МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

УМАРОВА ОКСАНА ЗИЯРОВНА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ В ЖАРОПРОЧНОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИТАНА ВТИ-4 ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКАХ

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Скворцова Светлана Владимировна

Москва – 2017

Содержание

		Стр
Введение ……..		4
Глава I.	Состояние вопроса и постановка задач исследований…….	10
1.1.	Жаропрочные сплавы на основе интерметаллидов титана……..	10
	1.1.1. Общая характеристика интерметаллических соединений и сплавов на их основе……	10
	1.1.2. Алюминиды титана как основа жаропрочных титановых сплавов……....	16
1.2	Состав, структура, свойства жаропрочных сплавов на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb…….	24
	1.2.1 Структура и свойства интерметаллида Ti_2AlNb……...	24
	1.2.2 Принципы легирования сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb…….....	34
	1.2.3 Фазовый состав и свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb при термическом и термомеханическом воздействии……...	40
1.3	Термоводородная обработка сплавов на основе титана и интерметаллидов титана……..	55
	1.3.1 Общие положения о взаимодействии титановых сплавов с водородом и термоводородной обработке…..…….....	55
	1.3.2 Влияние водорода на деформируемость сплавов на основе титана и интерметаллидов титана……...	64
1.4.	Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований…….	75
Глава II	Объекты и методы исследования…….....	77
2.1.	Объекты исследования…….	77
2.2.	Методы исследования……..	78
Глава III	Влияние термической обработки на формирование фазового состава, структуры и механические свойства жаропрочного интерметаллидного сплава ВТИ-4……..…….....	84
3.1	Исследование фазового состава и структуры сплава ВТИ-4 в литом и горячекатаном состояниях …….....	84

3.2 Влияние различных режимов термической обработки на формирование структуры и механические свойства сплава ВТИ-4… 97
Выводы по главе III..…… 110
Глава IV Влияние дополнительного легирования водородом на формирование фазового состава, структуры и деформируемость жаропрочного интерметаллидного сплава ВТИ-4…… 112
4.1 Формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4 при наводороживающем отжиге……..... 113
4.2 Влияние температуры нагрева под закалку на изменение фазового состава и структуры сплава ВТИ-4, дополнительно легированного водородом…….. 119
4.3 Влияние содержания водорода на сопротивление деформации сплава ВТИ-4…… 150
Выводы по главе IV…….. 156
Глава V Формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4 при вакуумном отжиге и их влияние на комплекс механических свойств 158
Выводы по главе V……... 163
Основные выводы…… 164
Список литературы…….. 166

Введение

Актуальность темы исследования

Развитие авиационно-космической техники требует постоянного совершенствования старых или создания новых материалов, обладающих повышенным уровнем свойств.

По удельной прочности в интервале температур 250-600°С титановые сплавы не имеют себе равных; при температуре ниже 250°С сплавы титана уступают алюминиевым сплавам, а выше 600°С – сплавам на основе железа и никеля.

Рабочие температуры современных серийных жаропрочных титановых сплавов не превышают 500-550°С (ВТ8-1, ВТ9, ВТ25У, ВТ18У). Опытный сплав ВТ28 является наиболее жаропрочным из существующих титановых сплавов при температурах 550-600°С.

В последнее время особый интерес представляют сплавы на основе алюминидов титана, так как данный класс материалов обладает более высокими значениями прочности, жаропрочности и жаростойкости по сравнению с промышленными жаропрочными титановыми сплавами, а также меньшим удельным весом, что позволяет снизить общий весь конструкции и повысить тяговесовые характеристики двигателя при замене ими деталей из жаропрочных сталей.

Сплавы на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb (орто-сплавы) являются перспективными материалами для изготовления деталей газотурбинных двигателей и силовых установок, работающих при температурах до 650°. По сравнению с другими алюминидами титана Ti_3Al и TiAl орто-сплавы обладают лучшей технологической пластичностью. Несмотря на более высокую плотность, отдельные механические свойства орторомбических алюминидов титана превосходят свойства конкурирующих сплавов на основе титана.

На конечные механические и технологические свойства полуфабрикатов из орто-сплавов большое влияние оказывают фазовый состав и структура, которые можно регулировать с помощью применения определенных режимов термомеханической и термической обработок. В настоящее время идет освоение

опытно-промышленного производства различных видов полуфабрикатов из орто-сплавов разного химического состава. Очевидно, что достижение требуемого уровня свойств зависит не только от системы и степени легирования, но и от способов и режимов выплавки, термомеханической и термической обработок. Высокая по сравнению с другими алюминидами титана плотность, а также наличие большого количества тугоплавких легирующих элементов в составе орто-сплавов определяют специфику режимов выплавки слитков и термомеханической обработки полуфабрикатов из этих сплавов. Достижение необходимого уровня прочностных и пластических характеристик жаропрочных сплавов на основе орто-фазы возможно за счет создания регламентированной структуры. Для этого необходимо дальнейшее изучение взаимосвязи их фазового состава, структуры и свойств при термическом воздействии и разработка на этой основе технологий получения из них полуфабрикатов и деталей, что, несомненно, является актуальной задачей.

Существующие на сегодняшний день методы производства изделий из сплавов на основе алюминидов титана являются достаточно энергоемкими, так как требуют применения высокомощного оборудования. Но возможности повышения пластических свойств сплавов на основе алюминидов титана не ограничиваются традиционными методами обработки. Эффективным способом снижения трудоемкости изготовления полуфабрикатов за счет снижения усилий и/или температуры деформации является использование технологий, основанных на эффекте обратимого легирования водородом: водородное пластифицирование и термоводородная обработка. Высокая диффузионная подвижность атомов водорода, его сильное влияние на кинетику и температурные интервалы фазовых превращений, стабильность фаз, процессы упорядочения могут эффективно использоваться для управления структурным состоянием орто-сплавов.

Поэтому установление закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств жаропрочного титанового сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb при термоводородной обработке, исследование фазовых равновесий в системе сплав-водород, а также изменений фазового состава и структуры в водородсодержащем сплаве при различных видах термического, в том числе вакуумного, и деформационного воздействия является актуальной задачей.

Цель и задачи

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава и структуры жаропрочного интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 на основе орто-фазы Ti_2AlNb при термическом воздействии и обратимом легировании водородом и разработке на этой основе технологии его обработки, обеспечивающей получение регламентированной структуры и требуемого комплекса механических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить влияние различных режимов термической обработки на формирование фазового состава, структуры и механические свойства сплава ВТИ-4.

2. Установить закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4 при дополнительном легировании водородом.

3. Определить влияние содержания водорода на сопротивление деформации при сжатии сплава ВТИ-4.

4. Установить влияние термического воздействия на формирование фазового состава и структуры сплава ВТИ-4, дополнительно легированного водородом.

5. Установить влияние вакуумного отжига на формирование структуры и комплекс механических свойств при нормальной температуре сплава ВТИ-4.

Научная новизна:

1. Установлено, что дополнительное легирование водородом сплава ВТИ-4 приводит к снижению термодинамической устойчивости B2-фазы, ее разупорядочению, инициирует $\beta \rightarrow \alpha_2$-превращение и способствует повышению стабильности O-фазы. Показано, что наводороживающий отжиг до 0,3-0,4 масс.% сплава ВТИ-4 приводит к стабилизации при комнатной температуре однофазного O-состояния. Построен участок температурно-концентрационной диаграммы системы сплав ВТИ-4 – водород в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,4 масс.% и температур 800-1200°C, определяющий границы фазовых областей в этой системе.

2. Показано, что предпочтительные места выделения интерметаллидных фаз зависят от содержания водорода в сплаве ВТИ-4: при 0,2 масс.% водорода образование частиц О- и α_2-фаз происходит преимущественно по границам исходных β-зерен, а при 0,3 и 0,4 масс.% водорода – преимущественно по телу β-зерна.

3. Установлено, что при содержании в сплаве ВТИ-4 0,4 масс.% водорода β→О превращение протекает с большим объемным эффектом (от 2 до 6%), что способствует накоплению дефектов кристаллического строения. При температурах выше 1050°С в частицах О-фазы протекают процессы полигонизации и сфероидизации, и образуется структура, близкая к глобулярной.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Доказана возможность использования временного легирования водородом для повышения технологической пластичности сплава ВТИ-4. Показано, что введение в сплав водорода на 30-35% уменьшает максимальное усилие деформации при осадке.

2. Разработан режим двухступенчатого отжига интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4, включающий нагрев до температуры 980°С, медленное охлаждение до 850°С, изотермическую выдержку при этой температуре в течение 6 часов и последующее охлаждение на воздухе до комнатной температуры, позволивший создать регламентированную структуру, обеспечивающую значения прочности на уровне 1000 МПа и пластичности 10%.

3. Разработан режим упрочняющей термической обработки интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4, включающий нагрев до температуры 980°С, охлаждение на воздухе до комнатной температуры, последующий нагрев до 800° с изотермической выдержкой при этой температуре в течение 6 часов, позволивший создать мелкодисперсную структуру, обеспечивающую значения прочности на уровне 1170 МПа и пластичности 3%.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализы, испытания на растяжение и сжатие, измерение твердости.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4 при термическом воздействии.

2. Влияние структуры, полученной при различных видах термической обработки, на комплекс механических свойств.

3. Закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4, дополнительно легированного водородом, при термическом воздействии и вакуумном отжиге.

4. Влияние содержания водорода на предельную степень сжатия при осадке при повышенной температуре.

5. Влияние структуры, полученной при темоводородной обработке, на механическое поведение сплава ВТИ-4.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения, испытания и измерения проводились в соответствии с требованиями ГОСТ, достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Апробация результатов

Материалы работы доложены на 12 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на III Международной научной школе молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, 2014), на

Международных конференциях «Ti в СНГ» (Усть-Каменогорск, 2015 г.; Санкт-Петербург, 2016 г.), на конференции «Проблемы производства слитков и полуфабрикатов из сложнолегированных и интерметаллидных титановых сплавов» (Москва, ВИАМ, 2015), на XVII и XVII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2015, 2016), на 8-ом Всероссийском молодежном конкурсе научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики» (Москва, МАИ, 2016), на Научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, НИТУ «МИСиС», 2016 г.), на XL, XLI, XLII и XLIII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, МАТИ, 2014, 2015; МАИ, 2016, 2017 гг.).

Глава I. Состояние вопроса

1.1 Жаропрочные сплавы на основе интерметаллидов титана

1.1.1 Общая характеристика интерметаллических соединений и сплавов на их основе

Интерметаллическими соединениями (ИС) называют фазы, образованные двумя и более металлами, имеющих особую кристаллическую решетку, структуру и свойства, отличные от свойств исходных компонентов. Большинство ИС имеют упорядоченную сверхструктурную решетку, образование которой связано с межатомным взаимодействием компонентов при температурах ниже температуры плавления. В ИС могут возникать металлические, ковалентные и смешанные типы связей.

К настоящему времени обнаружено и описано более 1500 интерметаллических соединений, которые образуют около 200 различных типов кристаллических структур. К перспективным конструкционным материалам относят следующие типы интерметаллидов (рис. 1.1) [1]:

1) фазы типа A_3B с кубической кристаллической решеткой $L1_2$ (Ni_3Al, Ni_3Si, Ni_3Fe, Ni_3Mn, Zr_3Al);

2) фазы типа A_3B с гексагональной решеткой DO_{19} (Ti_3Al, Ti_3Sn);

3) алюминиды типа Me_3A1 (A_3B) со структурой, отличной от $L1_2$ и DO_{19} (Fe_3Al - $D0_3$, Nb_3Al -$0_A{}^3$);

4) алюминиды типа $MeAl_3$ ($NbAl_3$, $NiAl_3$, $TaAl_3$, $TiAl_3$, $ZrAl_3$); их кристаллические структуры различны;

5) фазы типа AB с кристаллической решеткой $L1_0$ (TiAl, CuAu);

6) фазы типа AB с кристаллической структурой $B2$ (NiAI, CoTi, CoZr, NiBe, FeAl, FeCo, TiNi);

7) тройные алюминиды со структурой $L1_2$: $Al_{1-x-y}Ti_xMe_y$ (Me = Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni; x= 0,24...0,28; y = 0,08...0,14);

8) тройные фазы Лавеса ($TiCr_{1,5}Si_{0,5}$; TaFeAl; TaNiAl; NbNiAl);

9) силициды ($MoSi_2$; $NbSi_2$; Ni_3Si; $TiSi_2$; Ti_5Si_3; Mg_2Si; $CoSi_2$).

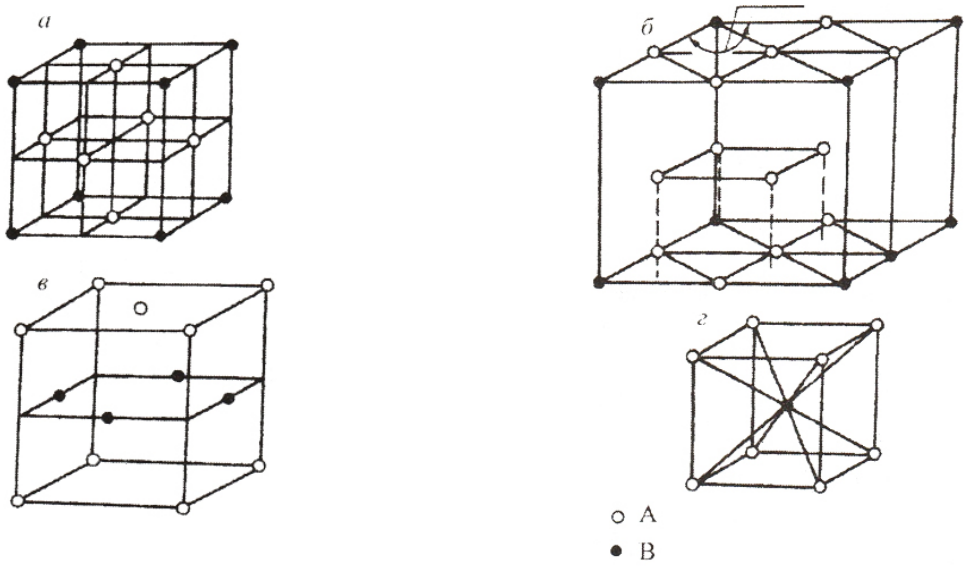


Рисунок 1.1 - Элементарные ячейки интерметаллидов типа A_3B (а,б) и AB (в, г) с кристаллической структурой $L1_2$ (а), DO_{19} (б), $L1_0$ (в) и B2 (г) [1]

Эти фазы могут относиться к сверхструктурам Курнакова, бертоллидам и дальтонидам, независимо от их кристаллической структуры. Так, в частности, к сверхструктурам Курнакова принадлежат интерметаллиды Ti_3Al, Fe_3Al, Ni_3Fe, Ni_3Mn, FeCo; к бертоллидам — TiAl, Ni_3Al, Ni_3Si, FeAl, Nb_3Al, Co_3Ti, к дальтонидам - $NiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$, $TiAl_3$, Ti_3Sn, NiAl, CoTi, CoZr, NiBe, $ZrAl_3$, Zr_3Al; силициды.

ИС с металлической связью атомов являются материалами со свойствами, близкими к свойствам пластичных металлов, и они не имеют существенной жаропрочности.

Для использования в качестве жаропрочных материалов наиболее интересны ИС со смешанным и ковалентным типами связей. При этом за счет образования сильных направленных связей, формируются структуры с новыми физико-химическими свойствами, создающие основу для их жаропрочного применения. К ним относятся:

- повышенные упругие свойства при комнатной и повышенных температурах;
- стойкость к коррозионному воздействию;
- появлению хрупкости в определенном температурном интервале.

Наибольший практический интерес представляют алюминиды и сплавы на их основе, что обусловлено следующими причинами [1, 2]:

а) алюминиды и сплавы на их основе обладают высокими прочностными и жаропрочными характеристиками при рабочих температурах, свойственных никелевым сплавам, и выше них (при меньшей плотности). Особый интерес вызывают интерметаллиды с высокой температурой плавления: Nb_3Al (1960°C), $MoSi_2$ (2030°C), предназначенные для работы при температурах выше 1200°C. Быстрозакристаллизованные ленты из сплава Nb_3Al обладают временным сопротивлением разрыву 900 МПа при 1300°C и 700 МПа при 1400°C. В связи с этим полагают, что жаропрочные материалы на интерметаллидной основе заполнят тот пробел в рациональных температурах эксплуатации, который наблюдается между никелевыми сплавами (~1100°C) и керамикой (>1300 °C). Предельную температуру эксплуатации интерметаллидов оценивают равной (0,5...0,7) $T_{пл}$ (предпочтительно 0,5 $T_{пл}$);

б) алюминий существенно понижает плотность сплавов. Так, в частности, плотность интерметаллида TiAl в 2,5 раза меньше, чем у жаропрочных никелевых сплавов. Пониженная плотность алюминидов способствует повышению удельных характеристик прочности и жаропрочности. Заметим, что в последнее время большое внимание уделяется одному из самых легких интерметаллидов Mg_2Si (1,94 г/м^3);

в) по сравнению с другими материалами алюминиды обладают высоким сопротивлением окислению. Одним из лучших материалов в этом отношении является интерметаллид Fe_3Al, обладающий к тому же и высокой коррозионной стойкостью. Высокой жаростойкостью обладают также силициды, но для них труднее решается проблема устранения их хрупкости;

г) алюминий относится к сравнительно недорогим, недифицитным легирующим элементам.

Вместе с тем сильная ковалентная связь способствует легкому межзеренному разрушению. Для интерметаллидов характерны границы зерен упорядоченного строения с большим числом разорванных связей между ближайшими соседями. Из-за большой энергии упорядочения, релаксации в расположении атомов на границах зерен не происходит, в результате чего в границах наклона вдоль оси разориентировки имеются «пустоты» в виде узких каналов, которые могут служить зародышами трещин. В таких интерметаллидах

пластическая деформация у вершины трещины затруднена из-за отсутствия разупорядочения, что и вызывает хрупкое разрушение.

Высокая хрупкость интерметаллидов может быть вызвана сегрегацией примесей на границах зерен. Вместе с тем хрупкость некоторых поликристаллических интерметаллидов (например, Ni_3Al), и даже монокристаллических (например, TiAl), является их природным свойством. В последнем случае даже самая глубокая очистка интерметаллида от примесей не приводит к устранению хрупкости. Природная хрупкость интерметаллидов обусловлена так же большим вкладом ковалентной составляющей в общую связь атомов [3].

Для многих интерметаллидов наблюдается аномальная температурная зависимость прочностных характеристик. С повышением температуры прочностные характеристики (сопротивление хрупкому разрушению, твердость, предел текучести) не уменьшаются, а повышаются, достигают при некоторой температуре максимума, а затем снижаются. Аномальная зависимость прочностных свойств от температуры может быть обусловлена двумя причинами [1, 3, 4]:

- высокой хрупкостью интерметаллидов, в результате чего при нагружении разрушение образцов происходит при напряжениях, меньших предела текучести;
- термически активируемой трансформацией дислокационной структуры, приводящей при повышении температуры сначала к блокировке дислокаций, а затем к снятию этой блокировки; в этом случае аномальность прочностных свойств проявляется в аномальной температурной зависимости предела текучести (напряжений течения металла) и временного сопротивления разрыву.

Способы повышения пластичности интерметаллидов включают в себя: микролегирование, легирование, формирование оптимальной микроструктуры, повышение чистоты исходных материалов [1, 4].

Введение примерно 0,02...0,1% бора в алюминид никеля Ni_3Al и практически во все сплавы на его основе устраняет зернограничное разрушение и сильно повышает их пластичность. Атомы бора сегрегируют на границах зерен, залечивая

пустоты и заполняя вакансии. Бор, по-видимому, изменяет также строение границ зерен, так что облегчается передача скольжения из одного зерна в другое. Содержание бора должно быть небольшим, так как при его содержаниях больше предела растворимости образуется боридная эвтектика, служащая местом зарождения трещин [1]. Однако бор не является универсальным микролегирующим элементом. Так, в частности, его введение в алюминиды титана Ti_3Al и TiAl не дает какого-либо пластифицирующего эффекта [3].

Легирующие элементы в интерметаллиде замещают тот или другой его компонент или оба сразу. О характере замещения основных компонентов третьим элементом можно судить по направлению протяженности областей гомогенности твердых растворов на изотермических сечениях тройных систем (рис. 1.2). Если в тройной системе A–B–A'(B') с базовым интерметаллидом A_nB_m область гомогенности вытянута вдоль стороны AA', что соответствует постоянной концентрации компонента B, то компонент A' замещает компонент A, приводя к сплавам типа $A_{n-x}A'_xB_m$, а если вдоль стороны BB', то к сплавам типа $A_nB_{m-x}B'_x$. При промежуточном положении области гомогенности третий элемент замещает и тот и другой компонент интерметаллида.

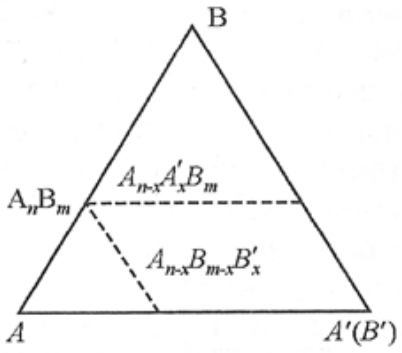


Рисунок 1.2 – Схема к определению типа замещения атомов компонентов интерметаллида A_nB_m третьим легирующим элементом A'(B') [1]

Максимальная растворимость третьего элемента в интерметаллиде определяется не столько параметрами размерного несоответствия, а в основном положением элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Наибольшей растворимостью обладают элементы, близкие к компонентам интерметаллида в таблице Д. И. Менделеева. Так, в алюминидах Ti_3Al и TiAl в наибольшей степени

растворяются элементы, близкие к титану и алюминию (рис. 1.3), а по мере удаления элементов от титана и алюминия их растворимость уменьшается.

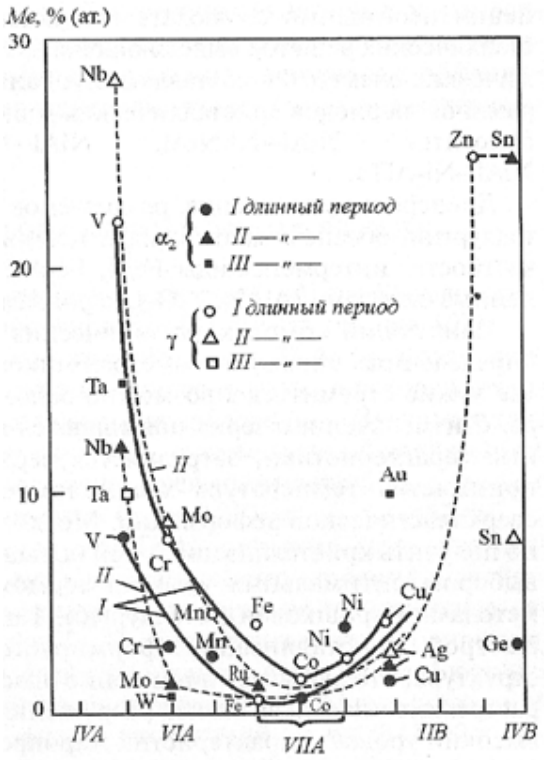


Рисунок 1.3 – Растворимость легирующих элементов в интерметаллидах Ti_3Al и TiAl [1]

Указанные закономерности, несомненно, связаны со сходством электронного строения соседних по таблице Менделеева элементов, что приводит в ряде случаев к изоморфным интерметаллидам.

С довольно большой вероятностью можно полагать, что приведенные выше закономерности справедливы, хотя бы частично, и для других алюминидов типа сверхструктур и даже всех сверхструктур типа A_3B и AB. К сожалению, для многих интерметаллидов нет достаточно полных данных о растворимости в них третьего элемента. И вряд ли можно ожидать строгой связи растворимости легирующих элементов во всех интерметаллидах типа сверхструктур с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева.

К новым направлениям легирования следует отнести упрочнение интерметаллидов дисперсными частицами. При дисперсном упрочнении необходимо соблюдать следующие условия: подобие кристаллических решеток выделяющейся фазы и матрицы; подобие химических элементов, составляющих

данные фазы; незначительное различие периодов кристаллических решеток. К подобным сплавам относятся NiAl-NbNiAl, NiAl-Ni_2AlTi, NiAl-TaNiAl, NiAl-Ni_2AlTa.

Дисперсное упрочнение, реализуемое методами порошковой металлургии, обеспечивают оксиды. К таким сплавам принадлежат, в частности, интерметаллиды FeAl, Fe_2Al, NiAl, Ni_3Al, Ti_3Al, упрочненные оксидами ($A1_2O_3$, Y_2O_3), карбидами (HfC), боридами (TiB_2) [4].

Наилучший комплекс механических свойств наблюдается при определенных типах и параметрах микроструктуры [1, 3]. В общем случае нужно стремиться к возможно более мелкозернистой структуре. С измельчением зерна повышаются пластические и прочностные характеристики, затрудняется зернограничное разрушение, понижается температура хладноломкости, создаются условия сверхпластической деформации. Мелкозернистую структуру можно получить кристаллизацией при больших скоростях охлаждения, выбором оптимальных условий термомеханической обработки, методами порошковой металлургии. Так, в частности, при сверхбыстрой кристаллизации формируется нанокристаллическая структура, что вызывает повышение пластичности, сопротивления растрескиванию и вязкости разрушения. Вместе с тем наиболее высокий уровень характеристик жаропрочности и вязкости разрушения обеспечивает пластинчатая, превращенная структура. При комнатной температуре наилучший комплекс механических свойств, по-видимому, обеспечивает смешанная (дуплексная) структура, представленная глобулярными зернами и пластинчатой матрицей.

1.1.2 Алюминиды титана как основа жаропрочных титановых сплавов

Перспективными материалами, которые могли бы заменить существующие жаропрочные сплавы при температурах 600-700°С, являются алюминиды титана – Ti_3Al (α_2-фаза) и TiAl (γ-фаза), которые обладают повышенными характеристиками удельной жаропрочности и стойкостью к окислению [2, 5]. В таблице 1.1 приведены некоторые физические и механические свойства интерметаллидов Ti_3Al и TiAl.

Таблица 1.1 – Физические и механические свойства интерметаллидов Ti_3Al и TiAl [6, 7]

	Свойства	Ti_3Al [Ti–16Al(масс.%)]	TiAl [Ti–36Al (масс.%)]
1	Плотность, г/см^3	4,25	3,80
2	Температура (ликвидуса/солидуса),°С	1678/1665	1480/1450
3	Модуль упругости при 20°С, ГПа	161	178
4	Модуль сдвига, ГПа	62	71
5	Коэффициент Пуассона	0,31	0,25
6	Предел прочности, МПа	550	450
7	Относительное удлинение, %	1,5	0,5
8	Удельная теплоемкость, кДж/кг К	-	3,68

Из алюминидов титана могут изготавливаться детали газотурбинного двигателя (лопатки, диски, элементы сопла), детали автомобильных двигателей (клапаны, шатуны, поршни, диски турбокомпрессора), теплозащитные наружные панели с ячеистым наполнителем (термоэкраны) для сверхзвуковых летательных аппаратов и др. [8]. Применение деталей из интерметаллидов титана в газотурбинном двигателе взамен применяемых материалов снизит общую массу двигателя (ρ = 3,7…4,2 г/см^3) и увеличит его тяговооруженность [2]. Свойства сплавов на основе алюминидов титана в сравнении с титановыми и никелевыми жаропрочными сплавами приведены в таблице 1.2.

Алюминид TiAl (γ-фаза) обладает упорядоченной тетрагонально-искаженной гранецентрированной структурой типа LI, аналогичной сверхструктуре CuAu, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами алюминия (рис. 1.4). Периоды решетки γ-фазы: a=0,3984-0,3949 нм; c= 0,4065-0,4089 нм; c/a= 1,020-1,035. Периоды решетки и соотношение c/a возрастают с увеличением содержания алюминия [7, 9]. Из-за высокого содержания алюминия плотность алюминида TiAl невелика (3,8 г/см^3).

Область гомогенности γ-фазы довольно велика и при комнатной температуре простирается от 48 до 66 % ат. (рис. 1.5). Интерметаллид титана TiAl сохраняет упорядоченную структуру до температуры плавления (~ 1450 °С) [3].

Таблица 1.2 – Свойства сплавов на основе алюминидов титана, титановых и никелевых жаропрочных сплавов [7, 9]

Показатель	Жаропрочные титановые сплавы	Сплавы на основе Ti_3Al	Сплавы на основе TiAl	Жаропрочные никелевые сплавы
Предельная рабочая температура, ^oC				
по критерию ползучести	600	650-700	750*-950**	1090
по сопротивлению окислению	600	650	800-950***	1090
δ, %				
при комнатной температуре	10-25	2-4	1-4	3-25
при высокой температуре	высокая	10-20	10-60	10-20

* Бимодальная структура

** Полностью пластинчатая структура

*** С защитным покрытием

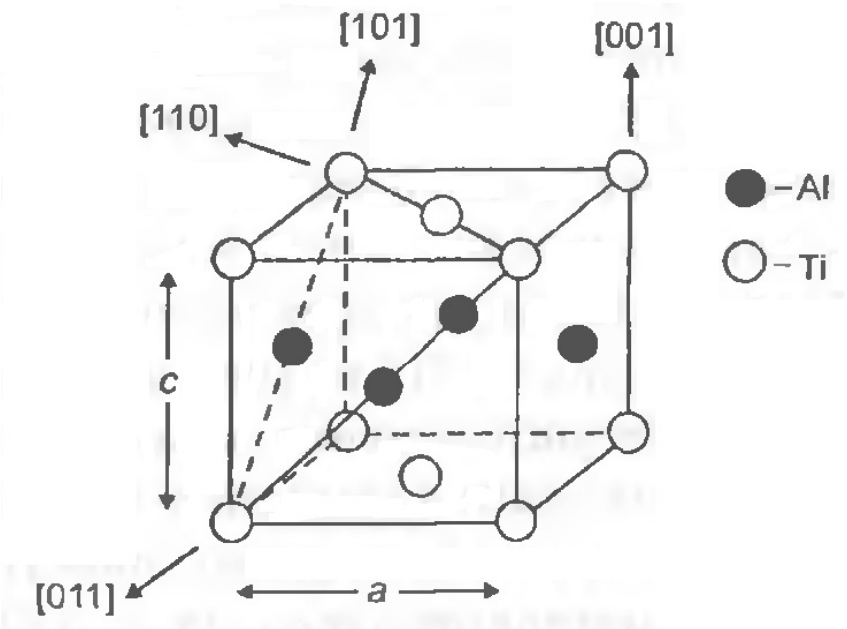


Рисунок 1.4 – Кристаллическая решётка интерметаллида TiAl (γ-фаза) [9]

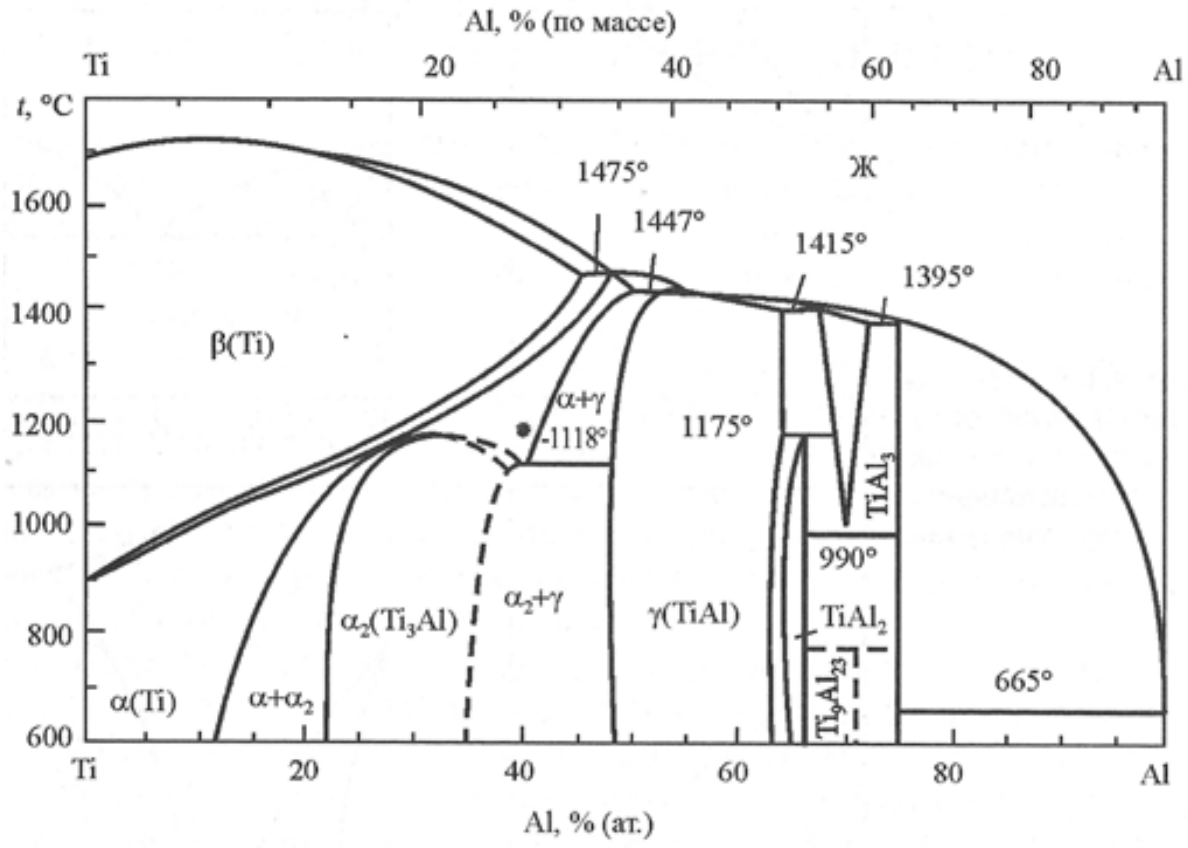


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы Ti–Al [3]

Длительная прочность и ползучесть алюминида TiAl существенно зависит от типа структуры. При температуре 700°С 100-часовая длительная прочность алюминида TiAl наибольшая при пластинчатой, средняя при бимодальной и наименьшая при равноосной рекристаллизованной структуре [10]. Сопротивление ползучести алюминида TiAl больше, чем Ti_3Al, и превосходит эту характеристику жаропрочности для традиционных титановых сплавов (см. табл. 1.2). До температуры 750°С сплавы на основе алюминида TiAl можно применять при бимодальной структуре и до 950°С при пластинчатой [9].

Область гомогенности алюминида титана Ti_3Al при комнатной температуре простирается от 22 до 35 % ат. (см. рис. 1.5) и сохраняет упорядоченную структуру до температуры 1090°С [3]. Фаза α_2 (Ti_3Al) имеет ГПУ кристаллическую структуру типа DO_{19}, близкую к решетке α-фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия (рис. 1.6). Периоды решетки α_2-фазы: $\alpha_{\alpha 2}$=0,577 нм; $c_{\alpha 2}$=0,460 нм; c/a=0,797 [9]; плотность алюминида Ti_3Al равна 4,20 г/см^3.

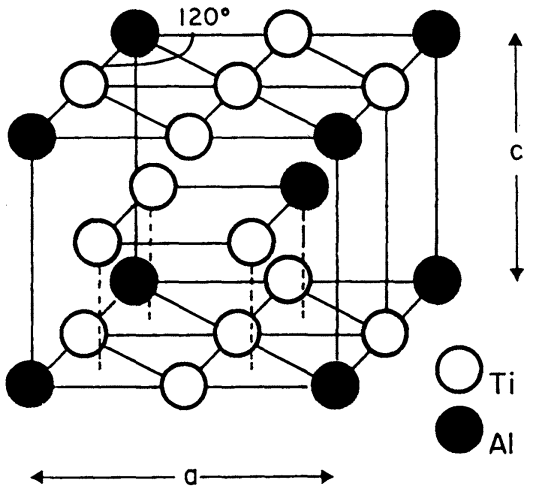


Рисунок 1.6 – Кристаллическая решётка интерметаллида Ti_3Al (α_2-фаза) [9]

При комнатной температуре пластичность алюминида Ti_3Al ничтожно мала ($\delta<1$ %), что обусловлено особенностями его дислокационного строения и свойствами дислокаций. При комнатной температуре пластическая деформация алюминида Ti_3Al осуществляется в основном скольжением по плоскости призмы $\{10\bar{1}0\}$ спаренных сверхдислокаций с вектором Бюргерса $\bar{b} = \bar{a} = 1/3<11\bar{2}0>$, каждая из которых расщеплена на частичные дислокации $1/6 <11\bar{2}0>$ с антифазной границей между ними [11, 12]. Остальные дислокации мало подвижны из-за их блокировки. В итоге число независимых плоскостей скольжения оказывается меньше пяти, что не обеспечивает сплошности металла по критерию Мизеса. В процессе деформации происходит метастабильный сдвиг в локальных объемах, что приводит к скоплению дислокаций и зарождению микротрещин [11, 12].

Для сплавов на основе Ti_3Al максимально рабочие температуры не должны превышать 650°С при работе без защитных покрытий, 700°С – с защитой от окисления (см. табл. 1.2).

ИС Ti_3Al и TiAl в деформированном состоянии с мелким размером зерна имеют высокую жаропрочность: при температуре 700°С для Ti_3Al она равна 220 МПа и для TiAl – 290 МПа (табл. 1.3 и 1.4). Представленные результаты показывают, что, как литые так и деформируемые ИС Ti_3Al и TiAl при температуре 20°С обладают весьма низкими прочностными и пластическими свойствами, что можно говорить не о истинных, а о разрушающих напряжениях. Следует отметить, что при температурах 700°С в ИС Ti_3Al и TiAl реализуются истинные пределы прочности и пластичности.

Таблица 1.3 – Температурная зависимость механических свойств деформированного ИС TiAl [Ti-36Al (масс.%)] [7, 10].

Свойства	Температура испытаний, °С			
	20°	600°	700°	800°
σ_B, МПа *	450	448	420	320
δ, %	1,0	1,5	2,5	12
σ_{100}, МПа	-	-	290	230
* до температуры 800°С – разрушающие напряжения. литьё + экструзии + термообработка: 950°С, 8 часов, печь. Размер зерна ~ 100мкм				

Таблица 1.4 – Температурная зависимость механических свойств деформированного ИС Ti_3Al [Ti-27Al (ат.%)] [7, 10].

Свойства	Температура испытаний, °С			
	20°	600°	700°	800°
$\sigma_{B.}$, МПа [*1]	552,3	569,5	521,0	459,9
δ, %	2,0	3,0	4,7	5,5
$\sigma_{100.}$, МПа [*2]	-	~ 350(экст.)	~ 220	~ 140
[*1] – Сплав Ti-27Al (ат.%), экструзия + термообработка 940°С,1 час, охл. с печью. Размер зерна – 100 мкм. [*2] – Сплав Ti-28Al (ат.%), гранулы + экструзия + термообработка 1000°С, закалка в масло.				

Сравнительные испытания на жаростойкость жаропрочного Ti-сплава, ИС Ti_3Al и TiAl и Ni-сплава проведенные при температурах 600-800°С за 100 часов в воздушной среде представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Жаростойкость (привес 1 г/м^2 за 100 часов) Ti-сплава, ИС Ti_3Al и TiAl и Ni-сплава в воздушной среде [3, 10].

Сплавы	Температура испытаний, °С		
	600	700	800
Ti-сплав	1 (550°) и 3,0	-	-
Ti_3AI	0,5	1,4	-
TiAl	0,32	0,76	1,8
Ni-сплав	0,18	0,22	0,3

Повышенная жаростойкость ИС Ti_3Al и TiAl, по сравнению с титановыми сплавами, связывается с наличием прочных связей Ti–Al и Ti–Ti, обеспечивающих низкие коэффициенты диффузии и небольшую растворимость кислорода в матрицах [~ 20 (ат.%) у Ti, ~ 3 (ат.%) у Ti_3Al, 0,3 (ат.%) у TiAl]. При дальнейшем увеличение содержания Al свыше 55 (ат.%) жаростойкость практически не увеличивается, поскольку скорость диффузии атомов титана и пористость окисной пленки близки к значениям для сплава TiAl. Было установлено, что окисление ИС TiAl определяется кинетикой образования окислов титана и зависит от скорости подвода катионов титана к границам разделов “металл-окисел-газ”.

Ограниченная технологичность нелегированных интерметаллидов Ti_3Al и TiAl проявляется в высокой зависимости прочности и пластичности от температуры, величины и скорости деформации [13]. Кроме того эти интерметаллиды имеют повышенную чувствительность к поверхностным дефектам.

Фундаментально низкая технологичность обусловлена направленным (ковалентным) типом межатомной связи, что характерно для обеих интерметаллидных фаз. Для повышения пластичности подобных сплавов необходимо ослабить ковалентную связь между Ti и Al путем легирования элементами с большим атомным радиусом или с возможно большим числом валентных электронов. К таким элементам относятся цирконий, гафний, ниобий, молибден, ванадий, тантал, вольфрам, которые повышают упругие и прочностные свойства тройных сплавов, снижают окисляемость, а также способствуют фиксированию некоторого количества пластичной β-фазы [14].

При легировании Ti_3Al ниобием в количествах более 10 (ат.%) в структуре сплавов появляется новая упорядоченная фаза Ti_2AlNb (орто-фаза с орторомбической решеткой) (рис. 1.7).

Орто-сплавы более технологичны по сравнению со сплавами на основе Ti_3Al и TiAl при достаточном уровне жаропрочности (табл. 1.6).

Однако до сих пор не освоен в опытно-промышленном масштабе какой-либо орто-сплав. Это связано с тем, что подобные сплавы оказались достаточно сложными в металлургическом производстве вследствие большего содержания тугоплавких легирующих элементов [15].

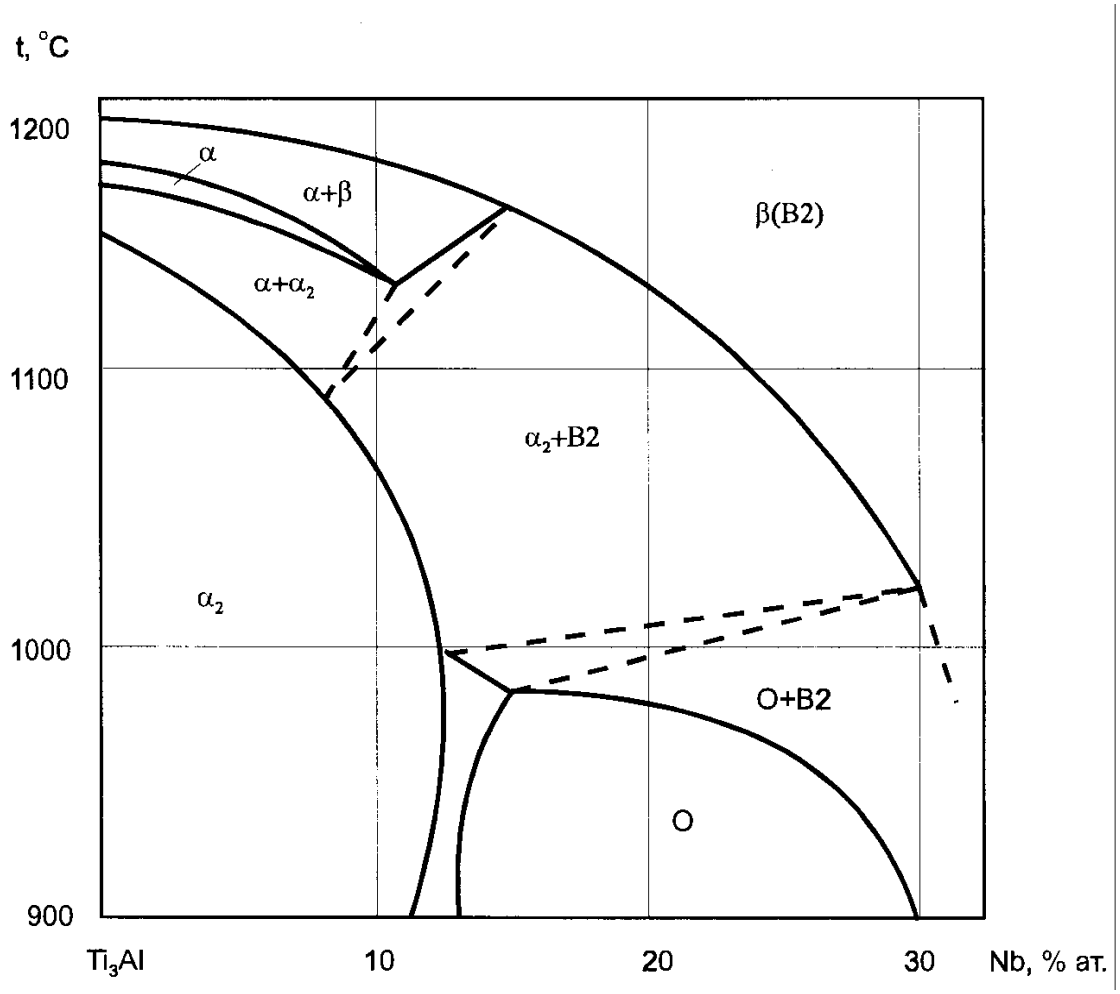


Рисунок 1.7 – Вертикальный разрез системы Ti_3Al-Nb [9].

Таблица 1.6 – Сравнительные механические свойства полуфабрикатов из сплавов на основе интерметаллидов титана [9, 15]

Сплав	Состав*	Интерметаллид (основа)	Температура испытания, °С	Свойство**		
				σ_B, МПа	δ, %	σ_{100}, МПа
ВТИ-2	(Ti-24Al-10Nb-3V-1Mo)	Ti_3Al	20	1050	4	-
			650	830	12	400
ВТИ-4	Ti–22Al–27Nb–(1-5 V+Mo+Zr)	Ti_2AlNb	20	950	12	-
			650	800	18	280
АВВ	(Ti-47Al-2W-0,5Si)	TiAl	20	590	1,5	-
			760	660	2,5	350

* в ат.%

** в отожженном состоянии

1.2 Состав, структура, свойства жаропрочных сплавов на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb

1.2.1 Структура и свойства интерметаллида Ti_2AlNb

Орторомбические алюминиды титана появились в начале 1990-х гг. в результате обширного изучения сплавов альфа-2 в 1980-х гг. [16]. В конце 1970-х гг. ниобий был признан как наиболее эффективный легирующий элемент для повышения пластичности при комнатной температуре сплава альфа-2, основанного на хрупком интерметаллиде Ti_3Al. Первое поколение сплавов на основе Ti_3Al, псевдо α_2-сплавы, имели Nb-эквивалент в интервале 10-12 ат. %. Дальнейшие изучения ясно показали, что повышенный Nb-эквивалент (13-20 ат.%) благоприятно сказывается на балансе свойств при комнатной и повышенной температурах.

Интерметаллид Ti_2AlNb [Ti–25Al–25Nb (ат.%) или Ti–12,5Al–43Nb (мас.%)] имеет упорядоченную орторомбическую решетку (описание структуры: A_2BC; пространственная группа: CmCm; символ Пирсона: oC16) с параметрами: a = 0,608 нм, b = 0,960 нм, c = 0,467 нм. Элементарная ячейка содержит 4 атома: 2 атома Ti и по одному атому Al и Nb (рис. 1.8). Орторомбическую фазу Ti_2AlNb можно рассматривать как структуру с трехкомпонентным упорядочиванием ГПУ решетки α_2-фазы [10]. Температура разрушения дальнего порядка ~ 900-925°C (в зависимости от состава), а исчезновение ближнего порядка не наблюдается до температур 1600°C.

Орто-фаза обладает важными физико-механическими свойствами (табл. 1.7). Из-за высокого количества стабилизирующих β-элементов, необходимых для стабилизации O-фазы в орторомбических алюминидах титана, плотность гораздо выше, чем у титана и, в частности, чем у γ-TiAl-сплавов, однако почти на 40% ниже, чем у сплавов на основе Ni. Следовательно, отдельные механические свойства орторомбических алюминидов титана должны превосходить свойства конкурирующих сплавов на основе титана благодаря их более высокой плотности [10, 16].

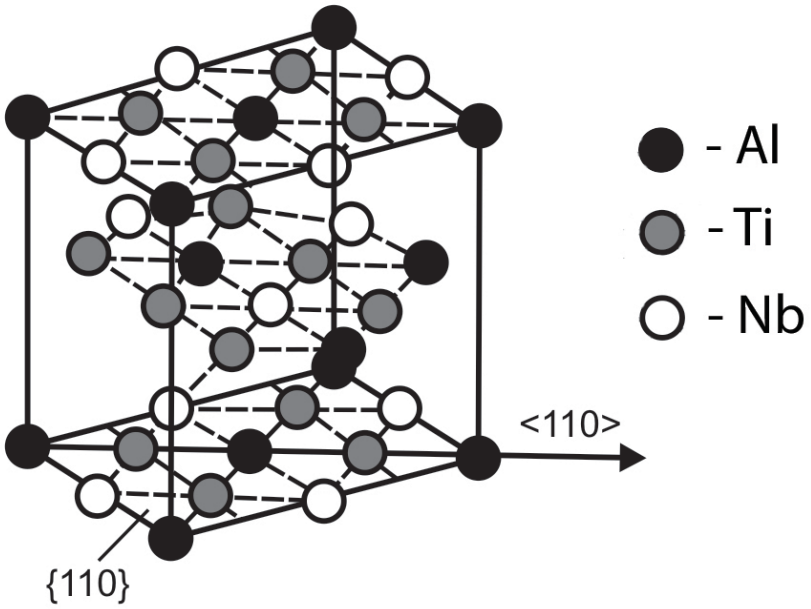
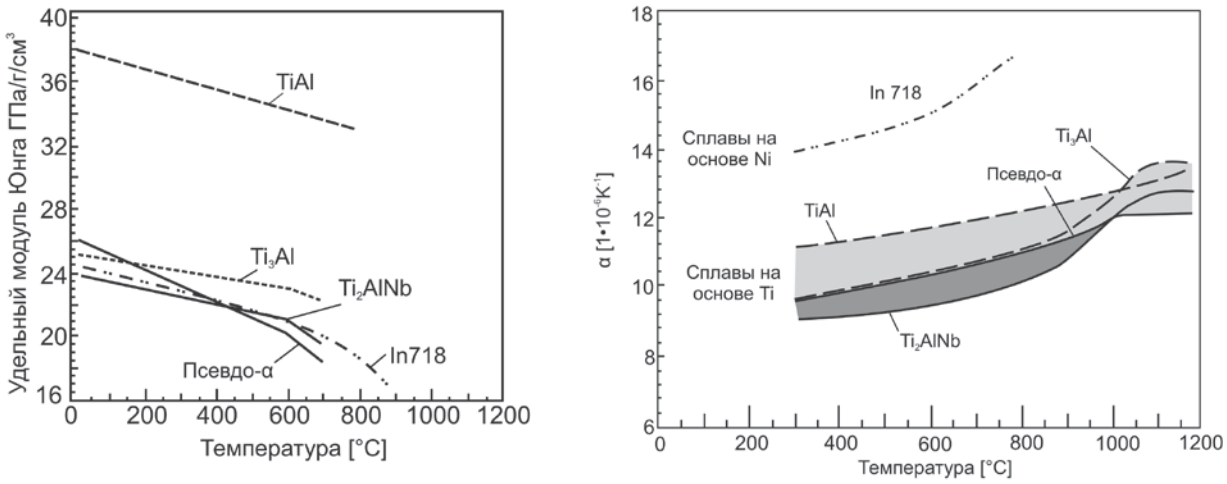


Рисунок 1.8 – Кристаллическая решетка орторомбического интерметаллида Ti_2AlNb (O-фаза) [10].

