium intermetallic Ti₃Al was determined. It was shown that with increase of aluminium content in intermetallic Ti₃Al from 10 up to 29 at. % the temperature of beginning of β-Ti→Ti₃Al transformation is increased from 520 up to 1170 °C. The further increase in aluminium content in intermetallic from 29 up to 40 at. % leads to negligible decrease in initial temperature of transformation to 1140 °C. The developed method can be applied for modeling of thermokinetic diagrams of anisothermic transformations in complex titanium alloys. 13 Ref., 6 Fig.

Key words: titanium alloys; intermetallics; titanium aluminides; phase transformations; Gleeble 3800; regression analysis

Поступила 20.06.2018