Таблица 1.7 – Физические и механические свойства интерметаллида Ti_2AlNb [9, 16]

	Свойства	Параметры
1.	Плотность, г/см^3	5,27
2.	Температура солидуса,°С	1850
3.	КТР, 10^{-6}, 1/К (20-700°С)	8-12
4.	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К (20-700°С)	12-18
5.	Модуль упругости при 20°С, ГПа	135,9
6.	Модуль сдвига при 20°С, ГПа	51,63
7.	Коэффициент Пуассона	0,33
8.	Предел прочности (20°С), МПа	700
9.	Относительное удлинение (20°С), %	3,3-5

Удельный модуль Юнга особенно высок для материалов на основе системы Ti-Al в широком интервале температур (рис. 1.9а). Удельные модули упругости при комнатной температуре орторомбических алюминидов титана находятся в узком диапазоне, включающем IN718, псевдо α-титановые сплавы и сплавы на основе Ti_3Al. Однако при температуре свыше 500°C орторомбические алюминиды обладают преимуществом над неупорядоченными псевдо α-титановыми сплавами несмотря на их более высокую плотность.



а) б)

Рисунок 1.9 – Физические свойства сплава на основе Ti_2AlNb (Ti-22Al-25Nb), псевдо α-титанового сплава (TIMETAL 834), сплава на основе TiAl (Ti-46,5Al-3,0Nb-2,1Cr-0,2W), сплава на основе Ti_3Al (Ti-24Al-11Nb) и сплава на основе никеля (IN718);
(а) удельный модуль упругости, (б) коэффициент теплового расширения [10].

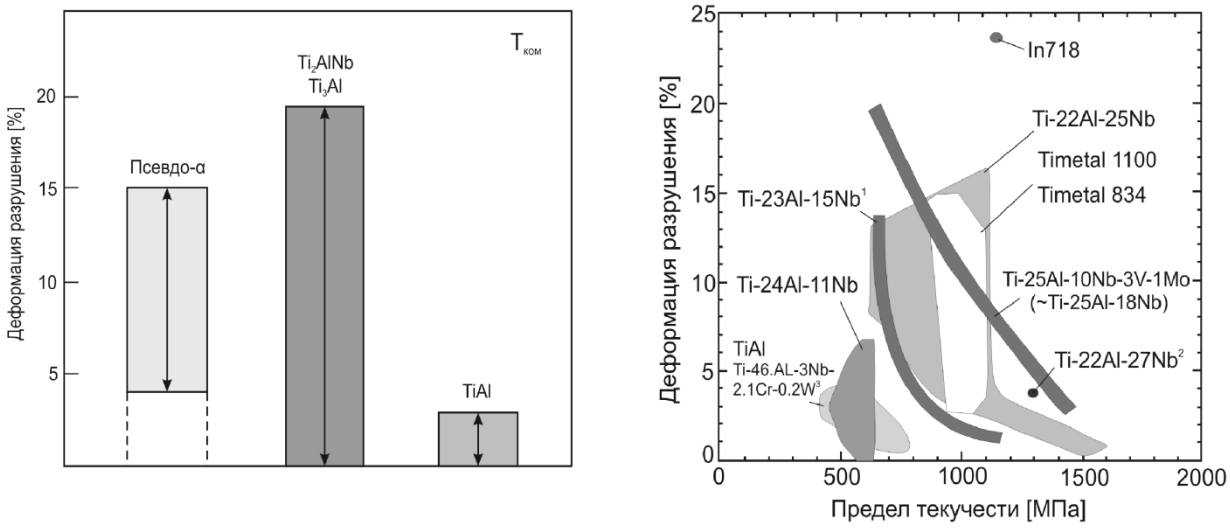
Исследования свойств упругости различных алюминидов титана выявили более низкий модуль Юнга и модуль сдвига O-фазы по сравнению с фазами γ-TiAl и α_2-Ti_3Al [7, 16]. В сочетании с коэффициентом Пуассона в 0,33 для O-фазы, был сделан вывод, что данная фаза обладает более слабой межатомной связью и структурным упорядочением и меньшей направленной связью, чем фазы γ-TiAl и α_2-Ti_3Al.

Для высокотемпературных конструкционных применений в новых реактивных двигателях коэффициент теплового расширения (КТР) также является важным параметром. Такие свойства определяются, в основном, характером межатомной связи и, следовательно, химическим составом, и, в меньшей степени, микроструктурой, без учета кристаллографической текстуры. На рисунке 1.9б приведены значения КТР сплава Ti-22Al-25Nb на основе Ti_2AlNb по сравнению с традиционным псевдо α-сплавом (TIMETAL 834), сплавами на основе TiAl и Ti_3Al (К5) и никелевым сплавом IN718 [10].

Исследование различных сплавов Ti-Al-(Nb, V, Cr, Mo) показывает, что увеличение содержания алюминия приводит к более высоким значениям КТР, в то время как увеличение содержания элементов с высокой температурой плавления, например, ниобия, понижает коэффициент теплового расширения. Следовательно, орторомбические алюминиды титана демонстрируют более низкий коэффициент теплового расширения, чем традиционные титановые сплавы и, в частности, γ-TiAl сплавы [10].

Орторомбические алюминиды титана с Nb-эквивалентом от 21 до 27% представляют наиболее универсальный класс алюминидов титана, схожий с классом традиционных β-титановых сплавов, содержащих относительно большие количества β-стабилизирующих элементов. В зависимости от микроструктуры орторомбические алюминиды титана предлагают широкий спектр прочностных свойств. В случае с простым трехкомпонентным орторомбическим сплавом Ti-22Al-25Nb удлинение при разрушении при комнатной температуре может варьироваться от 0 до 16%, в то время как предел текучести может быть выше 1600 МПа или ниже 650 МПа (рис. 1.10).

Этот спектр гораздо шире, чем тот, который можно получить для γ-TiAl-сплавов или псевдо α-титановых сплавов. В отличие от данных классов сплавов орторомбические алюминиды предоставляют возможность получать очень мелкие вторичные пласты шириной 50 нм и менее [10, 17]. Высокое содержание Nb в орторомбических сплавах замедляет процессы диффузии в основном материале, что приводит к замедленным фазовым превращениям. Следовательно, даже относительно медленные скорости охлаждения лишь в 10 К/мин достаточны для полного сохранения высокотемпературной β_0-фазы.



а *б*

Рисунок 1.10 – Прочностные свойства при комнатной температуре орторомбических алюминидов титана (Ti_2AlNb) по сравнению с псевдо α-титановым сплавом, сплавами на основе Ti_3Al и TiAl, (а) типичный интервал пластичности для различных микроструктур, (б) удлинение при разрушении относительно предела текучести для различных химических составов и микроструктур [17].

Что касается удлинения при разрушении, орторомбические сплавы демонстрируют особое свойство, не присущее никакому другому алюминиду титана. Только орторомбические сплавы достигают высокой пластичности при комнатной температуре порядка 13% с крупнозернистой пластинчатой микроструктурой. Это четко указывает на наличие более высокой пластичности O-фазы по сравнению с α_2-фазой [17].

Результаты, полученные для удельного предела текучести при повышенной температуре орторомбического сплава Ti-22Al-25Nb, представлены на рис. 1.11. Несмотря на его более высокую плотность, простой трехкомпонентный сплав Ti-22Al-25Nb достигает более высоких значений по сравнению с последним поколением псевдо-α-титановых сплавов [10]. Учитывая только термически стабильные микроструктуры, как показано на рис. 1.11, сплав Ti-22Al-25Nb достигает значений немного выше, чем у сплавов на основе TiAl. Кроме того, максимальная рабочая температура орторомбических сплавов остается примерно на 70-90°C ниже температуры γ-TiAl-сплавов. Это вызвано, в основном, воздействием окружающей среды, подробное описание которого приведено ниже.

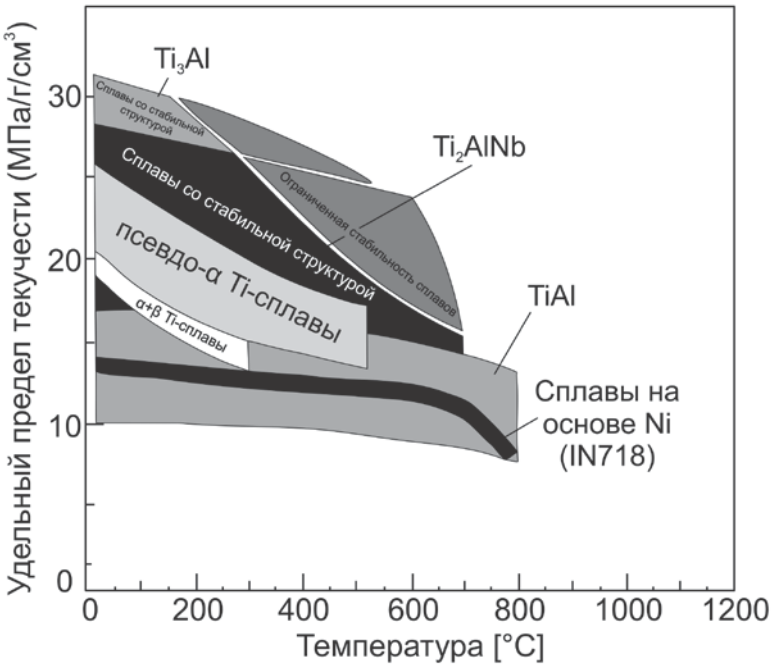


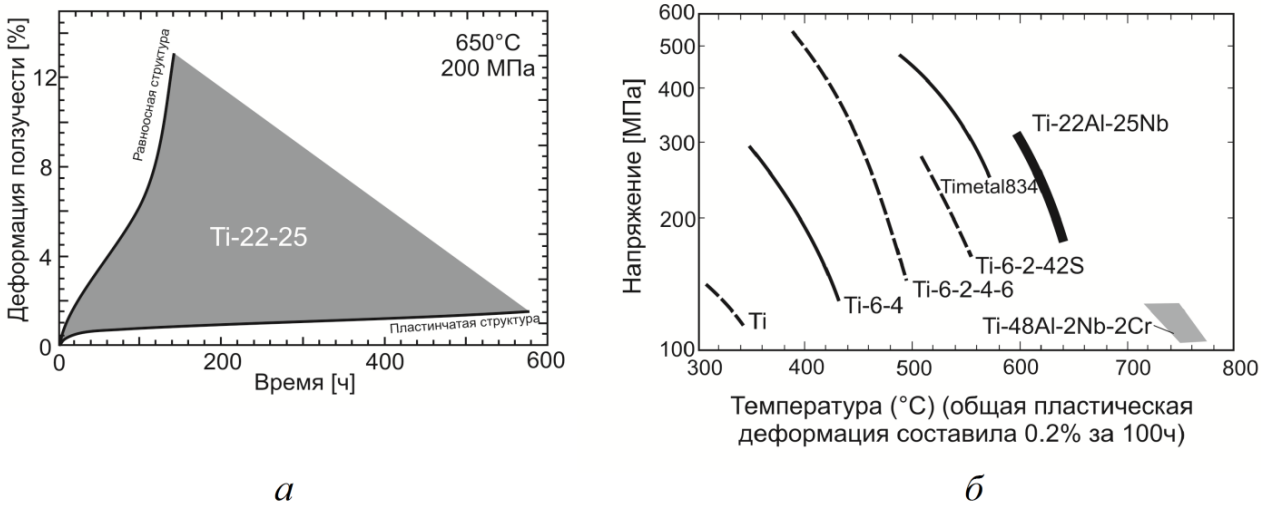
Рисунок 1.11 – Интервал удельного предела текучести как функция температуры и микроструктуры орторомбического алюминида титана (Ti_2AlNb, Ti-22Al-25Nb) по сравнению с псевдо α-титановыми сплавами (TIMETAL834/1100), сплавом на основе Ti_3Al (Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo), сплавом на основе TiAl (Ti-46,5Al-3,0Nb-2,1Cr-0,2W) и сплавом на основе никеля (IN718) [10].

Свойства ползучести орторомбических алюминидов титана сильно зависят от микроструктуры. Основные тенденции такой зависимости известны по титановым сплавам и другим алюминидам титана. В случае со сплавом Ti-22Al-25Nb мелкозернистая равноосная микроструктура приводит к высокой скорости ползучести, в то время как крупнозернистая пластинчатая микроструктура снижает минимальную скорость ползучести на два порядка (рис. 1.12а) [18].

На основании расчетных полных энергий активации и показателей ползучести, было определено, что зернограничное скольжение является основным механизмом ползучести при 650°C для двухфазного материала, наряду с этим механизмы переползания дислокаций регулируют деформацию ползучести пластинчатого Ti-22Al-25Nb в пределах от 200 до 400 МПа [18].

Изучение различных орторомбических сплавов в сравнении с Ti_3Al и традиционными титановыми сплавами показало, что орто-сплавы обладают наибольшими энергиями активации для зернограничной диффузии и

самодиффузии решетки. Таким образом, орто-сплавы демонстрируют более низкую минимальную скорость ползучести, чем традиционные титановые сплавы, независимо от микроструктуры (рис. 1.12б) [18].



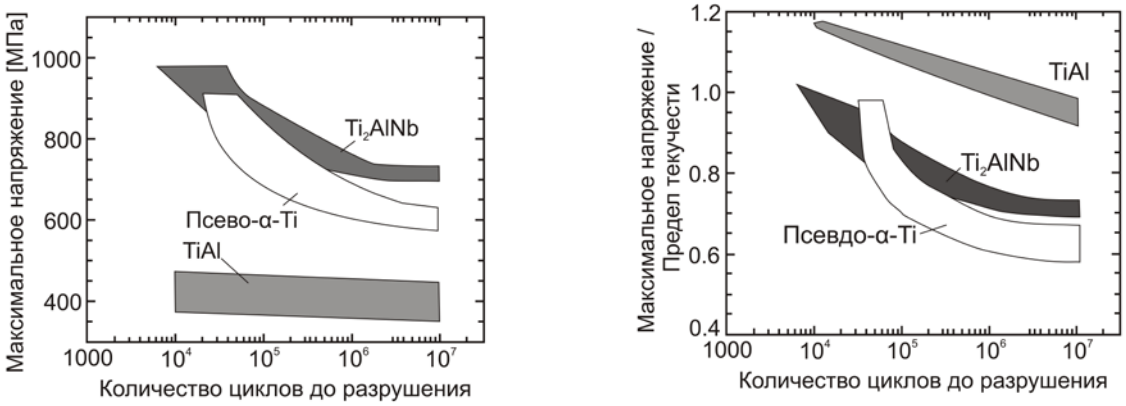
а *б*

Рисунок 1.12 – Свойства ползучести трехкомпонентного орто-сплава Ti-22Al-25Nb: (а) влияние микроструктуры на сопротивление ползучести, (б) зависимость напряжения от температуры испытания при общей деформации ползучести 0,2% за 100 ч. по сравнению с титановыми сплавами и сплавом на основе Ti-Al (Ti-48Al-2Nb-2Cr) [18].

При разработке новых высокотемпературных материалов на основе титана необходимо уделить особое внимание таким характеристикам как многоцикловой усталости (МнЦУ), малоцикловой усталости (МЦУ), росту трещины в сравнении с хорошо изученными материалами, используемыми в настоящее время.

Прочность при МнЦУ определяется как сопротивление материала зарождению трещины, которое, в свою очередь, связано с начальными движениями дислокаций. Увеличение предела текучести приводит, в основном, к увеличению прочности при МнЦУ до тех пор, пока внутренние дефекты материала остаются небольшими и не выступают в качестве мест зарождения трещин. В данном случае ожидается, что прочность при МнЦУ орторомбических, псевдо α-титановых сплавов и сплавов на основе TiAl будет соизмерима с соответствующим пределом текучести. Сравнение соответствующих пределов текучести данных классов

сплавов на рис. 1.11 с их соответствующей прочностью при МнЦУ на рис. 1.13а подтверждает такое заключение. Внутренними дефектами, которые могут вызывать раннее зарождение трещины во время циклического нагружения и, следовательно, приводить к более низкой прочности при МнЦУ, считаются расположенная по границам α_2-фаза в пластинчатых микроструктурах и межфазные границы между α_2-частицами в равноосных микроструктурах [10, 17]. Таким образом, оптимальной микроструктурой для прочности при МнЦУ в орторомбических сплавах будет мелкозернистая бимодальная структура с равномерным распределением первичной α_2-фазы и минимальным количеством α_2-фазы по границам. Высокая химическая однородность слитков из орторомбических сплавов является важным условием надежного получения высокой прочности при МнЦУ.



а) б)

Рисунок 1.13 – Усталостные свойства при постоянной регулируемой нагрузке орто-сплава Ti-22Al-23Nb (Ti_2AlNb), сплава Ti-46,5Al-3,0Nb-2,1Cr-0,2W (TiAl) и TIMETAL 834 (псевдо-α-титановый сплав), при комнатной температуре (R=0,1): (а) максимальное напряжение по циклам, (б) максимальное напряжение, отнесенное к пределу текучести соответствующих сплавов по циклам [10].

Упорядоченные сплавы подвергаются деформационному упрочнению гораздо быстрее, чем неупорядоченные. Такое явление может значительно повлиять на прочность алюминидов титана при МнЦУ. На рисунке 1.13б

представлены значения усталостной прочности из рисунка 1.13а, отнесенные к соответствующим значениям предела текучести различных материалов. Неупорядоченные псевдо-α-титановые сплавы обычно достигают соотношения прочности при МнЦУ к пределу текучести при комнатной температуре при 10^7 циклах порядка 0,56-0,66. Сплавы на основе TiAl при таком же количестве циклов достигают значений прочности при МнЦУ порядка 100% от их предела текучести, что приписывается резко выраженному эффекту циклического упрочнения. Однако соответствующее соотношение орторомбического алюминида титана Ti-22Al-23Nb составляет порядка 0,7-0,8 в зависимости от микроструктуры и, следовательно, является промежуточным между значениями для неупорядоченных титановых сплавов и сплавов на основе TiAl. Более прочная направленная атомная связь сплавов на основе TiAl придает материалу ограниченную пластическую деформируемость, но также вызывает явление постоянной усталостной прочности до 600°C. Однако в случае с орторомбическим сплавом Ti-22Al-23Nb высокотемпературная прочность при МнЦУ при 540°C уменьшается на 15-20% в зависимости от микроструктуры [10, 17].

Во время малоцикловой усталости (МЦУ) распространение трещины становится важной проблемой помимо зарождения трещины. Скорости роста трещин орторомбических сплавов находятся между сплавом на основе TiAl и традиционным псевдо α-титановым сплавом. Орторомбические сплавы с пластинчатой микроструктурой демонстрируют более низкие скорости роста трещины в припороговой области, чем с равноосной микроструктурой при испытаниях при комнатной температуре на воздухе. Увеличение температуры до 650°C значительно увеличивает сопротивление росту трещины орторомбического сплава Ti-22Al-25Nb по сравнению со сплавом на основе TiAl. Повышенная пластичность орторомбического сплава при 650°C снижает максимумы напряжения на вершине трещины, что повышает сопротивление росту трещины. В промежуточном температурном режиме 500-700°C орторомбические сплавы демонстрируют хорошую стойкость к росту усталостной трещины, если испытания проводятся при высоких частотах. Однако при более низких частотах (например, 1 Гц) рост трещины под воздействием окружающей среды ухудшает циклические свойства орторомбического сплава [10, 17].

Ухудшение механических свойств высокотемпературных титановых сплавов при нагружении в результате воздействия окружающей среды является, в основном, результатом окисления или подповерхностного охрупчивания за счет растворения примесей внедрения из атмосферы – кислорода и азота, которые могут растворяться по междоузлиям или образовывать хрупкие фазы. Это снижает долговечность сплавов на основе титана при температурах, значительно ниже максимальной, при которой механические свойства все еще отвечают требованиям к конкретной детали [10, 19].

Поскольку воздействие окружающей среды на механические свойства увеличивается с температурой, этот вопрос особенно важен для алюминидов титана, предназначенных для работы при температурах от 500°C до 800°C. Алюминий является основным элементом, регулирующим окисление для большинства сплавов на основе титана. Увеличение содержания алюминия с 10 ат.% в традиционных псевдо-α-сплавах до 46 ат.% в сплавах на основе TiAl повышает объемную долю защитной окиси алюминия в окалине и, следовательно, снижает скорости окисления. На рис. 1.14 приведены кривые типичного изменения массы при изотермическом окислении по времени для псевдо-α-титановых сплавов, сплавов на основе Ti_2AlNb, Ti_3Al и TiAl, испытанных при 800°C [19].

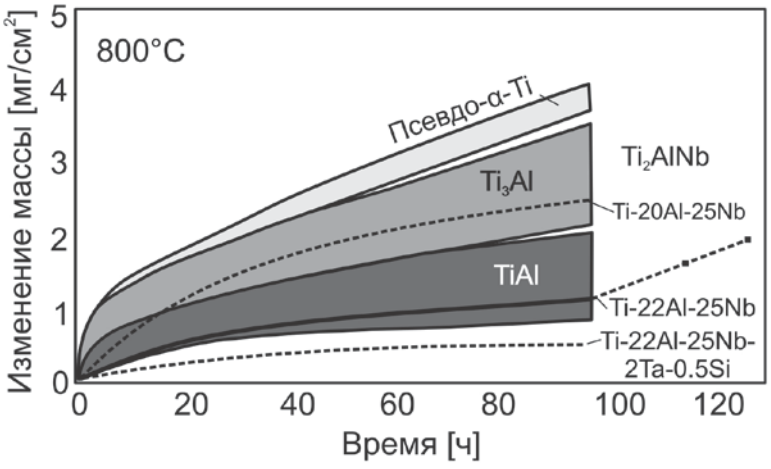


Рисунок 1.14 – Стойкость к изотермическому окислению различных сплавов на основе Ti_2AlNb в сравнении со сплавами на основе TiAl и Ti_3Al и псевдо-α-титановыми сплавами [10, 19].

При таком сравнении после кратковременной выдержки при 800°C, орторомбические сплавы попадают в интервал α_2-Ti_3Al для Ti-20Al-25Nb, в интервал γ-TiAl-сплавов для Ti-22Al-25Nb и даже ниже этого интервала для более сложных сплавов, таких как Ti-22Al-21Nb-2Ta-0,5Si [19].

Длительная стойкость к окислению орторомбических сплавов еще подробно не изучена. Например, сплав Ti-22Al-25Nb подвергается разрушению от окисления после 100-часовой выдержки на воздухе при 800°C, которая приводит к неприемлемо высоким скоростям окисления, так что максимальная рабочая температура данного сплава становится ниже 650°C.

Основной проблемой простых трехкомпонентных орторомбических сплавов и даже более сложных химических составов является их неспособность образовывать стабильные защитные окалины из окиси алюминия. Высокое содержание Nb в сплаве приводит к образованию незащитных оксидов, обогащенных Nb, таких как $AlNbO_4$. Даже, несмотря на то, что окись алюминия образуется наряду с окисью титана, непрерывной пленки из окиси алюминия на данных сплавах обычно не образуется. Хотя более сложнолегированные орторомбические сплавы, такие как Ti-22Al-20Nb-Ta-1Mo не демонстрируют такого перехода до 500 часов, эффективный интервал рабочих температур простых трехкомпонентных орторомбических сплавов ограничивается температурами ниже 700°C. Защитные покрытия могут значительно расширить температурный интервал [19].

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод, что титановые сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb обладают высокими упругими, прочностными и пластическими характеристиками, низким коэффициентом термического расширения, высокими характеристиками МЦУ и МнЦУ, лучшими жаропрочными свойствами при температурах 500-650°C по сравнению с остальными титановыми сплавами, высокой жаростойкостью при температурах до 650°C.

1.2.2 Принципы легирования сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb

Сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb (O-фазы) дополнительно легируют такими элементами, как W, V, Mo, Zr и Si. Mo, V и W являются β-

стабилизаторами, причем их β-стабилизирующая способность гораздо сильнее, чем Nb: согласно данным работы [20], введение в сплав на основе O-фазы 1 ат.% Mo, W или V эквивалентно введению 4,25, 3,36 и 1,58 ат. % Nb, соответственно.

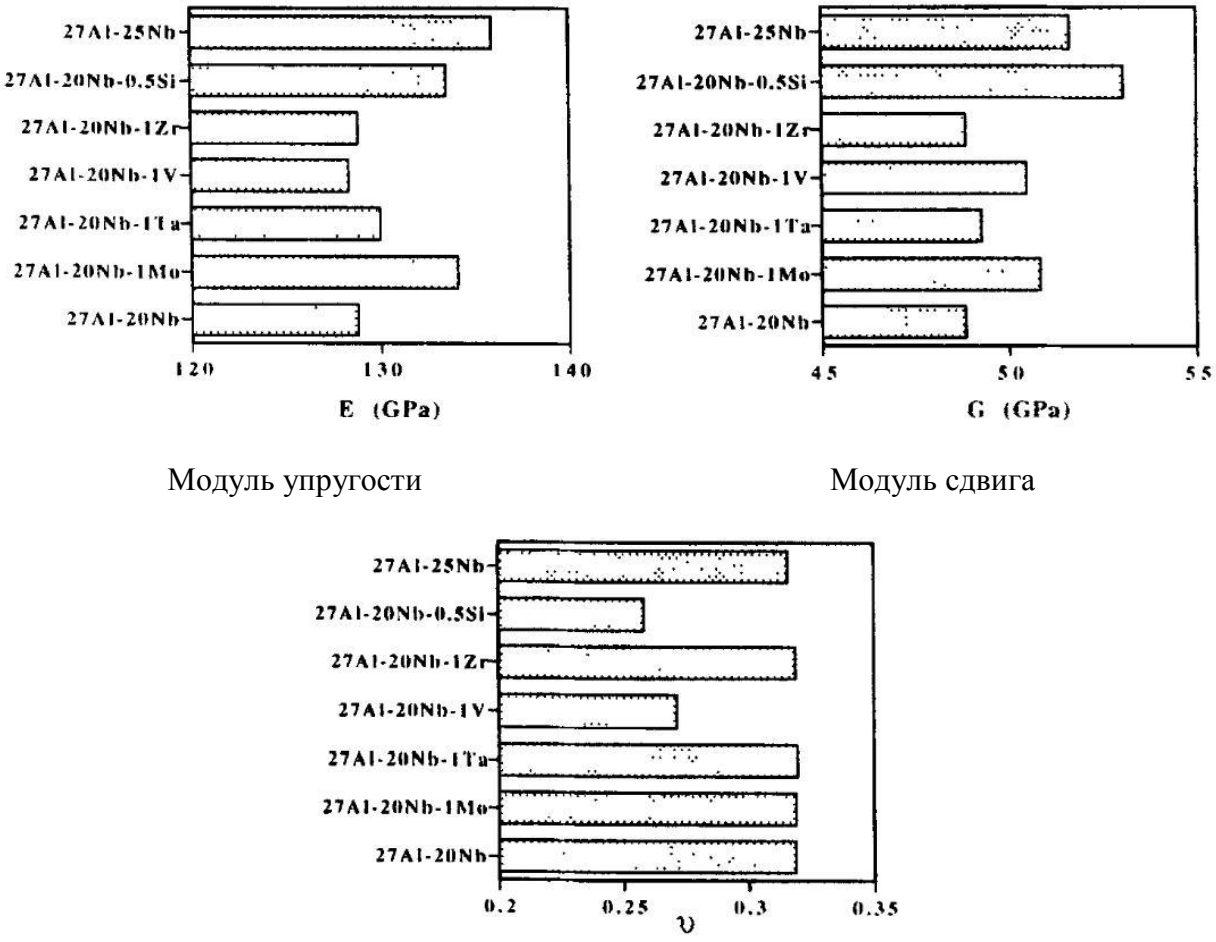
Введение в сплав Mo значительно улучшает свойства ползучести, повышает прочность при комнатной и повышенной температурах, что связано с его малой диффузионной подвижностью. Распределение V в сплаве более равномерное, чем распределение Mo, в связи с чем более целесообразно легирование двумя β-элементами (V и Mo), так как при снижении содержания Mo уменьшается неравномерность его распределения в сплаве [21].

Введение Zr повышает жаропрочность сплава, поскольку Zr имеет высокую температуру плавления, и, следовательно, понижает диффузионную подвижность атомов. Также Zr обеспечивает небольшое твердорастворное упрочнение титана и повышает термическую стабильность сплава, увеличивает предел ползучести, понижает склонность к хладноломкости [21, 22].

Добавка Si, не превышающая предела его растворимости в сплаве, также повышает жаростойкость и жаропрочность. В последнем случае за счет образования атмосфер на дислокациях, что ограничивает их подвижность. Вследствие большого параметра размерного несоответствия с титаном (более 20 %), Si обеспечивает эффективное твердорастворное упрочнение, однако в количестве нескольких десятых долей процента, превышающем его растворимость в твердом растворе, он резко снижает ударную вязкость из-за выделения на межфазных границах хрупких силицидов. Оптимальное содержание Si составляет 0,15-0,35 ат. % [21, 22].

Влияние легирующих элементов на физико-механические характеристики O-фазы было рассмотрено в работе [23]. Отмечается, что Nb, Mo и Si повышают модуль упругости, при этом Si и V понижают коэффициент Пуассона. Упругие свойства O-фазы в сплавах с различными легирующими добавками при комнатной температуре приведены на рис. 1.15 [23].

Модуль упругости O-фазы ниже, чем α_2-фазы (161 ГПа), но близок к модулю упругости сплава на основе Ti_3Al, легированному 5 ат.% Nb [24] и показывает аналогичную зависимость от температуры: при комнатной температуре он



Модуль упругости

Модуль сдвига

Коэффициент Пуассона

Рисунок 1.15 – Упругие свойства О-фазы при комнатной температуре [23].

составляет порядка 120…130 ГПа, при температуре 800°С он равняется 80…85 ГПа. При температурах 650-750°С темп снижения модуля упругости значительно меньше, чем у «супер-α_2»-сплавов, что может свидетельствовать о его хороших жаропрочных свойствах.

В целом сочетание более низких по сравнению с α_2-фазой коэффициента Пуассона (ν=0,33) и модуля упругости О-фазы свидетельствует об ослаблении направленных межатомных связей, что и приводит к увеличению пластичности этого интерметаллида по сравнению с Ti_3Al.

Для материалов, работающих при высоких температурах, важным параметром является коэффициент термического расширения (КТР). Исследования систем Ti-Al-(Nb, V, Mo, Cr) показали, что тугоплавкие элементы понижают КТР, в

результате чего среди сплавов на основе титана при температурах до 1000°С наименьший КТР имеют сплавы на основе О-фазы (табл. 1.8) [10].

Таблица 1.8 – Коэффициент термического расширения интерметаллидных сплавов различных классов при разной температуре, α, $1*10^{-6}К^{-1}$ [10]

Сплав	T, °C			
	400	600	800	1000
Ti_2AlNb	9,5	9,5	10	11,7
псевдо-α Ti-спл.	10	11,5	11	11,7
Ti_3Al	10	11,5	11	13
TiAl	11,5	11,7	12	13
IN 718 (никелевый)	14,5	15	17	-

Содержание Nb в орто-сплавах варьируется в пределах 15-30 ат.%, причем чем выше содержание Nb, тем выше количество β(B2)-фазы и меньше количество α_2-фазы, что в свою очередь улучшает пластические свойства сплавов как при комнатной, так и при повышенных температурах. Также Nb способствует эффективному зернограничному скольжению вследствие увеличения подвижности дислокаций как в пластичной β фазе, так и в менее пластичной α_2-фазе [14].

Как отмечалось выше, β-стабилизирующая способность Mo, W и V сильнее, чем у Nb, в связи с чем часть Nb может быть заменена этими элементами. При исследовании сплавов на основе О-фазы, в которых часть Nb была заменена другими β-стабилизаторами, было показано, что только в сплавах, содержащих до 4 ат.% V и до 2 ат. % Mo и W после закалки и старения фиксируется (О+β)-структура (табл. 1.9). Повышение содержания Mo и W приводит к появлению в структуре сплава α_2-фазы и/или увеличению его плотности [21]. Поскольку одним из основных преимуществ интерметаллидных сплавов является малый вес конструкций, изготовленных из них, легирование этих сплавов большим количеством W нецелесообразно. Также в работе [21] было показано, что из всех исследованных орто-сплавов максимальные значения предела прочности при растяжении при комнатной температуре имеют сплавы, содержащие V. Ванадий также увеличивает пластические свойства при комнатной температуре.

Таблица 1.9 – Плотность и фазовый состав сплавов после закалки с 1050°С и старения при 730°С [21]

Состав сплава, ат. %	Плотность, г/см^3	Фазовый состав
Ti–22Al–24Nb- 2V	5,27	O+β
Ti–22Al–21Nb- 4V	5,17	O+β
Ti–22Al–19Nb- 2Mo	5,15	O+β
Ti–22Al–11Nb- 4Mo	4,92	α_2+ O+β
Ti–22Al–20Nb- 2W	5,35	O+β
Ti–22Al–14Nb- 4W	5,38	α_2+ O+β
Ti–22Al–27Nb	5,39	O+β

В работе [25] на примере двух орто-сплавов Ti-22Al-27Nb и Ti-22Al-20Nb-2W было показано, что легирование вольфрамом приводит к уменьшению размера исходного β(B2) зерна, и как следствие, к уменьшению размеров пластин O-фазы в β(B2) матрице. Измельчение структурных составляющих в сплаве Ti-22Al-20Nb-2W, обусловленное легированием вольфрамом, приводит к улучшению жаропрочных характеристик (сопротивление ползучести) при температурах испытаний выше 700°С по сравнению со сплавом Ti-22Al-27Nb. W способствует эффективному твердорастворному упрочнению, вследствие чего улучшаются прочностные характеристики при повышенных температурах.

Сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb также легируют Ta. Добавление небольшого количества Ta взамен некоторого количества ниобия приводит к повышению температуры превращения β(B2)-фазы в O-фазу, что позволяет проводить термическую и термомеханическую обработку сплава при более высоких температурах, не опасаясь получения грубой Видманштеттеновой структуры O-фазы, которая в процессе рекристаллизации обретает тонкопластинчатое строение. Такое преобразование микроструктуры позволяет получить оптимальное сочетание предела текучести и пластичности сплава при комнатной температуре [26]. Вследствие большой плотности Ta легирование им орто-сплавов производится в небольших количествах, как и в случае с W.

Легирование бором также приводит к измельчению структуры и повышению механических свойств орто-сплавов. По данным работы [27] добавки 0,1 масс.% B повышают относительное удлинение образцов сплава Ti-22Al-11Nb-2Mo-1Fe как

при испытаниях при комнатной температуре, так и при температуре 650°С: с 0,3% до 4,3 и с 8,2% до 30,3% соответственно. Характеристики сплава при испытаниях на многоцикловую усталость также повышались при легировании сплава бором [27].

Ввиду вышесказанного, комплексное легирование интерметаллидных сплавов является наиболее рациональным, поскольку каждый из элементов, выполняя свою функцию, усиливает положительное действие другого, в целом повышая комплекс свойств.

С учетом указанных выше закономерностей принципы легирования сплавов на основе алюминида Ti_2AlNb сводятся к следующим положениям:

1. Предпочтительное содержание алюминия составляет 23-25%ат.; увеличение содержания алюминия свыше 25% приводит к катастрофическому падению вязкости [9].

2. Необходимо легирование ниобием, который повышает прочность, пластичность, вязкость и характеристики жаропрочности.

3. Содержание ниобия может находиться в пределах 15-30 ат.%, что позволяет стабилизировать О-фазу и формировать в сплаве многофазные структуры для получения оптимального комплекса свойств. Однако необходимо учитывать, что легирование большим количеством ниобия приводит к увеличению плотности сплава, что может негативно сказываться на удельных прочностных и жаропрочных характеристиках материала.

4. Для получения большего количества β-фазы необходимо легирование β-стабилизирующими элементами, причем содержание тугоплавких элементов не должно превышать 1-2% каждого во избежание увеличения плотности сплава.

5. Для повышения характеристик жаропрочности желательно легирование молибденом, а для увеличения прочности и пластичности при комнатной температуре необходимо легирование ванадием.

6. Введение циркония необходимо для повышения жаропрочности и термической стабильности сплава.

7. Легирование кремнием способствует повышению жаропрочности и жаростойкости, однако его содержание не должно превышать 0,35 ат.%, во избежание снижения ударной вязкости и охрупчивания сплава.

К настоящему времени известны несколько сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb. Это сплавы: ВТИ-4 (РФ) [28], Ti-22-23 (США), Ti-22-20-3 (Китай), Ti-22-20-2 (Япония) и Ti-22-25-2-0,5 (Франция). Основа сплавов состоит из Ti–(20-23)Al–(20-25)Nb–(1-5) (ат.%) и других элементов: (V+Mo+Zr) (ВТИ-4), Ta (Китай), W (Япония), (Mo+Si) (Франция).

1.2.3 Фазовый состав и свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb при термическом и термомеханическом воздействии

Из титана и его сплавов производят практически все виды деформированных полуфабрикатов, возможности изготовления которых зависят от технологических и механических свойств сплавов и определяются их легированием. Важным фактором, обуславливающим проведение процессов деформации для изготовления полуфабрикатов из титановых сплавов, а особенно интерметаллидов титана, является технологическая пластичность сплавов.

На конечные механические и технологические свойства полуфабрикатов оказывают влияние система легирования сплавов, содержание примесей, фазовый состав и структура, которые в свою очередь регулируются с помощью применения определенных режимов термомеханической и термической обработок. В процессе обработки полуфабрикатов необходимо также учитывать, будет ли направлена данная обработка на получение готовых свойств (например, для прутков) или же основной задачей является повышение технологической пластичности в сочетании с высокой прочностью (например, для листов и плит) для проведения последующих операций формоизменения. На условия получения механических свойств полуфабрикатов также влияют геометрические параметры. Например, к прочностным свойствам плит толщиной 11-60 мм и 60-150 мм одинаковы, но характеристики пластичности плит большой толщины могут быть несколько ниже, чем для более тонких [8].

В настоящее время разработаны и применяются различные режимы изготовления полуфабрикатов из титановых сплавов разных классов и их последующей термической обработки. Что касается изготовления и обработки полуфабрикатов из интерметаллидов титана, к которым предъявляются особые

требования по обеспечению термостабильных структур и высокого комплекса прочностных и пластических свойств для применения их в авиакосмической технике, вопрос выбора режимов обработки остается актуальным.

Разработка режимов термической обработки сплавов на основе титана и интерметаллидов титана производится, прежде всего, на основе диаграмм состояния, которые в настоящее время построены для различных систем легирования, в том числе и для сплавов на основе O-фазы Ti_2AlNb. O-фаза формируется при концентрациях Nb выше, чем предел его растворимости в Ti_3Al, который при температурах ниже 900°C составляет 9…12 ат. % [29, 30]. Таким образом, количество Nb в сплавах на основе O-фазы может варьироваться в интервале 12,5…27 ат. %. К настоящему моменту для сплавов, содержащих 20…30 ат. % Al и 15…30% Nb, были построены диаграммы фазового равновесия и изотермические и политермические разрезы (рис. 1.16, 1.17, 1.18), а также проведены исследования их структуры и свойств [29, 31, 32].

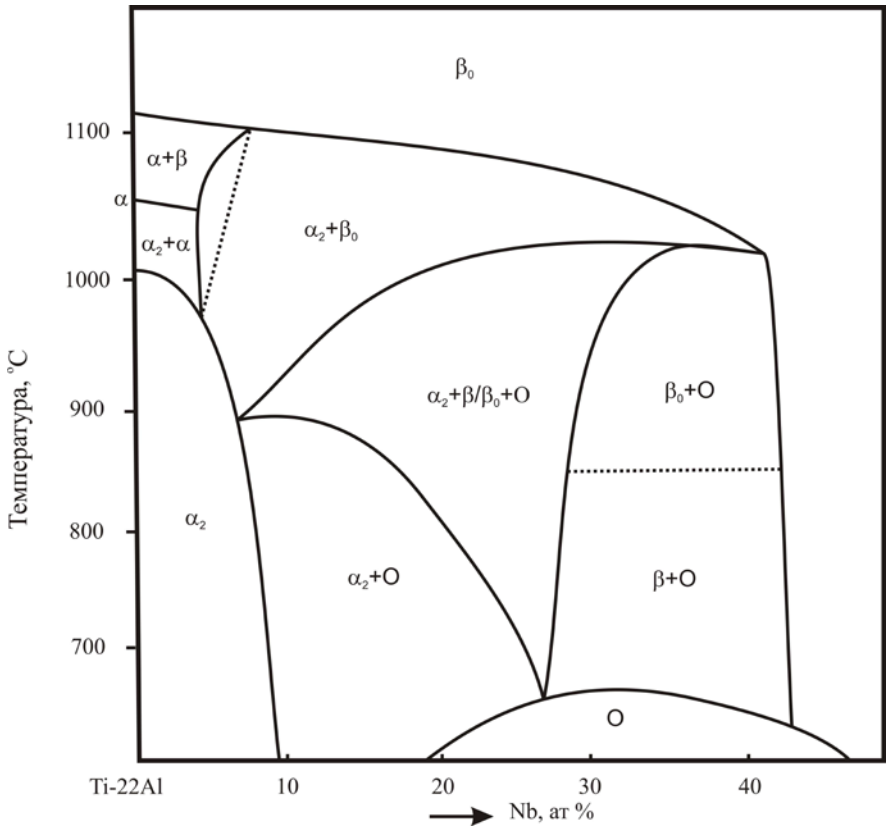


Рисунок 1.16 - Политермический разрез Ti–22Al (ат.%) системы Ti–Al–Nb [29-32]

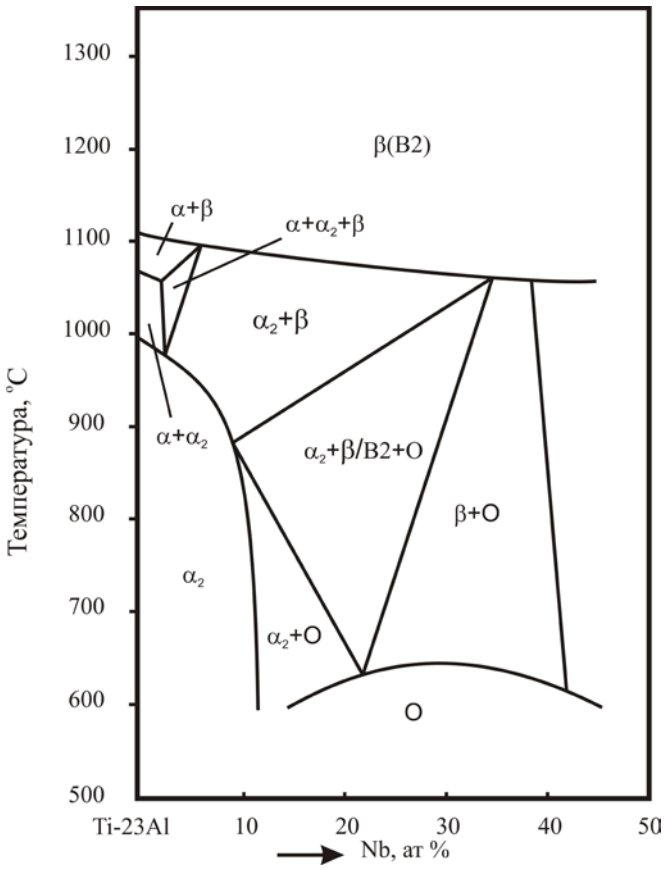


Рисунок 1.17 - Политермический разрез Ti–23Al (ат.%) системы Ti–Al–Nb [29-32]

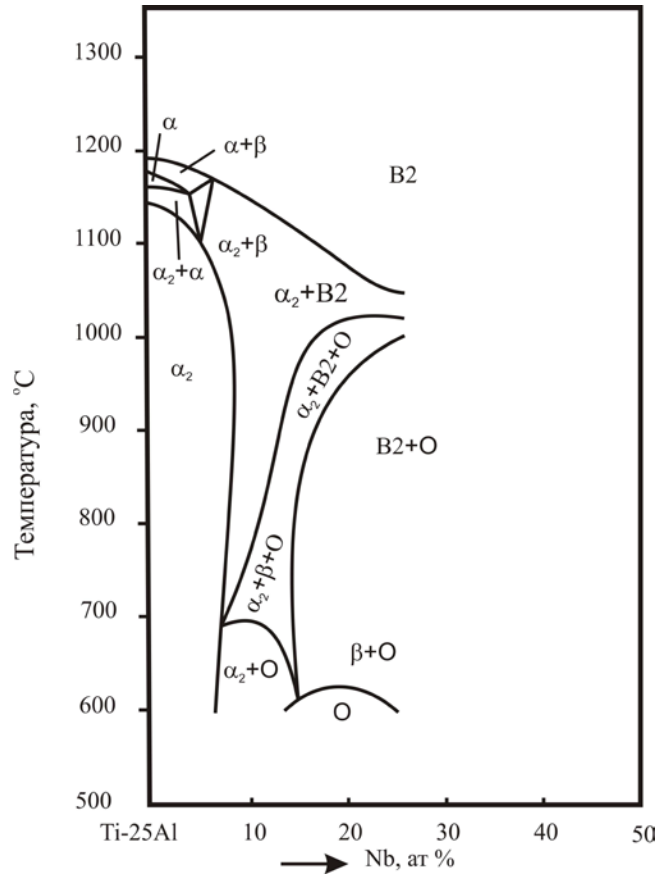


Рисунок 1.18 - Политермический разрез Ti–25Al (ат.%) системы Ti–Al–Nb [29-32]

В результате исследований было показано, что оптимальный комплекс свойств может быть получен для сплавов состава Ti–(22-25)Al–(25-30)Nb (ат.%). Присутствующие на диаграммах фазы имеют следующие характеристики [29-32]:

– неупорядоченная β-фаза (обозначается β) – твердый раствор на основе титана с ОЦК- структурой, структурный тип А2 (вольфрама), пространственная группа симметрии (ПГС) – Im3m;

– упорядоченная β-фаза (обозначается В2 или β_0) – упорядоченный твердый раствор на основе титана с ОЦК- решеткой, в центре элементарной ячейки которой располагаются либо атомы ниобия, либо атомы алюминия. Атомы титана располагаются на вершинах ячейки, образуя свою подрешетку (рис. 1.19) [32, 33]. Структурный тип В2 (CsCl), ПГС – Pm3m, период кристаллической решетки a_β = 0,324 нм. Аналогичным расположением центров тяжести атомов характеризуется также тройная сверхструктура Cu_2MnAl, так называемый сплав Гейслера, середины октантов в которой попеременно заняты атомами Mn и Al [34];

– упорядоченная α_2-фаза – интерметаллид Ti_3Al с упорядоченной гексагональной решеткой, в узлах которой атомы алюминия расположены закономерным образом. Структурный тип DO_{19}, ПГС – P63/mmc, периоды кристаллической решетки a = 0,579 нм, c = 0,467 нм;

– упорядоченная О-фаза – интерметаллид Ti_2AlNb с орторомбической решеткой, характеризующейся упорядоченным расположением атомов всех трех элементов, входящих в состав фазы. ПГС – Cmcm, периоды кристаллической решетки a=0,608 нм, b=0,950 нм, c=0,467 нм.

Фаза О имеет довольно большую область гомогенности (рис.1.18), которая при температурах ниже 1000°С простирается от Ti–25Al–12,5Nb до Ti–25Al–30Nb.

Согласно исследованиям, проведенным в работах [35, 36] образование О-фазы может происходить по двум механизмам: В2→О-превращение с образованием промежуточной фазы и α_2→О превращение, которое реализуется диффузионным путем без формирования промежуточных метастабильных фаз.

По данным работы [35] фазовое превращение В2→О включает два последовательных полиморфных превращения: В2→В19 (промежуточная метастабильная фаза) и В19→О. Первоначально происходит образование

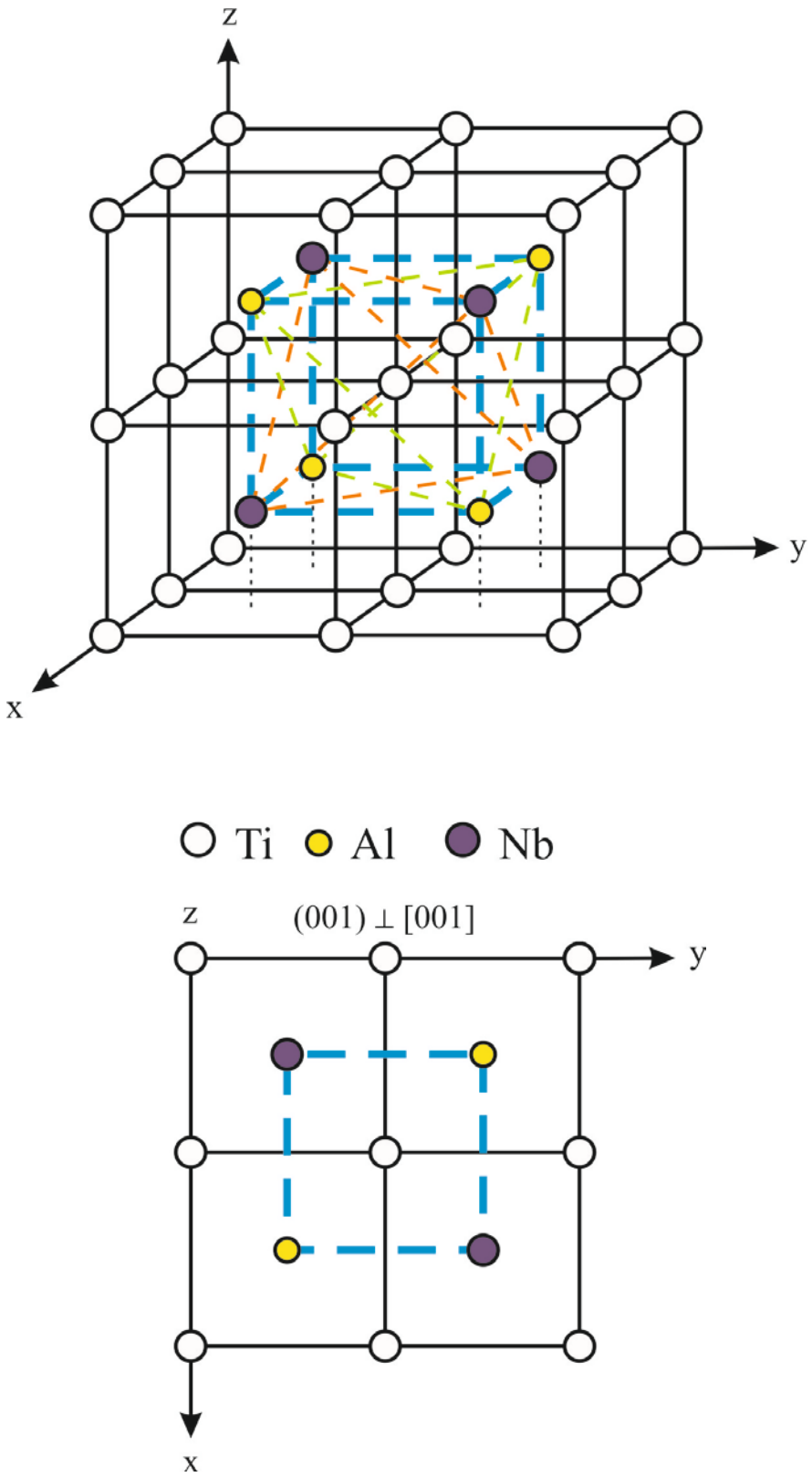


Рисунок 1.19 – Схематическое изображение решетки B2-фазы системы Ti-Al-Nb

псевдодвойника с ромбической сингонией (фаза B19) и только потом происходит упорядочение, при котором образующиеся домены O-фазы заполняют тонкий двойник B19, сохраняя его границы. Также авторы работы [35] указывают, что при высоких температурах, где диффузионная подвижность всех элементов высока, вышеописанные процессы могут протекать достаточно быстро.

Авторы работы [29] указывают, что непосредственное образование O-фазы из B2-фазы происходит без изменения состава при охлаждении сплава стехиометрического состава Ti-25 ат.%Al-25 ат.%Nb. При отклонении от стехиометрического состава O-фазу можно получить из α_2-фазы. В этом случае параметры решетки орторомбической фазы меняются в зависимости от содержания ниобия в сплаве.

При изменении состава сплава и термической обработке можно получить O-фазу с различной морфологией. Для формирования равноосных зерен O-фазы необходимо содержание алюминия не менее 25 ат.%, а также достаточно высокие температуры отпуска сплава (выше 875°C) [37], при меньшем содержании алюминия наблюдается образование игольчатой O-фазы [30, 38-40].

Фазовым составом и структурой сплавов и, следовательно, их механическими характеристиками можно управлять как с помощью легирования, так и с помощью термомеханической обработки. Исходя из того, какие свойства необходимо получить в материале, применяется определенная термическая обработка, направленная на создание и управление фазовым составом и структурой данного материала.

В зависимости от технологии получения полуфабрикатов и режимов термической обработки в сплавах на основе алюминида титана Ti_2AlNb наблюдаются следующие типы микроструктур: пластинчатые, глобулярные, бимодальные (рис. 1.20) [9, 10].

Пластинчатые структуры формируются при фасонном литье, обработкой давлением и термической обработкой в β-области. Глобулярные структуры образуются в тех случаях, когда обеспечены условия достаточно полной рекристаллизации и сфероидизации ранее возникших пластин.

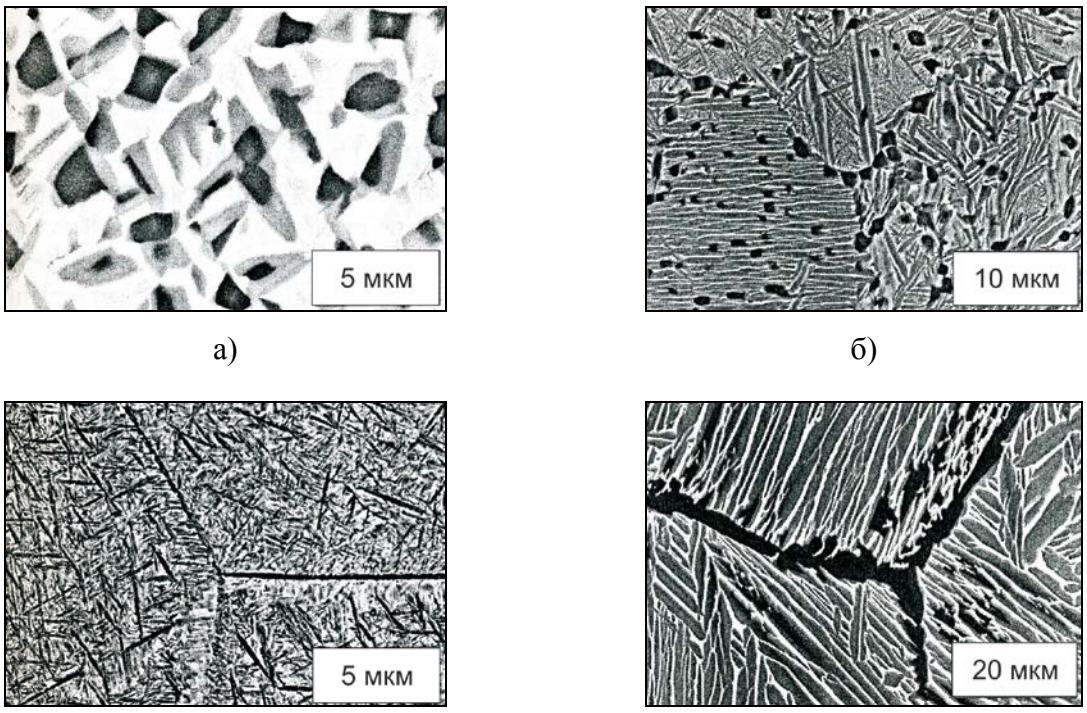


Рисунок 1.20 – Типичные микроструктуры орторомбического алюминида титана (сплав на основе Ti_2AlNb – Ti-22Al-25Nb ат.%), получаемые после деформации в горячем состоянии и рекристаллизации:
(а) равноосная, (б) бимодальная, (в) пластинчатая, (г) пластинчатая с крупными пластинами вторичной О-фазы и крупнозернистой α_2-фазой на межзеренной границе [10].

В качестве основной операции для получения бимодальных структур служит нагрев при температурах (α_2+О+β)-области, в условиях которых обеспечивается заданное соотношение первичных глобулярных фаз и фазы, приобретающей пластинчатое строение при дальнейшей обработке [10].

Во всех случаях структура сплавов представлена О-, α_2- и В2 (β)-фазами, но морфология и количество фаз определяется режимами термомеханической обработки (ТМО). На рисунке 1.21 приведена схема термомеханической обработки поковок из сплавов на основе алюминида Ti_2AlNb [9].

Исходная β-структура формируется в процессе пластической деформации в (α_2+В2)-области. Температура отжига после деформации определяет количество первичной α_2-фазы; скорость охлаждения от температуры T_1 до T_2 регулирует толщину пластин первичной O^I-фазы, а скорость охлаждения от температуры T_2 до

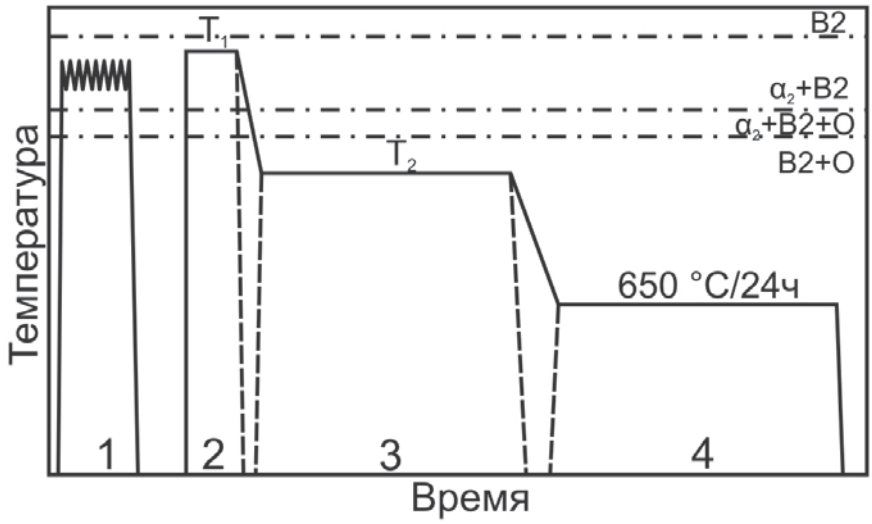


Рисунок 1.21 – Схема термомеханической обработки сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb: 1 – ковка; 2 – отжиг; 3 – первое старение; 4 – второе старение (стабилизация) [9]

650°С – толщину вторичной O^{II}-фазы; на последней стадии в В2-матрице выделяются ультратонкие нанометрической толщины пластины O^{II}-фазы.В итоге конечная структура сплавов состоит из первичных равноосных частиц α_2-фазы размером от 0,2 до 1,0 мкм, первичных пластин О-фазы (O^I) толщиной 0,1-0,6 мкм и превращенной В2-матрицей ($B2_t$).

В зависимости от структуры О-сплава, величина его удлинения до разрушения при комнатной температуре может варьироваться от 0 до 16%, а предел текучести может изменяться от 1600 до 650 МПа. Термически стабильная двухфазная (О+β)-бимодальная структура может обеспечить предел текучести при комнатной температуре 1100 МПа при сохранении пластичности порядка 4%. О-сплавы с двухфазной мелкозернистой равноосной или грубой пластинчатой структурой имеют предел текучести при комнатной температуре порядка 700…950 МПа [9].

Одним из важных параметров контроля механических свойств сплавов на основе О-фазы является количество β-фазы в структуре. В работе [41] показано, что двухфазная (О+β)-структура с объемной долей β-фазы от 40 до 55% обеспечивает высокие значения упругости и трещиностойкости сплава. Там же показано, что сплав с (О+β)-структурой имеет лучшие механические свойства при

растяжении как при комнатной температуре, так и при температуре 650°С, чем сплав с (α_2+О)-структурой.

На механические свойства большое влияние также оказывает размер исходного β(B2)-зерна. В работе [42] проводилось исследование влияния размера исходного β(B2)-зерна на механические свойства при комнатной и повышенных температурах в сплаве Ti-22Al-27Nb. Размер исходных β(B2)-зерен определялся режимами ТМО.

Сплав был получен методами порошковой металлургии, затем подвергался горячему изостатическому прессованию (ГИП) при температуре 1100°С для получения заготовок под дальнейшую прокатку. Горячую прокатку проводили при температуре 1000°С в двухфазной (B2+α_2)-области, после чего материал подвергали отжигу при температурах 1020°С и 1050°С. Структура сплава после прокатки в (B2+α_2)-области состояла из B2 матрицы с дисперсными частицами α_2-фазы, вытянутыми вдоль направления прокатки. После отжига α_2-частицы были несколько больше, чем после прокатки, и имели сферическую форму. Эти частицы располагались главным образом по границам исходных B2 зерен. Регулируя температуру и время отжига, меняли распределение и размер α_2-частиц, а также размер B2 зерна. Так, после отжига при более низкой температуре и за более короткое время в материале получали более мелкие частицы α_2-фазы, имевшей бóльшую объемную долю, и меньший размер исходных B2 зерен. Таким образом, размер B2 зерна успешно регулировался в пределах 8-49 мкм с помощью эффекта закрепления α_2-частицами границ зерен B2-фазы при их росте [42].

После охлаждения с температур 1020°С и 1050°С до комнатной температуры со скоростью 0,03 К/с в образцах с бóльшим размером исходного B2 зерна (16 и 49 мкм) наблюдалась двухфазная (О+B2) пластинчатая микроструктура с небольшим количеством дисперсных частиц α_2-фазы. Исходные зерна B2-фазы были разделены на колонии одинаково ориентированных пластин О-фазы. Размер колонии уменьшается с уменьшением размера B2-зерна. Структура образца с наименьшим размером исходных B2 зерен – 8 мкм – значительно отличается от структур с более крупным размером структурных составляющих – частицы О-фазы имеют глобулярную (равноосную) морфологию, образования пластин О-фазы не наблюдалось [42].

Для проведения механических испытаний образцы после отжига подвергались старению при 850°C с последующим охлаждением на воздухе для стабилизации структуры. Для сравнения испытаниям подверглись образцы, отожженные при температуре 1150°C (однофазная B2-область), которые после отжига имели размер исходного B2-зерна 164 мкм и крупные пластины O-фазы. Испытания на растяжение показали, что предел прочности на растяжение возрастал с уменьшением размера зерна исходной B2-фазы до 20 мкм. Однако, образцы с наименьшим размером исходных B2 зерен (8 мкм) показали более низкие значения предела прочности, чем образцы с размером B2 зерен 16 мкм (рис. 1.22), что по-видимому обусловлено наличием равноосной микроструктуры образцов. Относительное удлинение также возрастало с уменьшением размеров исходного B2 зерна, в том числе и для зерен B2-фазы с размеров 8 мкм (рис. 1.22).

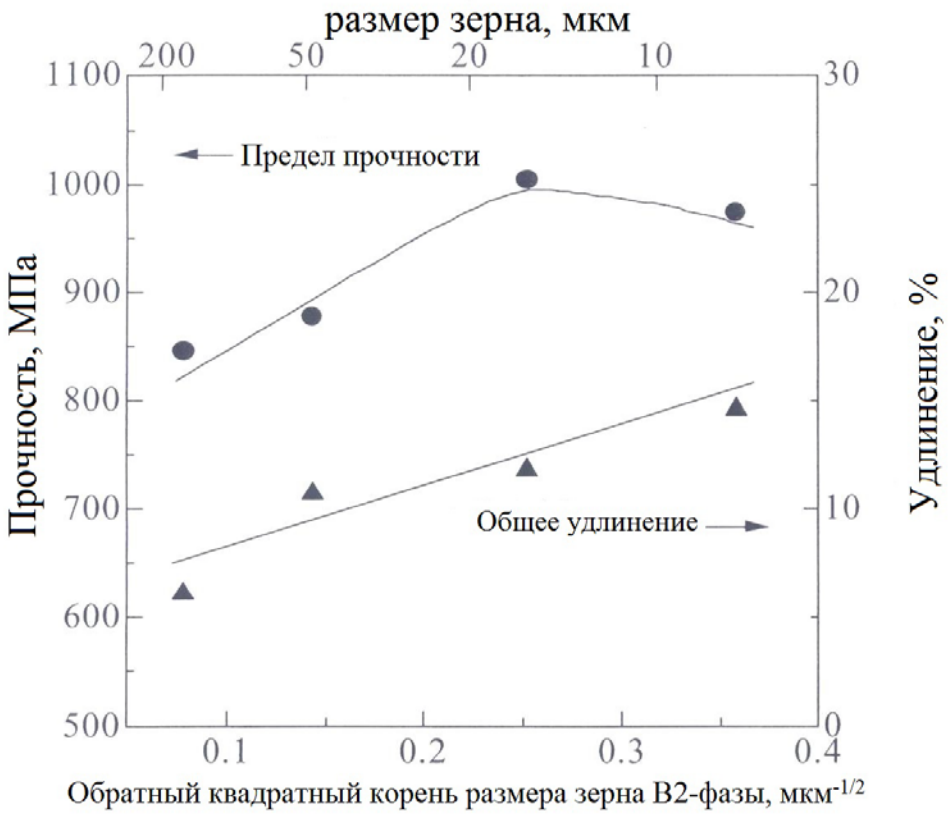


Рисунок 1.22 – Влияние размера исходного зерна B2-фазы на механические свойства при растяжении при комнатной температуре [34]

При испытаниях на многоцикловую усталость (МЦУ) наблюдается аналогичная закономерность, как и при испытаниях на растяжение: прочность при многоцикловых нагрузках возрастает с уменьшением размера исходных зерен B2-фазы [42]. Влияние размера исходного B2 зерна особенно заметно при более низких значениях напряжения (рис. 1.23).

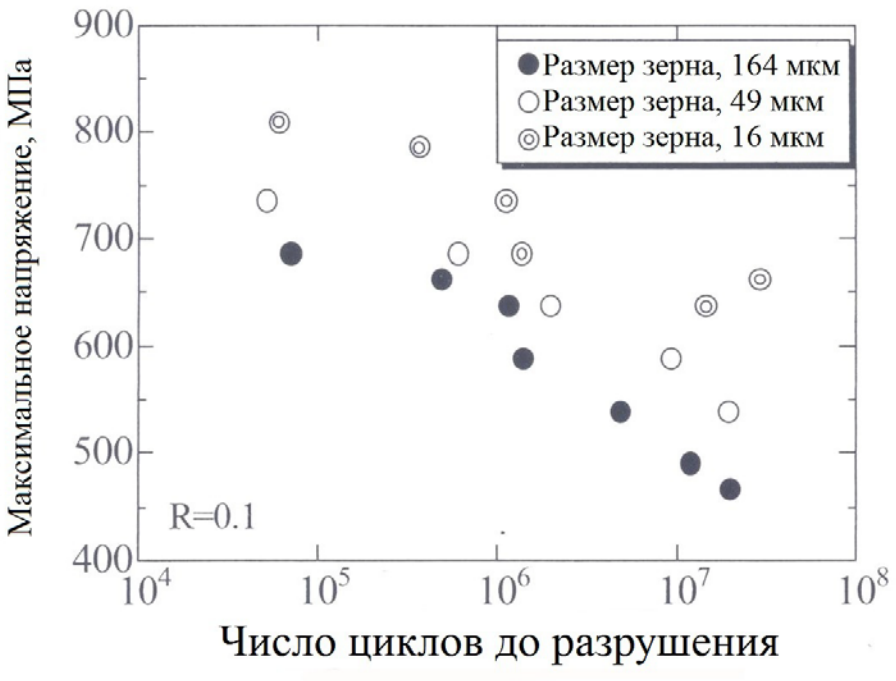


Рисунок 1.23 – Влияние размера исходного B2-зерна на характеристики МЦУ при комнатной температуре [42]

Высокотемпературные испытания на растяжения показали, что до температуры 650°C предел прочности и относительное удлинение возрастают с уменьшением размера исходного зерна B2-фазы, однако при более высоких температурах эффект уменьшения размера B2-зерна нивелируется, и при температуре 800°C все образцы показывают близкие значения механических характеристик (рис. 1.24).

Температура закалки также оказывает большое влияние на характеристики сплавов. В работе [43] показано, что большие исходные значения $\sigma_{0.2}$ демонстрируют сплавы, закаленные с более высокой температуры, соответствующей однофазной β-области, чем сплавы, закаленные с температуры двухфазной области. Повышение прочности при растяжении с температурой в сплавах, закаленных из однофазной области, также более значительно.

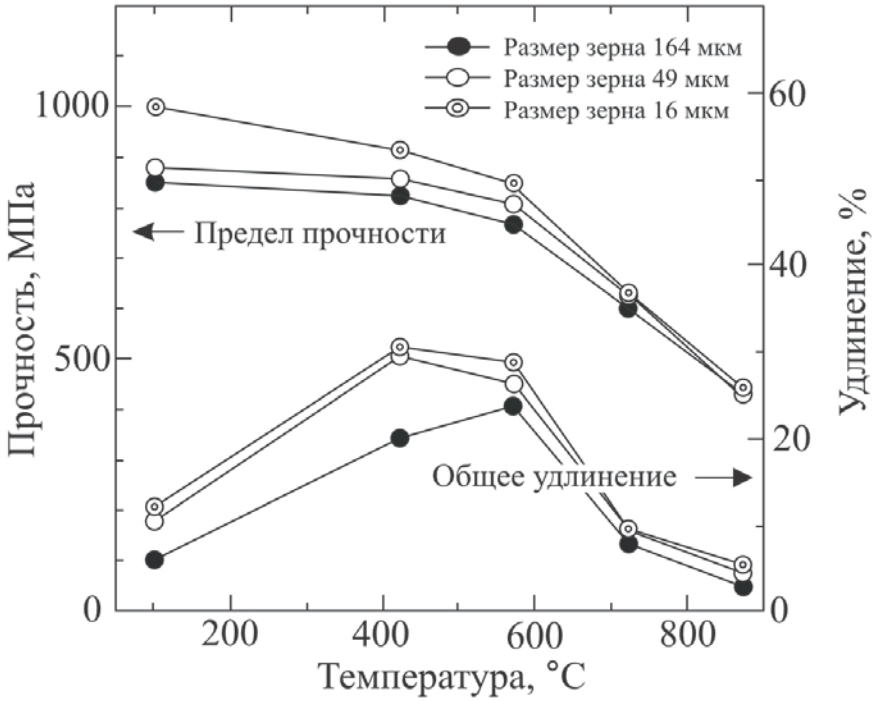


Рисунок 1.24 – Влияние размера исходного B2-зерна механические свойства при растяжении при повышенной температуре [42]

Условный предел текучести всех сплавов значительно падает при температурах выше 600 – 650°C, а предел прочности при растяжении начинает возрастать при температурах выше 350 – 400°C. При температурах от 750 – 850°C, на зависимости предела прочности при растяжении от температуры наблюдается резкое падение, очевидно, этот температурный интервал соответствует температурам вязко-хрупкого перехода, о чем свидетельствуют трещины по границам зерен, которые наблюдали в образцах на растяжение в работе [44]. При температурах выше 850°C предел прочности при растяжении вновь резко возрастает. Причины восстановления пластичности при этих температурах авторы работы [44] связывают с активацией скольжения границ зерен и началом рекристаллизации, в результате чего накопления напряжений не происходит.

В работе [45] было изучено влияние различных режимов термомеханической обработки на структуру (рис. 1.25) и свойства (табл. 1.10) сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb (Ti-22Al-25Nb). Образцы сплава подвергали 5 различным режимам ТМО.

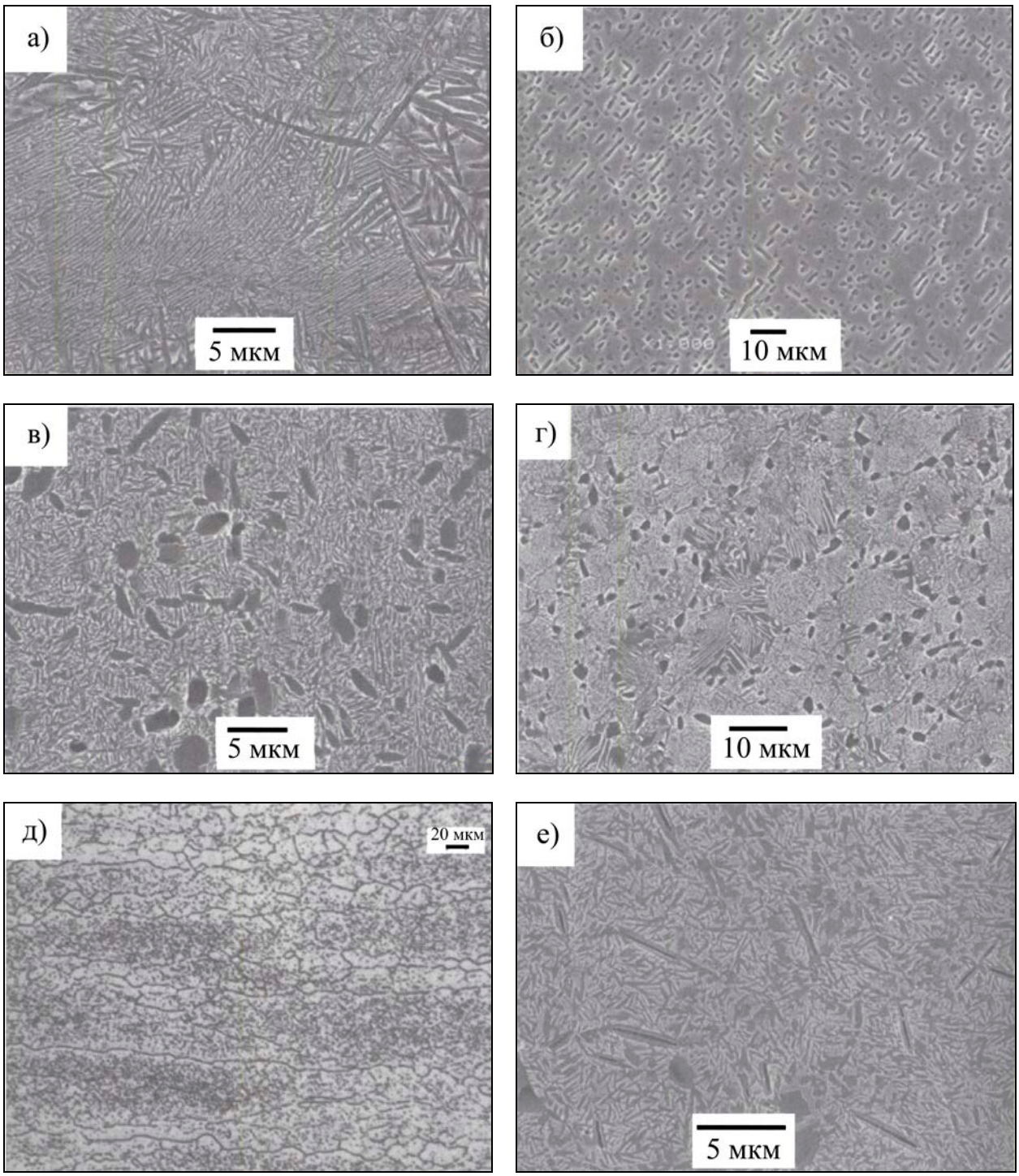


Рисунок 1.25 – Микроструктуры сплава Ti-22Al-25Nb, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа после различных режимов ТМО:
а) грубопластинчатая структура (ТМО-1); б) равноосная структура (ТМО-2);
в) бимодальная структура (ТМО-3); г) «нетипичная» бимодальная структура с крупными пластинами B2-фазы (ТМО-4); д) оптическое изображение микроструктуры с мелкими рекристаллизованными зернами B2-фазы, полученными после ковки по режиму ТМО-5;
е) структура с мелкими пластинами, образовавшимися из мелких рекристаллизованных зерен B2-фазы (ТМО-5) [45]

Таблица 1.10 – Механические свойства при растяжении для сплавов на основе интерметаллида Ti-22Al-25Nb в зависимости от режима ТМО [45]

№ п/п	Режим ТМО	Механические свойства					
		При комнатной температуре			При t = 650°C		
		σ_B, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_B, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
1	Ковка (α_2 + B2) + закалка (B2) + + старение (O+B2)	1080	1010	2.0	945	830	5,5
2	Ковка (α_2+B2+O) + отжиг (O+B2)	950	900	11	1220	1180	1,5
3	Ковка (α_2+B2+O) + закалка (O+B2) + + старение (O+B2)	1170	1040	9,5	955	855	12
4	Ковка (O+B2) + закалка (O+B2) + + старение (O+B2)	1090	1000	3,5	820	670	16
5	Ковка (верхняя граница α_2 + B2) + закалка(α_2+B2+O) + старение (O+B2)	1220	1090	8	1010	900	8,5

Ковку проводили при температурах, отвечающих различным фазовым областям: (α_2 + B2)-область (1000-1060°C), (α_2+B2+O)-область (970-1000°C), (O+B2)-область (ниже 970°C), а также в верхней границе (α_2 + B2)-области вблизи температуры полиморфного превращения, которая по результатам предварительных исследований составила в данном сплаве 1060°C. Термическая обработка заключалась в отжиге в двухфазной (O+B2)-области, либо проводилась закалка с температур (O+B2)- или (α_2+B2+O)-области с последующим старением в области (O+B2).

Исследования микроструктуры (рис. 1.25), а также механические испытания при комнатной температуре и при 650°C (табл. 1.10) показали, что наилучшим сочетанием прочностных и пластических свойств как при комнатной, так и при повышенной температурах обладает бимодальная структура, полученная по режиму ТМО-3 (рис. 1.25 в): ковка в трехфазной (α_2+B2+O)-области, охлаждение до комнатной температуры, закалка с температур двухфазной (O+B2)-области +

старение при температурах (O+B2)-области. При комнатной температуре были получены следующие свойства – $\sigma_в$=1170 МПа, $\sigma_{0,2}$=1040 МПа, δ= 9,5%; при 650°С – $\sigma_в$=955 МПа, $\sigma_{0,2}$=855 МПа, δ=12%.

Структура, полученная по такому режиму, представлена небольшим количеством мелких и равноосных зерен α_2/O-фаз (объемная доля ≈10%) и очень мелких хаотично ориентированных пластин O-фазы, образовавшихся в результате превращения из B2 фазы, рекристаллизованной в процессе ковки и выдержках при повышенной температуре. Испытания, проведенные для оценки характеристик жаропрочности (сопротивление усталости, вязкость разрушения, сопротивление ползучести, термическая стабильность) показали, что бимодальная структура обладает наилучшим комплексом данных свойств [45].

Структура, полученная после ковки при температуре верхней границы (α_2+B2)-области, охлаждения до комнатной температуры и закалки с температур трехфазной (α_2+B2+O)-области со старением в (O+B2)-области, состояла из очень мелких пластин O-фазы, хаотично расположенных в превращенной B2-матрице с небольшим количеством α_2-фазы, частицы которой имели форму тонких игл (рис. 1.25 е).

Исходное B2-зерно (рис. 1.25 д), рекристаллизованное после процесса ковки при температуре нагрева под закалку, имело достаточно небольшие размеры – 10-20 мкм, что способствовало образованию мелкозернистой структуры в результате старения. Наличие такой структуры в сплаве приводит к получению наибольших значений предела текучести, как при комнатной ($\sigma_{0,2}$=1090 МПа), так и при повышенной температурах ($\sigma_{0,2}$=900 МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности – 8 и 8,5% соответственно [45].

Закалка с температур B2-области после процесса деформации, а также ковка при относительно низких температурах в (O+B2)-области привели к формированию нежелательных структур в сплаве (рис. 1.25 а и г), в результате чего произошло уменьшению пластичности при комнатной температуре до неудовлетворительных значений – 2 и 3,5% соответственно [45].

Таким образом, при разработке режимов термической обработки сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb необходимо учитывать различные факторы, влияющие на окончательные механические свойства полуфабрикатов. Это, прежде

всего химический состав и содержание примесей в сплаве, условия получения полуфабрикатов (температура, усилия и скорость деформации), условия дальнейшей реализации формоизменения полуфабрикатов.

1.3 Термоводородная обработка сплавов на основе титана и интерметаллидов титана

1.3.1 Общие положения о взаимодействии титановых сплавов с водородом и термоводородной обработке

Методами термической обработки возможно получение заданного уровня механических и специальных свойств титановых сплавов путем управления механизмом и кинетикой фазовых превращений и структурообразования. Однако для каждой конкретной группы сплавов эти возможности не беспредельные и ограничиваются химическим составом сплава и видом полуфабриката. В связи с этим возникает задача поиска новых процессов обработки титановых сплавов, позволяющих расширить возможности управления их структурой и комплексом свойств только термической обработкой. В этом отношении представляет интерес использование водорода в качестве временного легирующего элемента титановых сплавов [46].

Водород – единственный элемент, который достаточно легко и в больших количествах поглощается материалами на основе гидридообразующих элементов и так же легко удаляется из твердого раствора при термической обработке в вакууме [47]. Это позволяет использовать его в качестве временного легирующего элемента в металлических материалах на определенной стадии производства полуфабрикатов и изделий, в частности из титановых сплавов [48]. Лёгкое удаление водорода без изменения агрегатного состояния материала позволяет реализовать принцип обратимого легирования водородом.

Материаловеды, технологи и конструкторы долгое время считали водород в конструкционных материалах вредной примесью, в том числе и в титановых сплавах, склонных к водородной хрупкости [49]. Однако в конце 1950-х годов исследования Цвиккера и Шлейхера [50] показали, что при введении водорода в слиток высокоалюминиевого титанового сплава существенно облегчается

деформируемость литого металла при горячей деформации. С начала 1970-х годов в МАТИ выполняется серия работ [51-54] по благоприятному влиянию водорода на обрабатываемость титановых сплавов давлением. Позднее Керр с соавторами [55] показали, что "временное" легирование фасонных отливок из титановых сплавов водородом приводит к преобразованию пластинчатой литой структуры в мелкозернистую глобулярную. В 1987 г. А.А. Ильин [56] ввел представления о термоводородной обработке, основанной на управлении структурообразованием титановых сплавов путем легирования водородом. В конце 70-х годов применительно к металлам, не имеющим полиморфизма (в частности к палладию и ниобию) В.А. Гольцовым было открыто явление водородофазового наклепа, вызванное индуцированным водородом фазовым (гидридным) превращением [57]. Позднее проф. В.А. Гольцов [58, 59] привел довольно полный перечень ряда новых явлений и эффектов, обусловленных легированием металлов и сплавов водородом, контролируемое и обратимое введение которого в металл позволяет формировать структуру и повышенный комплекс физико-механических свойств, достичь который традиционными видами термической обработки невозможно.

Закрытая термодинамическая система титан–водород описывается диаграммой состояния эвтектоидного типа в классических координатах «температура–концентрация» при атмосферном давлении (рис. 1.26).

В системе Ti–H образуются следующие фазы [60]:

1) α-твердый раствор внедрения водорода в α-фазе титана с ГП решёткой;

2) β-твердый раствор внедрения водорода в β-фазе титана с ОЦК решёткой;

3) δ-гидрид с ГЦК решеткой;

4) ε-гидрид с тетрагонально искаженной ГЦК решеткой ($c/a < 1$);

5) γ-метастабильный гидрид с ГЦК решеткой ($c/a > 1$).

Водород относится к эвтектоидообразующим β-стабилизаторам, он понижает температуру $(\alpha+\beta)/\beta$-перехода (Ac_3) и расширяет температурно-концентрационную область существования β-фазы. Однофазные области разделены двухфазными $\alpha+\beta$; $\alpha+\delta$; $\beta+\delta$. Нонвариантное эвтектоидное равновесие $\beta_{1,33\%H} \leftrightarrow \alpha_{0,15\%H} + \delta_{2,16\%H}$ устанавливается в системе при температуре ~300°C (Ac_1).

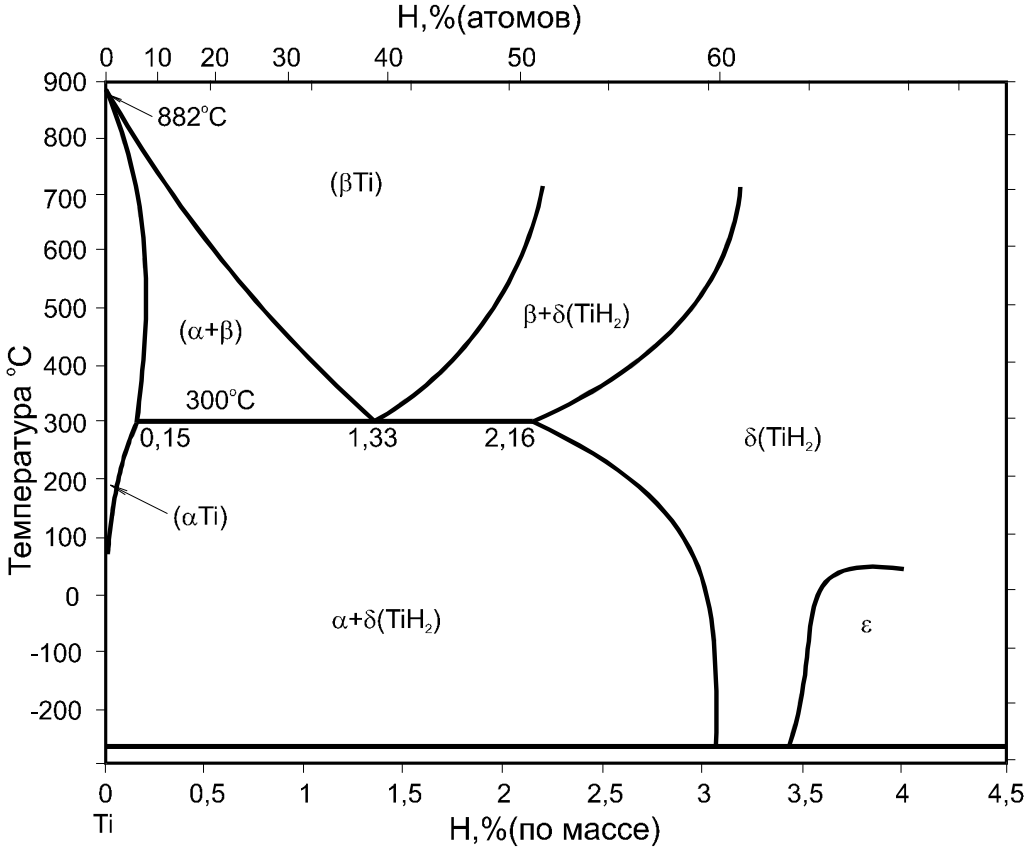


Рисунок 1.26 – Диаграмма состояния системы титан–водород [60] (изобары равновесного давления водорода не указаны)

Водород образует твердые растворы внедрения в α- и β-фазах титана. При этом периоды решетки α-фазы практически не изменяются, а период решетки β-фазы монотонно увеличивается с увеличением концентрации водорода. Максимальная растворимость водорода в α-фазе (при эвтектоидной температуре) равна 0,15 масс.% и в β-фазе составляет 2,16 масс.%.

Линия состава α-фазы в равновесии с β-фазой имеет ретроградный характер. Растворимость водорода в α-титане сильно уменьшается с понижением температуры и при комнатной температуре изменяется в интервале 0,002 – 0,005%. Растворы водорода в β-фазе наоборот обладают широкой областью гомогенности.

Низкая растворимость водорода в α-фазе связана с изменениями в электронном строении α-фазы, вызванными ионизацией растворенного в ней водорода. Считается [61, 62], что при растворении атомов водорода в решетке переходных металлов собственно в раствор уходит только протон, а его единственный электрон переходит в валентную зону атомов растворителя. Однако в титане не все атомы водорода ионизируются и отдают свои электроны в *d*-

оболочку растворителя. Поэтому вследствие частичной ионизации средний эффективный заряд квазиионов водорода в α-титане равен 0,75, что приводит к увеличению металлической составляющей межатомной связи в α-растворе, а также к уменьшению соотношения осей c/a ГП решетки и, как следствие, к термодинамической неустойчивости такого твердого раствора [62, 63]. Расположение атомов водорода по разным типам междоузлий в α-фазе достоверно неизвестно [60], однако согласно работам [62–65], с большой вероятностью квазиионы водорода располагаются в тетраэдрических порах ГП решетки, объем которых значительно меньше объема атома водорода.

Причина высокой растворимости водорода в β-фазе также связана с эффективным зарядом квазиинов, который с повышением температуры уменьшается, но в меньшей степени, чем в α-фазе, что приводит к увеличению термодинамической стабильности β-фазы [62, 63]. Кроме того, многочисленные исследования [61, 63], в том числе нейтронографическим методом, показали, что водород занимает в ОЦК решетке β-титана тетраэдрические междоузлия, радиус которых (0,044 нм) почти точно соответствует атомному радиусу водорода (0,046 нм) [60] – в этом случае амплитуда тепловых колебаний квазиинов ограничена и свободная энергия твердого раствора не повышается. Поэтому водород хорошо растворяется в β-фазе, стабилизируя её.

Гидрид δ имеет структуру типа CaF_2, в которой атомы титана занимают узлы ГЦК решетки, а атомы водорода расположены в тетраэдрических междоузлиях. С увеличением содержания водорода периоды решетки δ-фазы несколько увеличиваются.

При достаточно высокой концентрации водорода (более 3,5% по массе) в системе появляется стабильный ε-гидрид с тетрагонально искаженной ГЦК решеткой с соотношением осей $c/a<1$. Гидрид ε образуется из δ-гидрида ниже критической температуры по типу фазовых превращений 2-го рода. Это превращение происходит путем непрерывного сжатия кубической элементарной ячейки вдоль оси [001] и расширения вдоль других осей [010] и [100] [60].

Метастабильный γ-гидрид образуется при малых концентрациях водорода и выделяется в форме тонких плоских или слегка изогнутых пластин из α-титановой матрицы при ее пересыщении водородом. В этом гидриде атомы водорода

располагаются в тетраэдрических междоузлиях ГЦК решетки вдоль чередующихся плоскостей {110}. Согласно этой модели состав γ-гидрида должен быть TiH. При выделении γ-гидридов в окружающей α-матрице возникают большие упругие напряжения, обусловленные значительно бóльшим удельным объемом гидридов по сравнению с α-титаном.

В работах, выполненных в МГТУ им. К.Э. Циолковского, было обнаружено, что легирование титановых сплавов водородом приводит к следующим эффектам, которые позволяют совершенствовать технологические процессы производства титановых полуфабрикатов, деталей и конструкций [48, 54, 60, 63, 66, 67]: а) в несколько раз снижаются напряжения течения металла при горячей обработке давлением, диффузионной сварке, компактировании порошков и гранул; б) в определенном интервале температур увеличиваются предельные степени деформации до появления первой трещины; в) создаются новые возможности управления структурой, в частности грубые пластинчатые структуры легко преобразуются в мелкозернистые глобулярные; г) значительно уменьшаются усилия резания и в несколько раз повышается стойкость инструмента; д) значительно облегчаются условия адгезии; е) водород создает защитную атмосферу, уменьшая окисляемость титановых сплавов; ж) при температурах, близких к комнатной и ниже, развивается водородная хрупкость.

Эти эффекты послужили основой разработки водородной технологии титановых сплавов [48, 59, 60, 63]. Водородная технология титановых сплавов основана на обратимом легировании титановых сплавов водородом и состоит в а) наводороживании металла до заданных концентраций; б) проведении технологических операций с использованием благоприятных эффектов, обусловленных водородом; в) и, при необходимости, вакуумном отжиге для снижения содержания водорода в деталях и конструкциях до безопасного уровня, при котором не развивается водородная хрупкость в процессе их эксплуатации. Ввиду необычно высокой диффузионной подвижности водород является единственным легирующим элементом, позволяющим осуществить эффективное обратимое легирование.

Описанные выше благоприятные в технологическом отношении эффекты легирования титановых сплавов водородом, в той или иной мере, можно

использовать почти в каждом технологическом процессе производства полуфабрикатов и получении деталей. Поэтому почти каждому обычному технологическому процессу соответствует водородная обработка. Сопоставление стандартных технологий с отдельными направлениями водородной технологии можно представить схемой:

Стандартные технологии		*Водородные технологии*
Термическая обработка	→	Термоводородная обработка
Химико-термическая обработка	→	Химико-термоводородная обработка
Обработка давлением	→	Водородная технология обработки давлением (вместо водородное пластифицирование; этот термин остается как название явления)
Механическая обработка	→	Механоводородная обработка
Порошковая (гранульная) металлургия, диффузионная сварка	→	Компактводородные процессы
Фасонное литье	→	Водородная технология фасонного литья
Технология производства композиционных материалов	→	Водородная технология композиционных материалов

Поскольку наводороживание заготовок и последующий непременный вакуумный отжиг являются дополнительными операциями, повышающими стоимость, то водородная технология наиболее целесообразна для сплавов, получение из которых полуфабрикатов и деталей обычными методами затруднено.

Термоводородная обработка (ТВО) основана на возможности управления механизмом фазовых превращений и структурообразования в титановых сплавах в результате следующих эффектов [48, 56, 60, 63, 67]:

а) водород, являясь довольно сильным β-стабилизатором, существенно понижает температуру $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ перехода (точку Ac_3), что приводит к увеличению количества β-фазы в отожженных и закаленных сплавах, а также позволяет избежать существенного роста зерна при нагреве до β-области и уменьшения плотности дислокаций, накопленных в результате фазовых превращений;

б) водород повышает стабильность β-фазы, снижает температуры мартенситных превращений ($M_н$, $M_к$, $A_н$, $A_к$) и уменьшает критические скорости

охлаждения, что увеличивает прокаливаемость сплавов и позволяет получить при более "мягких" температурно-скоростных условиях охлаждения большее количество стабилизированных водородом метастабильных фаз;

в) водород неравномерно распределяется между α и β-фазами и вызывает перераспределение легирующих элементов между ними. При этом β-фаза обедняется β-стабилизаторами, что повышает ее способность к пластической деформации и оказывает существенное влияние на фазовые превращения. Из-за различной растворимости в α и β-фазах водород по-разному влияет на удельные объемы α и β-фаз, что вызывает изменение объемных эффектов и открывает новые возможности управления морфологией и размером частиц α-фазы;

г) при достаточно больших содержаниях водорода образуются гидриды титана, обладающие значительно бóльшим удельным объемом по сравнению с металлом;

д) при легировании водородом α- и псевдо-α-сплавов реализуется эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного превращения, что в совокупности с низкой температурой его реализации открывает возможности накопления достаточно большого количества дефектов кристаллического строения, наследуемых при последующем нагреве;

е) большое различие коэффициентов диффузии водорода и легирующих элементов позволяет реализовать в процессе дегазации при относительно невысоких температурах превращение стабилизированной водородом β-фазы в α-фазу с выделением дисперсных частиц α-фазы, сильно отличающихся по химическому составу от первичной α-фазы; она содержит больше β-стабилизаторов, но значительно меньше алюминия. Это позволяет создавать в α и псевдо α-сплавах гетерофазные структуры с различной морфологией и размерами структурных составляющих.

ТВО может применяться для обработки любых полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов. Однако это экономически целесообразно только в том случае, если другими способами не удается обеспечить структуру и требуемый уровень механических свойств. В этом отношении наиболее эффективно применение ТВО для обработки фасонных отливок, сварных соединений, а также для получения необходимой структуры и текстуры в полуфабрикатах, изготовленных с

использованием эффекта водородного пластифицирования. Целесообразность применения ТВО во многом определяется размерами обрабатываемых полуфабрикатов, так как при больших размерах время полной дегазации при вакуумном отжиге может быть очень длительным [63].

Также имеются работы, посвященные исследованию влияния водорода на фазовый состав и структуру сплавов на основе интерметаллида Ti_3Al и разработке режимов термоводородной обработки [68-72], в которых рассматриваются процессы поглощения и десорбции водорода, образования гидридных фаз, формирования различных типов структур под воздействием термомеханической и термической обработок наводороженных сплавов. С помощью ТВО удается достичь удовлетворительного уровня пластических свойств 3-4% при комнатной температуре и высокой длительной прочности при температуре 700°С для сплава на основе инетрметаллида Ti_3Al [72].

При легировании интерметаллида Ti_3Al различными элементами отмечено, что все они в разной степени снижают способность сплава к поглощению водорода по сравнению с нелегированным бинарным сплавом [73, 74]. Наименьшая степень снижения количества поглощаемого водорода наблюдается при увеличении содержания в сплаве таких элементов, как Nb, Ta, Zr и Hf, взамен Ti и при содержании неизменного количества Al. Например, при содержании 25ат.% Nb сплав способен абсорбировать до 2,5 масс% водорода, в то время как при увеличении содержания Pd, Mo или W до 25 ат.% количество поглощенного водорода резко снижается и не достигает даже 1,0 масс%, а в случае легирования Pd сводится к 0 [74]. Наличие большого количества Nb, Mn, Co Ni способствует снижению температуры десорбции водорода до 650°-700°С по сравнению с бинарным сплавом (~800°С); при содержании свыше 15 ат.% Zr, Hf, Ta, Mo и V температура десорбции повышается на 50°-100°С, а Ta и W в любых количествах не оказывают на нее существенного влияния [73, 74].

Такой характер влияния легирующих элементов на свойства абсорбции-десорбции водорода авторы работ [73, 74] связывают со структурой наводороженных сплавов, которые после поглощения водорода имели следующий тип: ОЦК, аморфный и структуры Лавеса С14. Наибольшим снижением температуры десорбции при минимальном сокращении поглощаемого водорода

отличаются сплавы со структурами ОЦК (например, при легировании Nb) и Лавеса C14 (при легировании Mn). Зависимость поведения сплавов при абсорбции-десорбции водорода от кристаллической структуры авторы объясняют тем, что энергия узлов решетки, занимаемых атомами водорода, меняется в соответствии с кристаллической структурой, параметрами решетки, атомным радиусом третьего элемента и другими факторами, что оказывает сильное влияние на возможность заполнения узлов атомами водорода и на стабильность самих атомов [73]. По данным работ [70, 75] водород занимает центральное положение в кубической ячейке гидрида Ti_3AlH (рис. 1.27), имеющего ГЦК решетку, и проявляет более сильное взаимодействие с атомами титана, чем с атомами алюминия.

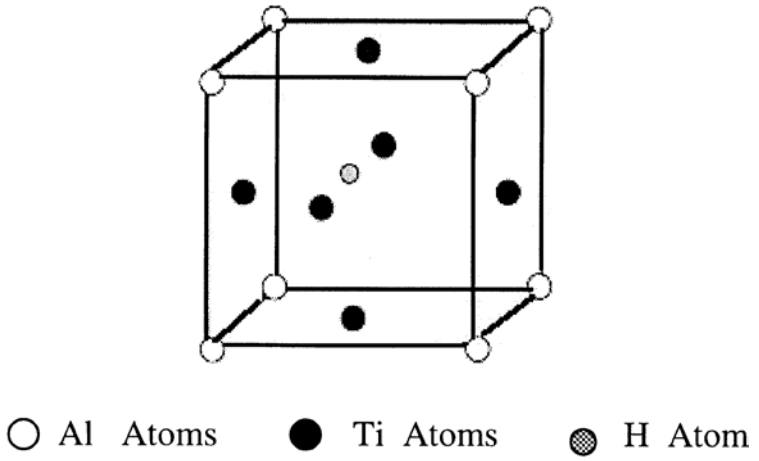


Рисунок 1.27 – Элементарная ячейка гидрида Ti_3AlH по данным работы [70]

С повышением содержания алюминия структура интерметаллида Ti_3Al становится аморфной, в связи с чем снижается количество поглощаемого водорода, а при содержании алюминия свыше 45 ат.% поглощение водорода не происходит вовсе, как в случае с остальными интерметаллическими соединениями титана и алюминия (TiAl, Al_2Ti и Al_3Ti) [76]. Обнаружено, что при охлаждении до комнатной температуры или уменьшении давления до 0 МПа имеет место процесс дегазации наводороженных γ-сплавов [77]. В двухфазных (α_2+γ)-сплавах интенсивность поглощения водорода возрастает при увеличении объемной доли α_2-фазы [77]. Присутствие водорода способствует диффузии элементов, перемещению дислокаций, прохождению процессов двойникования, а также снижению энергии дефектов упаковки, что приводит к более интенсивной динамической

рекристаллизации, вследствие которой частицы α_2-фазы подвергаются сфероидизации и динамическому возврату [78, 79], а в сплавах, содержащих большое количество β-стабилизирующих элементов, особенно Nb, увеличивается объемная доля более пластичной B2-фазы при легировании их водородом [80, 81]. Все это оказывает положительное влияние на горячую деформацию сплавов на основе γ-фазы: снижается температура деформации, уменьшается временное сопротивление на сжатие и несколько увеличивается деформация при разрушении, что свидетельствует о разупрочняющем эффекте в TiAl сплавах [79, 81, 82].

Что касается исследований в области водородных технологий орто-сплавов, то в литературе в основном имеются сведения о влиянии различных факторов на способность к адсорбции/десорбции водорода сплавами на основе орто-фазы или с её некоторой объемной долей в составе супер-α_2 сплавов [69, 83-87]. Отмечено положительное влияние O-фазы и умеренной деформации на свойство сплавов к поглощению и десорбции водорода [84, 85, 87]. Наиболее подробное исследование влияния водорода на формирование структуры и фазового состава, а также процессы деформируемости в сплаве на основе Ti_2AlNb проведено авторами [88, 89]. Однако о каком-либо практическом применении водородных технологий относительно получения различного рода полуфабрикатов и разработке режимов термоводородной обработки орто-сплавов практически нет сведений.

1.3.2 Влияние водорода на деформируемость сплавов на основе титана и интерметаллидов титана

Водородное пластифицирование (ВП) является одним из способов повышения технологичности титановых сплавов в процессах обработки давлением и основано на легировании их водородом. В зависимости от условий реализации ВП (температура, скорость и степень деформации, условия теплообмена между заготовкой и инструментом, концентрация водорода) и принадлежности сплава к тому или иному классу некоторые процессы могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на технологичность титановых сплавов в процессах обработки давлением. Поэтому при решении вопроса об использовании ВП

важную роль играет совместный анализ режимов осуществления технологического процесса и закономерностей проявления ВП в этих условиях [90].

В соответствии с классификацией Губкина С.И., в зависимости от соотношения между температурой деформации и температурами начала процессов возврата и рекристаллизации, принято выделять холодную, неполную холодную, неполную горячую и горячую деформации [91]. Термин «неполная» в этом случае подразумевает неполноту протекания в течение деформации разупрочняющих процессов: возврата при неполной холодной и рекристаллизации при неполной горячей деформации. Поэтому для упрощения терминологии ниже будем пользоваться понятием «тёплая деформация», подразумевая под ним температурный диапазон неполной холодной и неполной горячей деформации [90].

Анализ исследований ВП, проведённых авторами на широкой номенклатуре промышленных титановых сплавов [92-104], свидетельствует, что повышение технологичности при обработке давлением путём ВП наиболее оправдано для высокопрочных и сильнолегированных ($\alpha+\beta$)-сплавов, для жаропрочных α-, псевдо-α- и ($\alpha+\beta$)-сплавов и высокожаропрочных сплавов на основе α_2-фазы с повышенным содержанием алюминия, т.е. для тех сплавов, формоизменение которых сопровождается серьёзными трудностями, связанными с их низкой пластичностью и высоким сопротивлением деформации.

В табл. 1.11 представлены условия проявления водородного пластифицирования в титановых сплавах при испытаниях на растяжение с начальной скоростью $\dot{\varepsilon} = 1{,}4\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$ и их механические свойства в этих условиях [48].

В условиях холодной деформации эффект ВП в наибольшей мере проявляется в повышении пластичности высокопрочных ($\alpha+\beta$)-сплавов. Большинство сплавов этого класса сильно легированы β-стабилизаторами (V, Mo), поэтому количество β-фазы в них при комнатной температуре может достигать 20–40%. Несмотря на это, пластичность таких сплавов в нормальных условиях невысока вследствие низкой механической стабильности β-фазы. Даже небольшие степени деформации (5–10%) приводят к распаду метастабильной β-фазы с образованием α''-мартенсита и разрушению.

Таблица 1.11 – Влияние водорода на условия проявления водородного пластифицирования титановых сплавов и их механические свойства в этих условиях [48]

Сплавы	Условия водородного пластифицирования		Механические свойства	
	% Н (по массе)	t, °С	$\sigma_в^*$, МПа	δ^*, %
ВТ1-0 (99,5 % Ti)	0,3	700	62/22	61/44
ОТ4 (Ti-4Al-1,5Mn)	0,3	800	(165/56)	51/34
ВТ18У (Ti-6,5Al-2,5Sn-4Zr-1Nb-0,7Mo-0,15Si)	0,3	800	(140/35)	96/92
ВТ20 (Ti-6,5Al-1Mo-1V-1Zr)	0,25	800	100/50	-
ВТ6 (Ti-6Al-4V)	0,3	900	(94/45)	50/100
ВТ3-1 (Ti-6Al-2,5Mo-1,5Cr-1,5Fe-0,3Si)	0,3	850	(110/47)	68/112
ВТ22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe)	0,25	800	86/58	100/122
ВТ14 (Ti-5Al-3Mo-1V)	0,15	750	47/34	406/464
СТ4 (Ti-Al-Zr-Sn-Mo)	0,3	900	(272/46)	18/48
Ti-15Al-2Mo-2Zr	0,45	950	(250/50)	30/120

Примечания: * - в числителе – свойства ненаводороженных образцов, в знаменателе – наводороженных; в скобках предел текучести

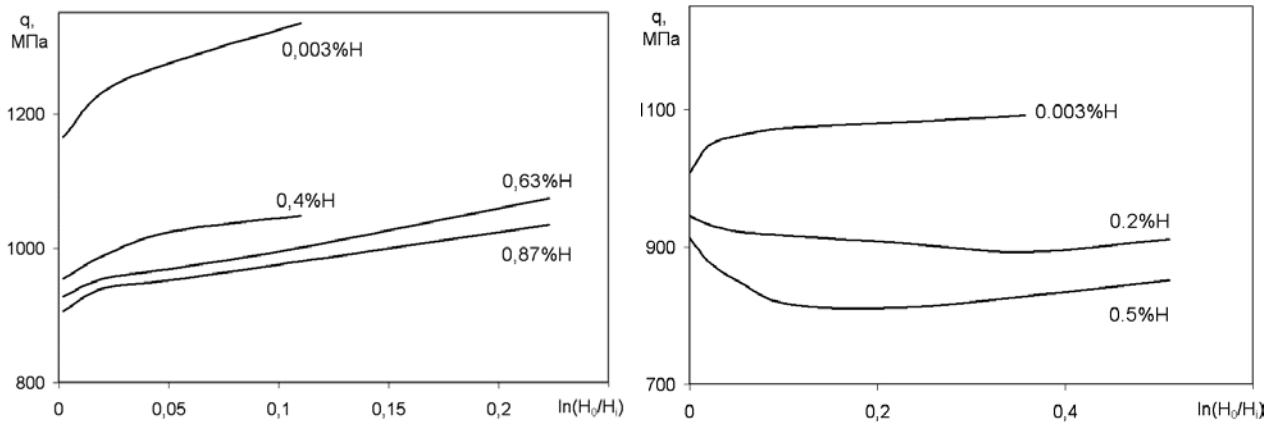
Легирование сплавов этого класса водородом повышает как термическую, так и механическую стабильность β-фазы по отношению к β→α″-превращению, что приводит к повышению пластичности сплава в целом (табл. 1.12) [90].

Таблица 1.12 – Пластичность сплавов ВТ22И и Ti-10V-2Fe-3Al с различным содержанием водорода в условиях сжатия при комнатной температуре, % [90, 101]

$С_Н$, масс.%	0,003	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
ВТ22И	35	45	65	83	86	86	-	-	-
Ti-10V-2Fe-3Al	17	16	15	16,5	29	36	39	40	35

На примере отечественного сплава ВТ22И и зарубежного Ti-10V-2Fe-3Al видно, что увеличение объёмной доли β-фазы и повышение её стабильности благоприятно сказывается не только на пластичности, но и на снижении интенсивности деформационного упрочнения (рис. 1.28) [60]. Это подтверждает возможность повышения технологической пластичности титановых сплавов этого

класса путём ВП и позволяет получать из них деформированные полуфабрикаты и изделия по режимам формоизменения, характерным для технического титана. Так, легирование водородом сплава ВТ22И позволило осуществить холодную прокатку с суммарной степенью деформации более 80% без промежуточных отжигов, снизить минимально допустимый радиус гиба с 10S до 1,5S (S – толщина листа) и повысить предельные коэффициенты вытяжки и отбортовки с 0,8 до 2,0 и с 0,6 до 1,8 соответственно [90, 95].



а) б)

Рисунок 1.28 – Зависимости удельных усилий деформации осадкой от степени деформации при комнатной температуре сплавов 10-2-3 (а) и ВТ22И (б) [90]

Низкотемпературное пластифицирование псевдо-β-сплавов, скорее всего, обусловлено β-стабилизирующим действием водорода, подавляющим распад метастабильной β-фазы с выделением мартенсита или ω-фазы, в том числе и под влиянием напряжений и деформаций [60].

В закаленных β-титановых сплавах ВТ15 и ВТ30 благоприятное влияние водорода на деформируемость при осадке проявляется при комнатной температуре. При испытаниях на осадку цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм из закаленного сплава ВТ30 при содержаниях водорода более 0,1 % (по массе) расплющиваются в лепешку с острыми краями без каких-либо трещин на боковой поверхности, в то время как образцы с исходным содержанием водорода (~ 0,003 %) удается осадить лишь на ~ 70 % до появления первой трещины [48]. Аналогичное явление было обнаружено в высоколегированных β-стабилизаторами сплавах ВТ16, ВТ22 и ВТ22И [103].

Условия тёплой деформации (неполное протекание разупрочняющих процессов динамического возврата и динамической рекристаллизации) в той или иной мере реализуются практически во всех технологических процессах, где температура инструмента намного ниже температуры заготовки. В этом случае проблема повышения технологической пластичности наиболее остро стоит при недопустимости нагрева до температур горячей деформации (повышенные требования к качеству поверхности и отсутствию на ней грубой окалины) или нецелесообразности этого (например, из-за быстрого остывания относительно тонкой заготовки при листовой прокатке). В этих условиях ВП наиболее эффективно повышает технологичность жаропрочных α-, псевдо-α- и α+β-сплавов.

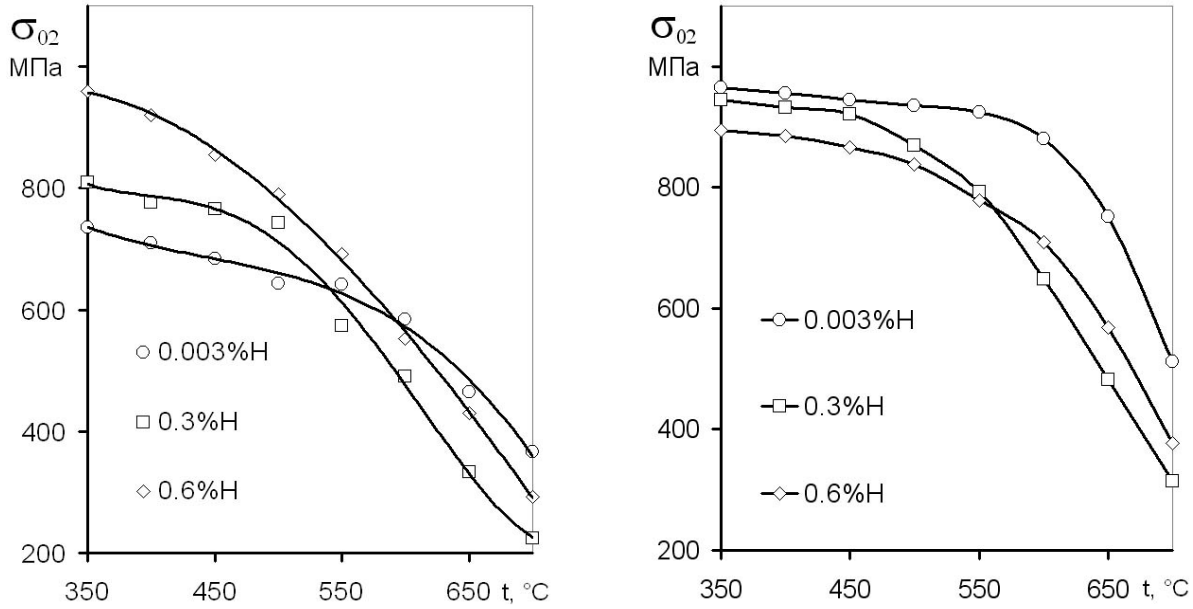
Легирование водородом псевдо-α-сплава ВТ20 и α+β-сплава ВТ25У сопровождается заметными изменениями не только количественного фазового состава (табл. 1.13), но и химического состава фаз [90, 94].

Таблица 1.13 – Объёмная доля β-фазы в сплава ВТ20 и ВТ25У с различным содержанием водорода [90, 94].

Сплав	C_H, %	Температура, °С		
		20	400	600
ВТ20	0,004	4	4	5
	0,4	20	22	24
	0,8	12	36	38
ВТ25У	0,004	12	15	15
	0,4	29	37	39
	0,8	52	60	65

Существенные различия в интенсивности увеличения объёмной доли β-фазы в сплавах ВТ20 и ВТ25У при легировании водородом играют определяющую роль в изменении сопротивления деформации (СД). Его величина является результатом конкуренции двух противоположных по своему влиянию процессов: увеличение объёмной доли β-фазы и снижение степени её легированности. Известно [63], что в титановых сплавах при температурах ниже 500–600°С СД β-фазы выше, чем α-фазы, поэтому первый процесс в интервале температур тёплой деформации должен

увеличивать СД сплава. Однако увеличение объёмной доли β-фазы неизбежно сопровождается уменьшением концентрации легирующих элементов в ней, что влечёт за собой снижение СД её и сплава в целом. Поэтому характер влияния водорода на сопротивление деформации титановых сплавов при температурах тёплой деформации определяется тем, какой из указанных процессов преобладает. Очевидно, что резкое (8–9-кратное) увеличение доли β-фазы при легировании водородом сплава ВТ20 вносит больший вклад в изменение СД, чем снижение степени её легированности (табл. 1.13). Поэтому введение водорода и увеличение его концентрации ведёт к росту СД сплава ВТ20 при температурах ниже 550°С (рис. 1.29 а).



а) б)

Рисунок 1.29 – Влияние водорода на сопротивление деформации сплавов ВТ20 (а) и ВТ25У (б) в условиях тёплой деформации [90, 94].

Напротив, относительно большое исходное количество β-фазы в сплаве ВТ25У обеспечивает решающую роль второго процесса – снижения степени легированности β-фазы основными легирующими компонентами сплава. Результатом этого является уменьшение СД сплава ВТ25У при легировании его водородом (рис. 1.29 б) [90, 94]. Положительный эффект повышения технологичности за счёт ВП, в этом случае, может быть использован в процессах тёплой листовой прокатки, где остывание относительно тонкой заготовки в

холодных валках наиболее выражено [100]. Легирование сплавов ВТ20 и ВТ25У 0,3–0,5%Н позволяет получать прокаткой бездефектные заготовки толщиной 2–3 мм при температуре нагрева под деформацию 680–700°С и суммарном обжатии более 85%. Прокатка заготовок, не легированных водородом, сопровождалась разрушением в первых проходах [92, 94, 100].

Высокотемпературное ВП наиболее целесообразно применять для облегчения деформирования высокожаропрочных титановых сплавов, в частности, в изотермических условиях [48, 101]. Для повышения технологической пластичности при изотермической деформации титановые сплавы легируют в повышенных концентрациях β-стабилизирующими элементами, такими как ванадий, молибден, ниобий. Понижение температуры (α+β)/β-перехода в результате такого легирования позволяет получить достаточно высокое содержание более пластичной, чем α-фаза, β-фазы при более низких температурах и тем самым снизить температуры изотермической штамповки. Однако такое легирование, облегчающее деформацию при повышенных температурах, неизбежно снижает их жаропрочность. Преимущество легирования жаропрочных титановых сплавов водородом состоит в том, что он делает их нежаропрочными, легкодеформируемыми лишь на время обработки давлением. В связи с обратимостью взаимодействия титана и его сплавов с водородом после деформации в режиме ВП водород можно из металла удалить вакуумным отжигом и тем самым возвратить жаропрочным титановым сплавам их жаропрочность, что нельзя сделать при легировании титана необратимыми легирующими элементами, такими как ванадий, молибден, ниобий и т.п.

Стойкость штампов играет решающую роль в определении эффективности процесса изотермической штамповки. От этого параметра зависят как частота восстановления ручья и срок службы штампа, так и точность и стабильность размеров получаемых изделий. Традиционно применяемые штамповые материалы типа ЖС6У обладают достаточной прочностью при повышенных температурах и обеспечивают удовлетворительную стойкость штампов [101]. Однако предел текучести сплава ЖС6У существенно зависит от массы выплавляемого слитка и способа плавки, поэтому прочностные характеристики штампов из ЖС6У могут колебаться в достаточно широких пределах. Например, запас прочности К (К =

предел текучести материала штампа/предел текучести материала заготовки) штампов из ЖС6У при изотермической штамповке сплава ВТ20 по серийной технологии (950°С) составляет 14÷17. Легирование водородом сплава ВТ20 позволяет осуществлять изотермическую штамповку при температуре на 100 ÷ 130°С без снижения запаса прочности материала штампа (К=13÷17) (рис. 1.30).

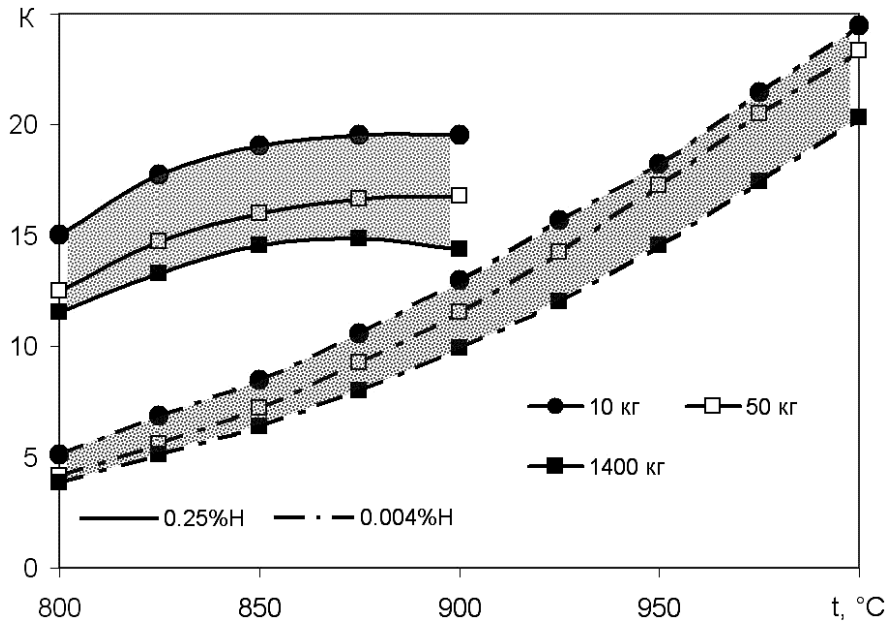


Рисунок 1.30 – Температурные зависимости значений К для сплава ВТ20 с различным содержанием водорода и материала штампа ЖС6У (заготовки массой 10, 50 и 1400 кг) [101]

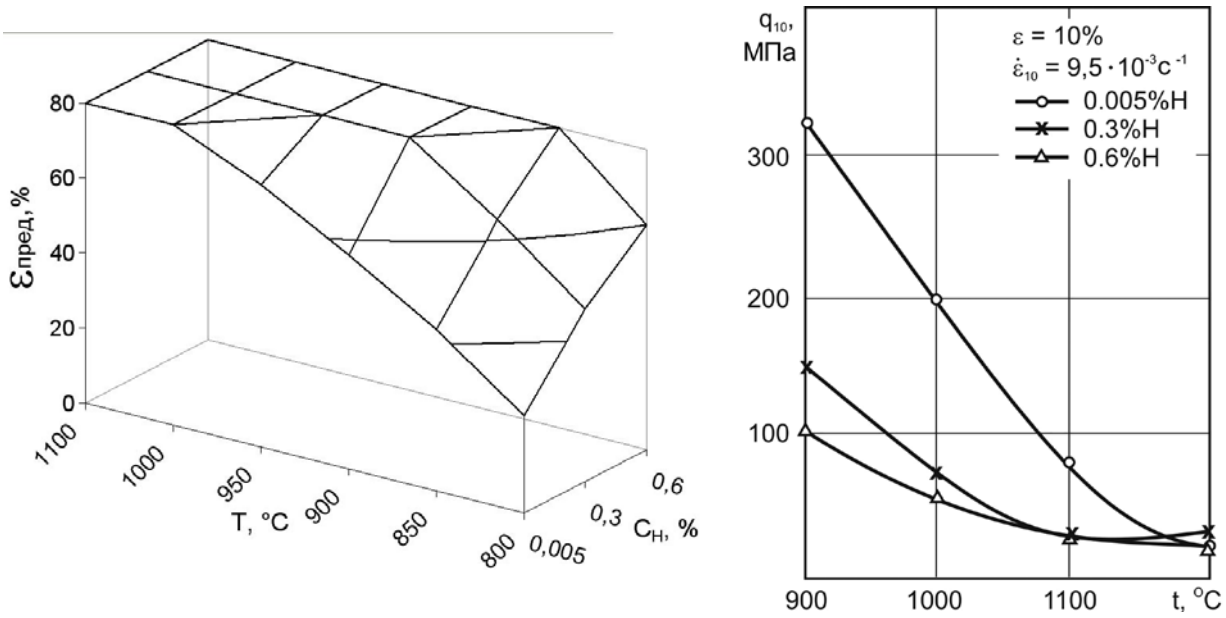
Важной характеристикой работоспособности штамповых материалов также является сопротивление ползучести, так как длительное температурное воздействие, циклическое приложение сжимающей нагрузки и продолжительные выдержки под нагрузкой приводят к развитию процесса ползучести в материале штампа, приводящее к микропластической деформации и потере точности штампуемых изделий. В случае изотермической штамповки легированного водородом сплава ВТ20 снижение температуры с 950 до 850°С приводит к почти двукратному уменьшению скорости ползучести материала ЖС6У.

Жаропрочные сплавы на основе интерметаллидов титана, в частности на основе α_2-фазы, являются труднодеформируемыми сплавами, формоизменение которых производится при высоких температурах. Несмотря на то, что в условиях горячей деформации протекают динамические разупрочняющие процессы

полигонизации и рекристаллизации, при осуществлении операций формоизменения титановых сплавов с высоким содержанием алюминия возникают серьёзные трудности, обусловленные пониженной пластичностью и высокой жаропрочностью α_2-фазы. Эти трудности не преодолеваются при использовании изотермических способов деформирования, повышающих стоимость технологии в целом и требующих применения в качестве материала инструмента высокожаропрочных и дорогостоящих сплавов на никелевой основе [90].

Пластичность сплавов этого класса даже в условиях горячей деформации весьма чувствительна к фазовому составу и имеет наибольшие значения при температурах, отвечающих β-, (α+β)- и верхнего интервала (α_2+β)-области. Для сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr максимальная пластичность при сжатии, достаточная для бездефектного осуществления операции формоизменения, достигается лишь при температуре не ниже 1000°С, тогда как наибольшая рабочая температура штамповой оснастки, выполненной из сплава на никелевой основе ЖС6У, не превышает 950–980°С. Легирование водородом позволяет существенно снизить температуру (α_2+β)/β-перехода и успешно проводить операции формоизменения в тех же областях с благоприятным фазовым составом, но при более низких температурах, что подтверждается существенным повышением предельной степени деформации (рис. 1.31 а). Уменьшение объёмной доли малопластичной и высокопрочной α_2-фазы, интенсивно динамически рекристаллизующейся при температурах 900–1000°С, которое достигается при введении водорода, подтверждается уменьшением интенсивности деформационного разупрочнения и значительным снижением сопротивления деформации в интервале температур 900–1100°С (рис. 1.31 б). Наибольшую величину это снижение имеет место в интервале температур 1000–1100°С и составляет 3–3,6 раза [48, 90].

Следует отметить, что увеличение объёмной доли β-фазы и уменьшение доли α- и α_2-фаз является основной причиной снижения сопротивления деформации, поэтому при температурах близких и превышающих границу (α_2+β)/β-перехода преобладающую роль начинает играть растворное упрочнение β-фазы водородом и эффект снижения сопротивления деформации сменяется противоположным – водород начинает упрочнять сплав (рис. 1.31 б, температура 1200°С).



а) б)

Рисунок 1.31 – Влияние концентрации водорода на предельную степень деформации сжатием сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr (скорость деформации $8{,}3\cdot10^{-3}$ c^{-1}) (а) и зависимость удельного усилия сжатия q^{10} от температуры (б) для сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr (масс.%) [48, 90]

Аналогичные результаты получены при высокотемпературных испытаниях сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr по более жёсткой по отношению к пластичности схеме напряжённого состояния – растяжении. При относительно высокой для титановых сплавов температуре 900°С, соответствующей α_2-области сплава с 0,005%Н, его пластичность чрезвычайно мала: δ=9,8% и ψ=14,2%. Легирование сплава водородом в тех же температурных условиях переводит сплав в ($\alpha_2+\beta$)-область, резко повышая его пластичность. Для концентраций водорода 0,45 и 0,6% относительное удлинение составляет 102 и 104%, а относительное сужение 94 и 96% соответственно. Даже при относительно небольшом содержании водорода 0,15% и 1000°С δ=85% и ψ=91% против δ=41% и ψ=59% у сплава с 0,005%Н [($\alpha_2+\alpha$)-область)] [90].

Обратимое легирование водородом интерметаллидного сплава 7115 (Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr), обладающего повышенной удельной жаропрочностью, позволяет осуществлять операции выдавливания и изотермической штамповки заготовок лопаток ГТД, а также прокатку при температурах 950-850°С, что на 100-150°С ниже, чем для сплавов данного класса, а при окончательном вакуумном

отжиге позволяет более эффективно управлять структурой сплава и комплексом механических свойств при нормальной и рабочих температурах (табл. 1.14) [96, 104].

Таблица 1.14 – Механические свойства сплава 7115 после выдавливания при 900°С и вакуумного отжига при 950°С (4 ч) [96]

Исходное содержание водорода, масс.%	Температура испытаний, °С	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	$\tau_{разр.}$, ч при σ=300 МПа
0,004	20	1200	1030	1,4	1,1	-
	600	800	640	28,5	47,6	>100
	650	720	620	32,2	51,4	>100
	700	550	510	36,4	55,0	38
0,45	20	1330	1200	3,3	2,8	-
	600	1010	840	29,6	48,2	>100
	650	885	800	33,6	53,5	>100
	700	760	680	38,0	56,5	82

Значительное снижение сопротивления деформации, обеспечиваемое ВП, даёт возможность перевести сплавы на основе α_2-фазы в разряд деформируемых по температурно-силовым режимам обычных жаропрочных псевдо-α- и (α+β)-титановых сплавов, а также позволяет решить одну из главных проблем, возникающих при изотермической штамповке сплавов этого класса – проблему стойкости штампов.

1.4 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований

Анализ литературных данных показал, что сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb, имеющего упорядоченную орторомбическую решетку, обладают более высокой технологической пластичностью по сравнению со сплавами на основе других алюминидов титана (Ti_3Al и TiAl). Установлено, что, несмотря на более высокую плотность, отдельные механические свойства орторомбических алюминидов титана превосходят свойства конкурирующих сплавов на основе титана при температурах 550-600°С, а при температурах 650-750°С орто-сплавы могут применяться взамен жаропрочных сталей благодаря более высокой удельной прочности и жаропрочности.

Для формирования в орто-сплавах многофазных структур и достижения требуемого комплекса свойств необходимо комплексное легирование и применение оптимальных режимов термомеханической и термической обработок. Исследования показывают, что в зависимости от выбранного режима обработки в сплавах на основе интерметаллида Ti_2AlNb можно получить пластинчатые, глобулярные и бимодальные структуры. Выявлено, что бимодальная структура обладает наилучшим сочетанием прочностных и пластических свойств как при комнатной, так и при повышенной температурах.

Однако принимая во внимание, что основой орто-сплавов является интерметаллид, данным материалам присущи те недостатки, с которыми сталкиваются исследователи при работе с материалами на основе упорядоченных структур. Это, прежде всего, ограниченные возможности повышения пластических свойств полуфабрикатов традиционными методами термической обработки.

Работы, посвященные исследованию и разработке водородных технологий, показывают, что применение обратимого легирования водородом позволяет повысить технологические свойства полуфабрикатов титановых сплавов разных классов, в том числе и труднодеформируемых сплавов на основе α_2-фазы. Введение оптимального количества водорода снижает усилия деформации и температуру обработки, повышает стойкость, долговечность и работоспособность оборудования при проведении операций формоизменения. В отношении сплавов на основе орто-фазы опыт применения водородных технологий на данный момент

весьма ограничен, однако имеющиеся предпосылки позволяют прогнозировать возможность успешного применения данных технологий при обработке полуфабрикатов из орто-сплавов.

На основании вышеизложенного **цель** настоящей работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава и структуры жаропрочного интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 на основе орто-фазы Ti_2AlNb при термическом воздействии и обратимом легировании водородом и разработке на этой основе технологии его обработки, обеспечивающей получение регламентированной структуры и требуемого комплекса механических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить влияние различных режимов термической обработки на формирование фазового состава, структуры и механические свойства сплава ВТИ-4.

2. Установить закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4 при дополнительном легировании водородом.

3. Определить влияние содержания водорода на сопротивление деформации при сжатии сплава ВТИ-4.

4. Установить влияние термического воздействия на формирование фазового состава и структуры сплава ВТИ-4, дополнительно легированного водородом.

5. Установить влияние вакуумного отжига на формирование структуры и комплекс механических свойств при нормальной температуре сплава ВТИ-4.

Глава II. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Исходным материалом для проведения исследований служил сплав на основе орторомбического интерметаллида титана Ti_2AlNb марки ВТИ-4.

Выплавку слитков из сплава ВТИ-4 массой 550 кг проводили в АО «Чепецкий механический завод» по опытно-промышленной технологии с использованием двух схем: 1) тройной вакуумно-дуговой переплав (схема ВДП-ВДП-ВДП) с использованием вакуумной дуговой печи; и 2) тройной вакуумно-дуговой переплав, когда второй переплав проводился в вакуумно-дуговой гарнисажной печи (схема ВДП-ВДГП-ВДП).

Из слитка был получен пруток диаметром 60 мм в АО «Чепецкий механический завод» по опытно-промышленной технологии осадкой в β-области, ковкой в β- и (β+О)-областях и горячей прокаткой в верхнем температурном интервале (β+О)-области.

Для определения химического состава по сечению исследуемого слитка были отобраны пробы в виде стружки от торцов и среднего пояска[1].

Подготовка образцов для металлографического исследования осуществлялась по стандартной методике [105-107]. Образцы подвергали шлифовке наждачной бумагой различных номеров (от №40 до №М14) и окончательной электрополировке в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50 В. Для электрополировки использовали электролит следующего состава: 4 частей уксусной кислоты (CH_3COOH, плотность 1г/см^3) и 1 части хлорной кислоты ($HClO_4$, плотность 1,6 г/см^3).

В случае сильного растрава поверхности шлифа применяли механическую полировку на шлифовальных кругах Neris. Полировку осуществляли на грубом сукне шероховатостью 6 и 3 мкм, а для тонкой полировки использовали мягкое сукно – 0,05 мкм. В качестве связующего применяли алмазные суспензии с размером фракций 6 мкм, 3 мкм и 0,05 микрон соответственно.

[1] Исследования выполнялись в АО «Чепецкий механический завод»

После окончания процесса электрополировки (или механической полировки) поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: 3мл плавиковой кислоты (HF) + 6мл азотной кислоты (HNO_3) + 141 мл дистиллированной воды (H_2O) или в более мягком растворе на основе глицерина: 5мл плавиковой кислоты (HF) + 45мл азотной кислоты (HNO_3) + 50мл глицерина. Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца, в среднем в течение 5–10сек, способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

Подготовку образцов к рентгеноструктурному и микрорентгеноспектральному анализам, а также наводороживанию проводили по стандартной методике [105, 108]. Образцы шлифовали до образования гладкой ювенильной поверхности и затем подвергали химическому травлению на глубину около 0,01 мм в реактиве следующего состава: 1 часть плавиковой кислоты (HF) и 3 части азотной кислоты (HNO_3).

Образцы для испытаний на осадку в горячем состоянии были изготовлены согласно ГОСТ 8817-82 (цилиндрические образцы размером Ø10×15 мм).

Образцы для кратковременных испытаний на растяжение были подготовлены согласно ГОСТ 1497−84 (цилиндрические образцы с диаметром рабочей части d=6мм и рабочей длиной 5d).

2.2 Методы исследования[2]

Химический состав по сечению слитка определяли с помощью атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализов на установках Varian-240 FS и Varian-730 ES, соответственно.

Нагрев образцов под закалку проводился в воздушной атмосфере в высокотемпературной электропечи СНОЛ 2.2,5.2/12,5-И1 (до 1250°С). Нагрев образцов для осуществления термической обработки проводился в воздушной атмосфере в электропечи СНОЛ - 2.2,5.1,8/10-ИЗ (до 1000°С). Температуру

[2] Основные экспериментальные результаты получены на оборудовании ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

образцов в печах определяли термопарой типа ХА, размещаемой у образцов. Погрешность определения составляла ±5°С.

Охлаждение со скоростью выше 30 К/с проводили в водопроводной воде с температурой 20-22°С. Охлаждение со скоростью 10 К/с на воздухе путем изъятия образца из пространства нагретой печи. Охлаждение со скоростью 0,1 К/с осуществлялось с печью, а со скоростью 0,01 К/с также с печью, но с промежуточными выдержками при различных температурах.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM6490[3] с электродисперсионным анализатором состава.

Наводороживающий отжиг проводили в среде молекулярного водорода в установке Сивертса до концентраций 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4%[4] в интервале температур 900 – 950°С по следующей технологической схеме [60]:

– нагрев в вакууме и выдержка при заданной температуре;

– напуск водорода и выдержка (в зависимости от концентрации поглощаемого водорода напуск проводился двукратно или трехкратно);

– охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с за счет удаления вакуумной реторты с образцами из рабочего пространства нагревательной печи и дополнительного обдува потоком воздуха от вентилятора.

Аппаратура Сивертса (рис. 2.1) состоит из вакуумной системы *1*, источника водорода (гидрида или баллона с молекулярным водородом под высоким давлением) *2*, системы очистки водорода от газовых примесей *3*, газового баллона *4*, в котором путем контролируемого напуска водорода создается заданное его давление, и предварительно вакуумированной реторты с заготовкой *5*, в которой происходит наводороживание.

Принцип действия установки Сивертса основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум [109]. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон.

---

[3] Исследования выполнялись в ЦКП «УНИКУМ» УрФУ

[4] Здесь и далее по тексту концентрация водорода указана в массовых процентах.

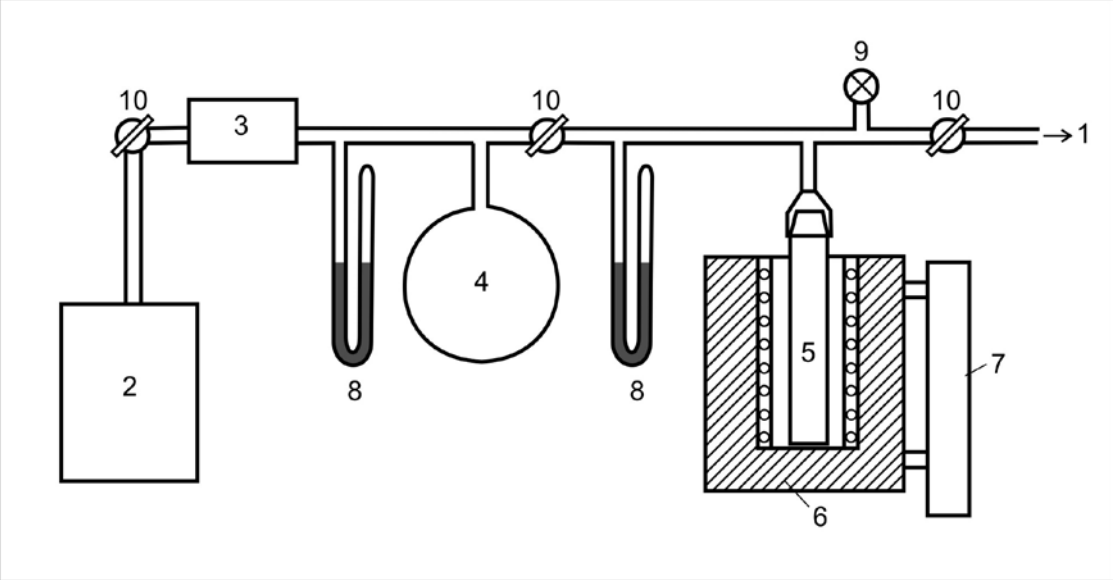


Рисунок 2.1 – Схема установки для наводороживания титановых сплавов в среде молекулярного водорода [60]:

1 – к вакуумной системе; 2 – источник водорода; 3 – система очистки водорода; 4 – газовый баллон; 5 – реторта с образцами; 6 – печь; 7 – устройство перемещения печи; 8 – ртутные манометры; 9 – датчик вакуумметра; 10 – вакуумные краны.

По достижении заданного давления в баллоне (рассчитывается исходя из требуемой конечной концентрации в образцах с учетом их массы) доступ водорода перекрывается, и баллон посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре.

О протекании процесса поглощения водорода образцами свидетельствует изменение давления в системе. После поглощения заданного количества водорода реторта с образцами охлаждается в потоке воздуха от вентилятора.

О завершении процесса сорбции водорода судили по установлению равновесного давления в замкнутой системе. Количество введенного водорода контролировали по привесу образцов с помощью точных электронных лабораторных весов A&D HR-150AG (абсолютная погрешность не выше 0,0001 гр). Конечное содержание водорода рассчитывали по формуле 2.1:

$$C_K = \frac{m_{обр.}^{конечная} - m_{обр.}^{начальная}}{m_{обр.}^{конечная}} \times 100\%, \qquad (2.1)$$

где C_K – конечная концентрация водорода, [масс. %];

$m_{обр.}^{начальная}$ – масса образца до наводороживания;

$m_{обр.}^{конечная}$ – масса образца после новодороживающего отжига

Вакуумный отжиг проводили в печи модели СВНЭ-1.3.1/16-И3 в интервале температур 625-800°С (максимальная температура печи 1600°С, глубина вакуума порядка 6×10^{-3}Па). Время выдержки выбиралось таким образом, чтобы содержание водорода в процессе дегазации уменьшалось до безопасной концентрации (~0,006%). Скорость охлаждения с печью в вакууме составляет 0,02 К/с.

Концентрация водорода после вакуумного отжига определялась спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/PCI и специализированным программным обеспечением, разработанным в Институте спектроскопии РАН [110].

Испытания на осадку проводили согласно ГОСТ 8817-82 в горячем состоянии при статической нагрузке на универсальной испытательной машине FP-100 с усилием 100 кН при постоянной скорости деформирования 3,9 мм/мин, соответствующей начальной скорости деформации $5\cdot10^{-3}с^{-1}$. Сопротивления деформации оценивали по удельному усилию сжатия при осадке (q), рассчитанному по методике [111]. Испытания на осадку проводят до достижения образцом конечной высоты (h_1), мм, высчитанной по формуле 2.2:

$$h_1 = h\left(1-\frac{X}{100}\right), \qquad (2.2)$$

где h – высота образца до осадки, мм;

X – относительная деформация, %.

Величина относительной деформации составила 50 и 75% при исследовании деформируемости сплава ВТИ-4 в литом состоянии и 60% при испытании наводороженных образцов, вырезанных из прутка сплава ВТИ-4. Время выдержки образцов при температуре нагрева составляло 15 минут.

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer.A1m (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат. Применяли метод светлого поля в воздушной среде. Анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) при комнатной температуре проводили на дифрактометре модели ДРОН-4 с квазифокусирующей схемой по Брэггу-Брентано при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА. в фильтрованном медном (CuK_α) излучении. Скорость съемки составляла 2 град./мин., скорость счета импульсов устанавливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000 имп./с.

По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный фазовый состав образцов в соответствии с методикой [112, 113]. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений – графическим методом по максимальному значению. По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз [113].

Измерение твердости методом Роквелла проводили на приборе BUEHLER Macromet 5100T алмазным конусом с углом у вершины 120° и закруглением радиусом в 0,2 мм по шкале HRC с нагрузкой 1500 Н.

Кратковременные механические испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497−84 при нормальной температуре на универсальной машине TIRA-test 2300. Диаметр и расчетную длину образцов измеряли на инструментальном микроскопе ВМИ-1 с точностью ±0,01 мм. Механические свойства определяли в соответствии с ГОСТ 1497−84 по первичным кривым растяжения в координатах нагрузка − абсолютное удлинение, которые автоматически записывались на диаграммной ленте испытательной машины. Точная оценка величин обеспечивалась при записи диаграмм с применением тензометров.

Для оценки уровня кратковременных механических свойств использовали следующие параметры: временное сопротивление разрыву ($\sigma_в$), предел текучести

($\sigma_{0,2}$), относительное удлинение (δ) и относительное сужение (ψ) [114]. Для определения этой группы свойств использовали стандартные образцы.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики [115]. Величины абсолютной и относительной погрешностей измерений по основным методам исследования, рассчитывались с доверительной вероятностью α=0,95, приведены в таблице 2.1. В том случае, если ошибка метода зависит от погрешности прибора, то для него в таблице приведена абсолютная погрешность, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра – относительная погрешность.

Таблица 2.1 – Абсолютная и относительная погрешности измерений.

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Температура нагрева	$t_н$	5°С	–
Скорость охлаждения	v^o	–	7
Концентрация вводимого водорода	C_H	–	5
Масса образца	$m_{обр}$	–	5
Твердость	HRC	1 отн.ед.	–
Условный предел текучести	$\sigma_{0,2}$	10 МПа	–
Временное сопротивление разрыву	$\sigma_В$	10 МПа	–
Относительное удлинение	δ	–	5
Относительное сужение	ψ	–	5
Период кристаллической решетки	a_β, a_O, b_O, c_O, $a_{\alpha 2}$, $c_{\alpha 2}$	2×10^{-4}нм	–

Глава III. Влияние термической обработки на формирование фазового состава и структуры и механические свойства жаропрочного интерметаллидного сплава ВТИ-4

В настоящее время широкое применение орто-сплавов ограничено недостатками, с которыми сталкиваются технологи при получении слитков и полуфабрикатов из данных материалов.

Одна из основных проблем при выплавке слитков сплавов на основе орто-фазы – это получение однородного распределения по сечению легирующих элементов, в первую очередь тугоплавкого ниобия. Одним из основных дефектов в слитках для сплавов с его высоким содержанием является образование включений в виде частиц чистого ниобия. Деформационная обработка для получения различных полуфабрикатов затруднена в связи с пониженной технологичностью орто-сплавов по сравнению с промышленными жаропрочными титановыми сплавами, что обусловливает необходимость применения высокомощного оборудования для проведения операций формоизменения либо повышения температур при горячей деформации, что негативно сказывается на структуре полуфабрикатов, долговечности и качестве работы оборудования. Все это накладывает необходимость в обеспечении жёсткого контроля технологических параметров горячей деформации и структурно-фазового состояния конечных полуфабрикатов.

В данной главе будет проведена отработка технологий выплавки слитков и получения деформированных полуфабрикатов из интерметаллидного орто-сплава ВТИ-4, а также исследовано влияние различных режимов термической обработки на формирование фазового состава и структуры и механические свойства полуфабрикатов.

3.1 Исследование фазового состава и структуры сплава ВТИ-4 в литом и горячекатаном состояниях

На первом этапе работы проводилось исследование влияния технологии выплавки на распределение легирующих элементов по сечению слитка сплава ВТИ-4.

Проведенные исследования [19, 116-118] показали, что для получения однородных по составу слитков интерметаллидного Ti_2AlNb-сплава и получения качественной поверхности слитков без непроплавов и рыхлот необходимо использовать трехкратный вакуумно-дуговой переплав с режимами, близкими к плавке серийных титановых сплавов. Получение однородной структуры слитка также важно для эффективного осуществления дальнейших операций формоизменения.

Выплавку двух слитков орто-сплавов марки ВТИ-4 проводили по двум схемам: 1) тройной вакуумно-дуговой переплав (схема ВДП-ВДП-ВДП) с использованием вакуумной дуговой печи; и 2) тройной вакуумно-дуговой переплав, когда второй переплав проводился в вакуумно-дуговой гарнисажной печи (схема ВДП-ВДГП-ВДП) [119].

Для изучения распределения легирующих элементов по сечению слитков были отобраны пробы в виде стружки от торцов и среднего пояска слитков второго переплава. Анализ изменения химического состава по сечению слитка показал, что после второго переплава в вакуумно-дуговой печи наблюдается сравнительно большой разброс содержания основных легирующих элементов – от 10,96 до 12,40 масс.% Al (разница составляет 1,44 масс.%) и от 40,54 до 42,78 масс.% Nb (разница – 2,24 масс.%) (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Химический состав слитка из сплава ВТИ-4 после второго вакуумно-дугового переплава

Место отбора пробы	Легирующие элементы, % по массе					
	Al	Mo	Nb	Si	V	Zr
Верхний торец	10,96	0,79	41,47	0,14	0,76	1,38
Нижний торец	11,25	0,89	42,78	0,13	0,82	1,25
Средний поясок	12,40	0,82	40,54	0,14	0,81	1,44

Использование гарнисажной печи для второго переплава позволило в 2-3 раза уменьшить разброс содержания легирующих элементов (табл. 3.2). Разница в содержании ниобия составила менее 1% по массе, а содержание алюминия практически не меняется по сечению от верхнего торца к нижнему.

Таблица 3.2 – Химический состав слитка из сплава ВТИ-4 после второго вакуумно-дугового гарнисажного переплава

Место отбора пробы	Легирующие элементы, % по массе					
	Al	Mo	Nb	Si	V	Zr
Верхний торец	12,15	0,87	41,72	0,15	0,87	1,31
Нижний торец	12,06	0,91	42,54	0,14	0,86	1,25
Средний поясок	12,09	0,92	42,71	0,14	0,87	1,26

Анализ химического состава по сечению слитка после третьего вакуумно-дугового переплава показал (табл. 3.3 и 3.4), что использование для второго переплава вакуумно-дуговой гарнисажной печи позволяет получить более однородное распределение легирующих элементов, чем при многократном проведении вакуумно-дугового переплава. Разница в содержании алюминия не превышает 0,5 масс.%, а ниобия – меньше 0,3 масс.% (табл. 3.4).

Распределение других легирующих элементов также оказывается более однородным в случае использования для второго переплава вакуумно-дуговой гарнисажной печи.

Таблица 3.3 – Химический состав слитка из сплава ВТИ-4, полученного по схеме ВДП-ВДП-ВДП, после третьего вакуумно-дугового переплава

Место отбора пробы	Легирующие элементы, % по массе					
	Al	Mo	Nb	Si	V	Zr
Верхний торец	10,45	0,74	42,82	0,11	0,65	1,21
Нижний торец	11,10	0,86	42,64	0,13	0,77	1,41
Средний поясок	11,88	0,86	40,91	0,14	0,80	1,52

Таблица 3.4 – Химический состав слитка из сплава ВТИ-4, полученного по схеме ВДП-ВДГП-ВДП, после третьего вакуумно-дугового переплава

Место отбора пробы	Легирующие элементы, % по массе					
	Al	Mo	Nb	Si	V	Zr
Верхний торец	11,48	0,87	41,22	0,13	0,83	1,19
Нижний торец	11,67	0,90	41,38	0,12	0,83	1,26
Средний поясок	11,94	0,89	41,51	0,13	0,84	1,25

Технология выплавки не оказывает влияния на микроструктуру слитка, которая представлена крупными исходными β-зернами и хаотично расположенными внутри них пластинами О-фазы (рис. 3.1 а, б). Вследствие неполного протекания диффузионных процессов при медленном охлаждении для предотвращения образования трещин β→О-превращение осуществляется не полностью, поэтому в структуре слитков сохраняется некоторое количество β-фазы (рис. 3.1 в).

Таким образом, для обеспечения равномерного распределения легирующих элементов по сечению слитка и получения однородной структуры сплава на основе орто-фазы предпочтительнее проводить выплавку слитка по схеме ВДП-ВДГП-ВДП.

Для определения температурных интервалов пластической деформации и последующих режимов термической обработки необходимо определить температурные границы фазовых областей в сплаве ВТИ-4.

Определение температурных интервалов фазовых областей, а также температуры полиморфного превращения материала осуществляют различными способами: металлографическими или с применением физических методов анализа (дилатометрия, термография, измерение электросопротивления). За исключением металлографического, эти способы весьма трудоемки и требуют изготовления специальных образцов и сложного лабораторного оборудования. Наиболее распространенным способом определения температур фазовых областей является метод пробных закалок, который заключается в проведении закалки с нагревом и выдержкой при определенных температурах с последовательным снижением температуры нагрева с определенным шагом в °С [105].

Закалку проводили на образцах, вырезанных из слитка сплава ВТИ-4, в интервале температур 1250–800°С с шагом 50°С [120]. Количественное соотношение фаз оценивалось по относительному изменению интенсивностей отражений.

Проведенные исследования показали, что после закалки с температур в интервале 1250–1050°С структура сплава ВТИ-4 является однофазной (рис. 3.2 а). По данным рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) в структуре в данном интервале температур присутствует упорядоченная по типу CsCl B2-фаза (рис. 3.2,а).

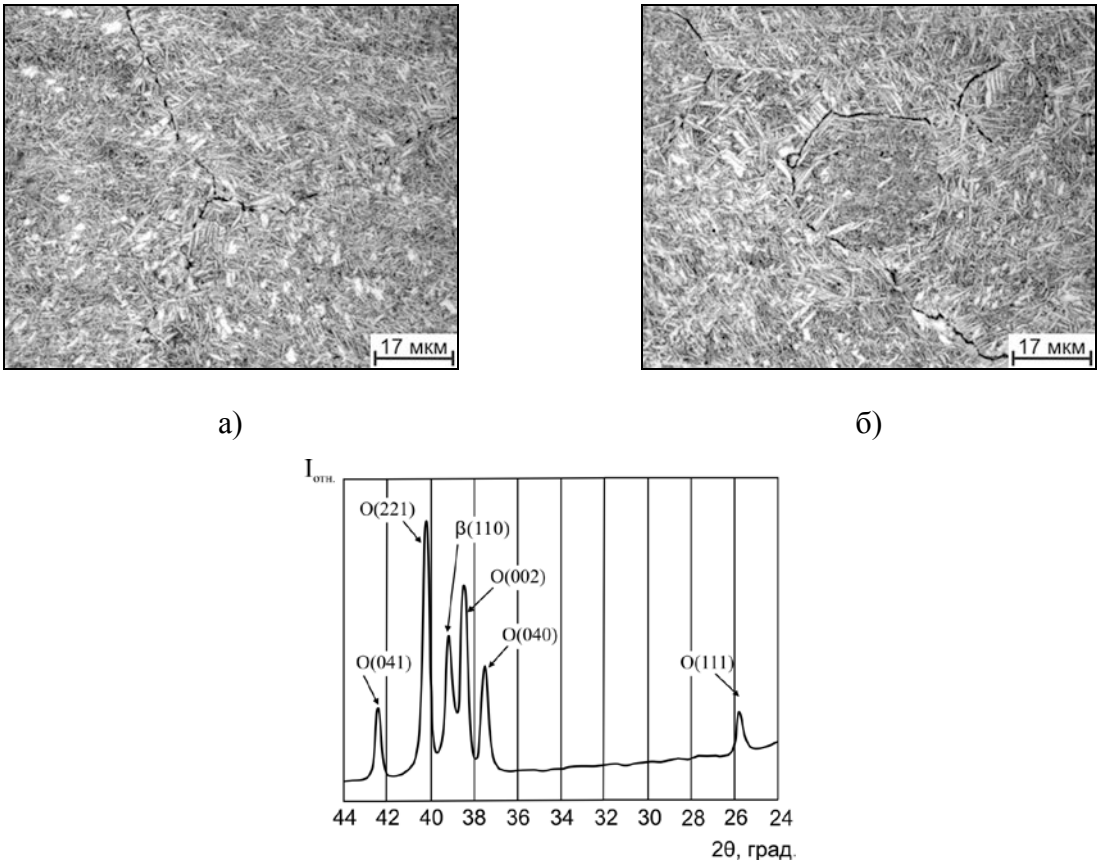
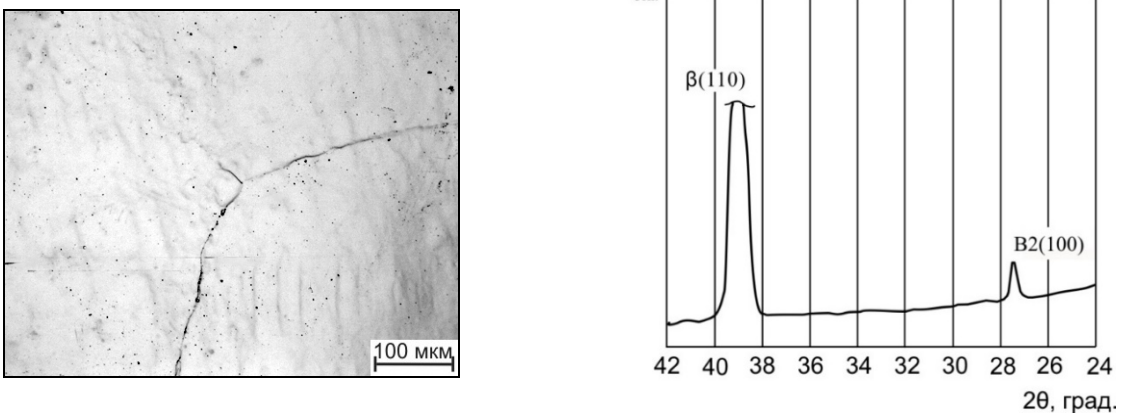
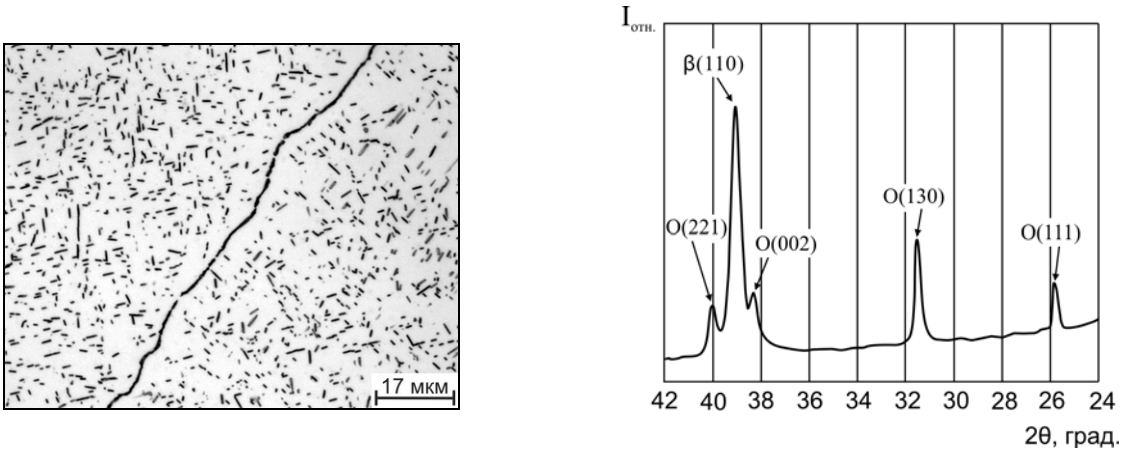


Рисунок 3.1 – Микроструктура (а,б) и участок дифрактограммы (в) слитков из сплава ВТИ-4, полученных по схеме ВДП-ВДП-ВДП (а) и ВДП-ВДГП-ВДП (б).



а)



б)

Рисунок 3.2 – Микроструктура и участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4 после закалки с температур 1050°С (а) и 1000°С (б)

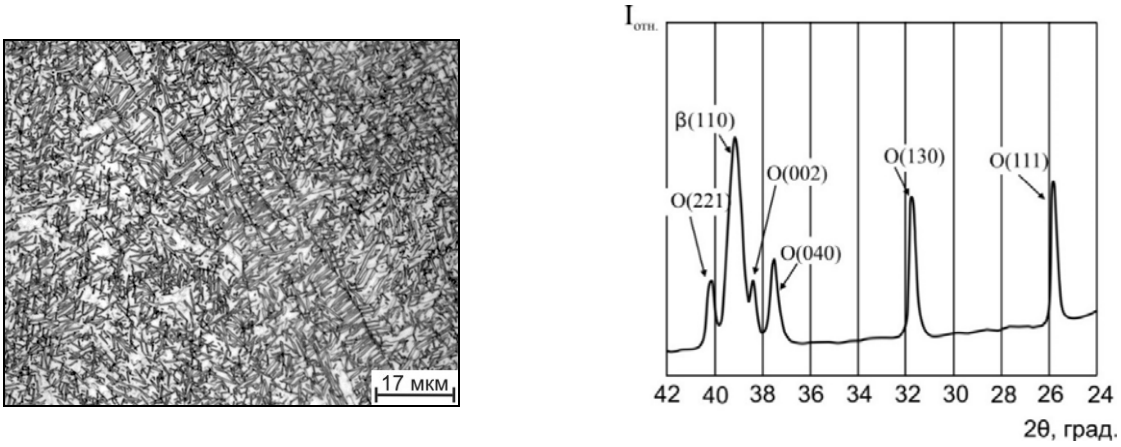
Таблица 3.5 – Данные микрорентгеноспектрального анализа образцов из сплава ВТИ-4 после закалки с различных температур

Температура закалки	Содержание основных элементов в составе фаз					
	Ti		Al		Nb	
	Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%	Масс.%	Ат.%
β-фаза						
1050	45,35	51,76	10,98	22,31	43,67	25,93
1000	46,92	52,82	11,33	22,64	41,11	23,86
950	46,99	52,96	12,21	24,14	40,80	22,90
O-фаза						
1050	-	-	-	-	-	-
1000	51,80	56,62	11,71	22,78	36,49	20,60
950	46,65	52,27	12,04	23,69	41,31	24,04

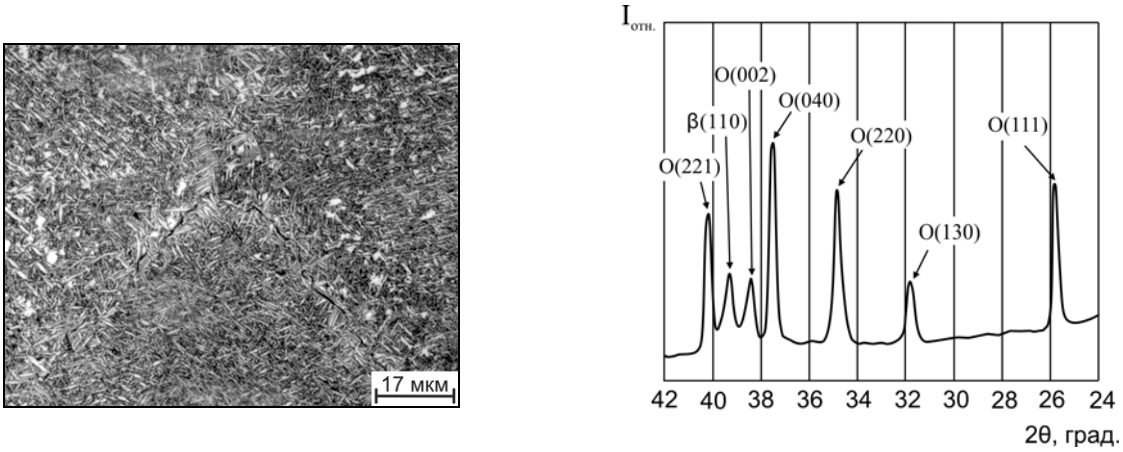
Данные микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (табл. 3.5) указывают на соответствие состава B2-фазы составу сплава по основным легирующим элементам.

При закалке с температуры 1000°С в структуре обнаружены выделения второй фазы; данные РСФА указывают на наличие в сплаве О-фазы, при этом упорядочения β-фазы обнаружено не было, о чем можно судить по отсутствию сверхструктурного рефлекса (100) (рис. 3.2 б). Частицы О-фазы имеют тонкопластинчатое строение и расположены как по границам β-зерен, так и внутри них. Содержание основных элементов в β- и О-фазе после закалки с 1000°С по данным МРСА представлено в таблице 3.5. В связи с образованием новой фазы (в данном случае О-фазы) происходит перераспределение легирующих элементов между двумя фазами с обеднением β-фазы ниобием – с 43,67 до 41,11 масс.% (табл. 3.5), в связи с чем снижается степень дальнего порядка B2-фазы, и происходит ее разупорядочение.

При закалке в интервале температур 950–800°С в структуре также присутствуют β- и О-фазы, причем с понижением температуры происходит постепенное увеличение количества О-фазы (рис. 3.3) и обогащение ее легирующими элементами (табл. 3.5).



а)



б)

Рисунок 3.3 – Микроструктура и участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4 после закалки с температур 950°С (а) и 800°С (б)

Для определения температуры β/(β+О)-перехода (Ac_3) был выбран интервал температур нагрева под закалку 1000–1050°С, в котором закалку проводили с 1040°С и 1020°С. Анализ микроструктуры сплава и данных РСФА после закалки с этих температур показал, что сплав является двухфазным (β+О). Таким образом, температура β/(β+О)-перехода в сплаве ВТИ-4 составляет 1045°С (рис. 3.4).

Наличия α_2-фазы во всем исследованном интервале температур обнаружено не было. Таким образом, образование О-фазы происходит при В2→О-превращении, которое сопровождается изменением химического состава фаз и разупорядочением β-твердого раствора.

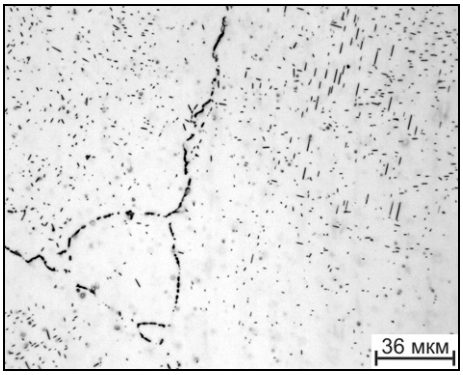
Проведенные исследования показали, что в зависимости от температуры нагрева в сплаве ВТИ-4 существуют следующие фазовые области:

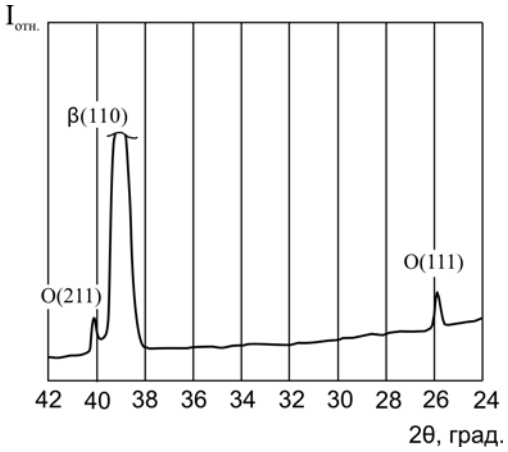
- при температурах выше 1050°С – В2-область,
- в температурном интервале 800–1045°С – двухфазная (β+О)-область.

На следующем этапе работы была исследована деформируемость сплава ВТИ-4 в литом состоянии [118, 119, 121]. Для исследования были изготовлены цилиндрические образцы размером Ø10×15 мм, которые изотермически осаживали в контейнерах на прессе с усилием 25 тс при температурах от 800°С до 1150°С со степенями деформации 50 и 75% и скоростью деформации не более 10 мм/мин. Время выдержки образцов при температуре нагрева составляло 15 минут.

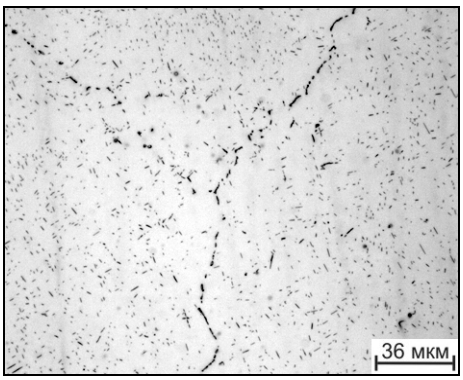
Установлено, что при степенях деформации 50 и 75% в интервале температур от 1150°С до 1050°С, т.е. в В2-области, трещин на образцах из интерметаллидного титанового сплава в процессе деформации не образуется (рис. 3.5 а), что свидетельствует о хорошей технологичности сплава при данных температурах. Деформация на 75% в (β+О)-области при 1000°С приводит к появлению первых трещин на торцевой поверхности деформированного образца (рис. 3.5 б), а деформация на 50% проходила без образования трещин.

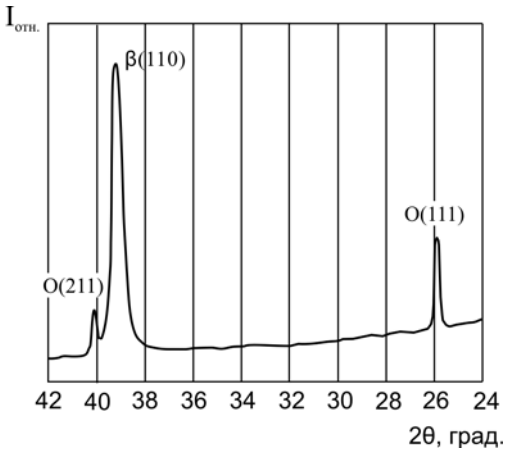
Понижение температуры деформации до более низких температур (β+О)-области – 950° и 900°С – приводит к возникновению крупных трещин и сетки мелких трещин на поверхности образцов при деформации на 75% (фактическая степень деформации составила 68%) (рис. 3.5 в), но, как и в предыдущем случае, уменьшение степени деформации до 50% не вызывало их разрушения.





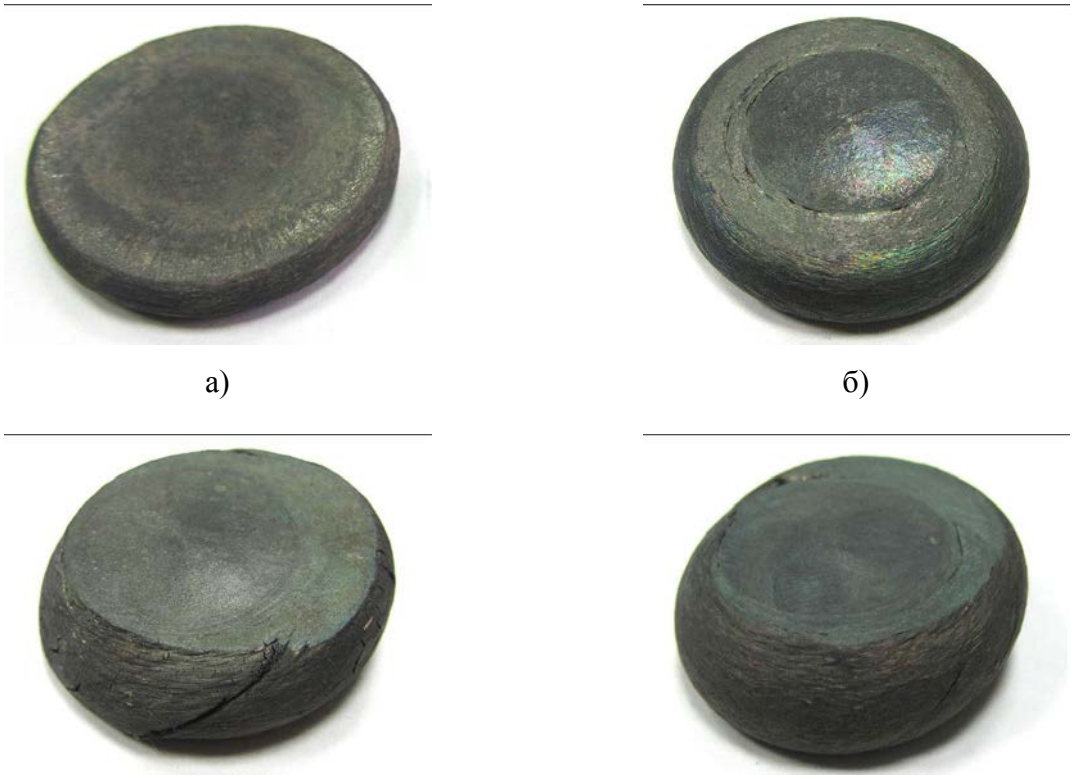
а)





б)

Рисунок 3.4 – Микроструктура и участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4 после закалки с температур 1040°С (а) и 1020°С (б)



а) б)

в) г)

Рисунок 3.5 – Внешний вид образцов из сплава ВТИ-4 после изотермической осадки на 75%: а) 1100°С; б) 1000°С; в) 900°С; г) 850°С

Также при деформации со степенью 75% наблюдается небольшая асимметрия в геометрии деформируемого образца (рис. 3.5 в), по-видимому, связанная с неравномерностью распределения напряжений в объеме материала в процессе деформирования.

Деформация при температурах 800° и 850°С привела к появлению многочисленных трещин на торцевых и боковых поверхностях образцов и значительного искажения геометрии деформированных образцов (рис. 3.5 г). При этом сдеформировать образцы до номинальных значений (50 и 75%) в данных условиях не удалось, максимальная степень деформации составила 37 и 49%, соответственно (рис. 3.5 г). Повышение сопротивления деформации связано с наличием в структуре при этих температурах меньшего количества более пластичной β-фазы, чем при более высоких температурах (β+О)-области, что снижает технологическую пластичность сплава в целом.

Проведенные исследования показали, что деформацию слитка из сплава ВТИ-4 при температурах В2-области можно проводить с большой степенью, не опасаясь их разрушения, а с понижением температуры деформации до 800-900°С степень деформации должна быть не более 25%. Для обеспечения процессов деформации со степенями не менее 50% температура деформации должна превышать 900°С.

На основании проведенных исследований совместно с АО «ЧМЗ» была разработана опытно-промышленная технология [119], и получен пруток диаметром 60 мм из сплава ВТИ-4. Структура прутка в исходном горячекатаном состоянии представлена мелкодисперсной О-фазой в объеме исходной β-фазы (рис. 3.6). Распределение частиц О-фазы в объеме β-зерна неоднородное: имеются зерна β-фазы, в которых либо отсутствуют выделения частиц О-фазы, либо наблюдается очень малое их количество (рис. 3.5). Такая неоднородность свойственна всем псевдо-β-титановым сплавам [122, 123]. Микронеоднородность распределения ниобия по β-зернам приводит к тому, что в процессе охлаждения после деформации в одних зернах β-фазы успевают пройти диффузионные процессы, в результате которых происходит выделение частиц О-фазы, а в других протекание этих процессов замедлено.

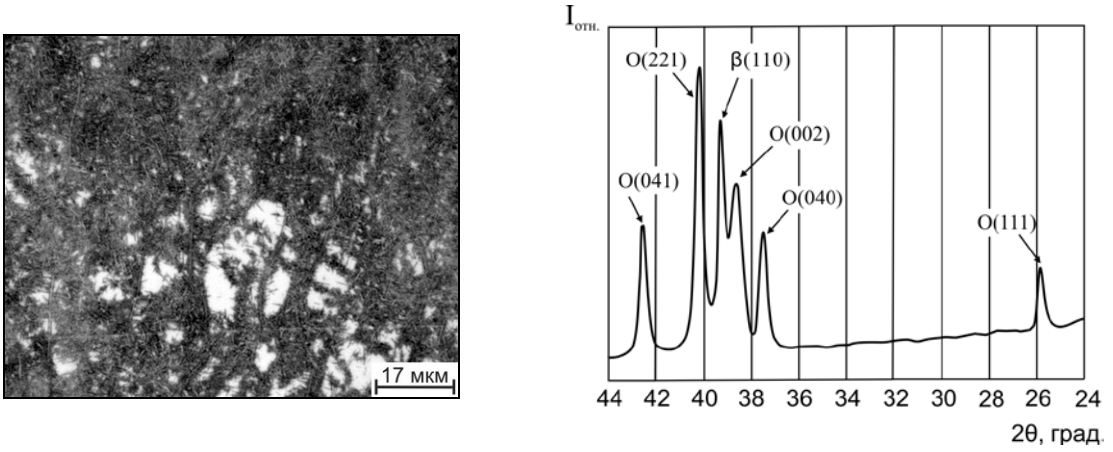


Рисунок 3.6 – Микроструктура и участок дифрактограммы прутка из сплава ВТИ-4 в исходном горячекатаном состоянии

Твердость прутка составляет достаточно большое значение по сравнению с обычными титановыми сплавами – 46 ед. HRC, что обусловлено напряженным состоянием материала после деформации. Последующая термическая обработка сплава должна обеспечивать равномерность распределения частиц О-фазы в объеме β-зерна, приводить к формированию однородной структуры по сечению полуфабриката, а также снятию внутренних напряжений, возникших в процессе деформации.

3.2 Влияние различных режимов термической обработки на формирование структуры и механические свойства сплава ВТИ-4

Для получения термически стабильных структур в промышленных жаропрочных (α+β)-титановых сплавов применяют двойной или изотермический отжиги, состоящие из двух ступеней: высокотемпературной и низкотемпературной, причем вторая ступень должна быть как минимум на 100-150°С выше температуры эксплуатации [124]. Двойной отжиг отличается от изотермического тем, что после выдержки на высокотемпературной ступени сплав охлаждают на воздухе до комнатной температуры и лишь затем нагревают до температуры второй ступени, в то время как при изотермическом отжиге переход от высокой до низкой температуры осуществляют или охлаждением металла с печью, или переносом его из печи в печь [1].

Высокотемпературная ступень обработки должна быть ниже температуры полиморфного превращения, но выше температуры рекристаллизации сплава, что обеспечивает высокую стабильность β-фазы. Охлаждение с высокой температуры позволяет получить в структуре сплава метастабильную фазу. Чем выше температура нагрева и скорость охлаждения, тем большее количество высокотемпературной метастабильной фазы фиксируется в сплаве. В результате последующего нагрева и выдержки при более низких температурах эта фаза претерпевает распад, что позволяет сформировать в сплаве термически стабильную многофазную структуру с различным размером структурных составляющих. Количество и размер вторичной фазы будут зависеть от температуры нагрева на второй ступени и времени выдержки при этой температуре. Такая обработка

позволяет сформировать глобулярно-пластинчатую структуру и получить максимальное упрочнение сплава при сохранении удовлетворительных пластических свойств [1, 124, 125].

Сплавы на основе титана и алюминидов титана чувствительны к скорости нагрева и охлаждения [32, 124, 126]. Вследствие низкой теплопроводности в процессе ускоренного нагрева или охлаждения в материале возникают большие термические напряжения, которые могут приводить даже к его растрескиванию [127]. Поэтому скорость охлаждения титановых сплавов с температуры отжига регламентируется.

Вышеперечисленные закономерности формирования структуры и влияния их на механические свойства при обработке титановых сплавов учитывались при разработке различных режимов термической обработки сплава ВТИ-4 на основе орто-фазы для получения требуемого уровня свойств полуфабрикатов [128, 129].

На первом этапе работы исследовалось влияние температуры первой и второй ступеней термической обработки и скорости охлаждения на формирование структуры и твердость прутка из сплава ВТИ-4.

Температуры нагрева на первой и второй ступенях обработки выбраны в пределах двухфазной (β+О)-области (см. п. 3.1) и составили 900° и 980°С для первой ступени и 850°С – для второй. Соотношение объемных долей β- и О-фаз при этих температурах различно. Наличие в структуре сплава большей объемной доли β-фазы при температуре 980°С позволит зафиксировать большее количество метастабильной фазы при охлаждении, а наличие некоторого количества первичной О-фазы при этой температуре будет способствовать формированию структурных составляющих с различными размером и морфологией в процессе изотермической выдержки на второй ступени.

После нагрева до 980°С образцы выдерживали в течение одного часа, при 900°С – 4 часа. Время выдержки при низкотемпературной обработке увеличено до 12 часов, так как диффузионные процессы в сплаве ВТИ-4 проходят медленнее, чем в промышленных титановых сплавах, вследствие большого содержания β-стабилизирующих элементов с высокой температурой плавления (ниобий, молибден и ванадий), которые имеют низкую диффузионную подвижность в титановом сплаве [116].

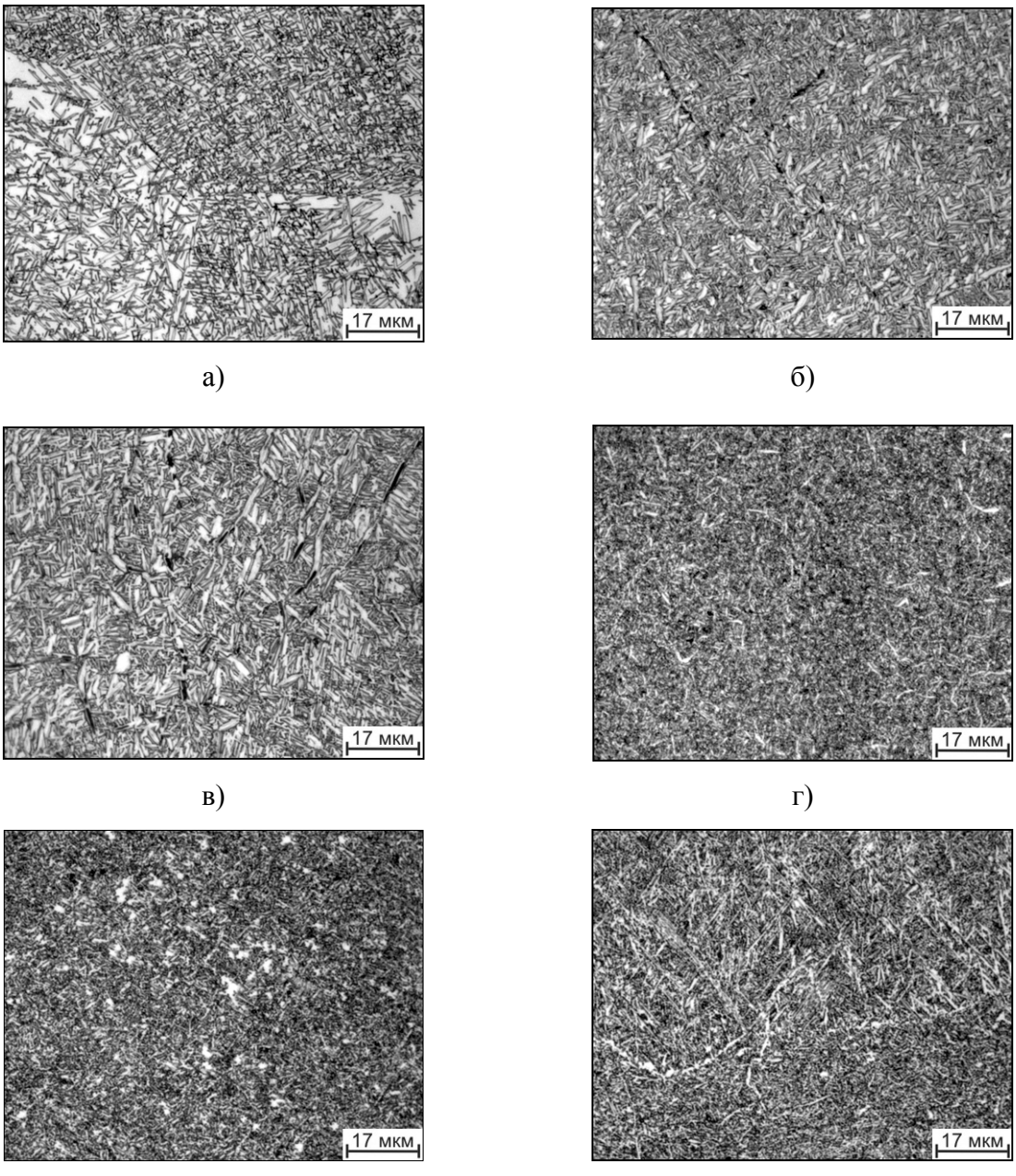
Установлено, что охлаждение образцов до нормальной температуры после нагрева и выдержки при температуре 980°С приводит к формированию двухфазной (β+О)-структуры с более однородным распределением частиц О-фазы, имеющих тонкопластинчатое строение, в объеме β-зерен (рис. 3.7 а-в) по сравнению с исходным состоянием (см. рис. 3.6), при этом твердость сплава снижается с 46,0 до 37,0 ед. HRC (табл. 3.6) в связи с фиксацией большого количества более пластичной β-фазы и снятием внутренних напряжений в процессе отжига.

После охлаждения на воздухе в структуре сплава наблюдается большее количество метастабильной β-фазы (рис. 3.7 а), чем при более медленном охлаждении (рис. 3.7 б, в). Уменьшение скорости охлаждения с 10 К/с (воздух) до 0,01 К/с сопровождается также увеличением размера частиц О-фазы и их некоторой сфероидизацией, что приводит к снижению твердости с 37,0 до 32,0 ед. HRC (табл. 3.6).

Охлаждение на воздухе после изотермической выдержки при 900°С приводит к формированию мелкодисперсной (β+О)-структуры (рис. 3.7 г). Твердость сплава выше, чем после охлаждения на воздухе с 980°С, и составляет 40,5 ед. HRC (табл. 3.6), что обусловлено наличием меньшего количества метастабильной β-фазы в сплаве после охлаждения с более низкой температуры (β+О)-области и мелкодисперсных частиц О-фазы.

Сплав ВТИ-4 после охлаждения с температуры 850°С также имеет мелкодисперсную (β+О)-структуру (рис. 3.7 д, е), причем уменьшение скорости охлаждения с 10 до 0,1 К/с (печь) не оказывает влияние на размер частиц О-фазы и твердость сплава, которая находится на уровне 41,0 ед. HRC (табл. 3.3).

Таким образом, на структуру и твердость сплава на основе орто-фазы большое влияние оказывает скорость охлаждения после высокотемпературной ступени обработки: уменьшение скорости охлаждения приводит, с одной стороны, к сохранению в структуре меньшего количества метастабильной β-фазы за счет реализации β→О-превращения, что должно вносить вклад в увеличение твердости сплава, однако, с другой стороны, в условиях медленного охлаждения в орто-сплаве происходит интенсификация диффузионных процессов и укрупнение структурных составляющих сплава, что должно приводить к снижению твердости.



а) б)

в) г)

д) е)

Рисунок 3.7 – Микроструктура образцов прутка из сплава ВТИ-4 после различных режимов термической обработки: а) 980°С, 1 час, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух); б) 980°С, 1 час, $V_{охл.}$=0,1 К/с (печь); в) 980°С, 1 час, $V_{охл.}$=0,01 К/с (печь); г) 900°С, 4 часа, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух); д) 850°С, 12 ч., $V_{охл.}$=10 К/с (воздух); е) 850°С, 12 ч., $V_{охл.}$=0,1 К/с (печь)

Таблица 3.6 – Твёрдость образцов прутка из сплава ВТИ-4 после различных режимов термической обработки

Режим термической обработки	Твердость, ед. HRC
Исходное состояние	46,0
980°С, 1 час, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух)	37,0
980°С, 1 час, $V_{охл.}$=0,1 К/с (печь)	35,0
980°С, 1 час, $V_{охл.}$=0,01 К/с (печь)	32,0
900°С, 4 часа, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух)	40,5
850°С, 12 ч., $V_{охл.}$=10 К/с (воздух)	41,0
850°С, 12 ч., $V_{охл.}$=0,1 К/с (печь)	41,5

Снижение температуры изотермической выдержки приводит к увеличению твердости сплава (табл. 3.6) за счет формирования мелкодисперсной структуры (рис. 3.7 г-е). Также установлено, что скорость охлаждения после выдержки на низкотемпературной ступени не оказывает влияния на структуру и твердость сплава (рис. 3.7 д, е; табл. 3.6), что обусловлено замедленным протеканием диффузионных процессов в данных условиях.

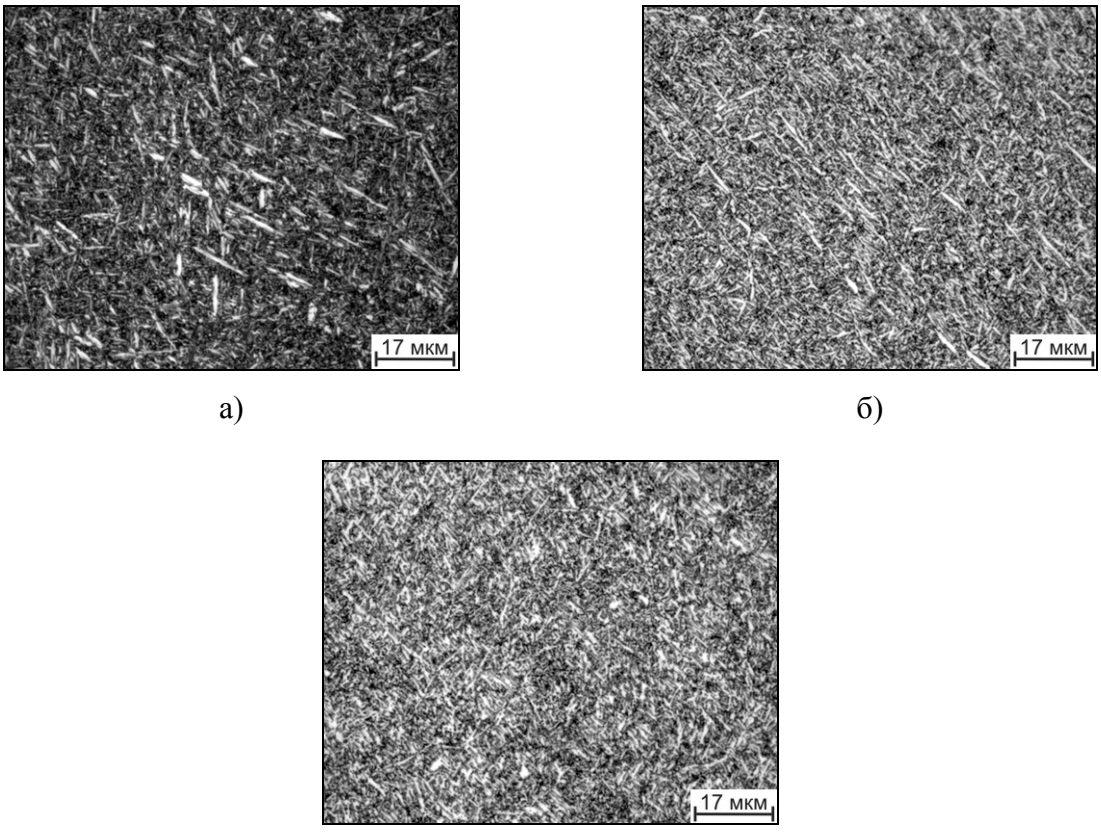
Влияние двухступенчатого режима термической обработки на твердость сплава ВТИ-4 оценивалось в зависимости от температуры нагрева на первой ступени, которая составила 980°, 940° и 900°С. В зависимости от выбранной температуры нагрева также выбиралось время выдержки на высокотемпературной ступени: при понижении температуры с 980°С до 900°С время выдержки увеличивалось с 1 часа до 4 часов для наиболее полной реализации диффузионных процессов. Скорость охлаждения после первой ступени составила 10 К/с, а изотермическая выдержка на второй ступени проводилась при температуре 850°С в течение 6 часов с последующим охлаждением на воздухе (10 К/с).

Исследование показало, что с увеличением температуры нагрева на первой ступени твердость сплава увеличивается (табл. 3.7), так как в процессе охлаждения с более высокой температуры (β+О)-области в сплаве образуется большее количество метастабильной β-фазы (рис. 3.7 а), распад которой при дальнейшей изотермической выдержке на низкотемпературной ступени приводит к формированию большого числа мелкодисперсных вторичных частиц О-фазы (рис. 3.8), наличие которых способствует увеличению твердости до 40,0 ед. HRC.

Таблица 3.7 – Твёрдость и механические свойства образцов прутка из сплава ВТИ-4 после двухступенчатых режимов термической обработки

Режим термической обработки	Твердость, ед. HRC	Механические свойства			
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %
980°С, 1 час, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух)*	40,0	1090	960	5,0	7,0
940°С, 2 часа, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух)*	38,0	-	-	-	-
900°С, 4 часа, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух)*	38,0	1100	990	7,0	3,0
850°С, 12 ч., $V_{охл.}$=10 К/с (воздух)	41,0	1110	1010	3,0	6,0

* После охлаждения с первой ступени образцы подвергались выдержке в течение 6 часов при температуре 850°С с последующим охлаждением на воздухе



а) б)

в)

Рисунок 3.8 – Микроструктура образцов прутка из сплава ВТИ-4 после двухступенчатых режимов термической обработки в зависимости от температуры нагрева на первой ступени: а) 980°С, 1 час, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух); б) 940°С, 2 часа, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух); в) 900°С, 4 часа, $V_{охл.}$=10 К/с (воздух) с последующей изотермической выдержкой в течение 6 часов при 850°С с последующим охлаждением на воздухе

После охлаждения на воздухе с более низких температур (β+О)-области – 940° и 900°С – в сплаве содержится меньше метастабильной β-фазы, последующий распад которой в процессе выдержки на низкотемпературной ступени хотя и приводит к формированию вторичной О-фазы, однако количество мелкодисперсных частиц незначительно. В то же время изотермическая выдержка при низкой температуре приводит к укрупнению частиц первичной О-фазы (рис. 3.8 б, в), что способствует снижению твердости до 38,0 ед. HRC (табл. 3.7) по сравнению с твердостью сплава после одноступенчатого отжига при той же температуре (см. табл. 3.6 – 40,5 ед. HRC после охлаждения на воздухе с температуры 900°С).

Испытание на растяжение образцов сплава ВТИ-4 после двухступенчатой термической обработки проводился по режимам с нагревом на первой ступени до 980° и 900°С (табл. 3.7). Для сравнения также приведены результаты механических испытаний образцов подвергнутых одноступенчатому отжигу при температуре 850°С.

Результаты испытаний показали, что уровень прочности после различных режимов соответствует ~1100 МПа, однако наилучшими пластическими свойствами сплав обладает после двухступенчатого отжига с температурой нагрева на первой ступени 980°С – относительное удлинение на уровне 4,0-6,0% и относительное сужение – 5,0-8,0% (табл. 3.7). Термическая обработка с высокотемпературной ступенью 900°С также обеспечивает хороший уровень относительного удлинения сплава, однако обработка по данному режиму занимает более длительное время, что связано с риском образования более плотного слоя окалины, требующей механического удаления. Простой изотермический отжиг при температуре 850°С приводит к незначительному повышению прочностных свойств (табл. 3.7), однако относительное удлинение находится на достаточно низком уровне (2-4%). Обработка по такому режиму может быть рекомендована для снятия внутренних напряжений, когда не требуется повышенный уровень пластических свойств.

Влияние скорости охлаждения после первой ступени термической обработки на формирование структуры и кратковременные механические свойства при нормальной температуре прутка из сплава ВТИ-4 было исследовано на образцах,

подвергнутых двухступенчатому режиму с температурой нагрева на первой ступени 980°С. Охлаждение сплава после выдержки на высокотемпературной ступени проводилось на воздухе со скоростью 10 К/с и в печи со скоростями 0,1 и 0,01 К/с. Охлаждение образцов после изотермической выдержки в течение 6 часов при температуре 850°С проводилось на воздухе.

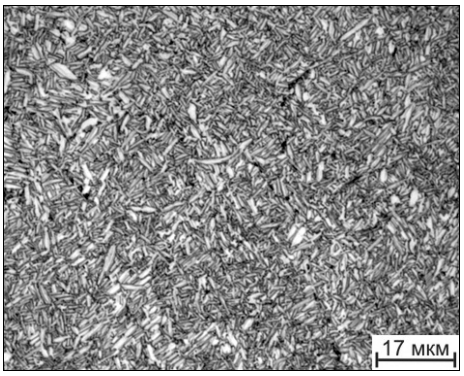
Как было установлено выше, в процессе изотермической выдержки в структуре образца, подвергнутого охлаждению на воздухе с первой ступени, происходит распад метастабильной β-фазы с выделением большого количества мелкодисперсной О-фазы (см. рис. 3.8 а). В результате такой двухступенчатой обработки предел прочности сплава оказывается максимален и составляет 1090 МПа при пластичности на уровне 4–6% (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Влияние скорости охлаждения с первой (высокотемпературной) ступени двухступенчатой термической обработки (980°С) на механические свойства образцов прутка из сплава ВТИ-4*

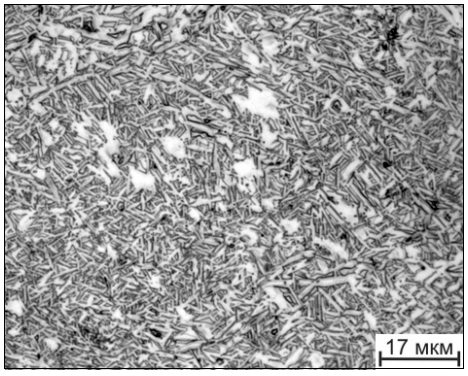
Скорость охлаждения	Механические свойства			
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %
10 К/с (воздух)	1090	960	5,0	7,0
0,1 К/с (печь)	1010	830	8,0	10,0
0,01 К/с (печь)	990	790	10,0	9,0

* После охлаждения с первой ступени образцы подвергались выдержке в течение 6 часов при температуре 850°С с последующим охлаждением на воздухе

С уменьшением скорости промежуточного охлаждения происходит укрупнение структурных составляющих β- и О-фаз за счет активного протекания диффузионных процессов, способствующих росту как первичных, так и вторичных частиц О-фазы, образующихся в процессе β→О-превращения при охлаждении сплава с высокотемпературной ступени (рис. 3.9 а, б). Чем медленнее скорость охлаждения, тем более крупные частицы О-фазы наблюдаются в структуре сплава (рис. 3.9 б). В результате этого пластичность постепенно возрастает до 10%, а прочность снижается до 990 МПа при скорости промежуточного охлаждения 0,01 К/с (табл. 3.8).



а)



б)

Рисунок 3.9 – Микроструктура образцов прутка из сплава ВТИ-4 после двухступенчатой термической обработки: нагрев до 980°С, выдержка 1 час, охлаждение со скоростью 0,1 К/с (а) и 0,01 К/с (б) до второй ступени и изотермическая выдержка в течение 6 часов при 850°С с последующим охлаждением на воздухе.

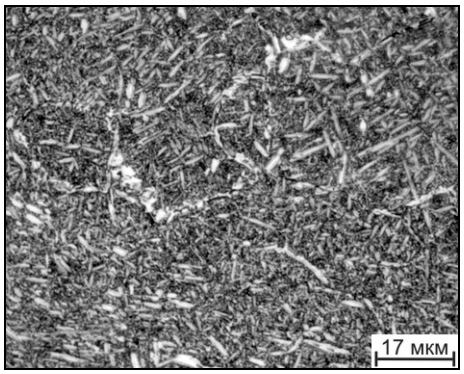
Таким образом, большое влияние на структуру и свойства полуфабриката из сплава ВТИ-4 оказывает скорость охлаждения с высокотемпературной ступени обработки – увеличение скорости охлаждения приводит к повышению прочности и снижению пластических свойств за счет формирования мелкодисперсной структуры, а при понижении скорости охлаждения на три порядка (с 10 К/с до 0,01 К/с) происходит укрупнение структурных составляющих, способствующее повышению пластических свойств в два раза и снижению прочности до удовлетворительных значений.

Влияние температуры изотермической выдержки (второй ступени обработки) на механические свойства сплава ВТИ-4 исследовали на образцах, которые после нагрева и выдержки при температуре 980°С подвергались охлаждению на воздухе. Температура нагрева на низкотемпературной ступени составила 850° (см. рис. 3.8 а), 825° и 800°С, далее образцы охлаждались на воздухе. Микроструктура образцов после выдержки при температурах 825°С и 800°С представлена на рис. 3.10.

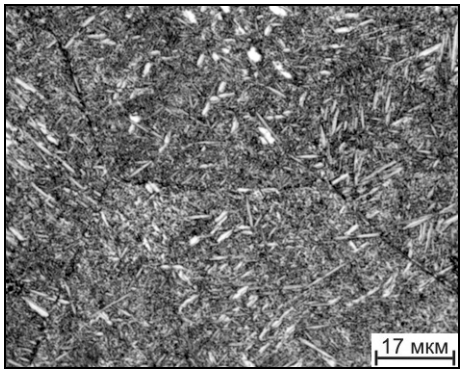
Изотермическая выдержка при температуре 825°С в течение 6 часов приводит к повышению прочности до 1120 МПа и небольшому снижению пластичности (δ до 3,0-5,0%) по сравнению со значениями, полученными после выдержки при 850°С (см. табл. 3.8), за счет формирования более мелкодисперсной О-фазы в процессе изотермической выдержки на второй ступени (рис. 3.10 а; табл. 3.9).

Понижение температуры изотермической выдержки до 800°С приводит к увеличению прочности до 1170 МПа, сопровождающемуся снижением относительного удлинения до 2,0-4,0% (табл. 3.9), за счет еще большей диспергации структуры (рис. 3.10 б).

Таким образом, проведенные исследования показали, что понижение температуры изотермической выдержки на низкотемпературной ступени обработки на 50°С способствует формированию структуры с большой степенью дисперсности за счет образования большого количества мелкодисперсных частиц О-фазы при распаде β-фазы, рост которых в условиях низких температур и замедленных диффузионных процессов затруднен, что приводит к увеличению прочности и снижению пластичности.



а)



б)

Рисунок 3.10 – Микроструктура образцов прутка из сплава ВТИ-4 после изотермической выдержки в течение 6 часов при температурах 825°(а) и 800°(б).
Предварительно образцы были охлаждены на воздухе с температуры 980°С.

Таблица 3.9 – Влияние температуры изотермической выдержки на механические свойства образцов прутка из сплава ВТИ-4*

Температура изотермической выдержки, °С	Механические свойства			
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %
850	1090	960	5,0	7,0
825	1120	1010	4,0	4,0
800	1170	1080	3,0	4,0

* Предварительно образцы охлаждались на воздухе после выдержки в течении 1 часа при температуре 980°С

На основании проведенных исследований была разработана схема двухступенчатой термической обработки сплава ВТИ-4 (рис. 3.11), обеспечивающая получение различного структурного состояния полуфабриката и уровня механических свойств [128, 129].

Опробованные режимы термической обработки позволили сформировать в сплаве структуру с различным размером структурных составляющих, что оказывает существенное влияние на свойства полуфабриката, и могут применяться для различных полуфабрикатов в зависимости от требуемого уровня свойств и необходимости дальнейших операций формоизменения. Так, за счет увеличения скорости охлаждения до 10К/с между высокотемпературной и низкотемпературной ступенями обработки удается получить высокий уровень прочностных свойств с сохранением удовлетворительного уровня пластичности (~4-6%). А для достижения более высоких пластических свойств (~10%) скорость охлаждения между ступенями следует уменьшить до 0,01К/с. Также установлено, что для достижения высокого уровня прочности при сохранении пластичности на уровне 2-4% необходимо понизить температуру изотермической выдержки на низкотемпературной ступени обработки на 50°С.

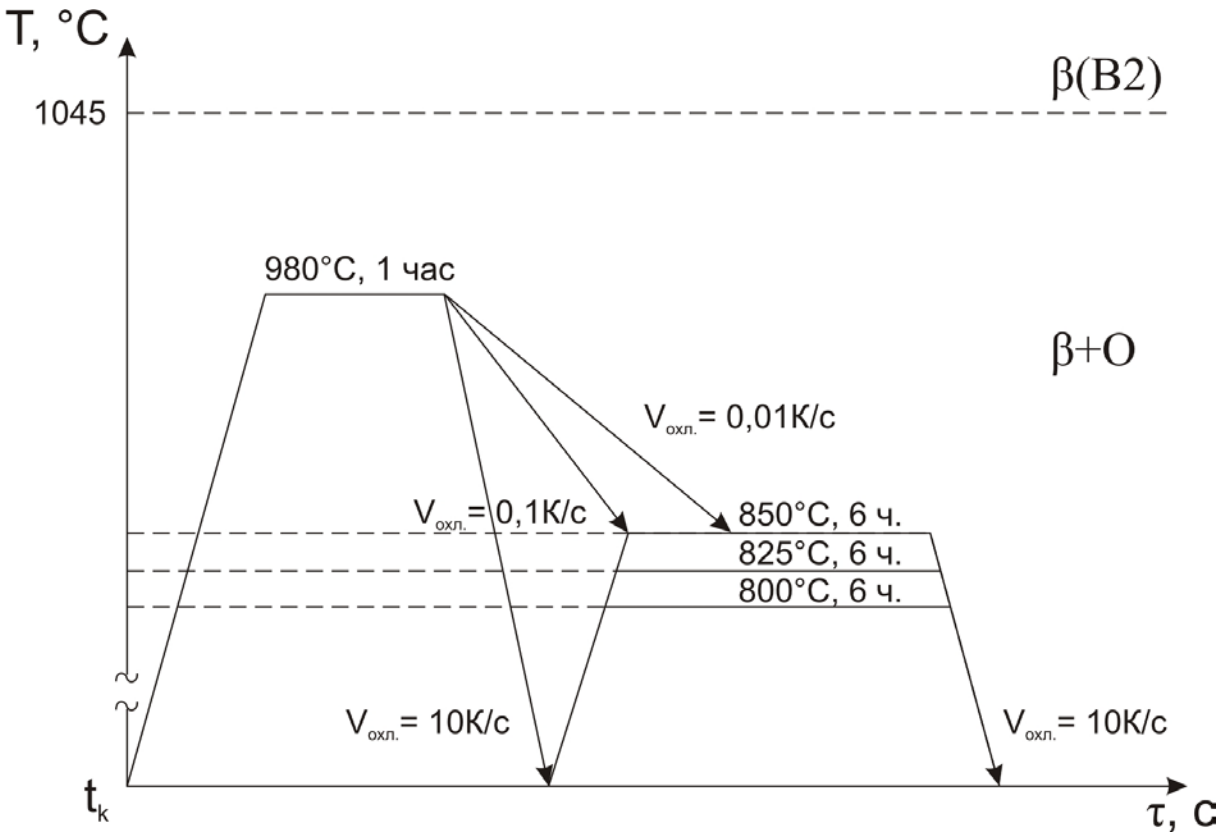


Рисунок 3.11 – Схема двухступенчатой термической обработки сплава ВТИ-4

Выводы по главе III

1. Исследовано влияние технологии выплавки на распределение легирующих элементов по сечению слитка жаропрочного сплава ВТИ-4. Показано, что проведение тройного переплава с использованием вакуумно-дуговой гарнисажной печи для второго переплава позволяет получить однородное распределение легирующих элементов, в первую очередь ниобия, по сечению слитка с разбросом содержания легирующих элементов не более 0,5 масс.%.

2. Методом пробных закалок определены температурные интервалы фазовых областей в сплаве ВТИ-4. Установлено, что в зависимости от температуры нагрева существуют следующие фазовые области: при температурах выше 1050°С – В2-область, в температурном интервале 800°–1045°С – двухфазная (β+О)-область, α_2-фазы во всем исследованном температурном интервале обнаружено не было.

3. Проведенные испытания на осадку образцов из сплава ВТИ-4 показали, что деформация слитка в В2-области может проводиться со степенями деформации более 70%, а деформация в (β+О)-области – менее 50%.

4. На основании предварительных исследований по влиянию различных режимов термической обработки на структуру и твердость сплава был разработан двухступенчатый режим термической обработки, позволяющий получить в прутке из сплава ВТИ-4 регламентированную структуру с заданным комплексом механических свойств. Термическая обработка заключается в проведении двухступенчатого отжига с различной скоростью охлаждения между высокотемпературной и низкотемпературной ступенями обработки – от 0,01 до 10 К/с. Температура нагрева на первой ступени составляет 980°С, на второй – варьируется в интервале 800°-850°С. Указанные температуры соответствуют двухфазной (β+О)-области, но различаются количественным соотношением фаз.

5. Установлено, что на механические свойства полуфабриката из сплава ВТИ-4 оказывает влияние скорость охлаждения с высокотемпературной ступени обработки – увеличение скорости охлаждения до 10 К/с приводит к увеличению прочности до 1090 МПа при сохранении удовлетворительного уровня пластичности 4-6% за счет формирования мелкодисперсной структуры. При медленном промежуточном охлаждении (0,01 К/с) пластичность возрастает до

10%, а прочность снижается на 100 МПа, что обусловлено укрупнением структурных составляющих в процессе медленного охлаждения.

6. Показано, что при снижении температуры изотермической выдержки на низкотемпературной ступени с 850° до 800°С предел прочности увеличивается на 80 МПа (до 1170 МПа), однако при этом происходит снижение пластичности до 3%.

8. Разработанные режимы термической обработки сплава ВТИ-4 на примере пруткового полуфабриката позволили сформировать в сплаве структуру с различным размером структурных составляющих. Полученные результаты позволяют прогнозировать изменение прочностных и пластических свойств и для других видов полуфабрикатов сплава ВТИ-4 в зависимости от требуемого уровня механических свойств и необходимости проведения дальнейших операций формоизменения.

Глава IV. Влияние дополнительного легирования водородом на формирование фазового состава, структуры и деформируемость жаропрочного интерметаллидного сплава ВТИ-4

Помимо различных режимов термической обработки, эффективным способом управления структурно-фазовым состоянием для достижения необходимого уровня технологических свойств титановых сплавов является термоводородная обработка [1.60]. Являясь временным легирующим элементом, водород способен повлиять на механизм и кинетику фазовых превращений в сплавах, перераспределение легирующих элементов между фазами, изменение морфологии структурных составляющих, а также способствует повышению технологической пластичности труднодеформируемых сплавов. Все эти эффекты доказаны и хорошо изучены в отношении промышленных титановых сплавов различного назначения [48, 60, 97, 98, 103]. Исследования легирования водородом сплавов на основе интерметаллидов Ti_3Al и TiAl, отраженные в немногочисленных публикациях, свидетельствуют о благоприятном влиянии водорода на структуру и деформационную обработку данных материалов [68-82]. Однако в силу присущим им низким пластическим свойствам значительного улучшения технологичности, особенно в отношении TiAl, достичь не удается.

Вопрос об исследованиях в области водородных технологий орто-сплавов остается малоизученным, и о каком-либо практическом применении водородных технологий относительно получения различного рода полуфабрикатов и разработке режимов термоводородной обработки орто-сплавов практически нет сведений. Однако решение данного вопроса является актуальным в свете перспективности орто-сплавов для применения в качестве жаропрочных материалов в современной авиационной технике.

В данной главе исследованы закономерности формирования структуры и фазового состава сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb при дополнительном легировании водородом и различных температурах обработки. На основании полученных данных построена диаграмма сплав – водород, которая позволит разрабатывать режимы термоводородной обработки сплава для получения требуемых структуры и уровня свойств полуфабрикатов и изделий.

4.1 Формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4 при наводороживающем отжиге

Наводороживание деформированного полуфабриката из сплава ВТИ-4 проводилось до концентраций 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4% водорода при температурах 900-950°С после изотермической выдержки в течение 30 минут. При введении 0,1% насыщение водородом проводилось за один цикл; для введения 0,2 и 0,3% после первого цикла наводороживания до 0,1% проводился повторный набор водорода в реторту до требуемой концентрации. Введение 0,4% водорода происходило за 3 цикла. Различная продолжительность наводороживающего отжига связана со снижением диффузионной подвижности основных легирующих элементов при введении в сплав водорода [60, 130], в связи с чем диффузия атомов водорода от поверхности вглубь образца при увеличении его концентрации требует большего времени выдержки.

На данном этапе работы исследовалось влияние дополнительного легирования водородом на структуру и фазовый состав сплава [131], а также на изменение периодов кристаллических решеток и атомных объемов фаз после наводороживающего отжига. Изменение количественного соотношения фаз оценивалось по относительному изменению интегральных интенсивностей отражений, полученных методом РСФА. Атомные объемы фаз (Ω_β, Ω_O) вычислялись по следующим формулам [60]:

$$\Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2} \quad (4.1);$$

$$\Omega_O = \frac{a_O \cdot b_O \cdot c_O}{16} \quad (4.2),$$

где a_β, a_O, b_O, c_O – параметры кристаллических решеток β- и О-фаз.

Морфология структурных составляющих в титановых сплавах во многом определяется упругой энергией межфазной границы, которая в свою очередь зависит от размерного несоответствия исходной и новой фазы – объемного эффекта превращения, который оценивается по соотношению:

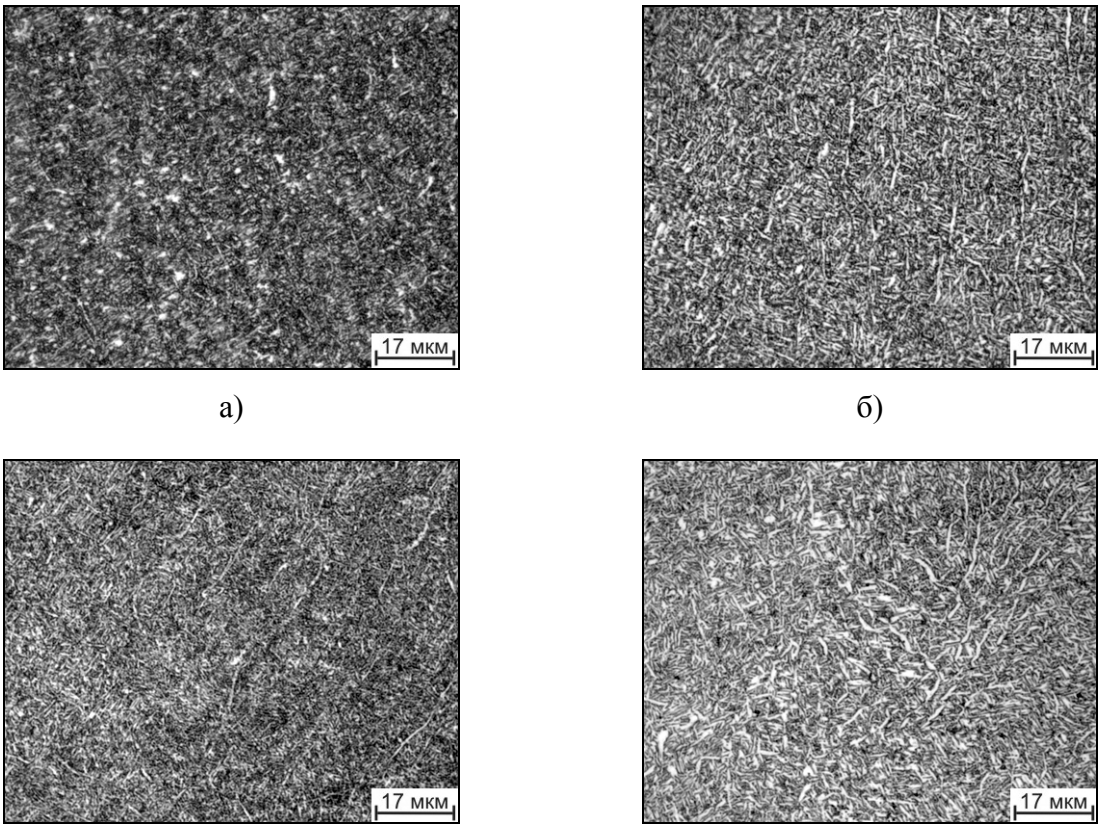
$$\Delta = \frac{\Omega_\beta - \Omega_O}{\Omega_\beta}, \% \quad (4.3)$$

Как было показано в п. 3.1, структура исходного пруткового полуфабриката (0,006%Н) представлена мелкодисперсной смесью β- и О-фаз с неоднородным распределением частиц О-фазы в объеме β-зерна (см. рис. 3.6). Параметр a_β решетки β-фазы составляет 0,3240 нм.

После легирования сплава 0,1 и 0,2% водорода фазовый состав также представлен β- и О-фазами (рис. 4.1 и 4.2 б, в). Распределение частиц О-фазы в объеме β-зерна после наводороживающего отжига становится более однородным, чему способствуют выдержка при температуре наводороживания, а также последующее медленное охлаждение до комнатной температуры со средней скоростью 0,02К/с. Структура сплава с содержанием водорода 0,1 и 0,2% имеет достаточно дисперсное строение с пластинчатой морфологией структурных составляющих, однако в микроструктуре сплава с 0,2% водорода наблюдаются более крупные пластины О-фазы (рис. 4.1 а, б).

С повышением концентрации водорода наблюдается смещение углов отражений в сторону меньших значений. Происходит уменьшение объемной доли β-фазы, при этом параметр a_β увеличивается с 0,3240 до 0,3317 нм (рис. 4.2 а-в, 4.3). Атомный объем β-фазы увеличивается более чем на 7% с 0,0170 до 0,0183 нм^3 (рис. 4.3, табл. 4.1). Такое значительное увеличение атомного объема β-фазы после наводороживания до 0,2%Н с учетом уменьшения ее объемной доли обусловлено обогащением β-фазы водородом и, возможно, обеднением ее алюминием [60, 88]. Уменьшение интегральной интенсивности отражений от β-фазы и увеличение таковой от О-фазы свидетельствует о том, что под действием водорода инициируется β→О-превращение.

Увеличение параметров кристаллической решетки О-фазы с увеличением содержания водорода в сплаве (рис. 4.3) свидетельствует о его небольшом растворении в ней. Водород сравнительно мало влияет на атомный объем О-фазы, относительное изменение которого при увеличении концентрации водорода до 0,2% составляет небольшую величину – 1,8% (рис. 4.3, табл. 4.1). Значительное увеличение атомного объема β-фазы по сравнению с изменением такового для О-фазы свидетельствует о гораздо большей растворимости водорода в β-фазе, чем в О-фазе.



а) б)

в) г)

Рисунок 4.1 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4 после наводороживающего отжига до концентраций: а) 0,1%Н; б) 0,2%Н; в) 0,3%Н; г) 0,4%Н

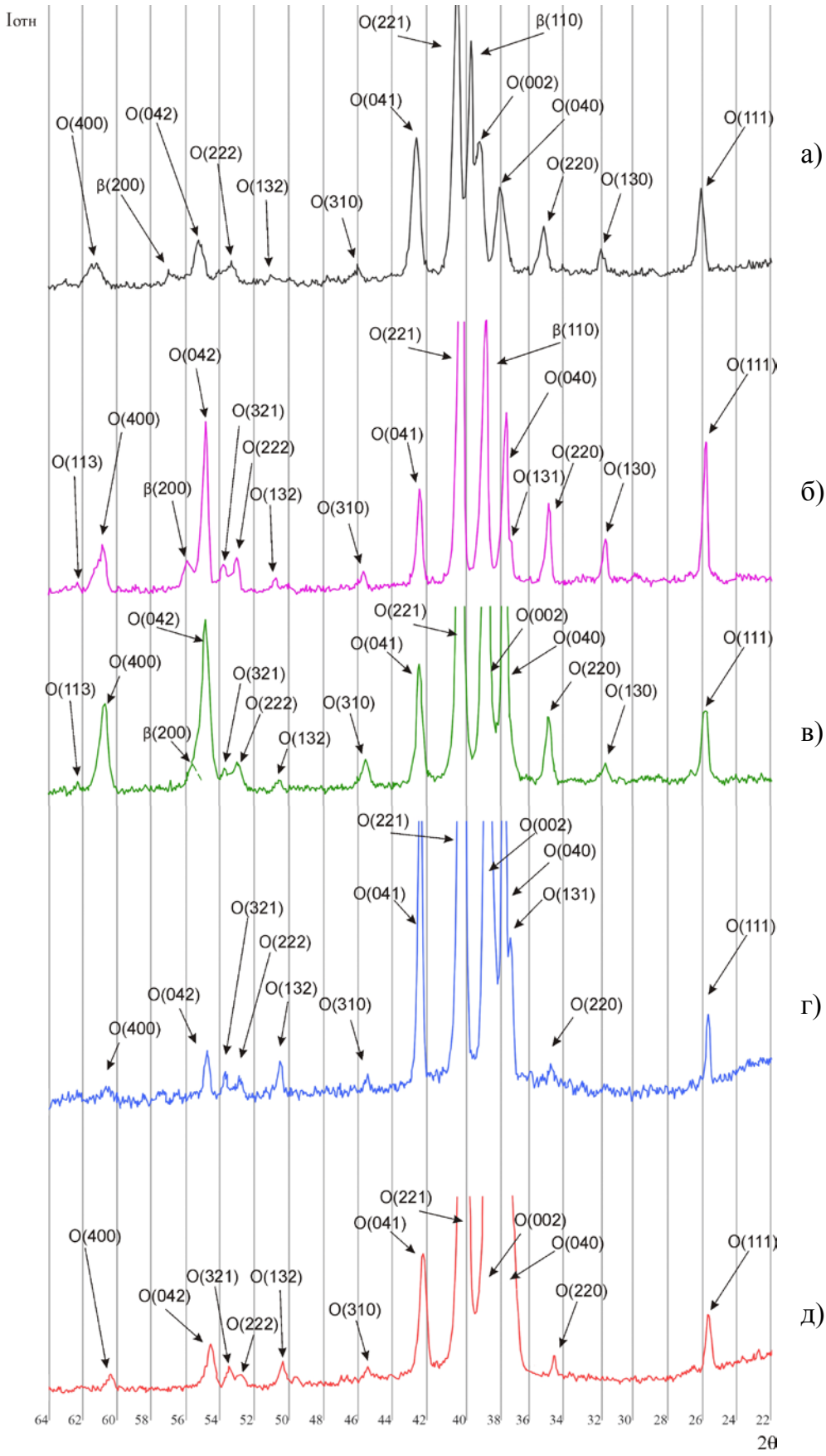


Рисунок 4.2 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4 после наводораживающего отжига до различных концентраций:
а) – исходный полуфабрикат (0,006%Н); б) – 0,1%Н; в) – 0,2%Н; г) – 0,3%Н; д) – 0,4%Н

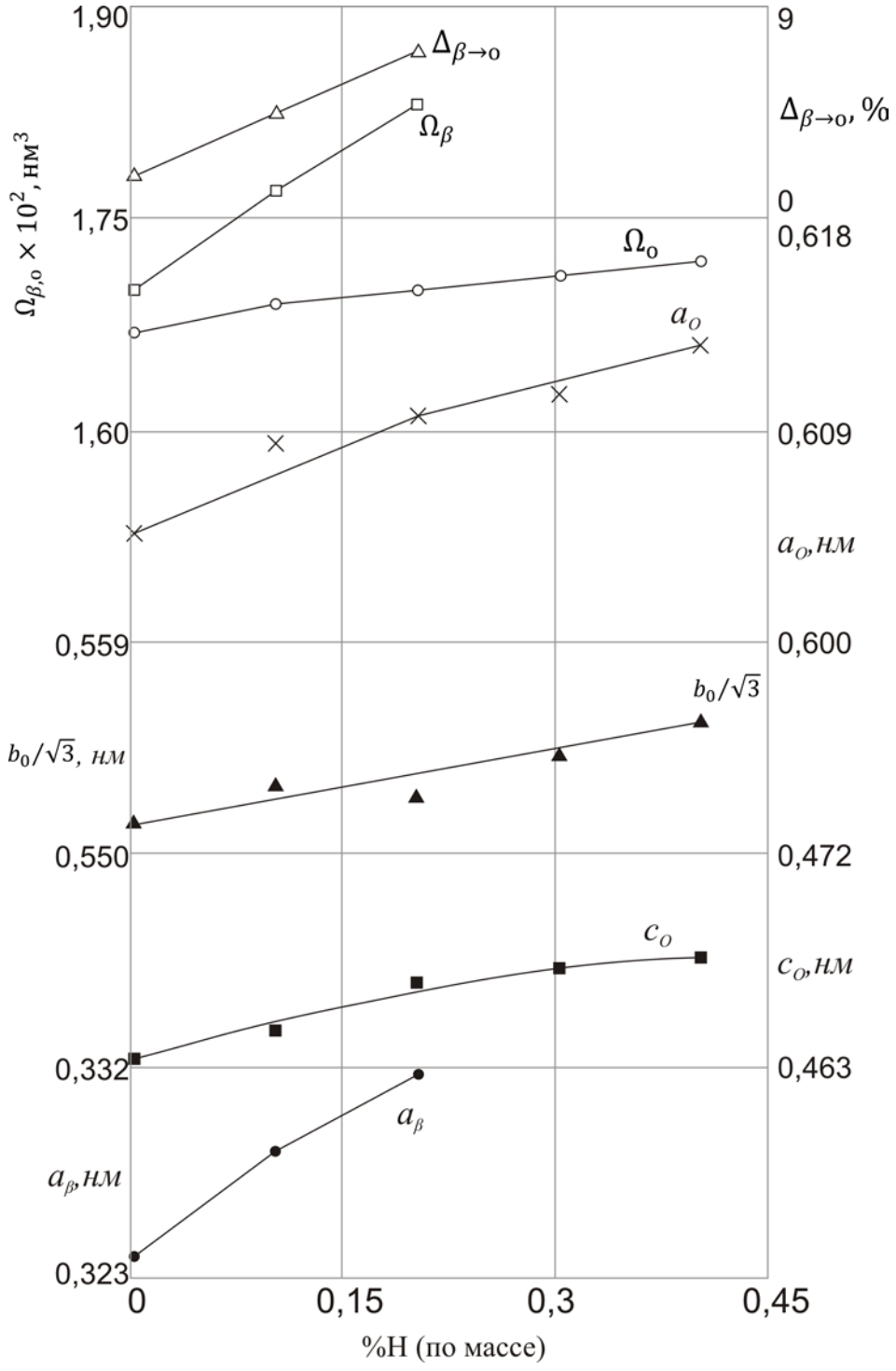


Рисунок 4.3 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_β, a_O, b_O, c_O) и атомных объемов β- (Ω_β) и О-фаз (Ω_O), а также объемного эффекта β→О превращения ($\Delta_{\beta\to O}$) в сплаве ВТИ-4 в зависимости от содержания водорода

Таблица 4.1 – Атомные объемы β- и О-фаз и объемный эффект β→О превращения в сплаве ВТИ-4 после наводороживающего отжига до различных концентраций водорода

Содержание водорода, масс. %	Ω_β, нм^3	Ω_O, нм^3	$\Delta_{\beta\to O}$, %
0,006	0,0170	0,0167	1,8
0,1	0,0177	0,0169	4,5
0,2	0,0183	0,0170	7,1
0,3	-	0,0171	-
0,4	-	0,0172	-

Подобная закономерность по данным РСФА также была отмечена в работе [89]. Помимо этого меньший атомный объем О-фазы обусловлен более высокой степенью ее легирования алюминием.

Увеличение концентрации водорода приводит к росту объемного эффекта β→О превращения ($\Delta_{\beta\to O}$) в 4 раза (с 1,8 до 7,1 %) (рис. 4.3, табл. 4.1). Известно [60], что малые объемные эффекты фазовых превращений способствуют зарождению и росту новой фазы в глобулярной форме, а большие объемные эффекты приводят к формированию пластинчатой структуры. В данном случае вследствие большого объемного эффекта β→О превращение должно сопровождаться значительным фазовым наклепом, и, следовательно, возможна «перекристаллизация» структуры с формированием мелких равноосных зерен новой фазы [60, 132]. Таким образом, увеличение объемного эффекта β→О превращения при легировании водородом способствует формированию новой фазы в форме пластин и в целом создает новые возможности управления формированием структуры и свойств орто-сплавов в процессе последующей термической обработки.

При введении в сплав 0,3 и 0,4% водорода РСФА не показал наличия в структуре сплава β-фазы (рис. 4.2 г, д), а атомный объем О-фазы увеличивается с 0,0167 нм^3 для исходного содержания водорода до 0,0172 нм^3 при содержании водорода 0,4% (табл. 4.1, рис. 4.3). Относительное изменение атомного объема О-фазы в данном случае составляет 3%.

В микроструктуре образца с содержанием водорода 0,4% наблюдается некоторое укрупнение пластин О-фазы по сравнению с образцами с меньшим

содержанием водорода (рис. 4.1 г), что, по-видимому, связано с протеканием коалесценции из-за более длительной выдержки при повышенных температурах в процессе наводороживания сплава и последующего охлаждения, в результате которых происходит формирование и рост частиц О-фазы.

Таким образом, при введении в сплав на основе Ti_2AlNb небольшого количества водорода (до 0,2%) сплав имеет двухфазную структуру при комнатной температуре с преобладанием объемной доли О-фазы, при этом растворение водорода происходит в основном в β-фазе, о чем свидетельствует значительное увеличение ее атомного объема. Объемный эффект β→О превращения возрастает до 7%, что способствует формированию частиц О-фазы с пластинчатой морфологией. При увеличении концентрации водорода до 0,4% структура сплава при комнатной температуре представлена только О-фазой. Стабилизация О-фазы обусловлена, по-видимому, завершением β→О превращения в процессе медленного охлаждения до комнатной температуры наводороженного сплава вследствие снижения энергии активации β→О превращения из-за наличия значительных микронапряжений в водородсодержащей β-фазе.

4.2 Влияние температуры нагрева под закалку на изменение фазового состава и структуры сплава ВТИ-4, дополнительно легированного водородом

Наводороженные до различных концентраций образцы затем подвергали серии пробных закалок в интервале температур 1200°-800°С с шагом 50°С. Затем разбивали определённые интервалы на 10°-20°С для более точного анализа и определения температурно-фазовых областей [133, 134]. Из проведенных ранее исследований [60, 130] известно, что при легировании титановых сплавов водородом происходит снижение диффузии основных легирующих элементов, поэтому время выдержки при нагреве под закалку было увеличено по сравнению с закалкой образцов, вырезанных из слитка, и составило от 30 минут до 4 часов в зависимости от температуры.

Сплав ВТИ-4, легированный 0,1%H

Исследование микроструктуры и данные рентгеноструктурного фазового анализа сплава ВТИ-4, легированного 0,1%H, после закалки показывают, что при температурах выше 1000°C сплав является однофазным и представлен B2 фазой (рис. 4.4 а, 4.5 а).

Закалка с температуры 950°C приводит к формированию двухфазной структуры, состоящей в основном из неупорядоченного β-твердого раствора и небольшого количества O-фазы (рис. 4.4 в, 4.5 б). Частицы O-фазы равномерно распределены в объеме β-зерна, имеют форму пластин различного размера и хаотично расположены друг относительно друга (рис. 4.4 в).

С понижением температуры закалки количество β-фазы уменьшается, а количество O-фазы, наоборот, увеличивается, и при температуре 800°C структура сплава представлена мелкодисперсной смесью β- и O-фаз (рис. 4.4 г, 4.5 в).

Для определения температуры B2/(β+O) перехода дополнительно проводили закалку с температуры 980°C, в результате которой в структуре сплава помимо неупорядоченной β-фазы наблюдаются мелкие хаотично расположенные частицы O-фазы, имеющие тонкопластинчатое строение (рис. 4.4 б). Таким образом, температура B2/(β+O) перехода в сплаве ВТИ-4, легированного 0,1%H, составила 990°C, что на 55°C ниже температуры полиморфного превращения в сплаве, содержащем 0,006% водорода (1045°C, см. гл. 3). Из этого следует, что при содержании водорода в количестве 0,1% β-фаза стабилизируется, и формирование O-фазы происходит при более низких температурах нагрева, чем в сплаве с исходным содержанием водорода.

Уменьшение количества β-фазы при понижении температуры закалки в исследуемом температурном интервале сопровождается увеличением параметра ее решетки на $32 \cdot 10^{-4}$ нм (с 0,3249 нм при 1050°C до 0,3281 нм при 800°C) и увеличением атомного объема на 3,5%, что свидетельствует о растворении водорода в решетке β-фазы и возможном обеднении ее алюминием (рис. 4.6, табл. 4.2). Параметры решетки O-фазы при уменьшении температуры нагрева увеличиваются незначительно, а изменение атомного объема O-фазы составляет всего 0,6%. Таким образом, бóльшая часть водорода растворяется в β-фазе, приводя к ее стабилизации при более низких температурах.

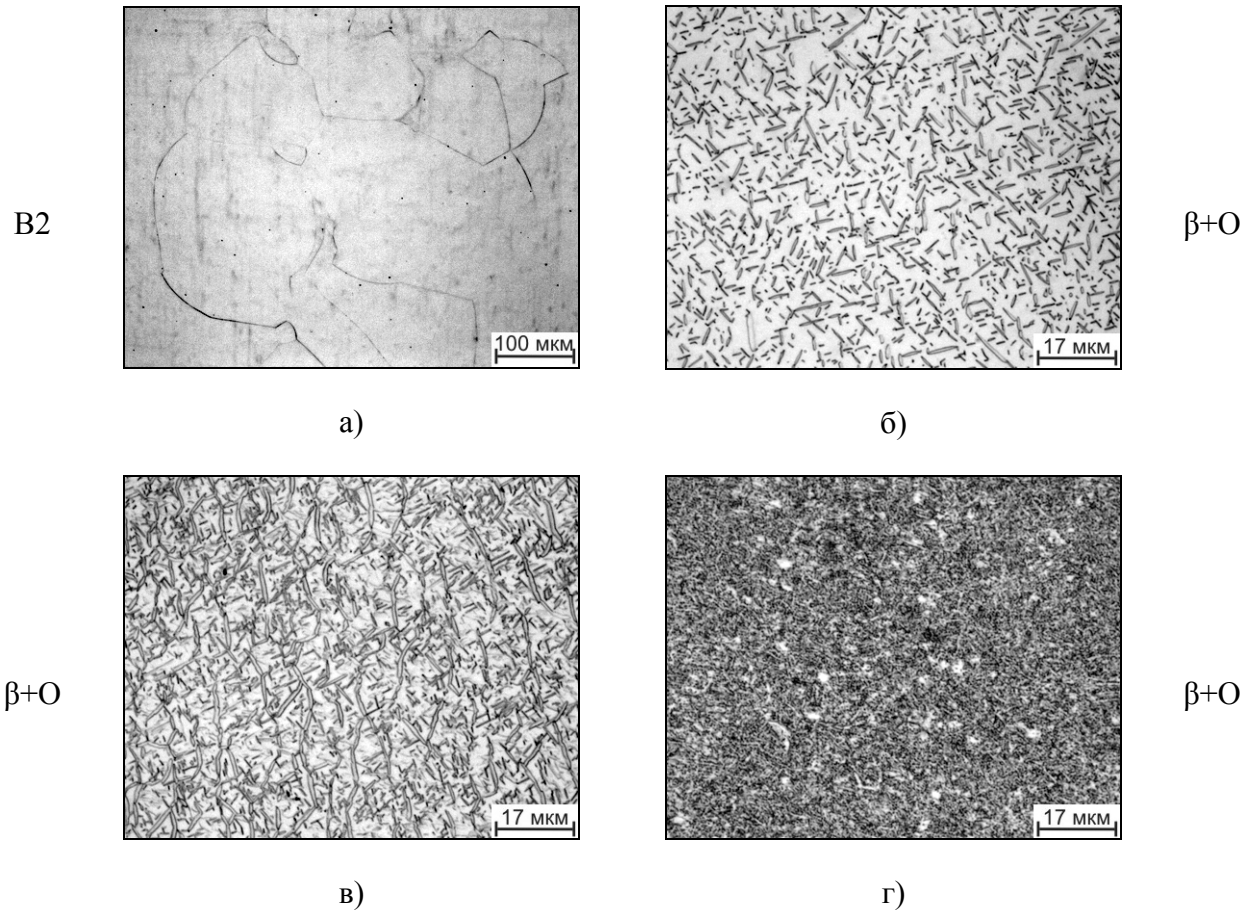


Рисунок 4.4 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,1%Н, после закалки с температур: а) 1000°С; б) 980°С; в) 950°С; г) 800°С

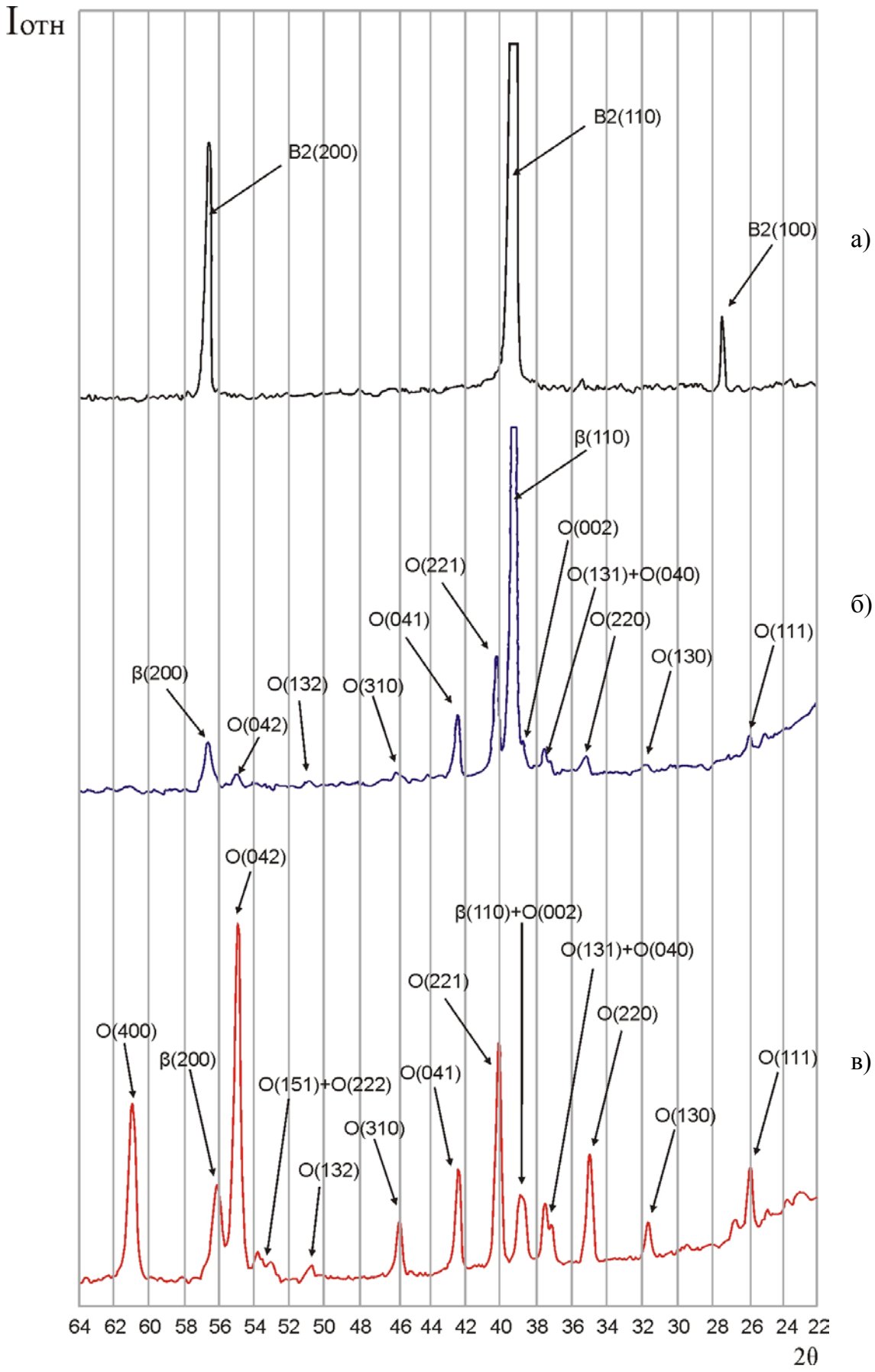


Рисунок 4.5 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,1%Н, после закалки с температур: а) 1000°С; б) 950°С; в) 800°С

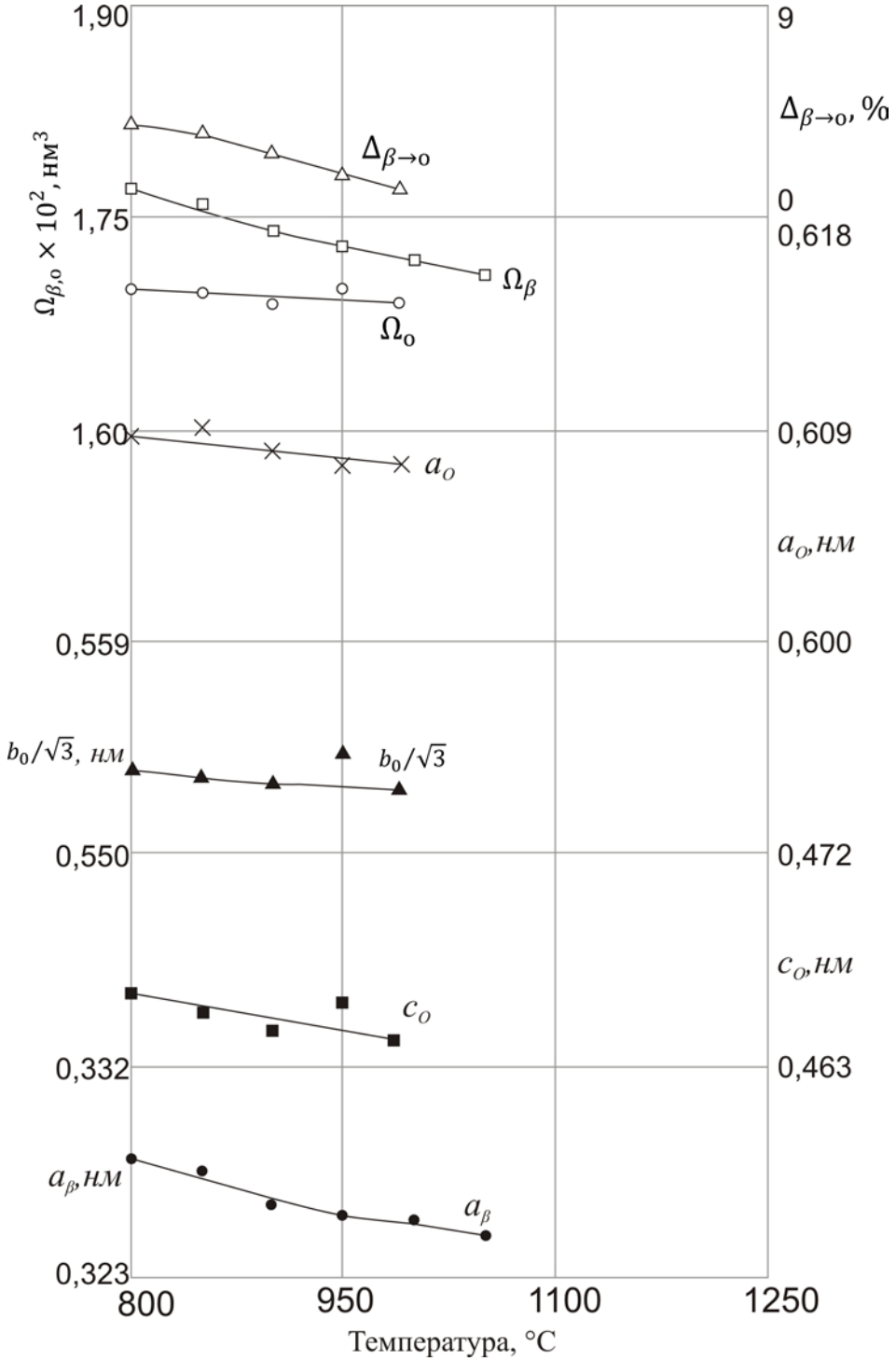


Рисунок 4.6 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_β, a_O, b_O, c_O) и атомных объемов β- (Ω_β) и О-фаз (Ω_O), а также объемного эффекта β→О превращения ($\Delta_{\beta\to O}$) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,1%Н, в зависимости от температуры нагрева под закалку

Таблица 4.2 – Атомные объемы β- и О-фаз и объемный эффект β→О превращения в сплаве ВТИ-4, легированного 0,1%Н, после закалки с различных температур

Т, °С	Ω_β, нм^3	Ω_O, нм^3	$\Delta_{\beta\to O}$, %
1050	0,0171	-	-
1000	0,0172	-	-
950	0,0173	0,0170	1,7
900	0,0174	0,0169	2,8
850	0,0176	0,0170	3,5
800	0,0177	0,0170	4,0

Понижение температуры нагрева с 950° до 800°С приводит к росту объемного эффекта β→О превращения более чем в 2 раза (табл. 4.2), то есть водород способствует значительному увеличению объемного несоответствия β- и О-фаз при снижении температуры.

Сплав ВТИ-4, легированный 0,2%Н

Анализ микроструктуры сплава ВТИ-4, легированного 0,2%Н, после закалки с температуры 1050°С показал, что в структуре сплава помимо неупорядоченной β-фазы присутствует небольшое количество частиц, имеющих, в отличие от сплава с 0,1%Н, различную морфологию – пластинчатую и глобулярную и расположенных по границам β-зерен так, что отдельные зерна практически полностью очерчены по периметру (рис. 4.7 в). Аналогично начинается процесс выделения α-фазы при медленном охлаждении из β- в (α+β)-область в промышленных титановых сплавах [105]. Данные РСФА показывают, что это частицы О- и α_2-фаз (рис. 4.8 б).

Для определения температуры перехода в однофазную область закалку осуществляли при более высоких температурах. Проведенные исследования показали, что данная температура лежит в интервале 1065°-1080°С. При закалке с температур выше 1080°С структура сплава однофазна и представлена упорядоченной В2-фазой (рис. 4.7 а, 4.8 а). При закалке с температуры 1065°С в структуре сплава обнаружены небольшие отдельные скопления частиц, в основном имеющих морфологию, близкую к глобулярной (рис. 4.7 б). Какой-либо закономерности в их расположении обнаружено не было.

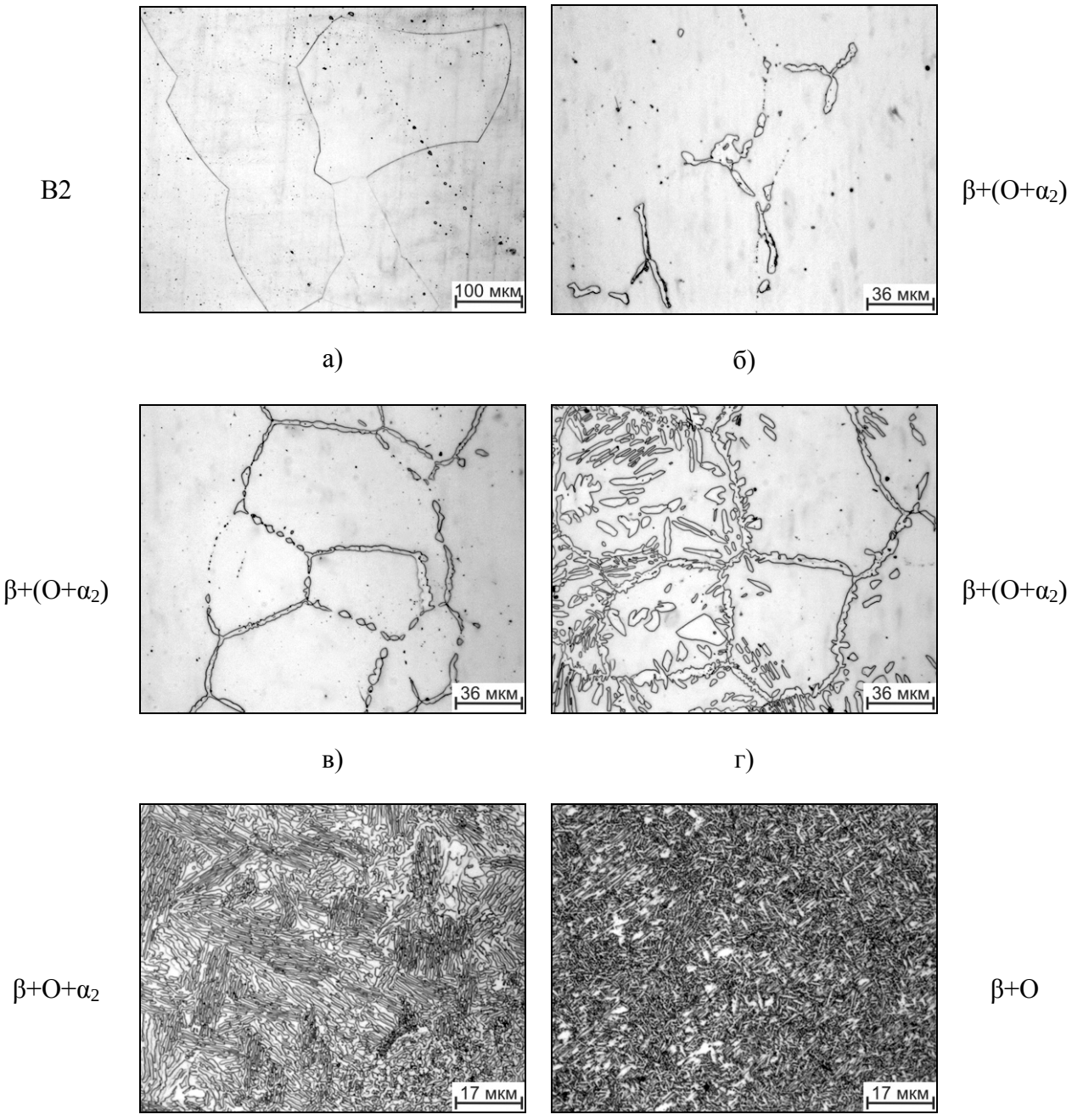


Рисунок 4.7 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,2%Н, после закалки с температур: а) 1080°С; б) 1065°С; в) 1050°С; г) 1000°С; д) 950°С; е) 800°С. (В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве)

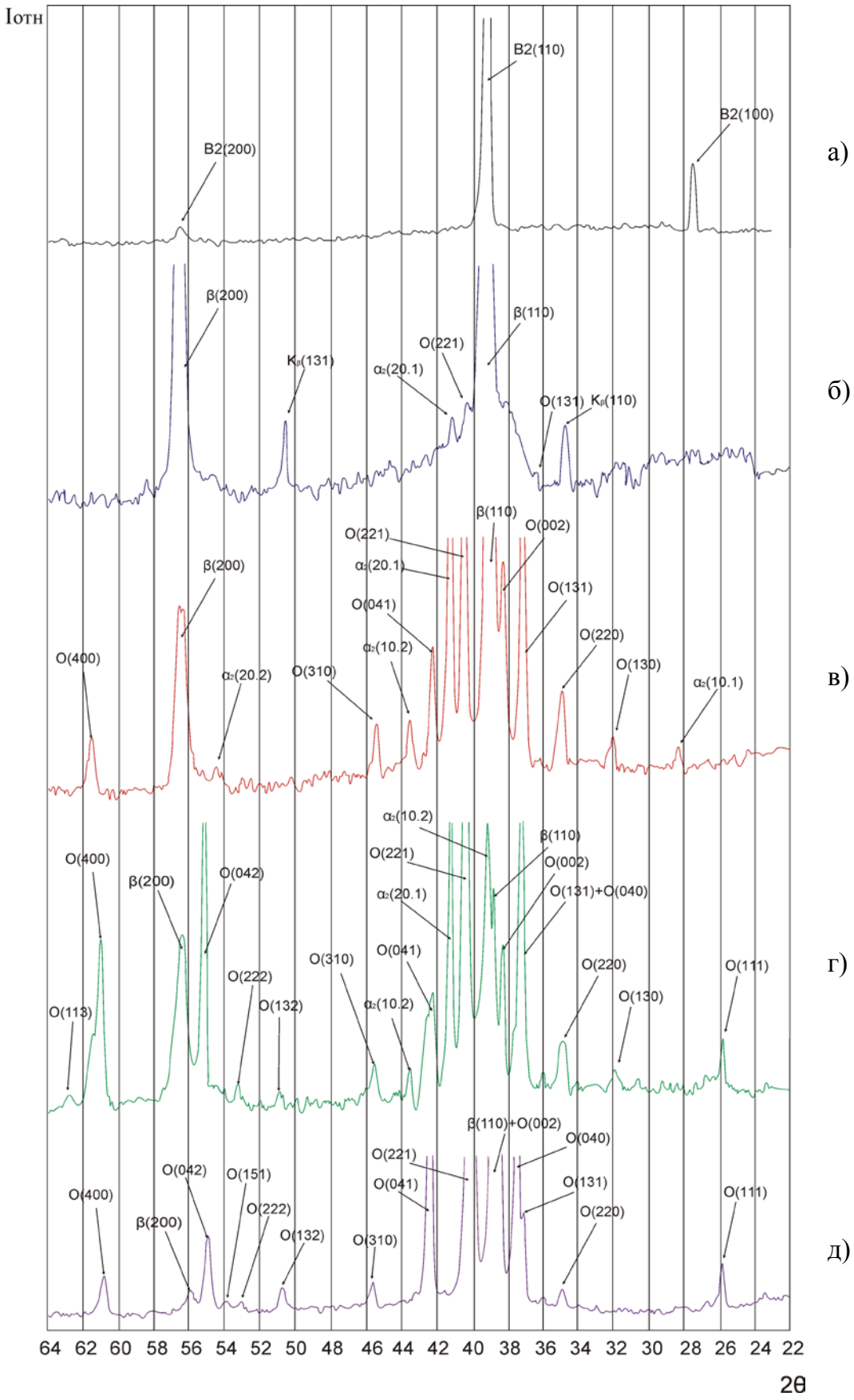


Рисунок 4.8 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4, легированного 0,2%H, после закалки с температур: а) 1080°С; б) 1050°С; в) 950°С; г) 900°С; д) 800°С

В связи с очень малым их количеством идентифицировать данные частицы по фазовому составу с помощью РСФА не удалось, однако, согласно диаграмме состояния системы Ti-Al-Nb (см. гл. 1), можно сделать предположение, что для данного состава сплава это частицы α_2-фазы.

Таким образом, как и в случае сплава с 0,1%H, переход из однофазной области в многофазную сопровождается разупорядочением β-твердого раствора. Температура B2/(β+α_2) перехода в сплаве ВТИ-4, легированного 0,2%H, составила 1070°C.

После закалки с температуры 1000°C структура сплава также является трехфазной, причем частицы O- и α_2-фаз сравнительно крупные и расположены как вдоль границ β-зерен, так и внутри них (рис. 4.7 г).

При понижении температуры нагрева до 950°C доля O- и α_2-фаз в сплаве увеличивается (рис. 4.8 в), что также подтверждается при изучении микроструктуры сплава: частицы O- и α_2-фаз с преобладающей пластинчатой морфологией равномерно распределены в объеме β-фазы, формируясь в небольшие колонии, хаотично расположенные друг относительно друга (рис. 4.7 д). Размер структурных составляющих существенно меньше, чем при более высоких температурах вследствие формирования большого количества частиц и ограниченных возможностей для их роста.

Понижение температуры нагрева до 900°C приводит к изменению количественного соотношения фаз. Доля β- и α_2-фаз уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение интегральных интенсивностей их дифракционных максимумов, а количество O-фазы увеличивается (рис. 4.8 г). Дальнейшее понижение температуры до 850°C приводит к исчезновению отражений от α_2-фазы, и в температурном интервале 800°-850°C сплав является двухфазным – (β+O) (рис. 4.7 е, 4.8 д).

Уменьшение количества β- и α_2-фаз при снижении температуры нагрева сопровождается увеличением параметров их решеток и атомных объемов (рис. 4.9). Параметр a_β увеличивается на $33 \cdot 10^{-4}$ нм (с 0,3255 нм при 1080°C до 0,3288 нм при 800°C), атомный объем β-фазы меняется на 3,8%. Относительное изменение атомного объема α_2-фазы ($\Omega_{\alpha 2}$), который вычисляется по формуле 4.4:

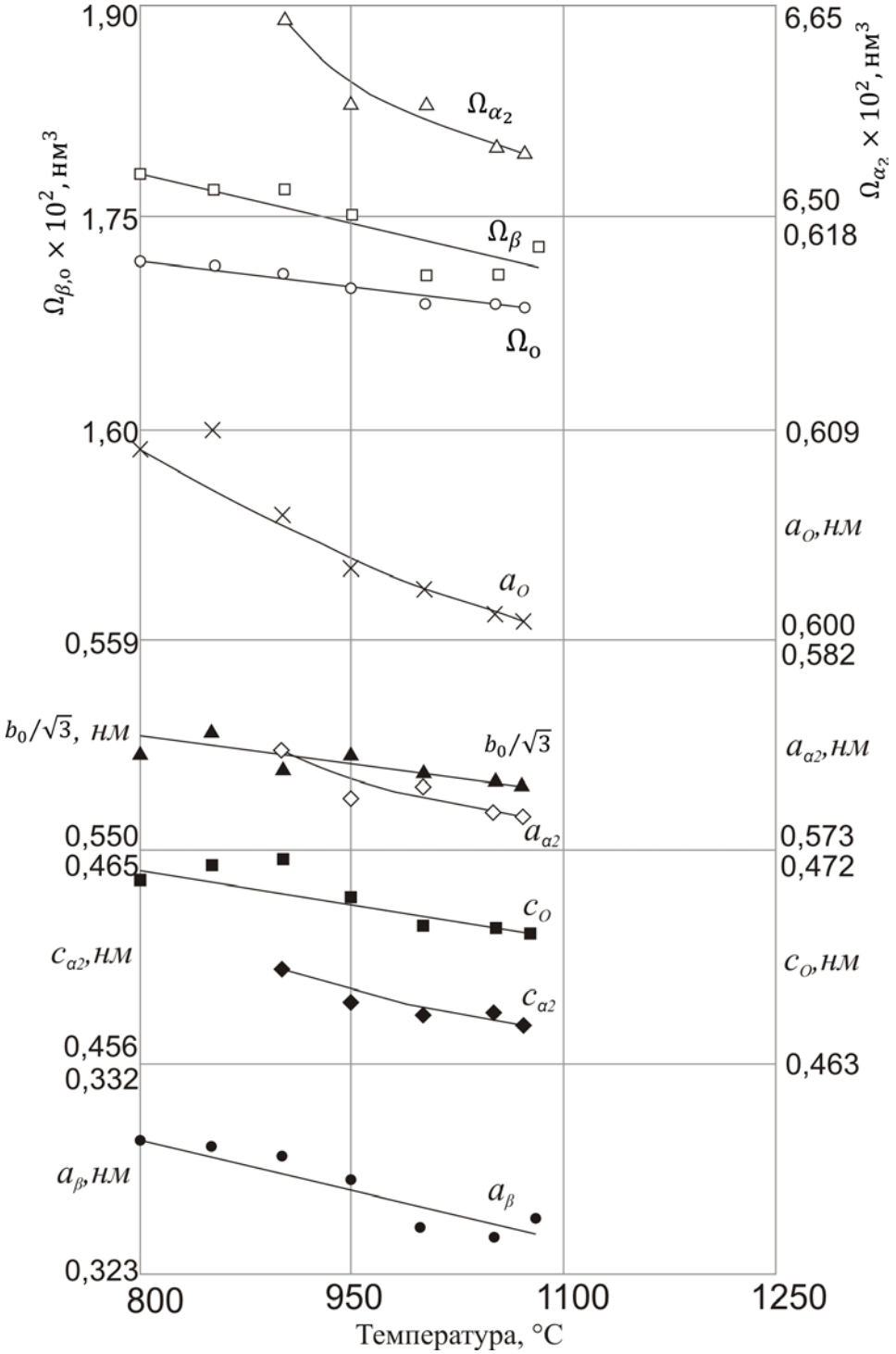


Рисунок 4.9 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_β, a_O, b_O, c_O, $a_{\alpha 2}$, $c_{\alpha 2}$) и атомных объемов β- (Ω_β) и О- (Ω_O) и α_2-фаз ($\Omega_{\alpha 2}$) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,2%Н, в зависимости от температуры нагрева под закалку

$$\Omega_{\alpha_2} = \frac{\sqrt{3} \cdot a_{\alpha_2}{}^2 \cdot c_{\alpha_2}}{4} \qquad (4.4),$$

невелико и составляет 1,4% в пределах температурного интервала ее существования, что указывает на растворение в ней небольшого количества водорода.

По мере понижения температуры нагрева и увеличения количества О-фазы параметры ее решетки также увеличиваются, а атомный объем меняется на 1,8% вследствие растворения в ней водорода, который увеличивает объем орторомбической ячейки (рис. 4.9).

Проведенные исследования показывают, что увеличение содержания водорода до 0,2% приводит к образованию α_2-фазы, появление которой в сплаве, не легированном водородом, не наблюдалось. Кроме того, переход в однофазную область происходит при более высокой температуре: на 25°С выше, чем в сплаве с исходным содержанием водорода 0,006% (1045°С), и на 80°С выше, чем в сплаве, легированном 0,1%Н (990°С).

Таким образом, увеличение концентрации водорода в орто-сплаве снижает стабильность β-фазы и повышает устойчивость упорядоченных фаз до более высоких температур нагрева. Полученные данные согласуются с результатами работы [135], в которой авторы оценивали влияние водорода на степень дальнего порядка и устойчивость сплавов на основе Ti_3Al для создания основ термоводородной обработки этих сплавов. Показано, что водород увеличивает скачок степени дальнего порядка при образовании α_2-фазы, повышает температуру равенства свободных энергий упорядоченной и неупорядоченной фаз и увеличивает интервал температур, в котором образование α_2-фазы происходит по механизму зарождения и роста [135].

Проведенный анализ изменений параметров решеток и атомных объемов фаз показывает, что бóльшая часть водорода растворяется в решетке β-фазы и с понижением температуры нагрева под закалку способствует увеличению ее атомного объема, а в О- и α_2-фазах водород растворяется в меньшем количестве. Объемный эффект превращения с участием трех фаз сложно оценить, однако можно предположить, что он возрастает с понижением температуры, и в морфологии образующихся фаз усиливается преобладание пластинчатого типа.

Сплав ВТИ-4, легированный 0,3%H

Закалка сплава, легированного 0,3%H, с температур выше 1150°C приводит к формированию однофазной структуры, состоящей из упорядоченного β-твердого раствора (B2-фазы) (рис. 4.10 а, рис. 4.11 а).

Температура B2/(β+α_2) перехода составила 1140°C. При закалке с более низких температур структура сплава является трехфазной (рис. 4.10 б, 4.11 б): помимо β-фазы в структуре присутствует небольшое количество мелкодисперсных частиц O и α_2-фаз, имеющих в основном пластинчатую морфологию (рис. 4.10 б). Распределение O+α_2-частиц в объеме β-зерна имеет нерегулярный характер, они выделяются в объеме β-фазы в отличие от сплава с 0,2%H, где их образование происходит по границам зерен (см. рис. 4.7 в).

После закалки с температуры 1050°C распределение частиц O и α_2-фаз, имеющих тонкопластинчатое строение, более равномерно, и количество их увеличивается с понижением температуры до 950°C (рис. 4.10 в-д, 4.11 в), при этом происходит укрупнение пластин, которые формируются в колонии, расположенные под разными углами друг относительно друга (рис. 4.10 г, д).

Снижение температуры нагрева с 900° до 800°C сопровождается уменьшением количества β- и α_2-фаз в процессе фазовых превращений (рис. 4.11 г, д), в результате чего образуется большое количество частиц O-фазы, что сдерживает их рост наряду с медленными диффузионными процессами. И при температуре 800°C структура сплава, легированного 0,3%H представлена мелкодисперсной смесью трех фаз (β+O+α_2) с небольшим количеством β- и α_2-фаз (рис. 4.10 е, 4.11 г).

Таким образом, при увеличении содержания водорода до 0,3% температура перехода в однофазную область увеличивается на 70°C по сравнению со сплавом, легированным 0,2%H (1070°C), что свидетельствует о снижении стабильности β-фазы и повышении устойчивости упорядоченных фаз в присутствии водорода.

С увеличением количества O-фазы при понижении температуры нагрева увеличиваются и параметры ее решетки (рис. 4.12). При этом атомный объем O-фазы увеличивается на 2,4%, что превышает значение изменения атомного объема, полученное для сплава с 0,2%H, а значит, свидетельствует об увеличении количества растворенного в орторомбической ячейке водорода.

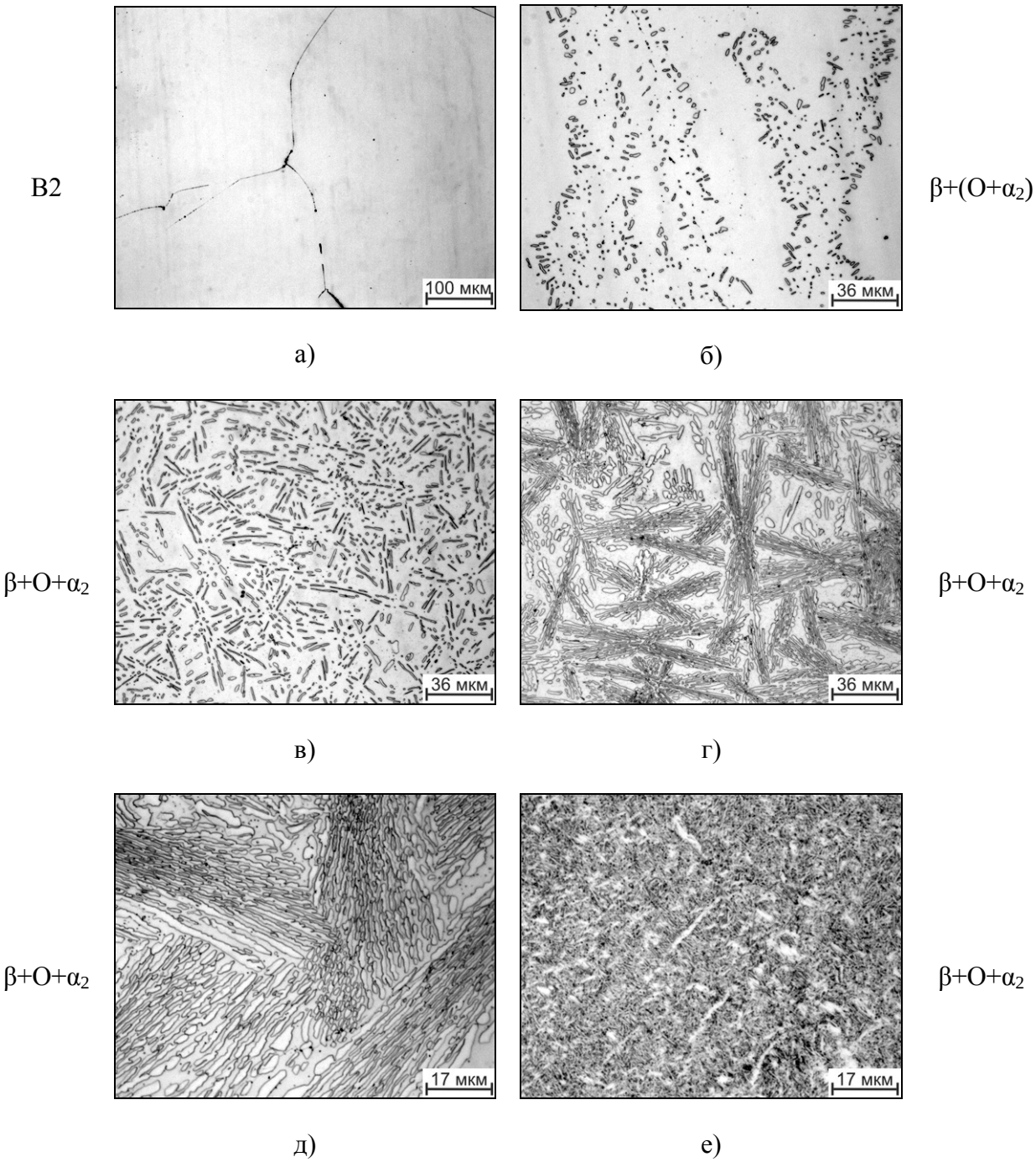


Рисунок 4.10 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,3%H, после закалки с температур: а) 1150°С; б) 1130°С; в) 1050°С; г) 1000°С; д) 950°С; е) 800°С. (В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве)

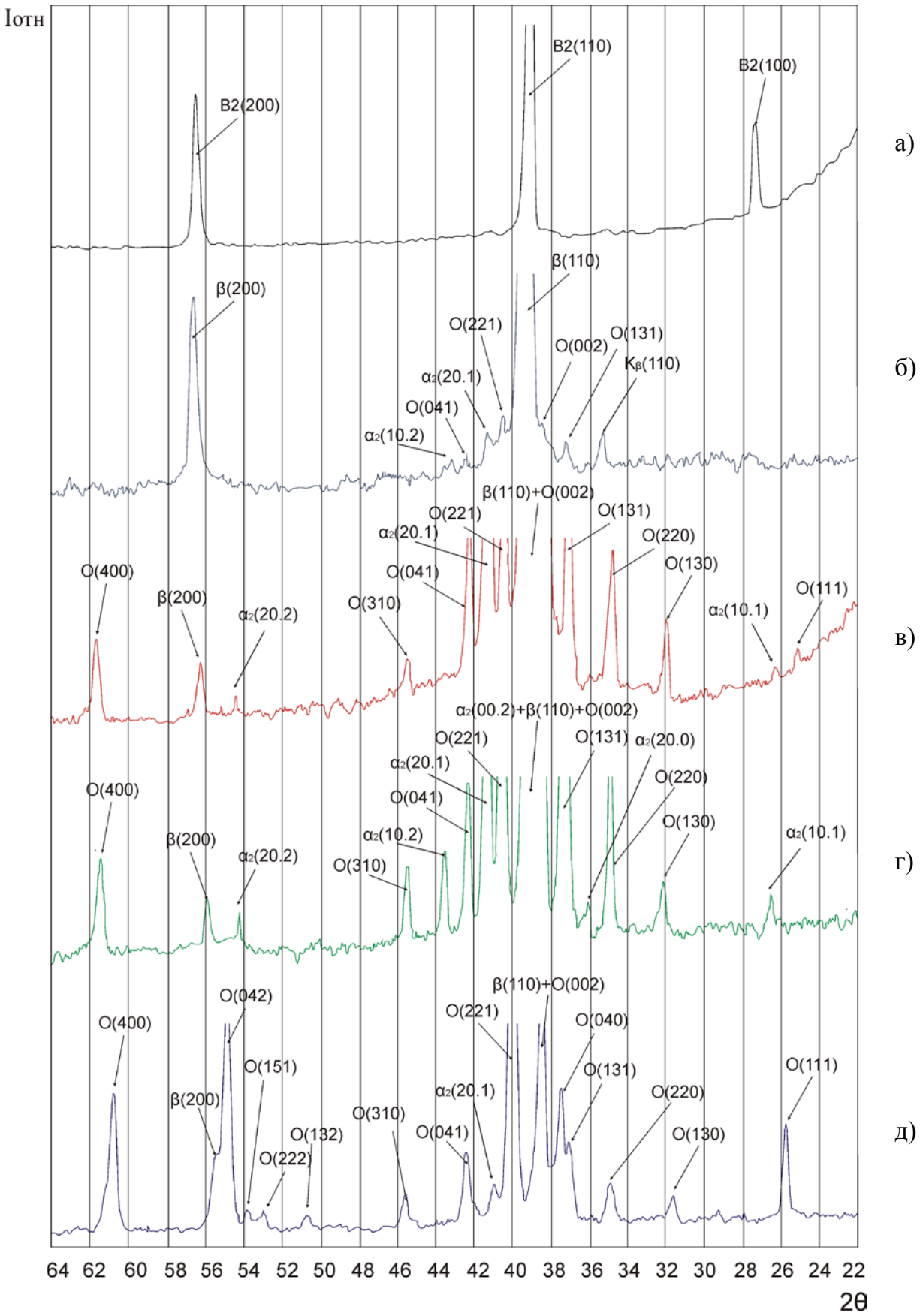


Рисунок 4.11 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4, легированного 0,3%Н, после закалки с температур: а) 1150°С; б) 1100°С; в) 950°С; г) 900°С; д) 800°С

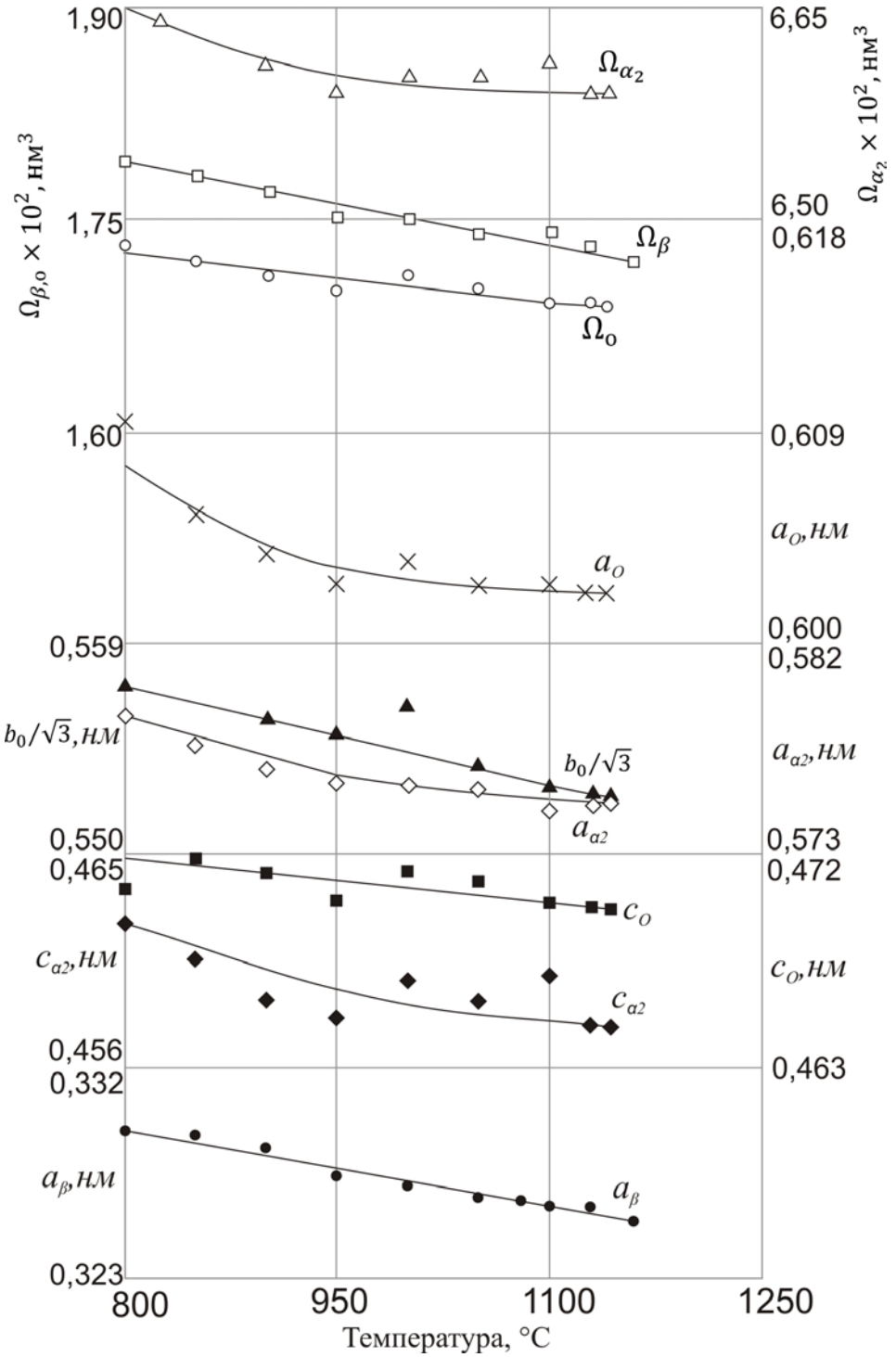


Рисунок 4.12 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_β, a_O, b_O, c_O, $a_{\alpha 2}$, $c_{\alpha 2}$) и атомных объемов β- (Ω_β) и O- (Ω_O) и α_2-фаз ($\Omega_{\alpha 2}$) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,3%H, в зависимости от температуры нагрева под закалку

С понижением температуры нагрева сплава с 0,3%H также увеличиваются параметры решеток и атомные объемы β- и α_2-фаз (рис. 4.12). Относительное изменение атомного объема α_2-фазы небольшое и составляет 1,1%, а β-фазы – 4,1%, что превышает значение относительного изменения, полученное для сплава, легированного 0,2%H. При этом параметр a_β увеличивается на $39 \cdot 10^{-4}$ нм (с 0,3253 нм при 1160°C до 0,3292 нм при 800°C).

Таким образом, несмотря на то, что при содержании водорода 0,3% бóльшая его часть растворена в β-фазе, температурный интервал существования O- и α_2-фаз увеличивается до более высоких температур, чем в сплавах с меньшей концентрацией водорода, что подтверждает повышение устойчивости упорядоченных фаз в водородсодержащем сплаве. Также отмечено, что при увеличении концентрации водорода до 0,3% происходит изменение характера предпочтительности мест образования интерметаллидных фаз в структуре сплава – если в сплаве с 0,2%H частицы O- и α_2-фаз выделялись по границам β-зерен и затем в их объеме, то при 0,3%H распределение частиц носит более равномерный характер без четкого выявления каких-либо структурных особенностей матрицы.

Сплав ВТИ-4, легированный 0,4%H

Закалка сплава ВТИ-4, легированного 0,4%H, с температуры 1150°C приводит к фиксации трехфазной (β+O+α_2)-структуры в отличие от сплава с 0,3%H, структура которого при той же температуре была однофазна (рис. 4.13 б, 4.14 б). Небольшое количество частиц O- и α_2-фаз равномерно распределены в объеме β-фазы и имеют морфологию смешанного глобулярно-пластинчатого типа (рис. 4.13 б).

Однофазная B2-структра фиксируется в сплаве с 0,4%H при температурах выше 1175°C (рис. 4.13 а, 4.14 а). Таким образом, температура B2/(β+α_2) перехода составляет 1165°C, что на 25°C выше, чем в сплаве с 0,3%H, и на 120°C выше, чем в исходном сплаве.

Данные РСФА, полученные после закалки сплава ВТИ-4 с различных температур, показывают, что интегральная интенсивность дифракционных максимумов α_2-фазы при температуре 1150°C больше, чем таковая для O-фазы, и с

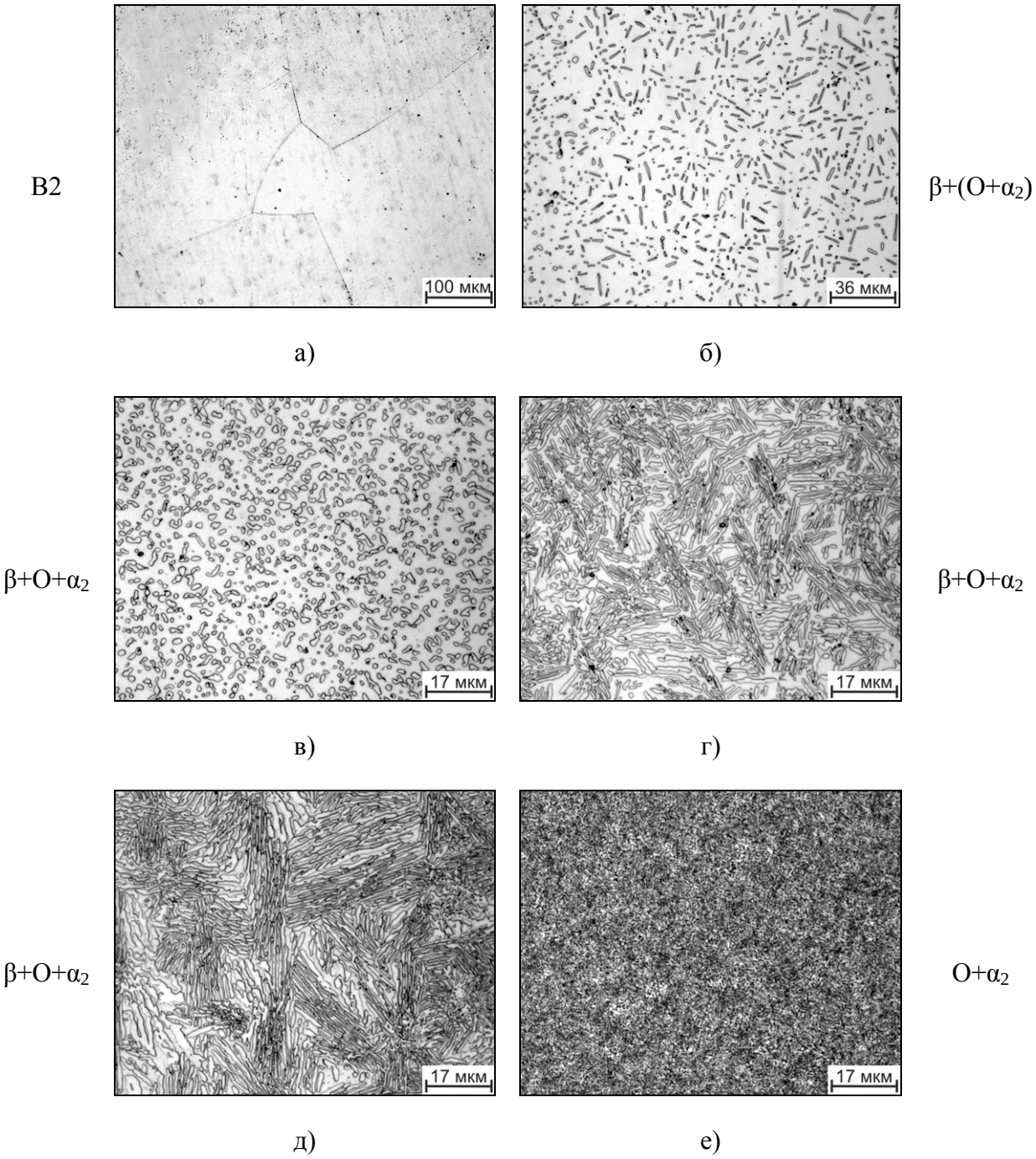


Рисунок 4.13 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,4%H, после закалки с температур: а) 1175°C; б) 1150°C; в) 1050°C; г) 1000°C; д) 950°C; е) 800°C. (В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве)

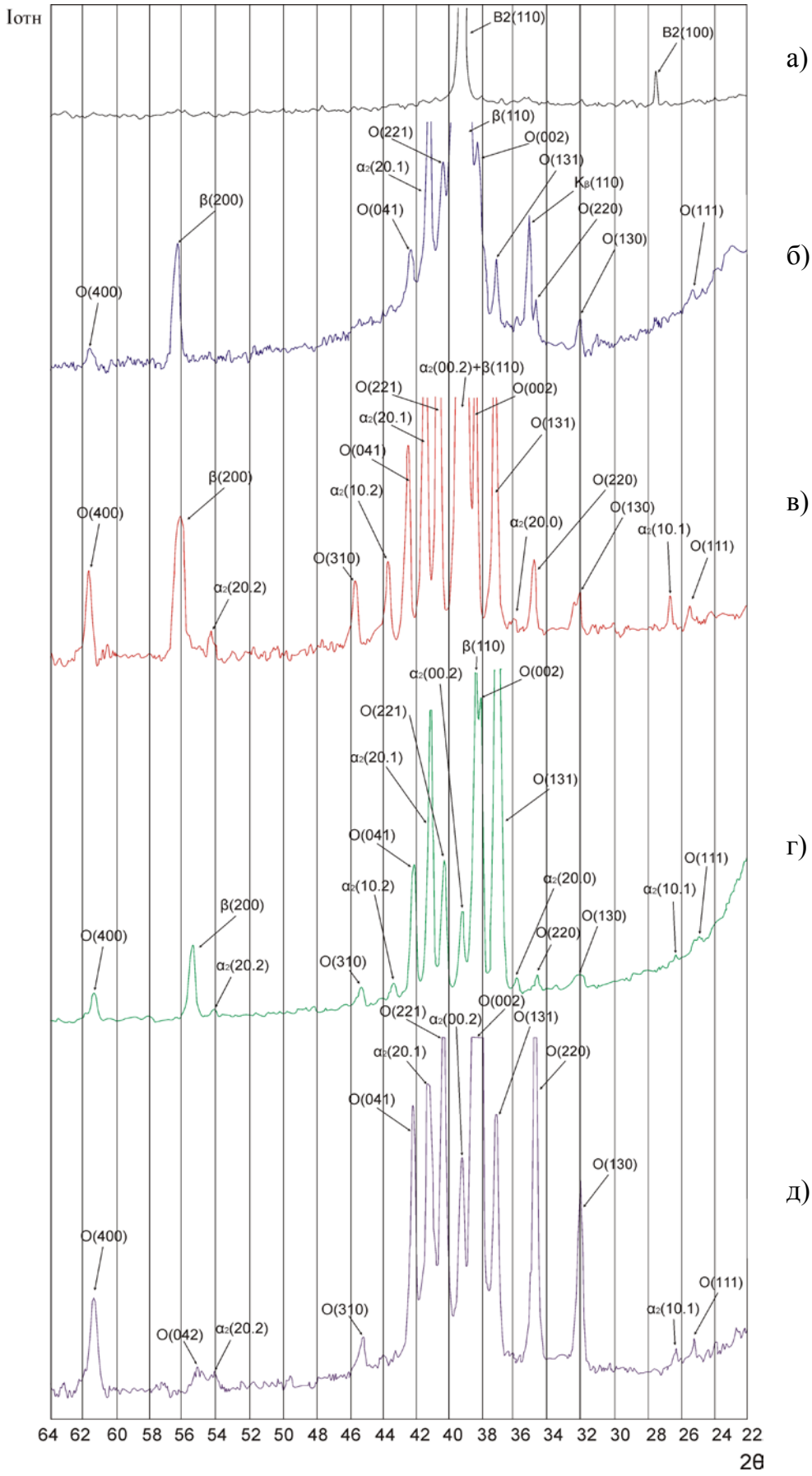


Рисунок 4.14 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4, легированного 0,4%Н, после закалки с температур: а) 1175°С; б) 1150°С; в) 950°С; г) 850°С; д) 800°С

понижением температуры нагрева до 850°С происходит изменение количественного соотношения фаз в сторону уменьшения количества β-фазы и увеличения доли интерметаллидных фаз (рис. 4.14 б-г). При температуре 800°С структура сплава является двухфазной (О+α_2) с преобладанием объемной доли О-фазы, отражений от β-фазы обнаружено не было (рис. 4.14 д).

Анализ полученных данных позволяет сделать предположение, что формирование О- и α_2-фаз в сплаве ВТИ-4, легированном 0,4%Н, происходит при охлаждении сплава с температур однофазной В2-области до 850°С в процессе фазовых β→О и β→α_2 превращений, которые, по-видимому, осуществляются вследствие перераспределения легирующих элементов в различных участках β-фазы, близких к химическому составу образующихся фаз. В результате данных превращений в структуре сплава полностью исчезает β-фаза при температурах ниже 850°С. А учитывая наличие в структуре сплава с 0,4%Н при комнатной температуре только О-фазы (см. п. 4.1), можно предположить, что последующее снижение температуры будет приводить к осуществлению α_2→О превращения, в результате которого α_2-фаза полностью перейдет в О-фазу. Формирование О- и α_2-фаз в сплаве ВТИ-4, содержащем меньшее количество водорода, происходит, предположительно, по тем же механизмам, но в иных температурных интервалах и при другом количественном соотношении фаз.

При этом морфология частиц интерметаллидных фаз с понижением температуры меняется (рис. 4.13 в-е): при 1050°С в основном частицы имеют форму, близкую к глобулярной, и равномерно распределены в объеме β-зерна; при снижении температуры до 1000°С частицы укрупняются, становятся более вытянутыми и приобретают форму пластин, а при 950°С структура сплава представлена крупными пластинами, собранными в колонии, хаотично расположенными в объеме β фазы. Дальнейшее снижение температуры нагрева приводит к измельчению структурных составляющих сплава и получению мелкодисперсной (О+α_2)-структуры.

Увеличение количества О- и α_2-фаз при понижении температуры нагрева в сплаве ВТИ-4, легированного 0,4%Н, сопровождается постепенным увеличением параметров решеток и атомных объемов этих фаз (рис. 4.15). Относительное изменение атомного объема α_2-фазы в исследуемом температурном интервале

невелико, как и в сплаве с меньшим содержанием водорода, и составляет 1,2%, а атомный объем О-фазы увеличивается на 2,1% при снижении температуры нагрева.

Атомный объем β-фазы при понижении температуры нагрева сплава с 0,4%Н с температур однофазной В2-области до 850°С претерпевает значительное изменение ~6% (рис. 4.15), что свидетельствует о существенном возрастании доли растворенного в β-фазе водорода при уменьшении ее количества, приводящее к сильному «разбуханию» ее решетки. При этом при снижении температуры нагрева с 1000° до 850°С наблюдается резкое изменение параметра a_β и атомного объема β-фазы, что, по-видимому, связано со значительным уменьшением количества β-фазы в процессе β→О и β→α_2 превращений при этих температурах (рис. 4.15). Параметр a_β увеличивается на $62 \cdot 10^{-4}$ нм (с 0,3252 нм при 1200°С до 0,3314 нм при 850°С), что практически вдвое превышает значения, полученные для сплава с меньшим содержанием водорода.

Если вычислить объемный эффект превращения с участием только β-и О-фаз в сплаве ВТИ-4 с содержанием водорода от 0,2 до 0,4% в исследованных температурных интервалах, то можно обнаружить, что при одной и той же температуре $\Delta_{\beta\to O}$ увеличивается по мере роста концентрации водорода. Так, например, при температуре 1050°С $\Delta_{\beta\to O}$ составляет 1,7% для сплава с 0,2%Н, а для сплава, легированного 0,4%Н, – 2,3%, что почти в 1,5 раза больше предыдущего значения. А при температуре 850°С эта разница составляет уже 1,7 раз – 3,3% для сплава с 0,2%Н и 5,5% для сплава с 0,4%Н.

Увеличение объемного эффекта превращения приводит к преобладанию пластинчатого типа в морфологии образующихся частиц, что можно наблюдать при температурах ниже 1000°С (рис. 4.13 г, д). Формирование частиц О- и α_2-фаз с глобулярной морфологией в сплаве ВТИ-4 с 0,4%Н при температуре 1050°С можно объяснить так называемой глобуляризацией – процесс деления пластин О- и α_2-фаз на отдельные частицы – глобули. Подобное явление обнаружено для α-фазы при исследовании процессов деформации титановых сплавов в (α+β)-области [105]. Глобуляризацию считают признаком рекристаллизации α-фазы, и оба этих процесса связаны с диффузией, однако механизм данных явлений различный. В обоих случаях движущей силой процесса является уменьшение свободной энергии

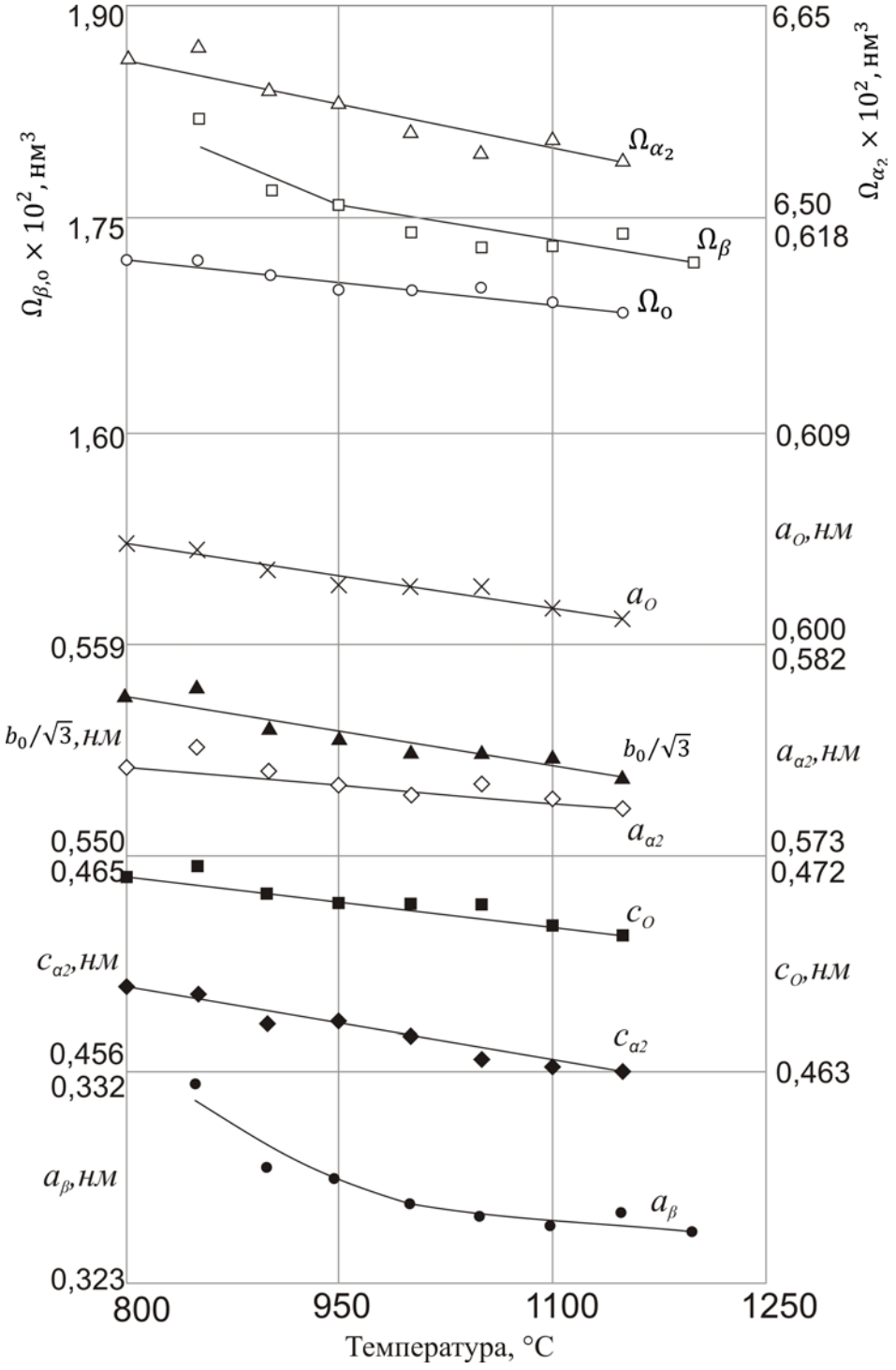


Рисунок 4.15 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_β, a_O, b_O, c_O, $a_{\alpha 2}$, $c_{\alpha 2}$) и атомных объемов β- (Ω_β) и О- (Ω_O) и α_2-фаз ($\Omega_{\alpha 2}$) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,4%Н, в зависимости от температуры нагрева под закалку

за счет уменьшения количества дефектов кристаллического строения. Но для однофазных сплавов – это структурное превращение: образование и рост новых зерен с более «совершенной» структурой [105, 132]. Для двухфазных сплавов – это фазовое превращение: глобуляризация происходит за счет образования «перемычек» в пластинах одной из фаз, которое контролируется протеканием фазового превращения. В связи с этим, несмотря на бóльший $\Delta_{\beta\rightarrow O}$ для сплава с 0,4%H по сравнению с таковым для сплава с 0,2%H, частицы O- и α_2-фаз имеют не пластинчатое, а глобулярное строение при температуре 1050°C в сплаве, легированном 0,4%H (рис. 4.13 в). Осуществление процесса глобуляризации в данных условиях обусловлено, по-видимому, большими внутренними напряжениями в пластинах интерметаллидных фаз и активным протеканием процесса полигонизации. А при более низких температурах увеличение $\Delta_{\beta\rightarrow O}$ и уменьшение диффузионной активности легирующих элементов приводит к формированию частиц O- и α_2-фаз с пластинчатой морфологией. При температурах 800-850°C O- и α_2-частицы также имеют пластинчатую морфологию, но значительно меньшей протяженности, что обусловлено образованием большого их количества, рост которых затруднен из-за еще большего замедления протекания диффузионных процессов (рис. 4.13, е).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при увеличении концентрации водорода в сплаве на основе орто-фазы повышается температурная устойчивость упорядоченных фаз, и B2/(β+α_2) переход реализуется при более высоких температурах, чем в сплаве, не легированном водородом. Основная часть водорода растворена в решетке β-фазы, который способствует значительному увеличению ее атомного объема при снижении температуры и уменьшении количества β-фазы в исследуемом температурном интервале, а в сплаве с содержанием 0,4%H при температурах ниже 850°C β-фаза не фиксируется, и дальнейшее охлаждение сплава осуществляется в (O+α_2)-области. Образующиеся частицы O- и α_2-фаз имеют преимущественно пластинчатую морфологию, а в сплаве с 0,4%H при температурах выше 1050°C морфология интерметаллдиных частиц становится близкой к глобулярной вследствие осуществления процессов глобуляризации. Также с увеличением концентрации водорода происходит смена предпочтительных мест образования частиц O- и α_2-фаз – в сплаве с 0,2%H

образование интерметаллидных фаз происходит по границам β-зерен, а при снижении температуры – в объеме β-зерен, в сплаве с 0,3 и 0,4%Н образующиеся частицы равномерно распределены в объеме β-зерна во всем исследованном температурном интервале.

Фазовый состав сплава ВТИ-4 с различным содержанием водорода в зависимости от температуры нагрева под закалку представлен в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Фазовый состав сплава ВТИ-4 с различным содержанием водорода в зависимости от температуры нагрева под закалку

Т, °С	**Содержание водорода, масс. %**				
	0,006	**0,1**	**0,2**	**0,3**	**0,4**
1200	B2	B2	B2	B2	B2 β+(α_2)*
1150	B2	B2	B2	B2	β+(O+α_2)*
1100	B2	B2	B2 β+(α_2)*	β+(α_2)* β+(O+α_2)*	β+(O+α_2)*
1050	B2	B2	β+(O+α_2)*	β+O+α_2	β+O+α_2
1000	β+O	B2	β+(O+α_2)*	β+O+α_2	β+O+α_2
950	β+O	β+O	β+O+α_2	β+O+α_2	β+O+α_2
900	β+O	β+O	β+O+α_2	β+O+α_2	β+O+α_2
850	β+O	β+O	β+O	β+O+α_2	β+O+α_2
800	β+O	β+O	β+O	β+O+(α_2)*	O+α_2

* В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве

Высокотемпературная однофазная область представлена упорядоченным β-твердым раствором (B2-фаза), однако при формировании второй фазы происходит его разупорядочение (табл. 4.3). С повышением концентрации водорода до 0,2% в структуре сплава появляется α_2-фаза, и сплав является трехфазным в температурном интервале 900°-1050°С. При увеличении содержания водорода в сплаве температурный интервал существования трехфазной области расширяется, что приводит к повышению температуры перехода в однофазную область почти до 1200°С в сплаве с 0,4%Н и уменьшению температурного интервала двухфазной (β+O)-области. При температуре 800°С сплав, легированный 0,4%Н, является двухфазным (O+α_2) (табл. 4.3).

На следующем этапе исследования была поставлена задача изучения механизмов превращений, протекающих в сплаве ВТИ-4 под действием водорода. Для этого образцы были наводорожены до концентраций 0,2 и 0,4% водорода. Затем все образцы были закалены из В2-области. Изотермическую выдержку образцов проводили при температурах 1050° и 850°С в течение различного времени. Структуру и фазовый состав изучали при комнатной температуре после закалки. Как показали проведенные исследования, температура 1050°С соответствует трехфазной ($\beta+O+\alpha_2$)–области, однако изотермическая выдержка даже в течение 10 часов не привела к изменению фазового состава образцов, дополнительно легированных 0,2 и 0,4%Н.

Поэтому на следующем этапе работы были отобраны образцы, имеющие ($\beta+O+\alpha_2$)–структуру и подвергнуты изотермической выдержке при 1050°С, то есть при температуре, с которой были ранее закалены. Проведенные исследования показали, что увеличение времени выдержки при температуре 1050°С приводит к постепенному растворению частиц О- и α_2-фаз, и структура сплава становится однофазной (рис. 4.16).

При более низких температурах в сплаве ВТИ-4 с концентрацией водорода 0,2-0,4% количество частиц О- и α_2-фаз несколько уменьшается, и равновесного трехфазного состояния удается достичь после 10 часов выдержки (рис. 4.17, 4.18). При этом температура фазового В2/($\beta+O+\alpha_2$) перехода уменьшается до ~1010°С и практически не зависит от содержания водорода в сплаве.

Таким образом, введение водорода в сплав на основе интерметаллида Ti_2AlNb, в котором диффузионные процессы затруднены из-за наличия достаточно большого количества ниобия, приводит к еще большему замедлению диффузионных процессов, вследствие чего для достижения равновесного состояния необходимы длительные выдержки.

По результатам проведенных исследований по 50-ти точкам были построены участки диаграммы ВТИ-4 – Н с концентрацией водорода от исходной до 0,4% и в температурном интервале от 800° до 1200°С с нанесенными на них линиями фазовых переходов, отвечающих неравновесному ($\tau_{выд.}$=0,5-1,5 часа) (рис. 4.19) и равновесному состоянию ($\tau_{выд.}$=10 часов) (рис 4.20).

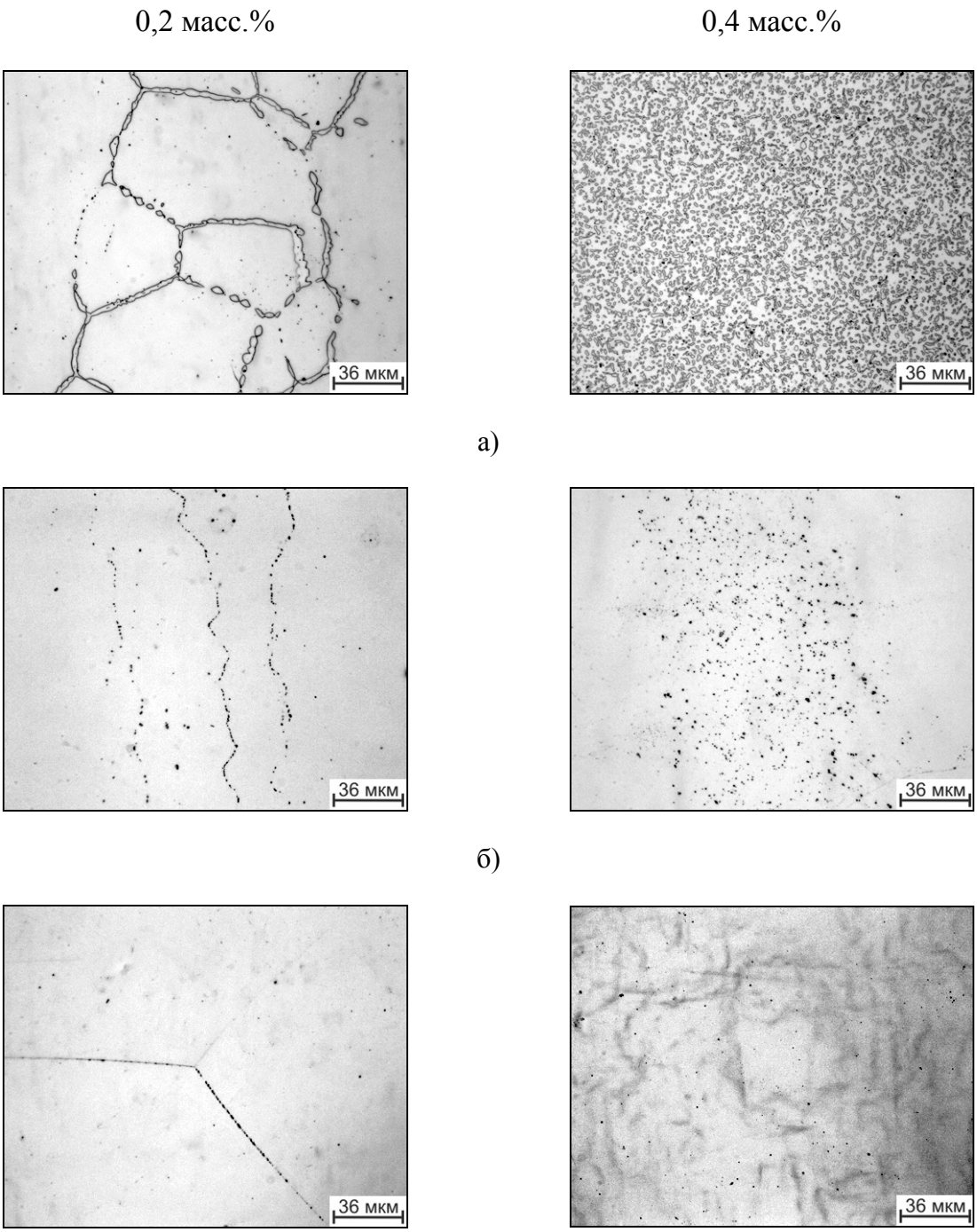
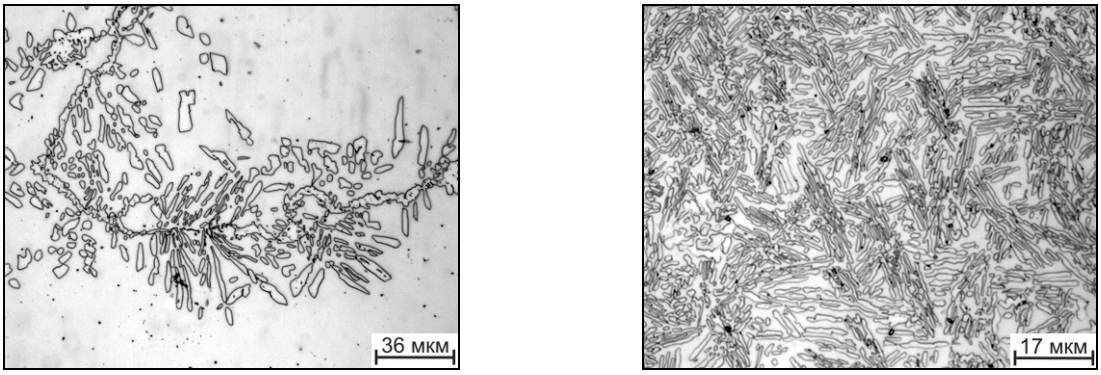
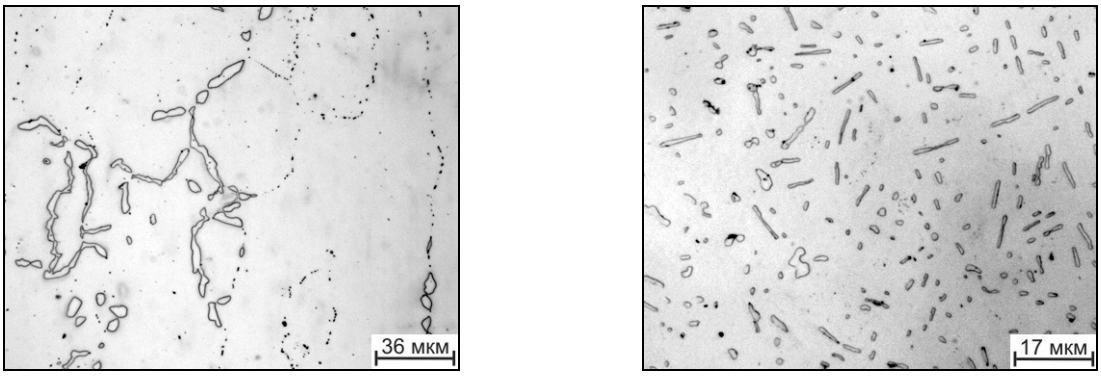


Рисунок 4.16 – Микроструктура сплава ВТИ-4, легированного 0,2 и 0,4% водорода, после различного времени выдержки при температуре 1050°С: а) 1,5 часа; б) 5 часов; в) 10 часов

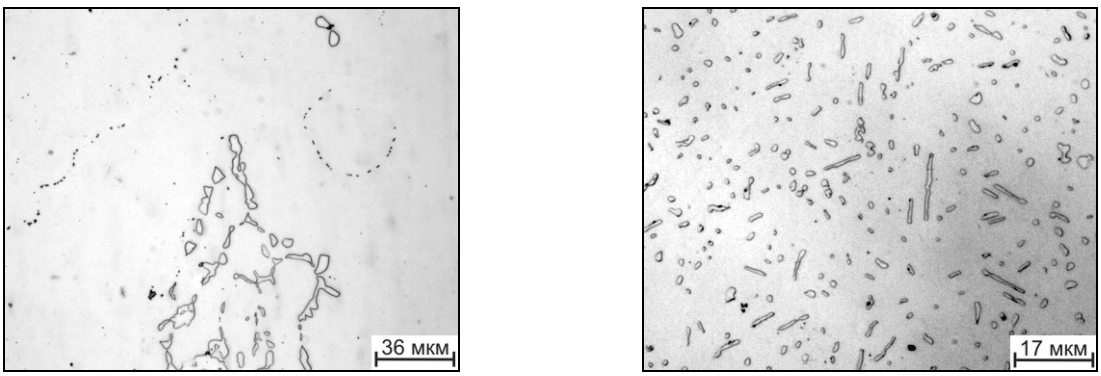
0,2 масс.% 0,4 масс.%



а)



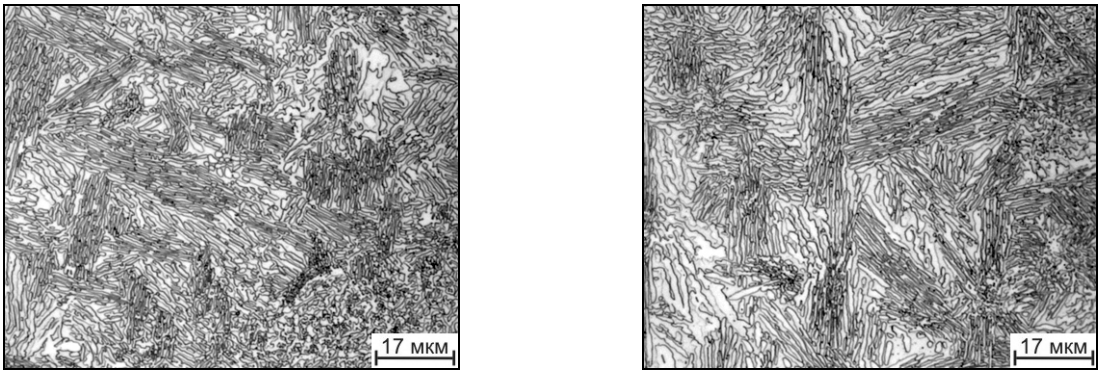
б)



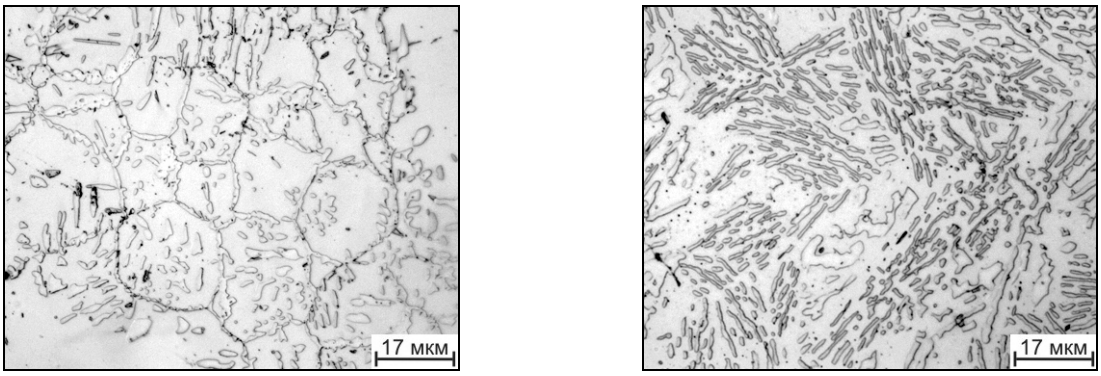
в)

Рисунок 4.17 – Микроструктура сплава ВТИ-4, легированного 0,2 и 0,4% водорода, после различного времени выдержки при температуре 1000°С: а) 1,5 часа; б) 5 часов; в) 10 часов

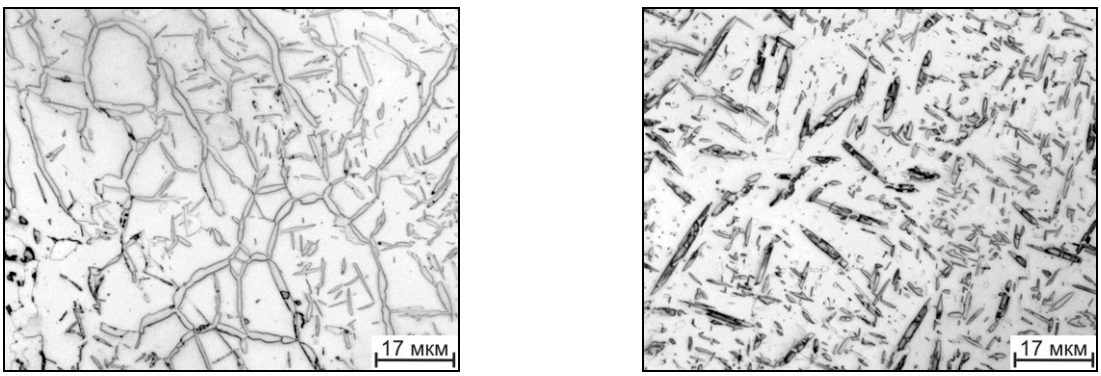
0,2 масс.% 0,4 масс.%



а)



б)



в)

Рисунок 4.18 – Микроструктура сплава ВТИ-4, легированного 0,2 и 0,4% водорода, после различного времени выдержки при температуре 950°С: а) 1,5 часа; б) 5 часов; в) 10 часов

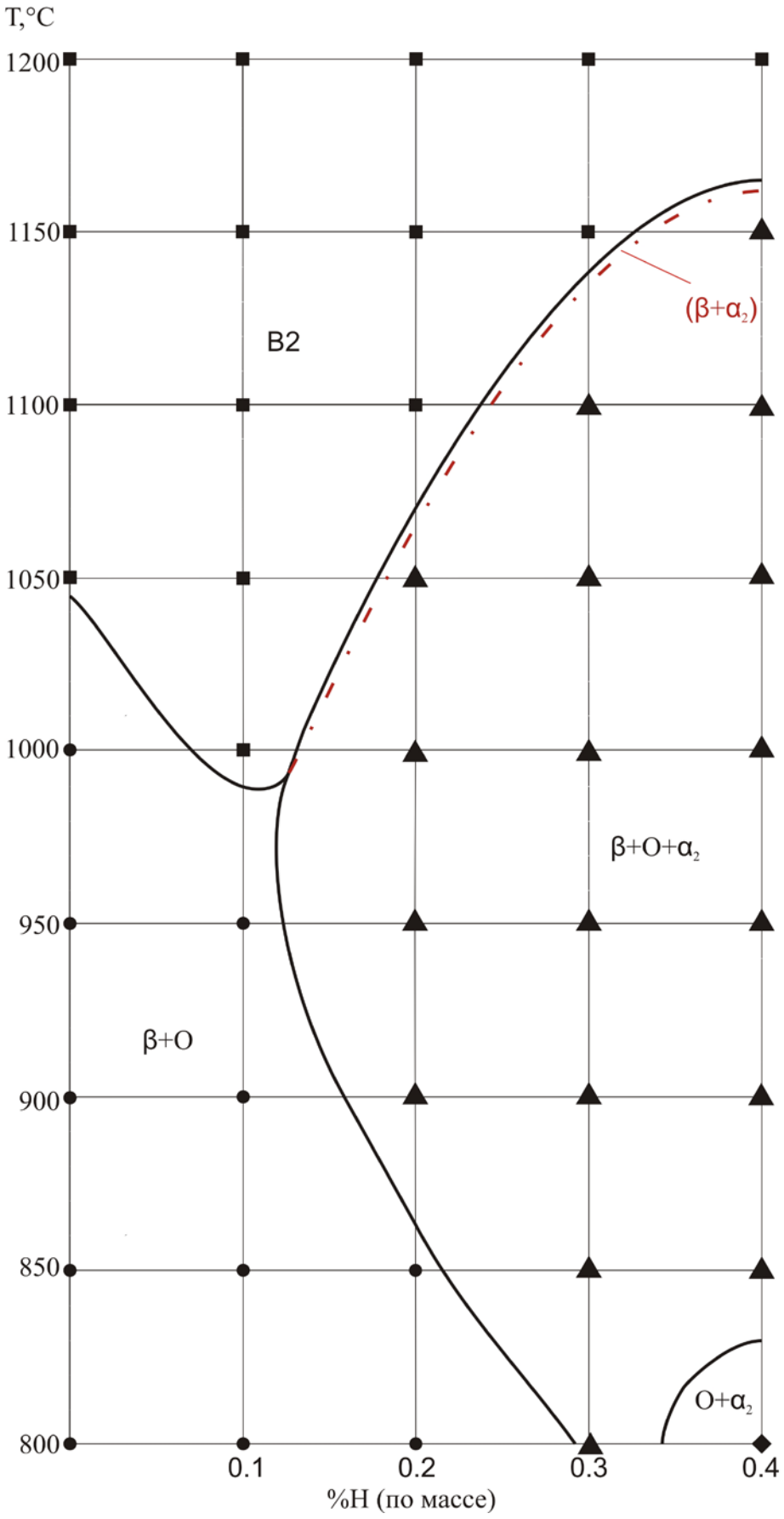


Рисунок 4.19 – Участок диаграммы сплав ВТИ-4–Н, отвечающий неравновесному состоянию ($\tau_{выд.}$=0,5-1,5 часа)

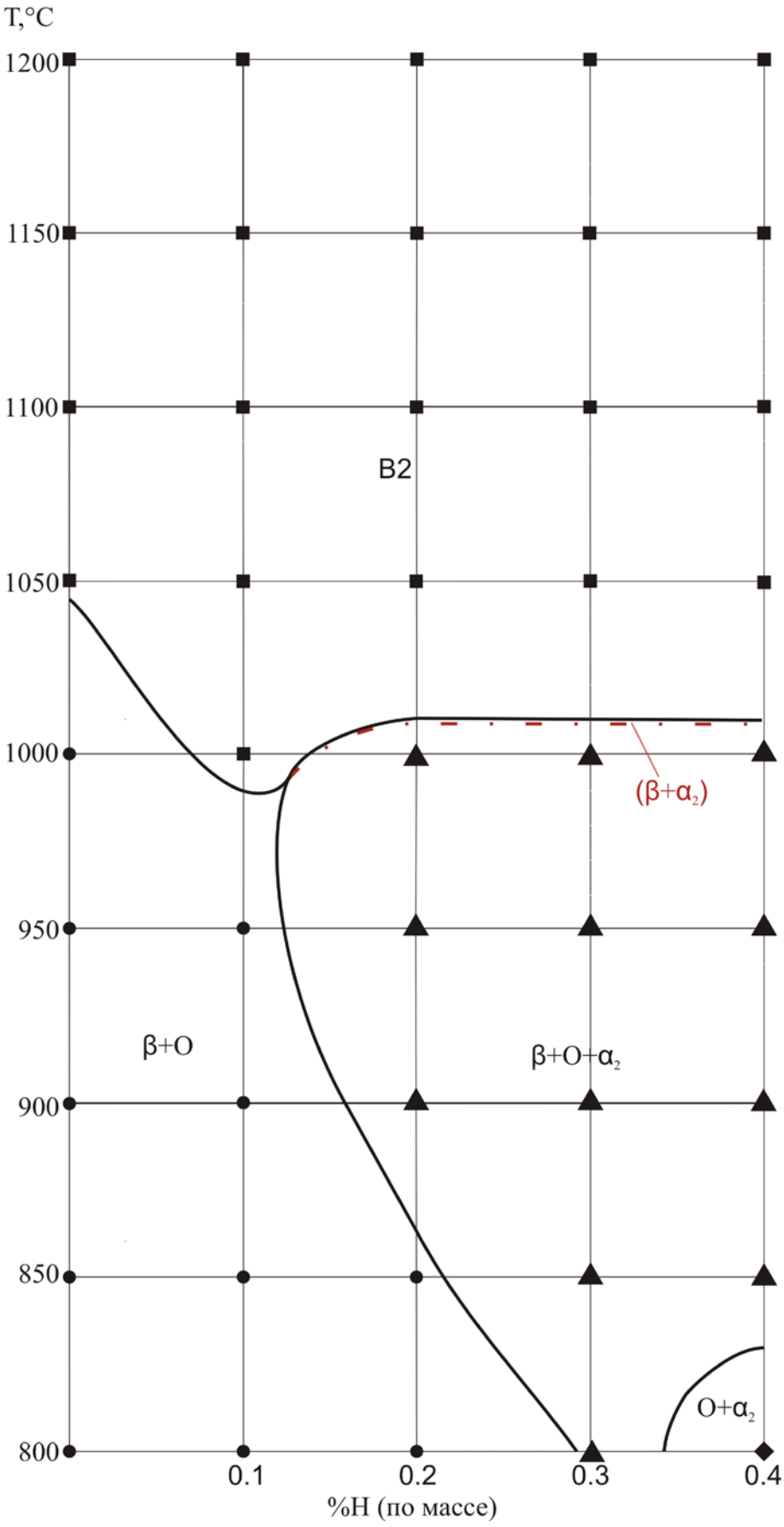


Рисунок 4.20 – Участок диаграммы сплав ВТИ-4–Н, отвечающий равновесному состоянию ($\tau_{выд.}$=10 часов)

Данная диаграмма отражает фазовый состав сплава ВТИ-4 в зависимости от температур нагрева и содержания водорода от 0,006% до 0,4% после охлаждения до комнатной температуры со скоростью выше первой критической, а приведенные выше участки показывают положение фазовых областей при различных временах выдержки.

Анализ диаграммы показывает, что введение в сплав водорода оказывает существенное влияние на фазовый состав сплава в исследованном температурном интервале. Так, например, при легировании более 0,1% водорода в структуре сплава образуется α_2-фаза, формирование которой в сплаве, не легированном водородом, не наблюдается. Это приводит к появлению на диаграмме трехфазной (β+O+α_2)-области, температурный интервал существования которой меняется в зависимости от времени выдержки.

В условиях выдержки 0,5-1,5 часа, которая рассчитывается в зависимости от температуры и габаритов образцов [136], повышается устойчивость упорядоченных O- и α_2-фаз, предельная температурная граница существования которых повышается с ростом концентрации водорода: с 1070°С в сплаве с 0,2%H до 1165°С в сплаве с 0,4%H (рис. 4.19), что свидетельствует о снижении устойчивости упорядоченной B2-фазы к распаду при легировании сплава более 0,1%H. В сплаве с меньшим содержанием водорода проявляется его β-стабилизующее действие, и линия, отвечающая B2/(β+O) переходу, спускается в сторону меньших температур при повышении концентрации водорода от исходной до 0,1%. Например, при температуре 1000°С сплав с исходным содержанием водорода является двухфазным, а структура сплава с 0,1%H представлена только B2-фазой (рис. 4.19).

Длительная выдержка при температурах нагрева под закалку способствует более полному осуществлению диффузионных процессов, что приводит к постепенному растворению упорядоченных частиц, и структура сплава приходит к равновесному состоянию после 10-часовой выдержки. В результате этого температура перехода в однофазную B2-область уменьшается, и линия на диаграмме, отвечающая данному переходу, соответствует ~1010°С для концентраций водорода 0,2-0,4% (рис. 4.20).

Поэтому после длительной выдержки при температурах выше 1010°С и закалки с этих температур структура сплава является однофазной B2. Также стоит

отметить, что при переходе из однофазной области в многофазную происходит разупорядочение β-твердого раствора.

Граница, разделяющая двухфазную (β+O)- и трехфазную (β+O+α_2)-области, с понижением температуры нагрева под закалку смещается в сторону бóльших концентраций водорода – от $C_н$=0,1% при 950°C до $C_н$=0,2% при 800°C.

Закалка сплава, легированного 0,3%H, с температуры 800°C приводит к формированию трехфазной (β+O+α_2)-структуры, а после закалки сплава с 0,4%H с той же температуры структура сплава становится двухфазной (O+α_2). Таким образом, низкотемпературная граница трехфазной (β+O+α_2)-области смещается в сторону меньших концентраций водорода при понижении температуры нагрева под закалку – от $C_н$=0,4% при 850°C до $C_н$=0,3% при 800°C.

Проведенный анализ участка диаграммы ВТИ-4 – H показывает, что в исследованных температурно-концентрационных условиях в системе обнаруживаются следующие фазовые области (рис. 4.19, 4.20):

- одна однофазная B2-область;
- две двухфазные (β+O)- и (O+α_2)-области;
- одна трехфазная (β+O+α_2)-область.

Так как по законам термодинамики однофазную область от трехфазной должна отделять двухфазная область [137], то на диаграмму нанесена штрихпунктирная линия, отграничивающая двухфазную (β+α_2)-область, температурный интервал существования которой экспериментально определить не удалось. Для точного определения данной температурной границы требуется проведение дальнейших исследований в более узких температурных интервалах при каждой концентрации водорода.

Построенная диаграмма имеет важное практическое значение, так как позволяет осуществлять рациональный выбор температурно-концентрационных параметров для проведения деформационной и термоводородной обработок и получения в интерметаллидном титановом сплаве ВТИ-4 заданного структурно-фазового состояния.

Так как введение в сплав ВТИ-4 водорода приводит к замедлению диффузионных процессов, и для достижения равновесного состояния требуются длительные выдержки, не применимые в реальных условиях, то для выбора

оптимальных режимов деформации и термической обработки была использована неравновесная диаграмма ВТИ-4 – Н (рис. 4.19).

4.3 Влияние содержания водорода на сопротивление деформации сплава ВТИ-4

Известно [60, 98, 103], что дополнительное легирование титановых сплавов водородом облегчает процесс их деформационной обработки, позволяя либо уменьшить усилия деформирования и при той же температуре, либо снизить на 100-200°С температуру деформации. Поэтому на следующем этапе было исследовано влияние содержания водорода на деформируемость сплава ВТИ-4.

Исследования проводили на образцах, вырезанных из горячекатаного прутка сплава ВТИ-4, с различным содержанием водорода – от исходного (0,006%) до 0,4%. Сопротивление деформации определяли при испытаниях на сжатие в изотермических условиях при температуре 950°С и скорости деформации $\acute{\varepsilon}_0=5\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$, по результатам которых строилась зависимость удельного усилия осадки (q) от истинной или логарифмической степени деформации $\varphi=\ln(H_0/H_i)$ (относительная степень деформации $\varepsilon=\Delta H/H_0$).

При температуре испытания сплав с исходным содержанием водорода является двухфазным (β+О), а фазовый состав сплава, легированного водородом, представлен тремя фазами (β, О и α_2), причем в сплаве с 0,2%Н α_2-фазы очень небольшое количество, с увеличением содержания водорода количество β-фазы уменьшается, а О- и α_2-фаз – увеличивается (см. п. 4.2).

В исследованных температурно-скоростных условиях деформации сплава осадкой характерны два вида кривых течения (рис. 4.21). Первый вид характеризуется резким повышением напряжения течения на начальной стадии деформации $\varepsilon=1\div2\%$ ($\varphi=0\div0,02$) и последующим его снижением с различной интенсивностью (рис. 4.21, кривые 1, 3 и 4), которое наблюдается до степени деформации 30÷50% ($\varphi=0,36\div0,69$) в зависимости от содержания водорода.

У второго вида зависимости после небольшого упрочнения в начале наступает стадия установившегося течения, где $dq/d\varepsilon\rightarrow0$ (рис. 4.21, кривая 2).

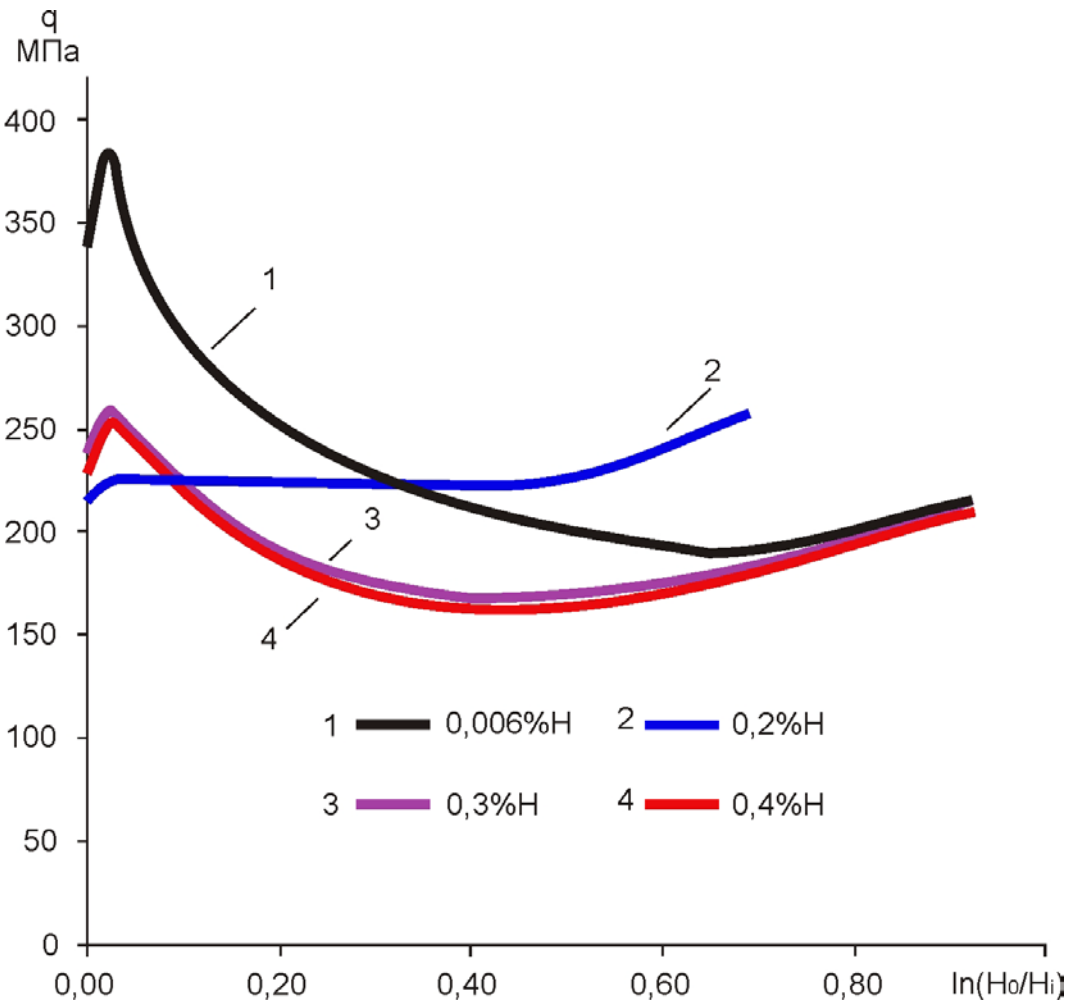


Рисунок 4.21 – Зависимость усилий деформации от степени деформации сплава ВТИ-4 с различным содержанием водорода при температуре испытаний на сжатие 950°С. Скорость деформации $5 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$.

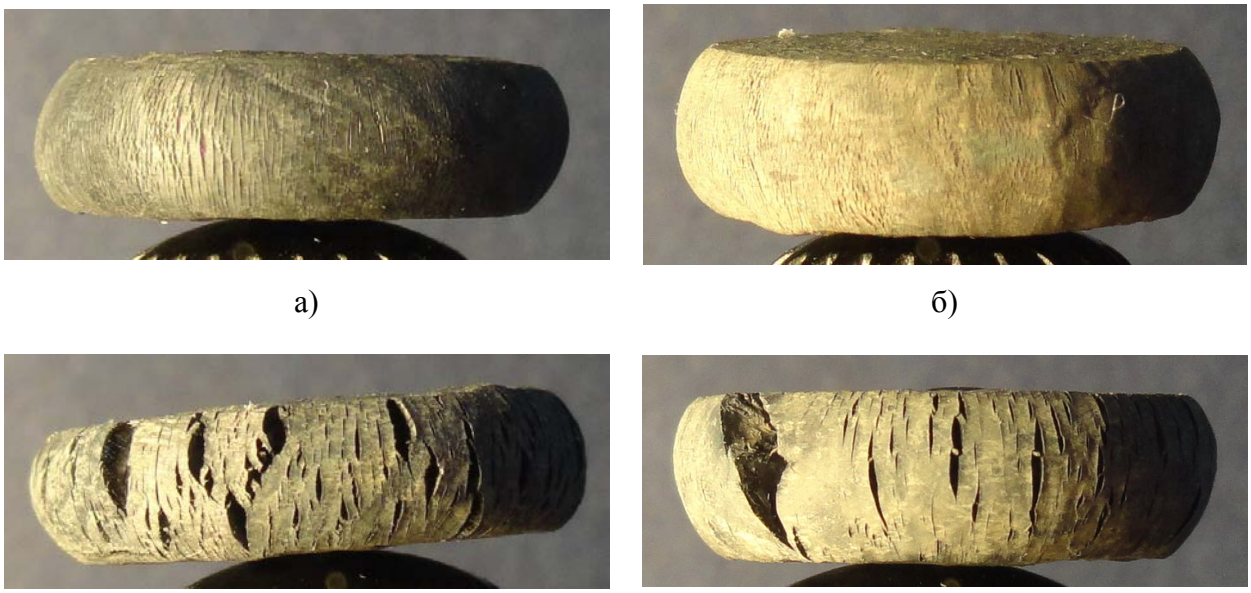
При степени деформации более 40÷50% (φ=0,51÷0,69) на кривых течения обоих видов отмечается повышение удельного усилия осадки, обусловленное ростом влияния сил контактного трения.

Начальное усилие деформирования для образцов с исходным содержанием водорода составило 340 МПа, что более чем на 100 МПа больше, чем для наводороженных образцов: 0,2% – 215 МПа, 0,3% – 240 МПа, 0,4% – 230 МПа (рис. 4.21).

Кривая зависимости q(φ) для сплава с исходным содержанием водорода соответствует первому виду кривой течения. На начальной стадии пластической деформации наблюдается деформационное упрочнение, и значение усилия осадки возрастает до 382 МПа (рис. 4.21, кривая 1). Дальнейшее увеличение степени деформации до 20% (φ=0,22) сопровождается интенсивным деформационным разупрочнением, обусловленным, по-видимому, протеканием процессов рекристаллизации О-фазы по аналогии с промышленными титановыми сплавами [138]. Усилие осадки уменьшается в 1,6 раз до 244 МПа. При более высоких степенях деформации наблюдается переход к более пологому участку кривой течения, сопровождающийся дальнейшим снижением усилий деформации, что свидетельствует о снижении интенсивности рекристаллизационных процессов и деформационного разупрочнения. Минимальное значение усилий осадки составляет 191 МПа при степени деформации 50% (φ=0,69). Дальнейшая деформация приводит к усилению влияния контактного трения, приводящему к росту удельных усилий. Таким образом, при испытании на сжатие сплава ВТИ-4 с исходным содержанием водорода в исследованных температурно-скоростных условиях деформации усилия осадки снижаются в 2 раза.

При внешнем осмотре образца с исходным содержанием водорода после испытания на осадку обнаруживается наличие мелких трещин в меридиональном направлении (рис. 4.22 а), свидетельствующих о недостаточном запасе пластичности сплава при деформации со степенью более 50% при температуре 950°С.

Зависимость q(φ) для сплава, легированного 0,2%Н, имеет характер кривой второго вида (рис. 4.21, кривая 2). На начальной стадии деформирования (ε=1÷5%) удельные усилия несколько увеличиваются с 215 до 226 МПа.



а) б)

в) г)

Рисунок 4.22 – Внешний вид образцов из сплава ВТИ-4 с различным содержанием водорода после испытаний на осадку при 950°С:
а) 0,006%Н; б) 0,2%Н; в) 0,3%Н; г) 0,4%Н

При степенях деформации ε>5% (φ>0,05) наблюдается переход от начального участка кривой течения, характеризующего деформационное упрочнение, к более пологому, соответствующему стадии установившегося течения (рис. 4.21, кривая 2). Среднее значение удельных усилий на данном участке составляет 222 МПа. Почти полное отсутствие разупрочнения в процессе деформации сплава с 0,2%Н обусловлено затруднением процессов рекристаллизации и пластического течения вследствие большего количества дефектов из-за наличия α_2-фазы в структуре сплава. Основным механизмом релаксации напряжений на этом участке кривой течения служит процесс динамического возврата [139], эффективность которого существенно меньше, чем динамической рекристаллизации. При степенях деформации ε>40% (φ>0,51) значение усилия осадки возрастает вследствие усиления влияния контактного трения. Таким образом, на характер изменения сопротивления деформации сплава ВТИ-4, легированного 0,2%Н, при температуре 950°С большое влияние оказывает наличие гетерогенной структуры, которая, несмотря на большее количество пластичной β-фазы при этой температуре, препятствует деформационному разупрочнению.

После проведенного испытания на поверхности осаженного образца не обнаружилось каких-либо дефектов в отличие от образца с исходным содержанием водорода при тех же степенях деформации (рис. 4.22, б), что позволяет судить о благоприятном влиянии водорода на деформацию сплава ВТИ-4.

Деформационное поведение сплава ВТИ-4, легированного 0,3 и 0,4%Н, также описывается кривой первого вида (рис. 4.21, кривые 3 и 4). На начальной стадии деформирования наблюдается деформационное упрочнение, при этом усилие осадки повышается с 240 до 260 МПа для сплава с 0,3%Н и с 230 до 252 МПа. На участке кривой, соответствующей степеням деформации ε=5÷20% (φ=0,05÷0,22), происходит деформационное разупрочнение, однако интенсивность его меньше, чем на аналогичном участке кривой для сплава с исходным содержанием водорода (рис. 4.21, кривая 1). Удельные усилия снижаются в 1,4 раза до 186 и 180 МПа соответственно для сплава с 0,3 и 0,4%Н.

С увеличением степени деформации до ε=40% (φ=0,51) сплав также демонстрирует меньшие значения удельных усилий, и на данном участке

наблюдается стадия установившегося течения – удельные усилия остаются на уровне 165÷170 МПа. При степени деформации ε>50% (φ>0,69) усиливается влияние контактного терния, и усилие осадки повышается. Таким образом, снижение удельных усилий при деформации сплава с 0,3 и 0,4%Н составляет ~1,5 раза, что несколько ниже разницы удельных усилия деформирования, полученным для сплава с исходным содержанием водорода.

Снижение усилий осадки в процессе деформации образцов с 0,3 и 0,4%Н объясняется образованием глубоких раскрывшихся трещин на боковой поверхности в меридиональном направлении (рис. 4.22 в, г), что свидетельствует о хрупком разрушении образцов при увеличении степени деформации ε>5% (φ>0,05), сопровождающимся снижением удельных усилий. Хрупкое разрушение образцов обусловлено меньшей объемной долей пластичной β-фазы и большим количеством α_2-фазы в сплаве ВТИ-4 с 0,3 и 0,4%Н по сравнению со сплавом, легированном 0,2%Н. Частицы интерметаллидных фаз затрудняют движение дислокаций и осуществление пластического течения, приводя к охрупчиванию сплава.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что для снижения сопротивления деформации целесообразно вводить в сплав не более 0,2%Н во избежание охрупчивания сплава с одновременным достижением наименьших значений деформирующих усилий.

Выводы по главе IV

1. Изучены структура и фазовый состав, формирующиеся в сплаве ВТИ-4 после наводороживающего отжига до различных концентраций. Показано, что легирование сплава небольшим количеством водорода 0,1-0,2% приводит к получению при комнатной температуре двухфазной (β+О)-структуры с преобладанием объемной доли О-фазы. Установлено, что водород преимущественно растворяется в β-фазе, о чем свидетельствует значительное увеличение ее атомного объема. С увеличением содержания водорода в сплаве объемный эффект β→О превращения возрастает до 7%, что способствует формированию частиц О-фазы с пластинчатой морфологией. Показано, что при содержании водорода 0,3-0,4% структура сплава при комнатной температуре представлена только О-фазой.

2. Исследовано влияние температуры нагрева под закалку на изменение фазового состава и структуры сплава ВТИ-4 дополнительно легированного водородом. Установлено, что с увеличением содержания водорода в сплаве от 0,1 до 0,4% температура полиморфного превращения увеличивается с 990° до 1165°С, соответственно. Выше температуры полиморфного превращения структура сплава представлена упорядоченной В2-фазой, с понижением температуры нагрева до двухфазной области происходит ее разупорядочение. Установлено, что водород инициирует $\beta \rightarrow \alpha_2$ превращение и способствует повышению термодинамической устойчивости О-фазы.

3. Установлено, что водород снижает диффузионную подвижность атомов основных легирующих элементов. Показано, что для достижения равновесного состояния при температурах выше 1000°С необходима выдержка в течение 10 часов.

4. Построен участок диаграммы состояния системы сплав ВТИ-4 – водород с концентрацией от 0,006 до 0,4% водорода в температурном интервале от 800° до 1200°С, определяющий температурно-концентрационные интервалы фазовых областей.

5. Определено изменение параметров кристаллических решеток и атомных объемов фаз в сплаве ВТИ-4 с различным содержанием водорода в зависимости от

температуры нагрева под закалку. Установлено, что при снижении температуры нагрева параметры решеток и атомные объемы фаз увеличиваются, причем для β-фазы данные показатели меняются в большей степени вследствие растворения в ее решетке большего количества водорода с учетом уменьшения ее объемной доли.

6. Показано, что объемный эффект фазовых превращений увеличивается с понижением температуры и увеличением содержания водорода в сплаве, что приводит к формированию частиц О- и α_2-фаз с пластинчатой морфологией в исследованном температурно-концентрационном интервале. Установлено, что при содержании в сплаве ВТИ-4 0,4 масс.% водорода β→О превращение протекает с большим объемным эффектом (от 2 до 6%), что способствует накоплению дефектов кристаллического строения. При температурах выше 1050°С в частицах О-фазы протекают процессы полигонизации и сфероидизации, и образуется структура, близкая к глобулярной.

7. Проведенные испытания на осадку при температуре 950°С образцов сплава ВТИ-4 с различным содержанием водорода показали, что легирование водородом положительно сказывается на сопротивлении деформации, снижая усилие деформации на 30-35%. Во избежание охрупчивания сплава с одновременным достижением наименьших значений деформирующих усилий целесообразно вводить в сплав около 0,2%Н.

Глава V. Формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТИ-4 при вакуумном отжиге и их влияние на комплекс механических свойств

Водород, как временный легирующий элемент, используется на промежуточных стадиях производства. Поэтому обязательной последней операцией любой водородной технологии должен быть вакуумный отжиг с целью снижения содержания водорода в титановых деталях и элементах конструкций до безопасных концентраций, чтобы исключить развитие водородной хрупкости в процессе эксплуатации. К тому же операции наводороживания металла и последующий вакуумный отжиг могут привести к благоприятным изменениям, приводящим к повышению комплекса механических свойств [60].

Если предельное разрежение в вакуумной установке соответствует давлению 10^{-2} Па, то для достижения безопасных концентраций водорода в титановых сплавах температура должна быть не ниже 500°С [60]. Температуру вакуумного отжига ограничивает существование оксидной пленки на поверхности титановых полуфабрикатов и деталей, которая препятствует газовыделению. Для большинства титановых сплавов растворение оксидной пленки в вакууме начинается при температурах выше 550°С, так что минимальная температура вакуумного отжига должна быть выше этой температуры.

Верхняя возможная температура вакуумного отжига определяется, прежде всего, режимами водородной технологии титановых сплавов. Для большинства случаев она не должна превышать температуру (α+β)/β-перехода (точку Ac_3), нагрев выше которой может привести к формированию в процессе охлаждения β-превращенной пластинчатой структуры, что сопровождается снижением пластических свойств и сопротивления усталости. К тому же водород сильно снижает температуру Ac_3, так что в ряде случаев начинают вакуумный отжиг при пониженных температурах, а затем по мере удаления водорода постепенно повышают ее, однако не переходя в β-область [60].

Длительность вакуумного отжига определяется кинетическими факторами и зависит, прежде всего, от толщины сечения отжигаемого полуфабриката, температуры, скорости диффузии водорода из объема металла к его поверхности и диффузионной подвижностью основных легирующих элементов.

Исследования проводили на образцах пруткового полуфабриката из сплава ВТИ-4. Образцы наводороживали до концентрации водорода 0,2% при температурах (β+O+α_2)-области (см. п. 4.2) с последующим медленным охлаждением. Как показали проведенные ранее исследования (см. п. 4.1), после наводороживания структура сплава является двухфазной (β+O) со значительной объемной долей O-фазы.

Температуру вакуумного отжига выбирали, исходя из того, что температура окончательной обработки должна быть минимум на 100°С выше температуры эксплуатации и не превышать температуру перехода в однофазную В2-область. Таким образом, вакуумный отжиг проводили при температурах от 700° до 850°С, что соответствует двухфазной (β+O)-области в сплаве с 0,2%H. Время выдержки составило от 6 до 8 часов в зависимости от температуры обработки. Также были опробованы ступенчатые режимы вакуумного отжига с выдержкой в течение 4 часов при температуре 625°С на первой ступени и последующей выдержкой в течение 4-5 часов при температурах 750°–850°С.

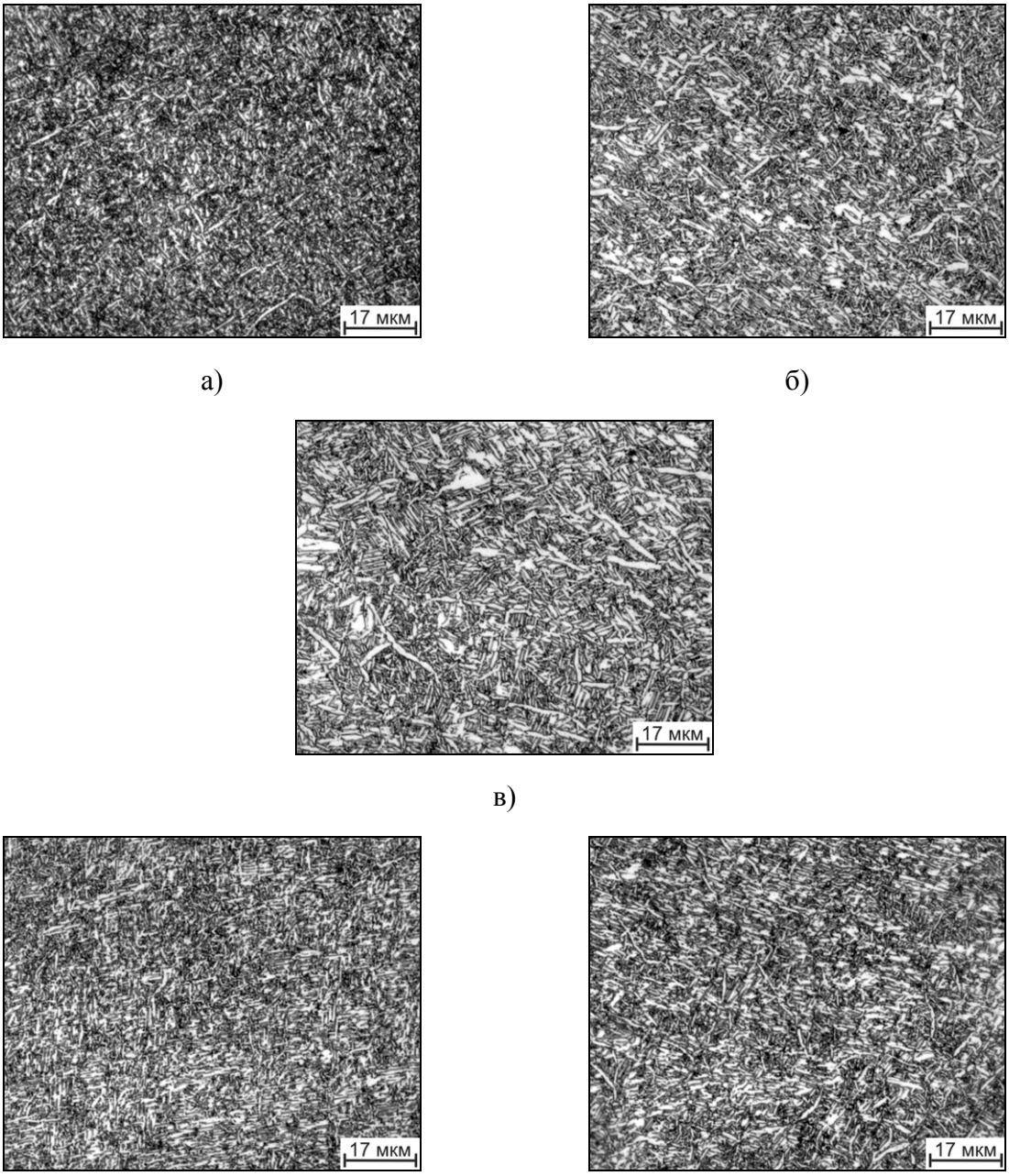
На первом этапе работы проводилось исследование влияния различных режимов вакуумного отжига на структуру и твердость сплава ВТИ-4.

Проведенные исследования показали, что после вакуумного отжига по указанным режимам фазовый состав сплава представлен β- и O-фазами с преобладанием объемной доли O-фазы.

Вакуумный отжиг по одноступенчатому режиму с выдержкой при температуре 700°С приводит к формированию мелкодисперсной структуры (рис. 5.1 а), что обусловлено замедленным прохождением диффузионных процессов при этой температуре, и рост частиц O-фазы, образующихся в процессе β→O превращения, затруднен.

Повышение температуры вакуумного отжига до 750°, 800° и 850°С приводит к укрупнению структурных составляющих (рис. 5.1 б, в).

Твердость сплава после одноступенчатого вакуумного отжига с температурой нагрева 700°С составила 38,0 ед. HRC (табл. 5.1), что сравнимо с твердостью сплава ВТИ-4, не легированного водородом, после двухступенчатой термической обработки по режиму: 940°С, 2 ч., $V_{охл.}$=10 К/с (воздух) + 850°С, 6 ч.,



а) б)

в)

г) д)

Рисунок 5.1 – Микроструктура прутка из сплава ВТИ-4, легированного 0,2% водорода, после различных режимов вакуумного отжига:

а) 700°С, 8 часов; б) 750°С, 7 часов; в) 850°С, 4 часа;

г) 625°С, 4 часа + 750°С, 5 часов; д) 625°С, 4 часа + 800°С, 4 часа + 850°С, 2 часа

$V_{охл.}$=10 К/с (воздух) (см. п. 3.2). Укрупнение структурных составляющих после вакуумного отжига с температурой нагрева 750° и 850°С приводит к снижению твердости, соответственно, до 36,6 и 36,0 ед. HRC (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Твердость прутка из сплава ВТИ-4, легированного 0,2% водорода, после различных режимов вакуумного отжига

Режим вакуумного отжига	Твердость, ед. HRC
700°С, 8 часов	38,0
750°С, 7 часов	36,6
850°С, 4 часа	36,0
625°С, 4 часа + 750°С, 5 часов	37,5
625°С, 4 часа + 800°С, 4 часа + 850°С, 2 часа	37,0

После вакуумного отжига по ступенчатым режимам с температурами нагрева на второй и третьей ступени 750° и 850°С твердость сплава увеличивается на ~1 ед. HRC по сравнению с обработкой по одноступенчатому режиму с нагревом до тех же температур – до 37,5 и 37,0 ед. HRC, соответственно (табл. 5.1).

Такое изменение твердости обусловлено, по-видимому, структурными изменениями, происходящими в процессе выдержки на первой и последующих ступенях. Изотермическая выдержка при температуре 625°С приводит к реализации β→О превращения в процессе дегазации, но вследствие низкой температуры вакуумного отжига, когда диффузионные процессы затруднены, преимущественно происходит образование, а не рост частиц О-фазы. В процессе выдержки на следующей ступени вакуумного отжига (750°, 800° и 850°С) происходит рост ранее сформировавшихся частиц О-фазы, но вследствие их большого количества и дисперсности процесс их роста затруднен (рис. 5.1 г, д). Таким образом, ступенчатый отжиг позволяет сформировать более дисперсную структуру и несколько повысить твердость сплава по сравнению со структурой с более крупными структурными составляющими, полученной после одноступенчатых режимов.

На следующем этапе работы исследовалось влияние различных режимов вакуумного отжига на механические свойства сплава ВТИ-4 при комнатной температуре. Для исследований были выбраны одноступенчатые режимы с

температурами нагрева 700°, 800° и 850°С и ступенчатые режимы с температурой нагрева 800° и 850°С (табл. 5.2).

Таблица 5.2 – Механические свойства прутка из сплава ВТИ-4, легированного 0,2% водорода, после различных режимов вакуумного отжига

Режим вакуумного отжига	Механические свойства при комнатной температуре			
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %
700°С, 8 часов	1190	1120	2,8	4,0
800°С, 6 часов	1140	1060	3,4	7,0
850°С, 4 часа	1100	1020	5,0	8,0
625°С, 4 часа + 800°С, 4 часа	1150	1080	3,2	6,0
625°С, 4 часа + 800°С, 4 часа + 850°С, 2 часа	1120	1020	7,2	9,4

Таким образом, проведенные исследования показали, что ТВО обеспечивает примерно такой же уровень свойств, как и традиционная термическая обработка (см. гл. 3). Однако легирование сплава ВТИ-4 водородом на технологической стадии позволяет почти в 2 раза уменьшить максимальное усилие сжатия при осадке, то есть облегчает процесс проведения пластической деформации.

Выводы по главе V

1. Исследовано влияние температуры вакуумного отжига на структуру и твердость сплава ВТИ-4, легированного 0,2% водорода. Установлено, что вакуумный отжиг при температуре 700°С приводит к формированию мелкодисперсной двухфазной (β+О)-структуры с уровенем твердости 38,0 ед. HRC. Повышение температуры вакуумного отжига до 850°С приводит к укрупнению структурных составляющих сплава и снижению твердости до 36,0 ед. HRC. Показано, что проведение ступенчатого нагрева в процессе вакуумного отжига с изотермической выдержкой при температурах 625°, 750°, 800° и 850°С приводит к формированию более дисперсной структуры по сравнению с одноступенчатым режимом при 850°С и, соответственно, с более высоким уровнем твердости – 37,5 ед. HRC.

2. Проведенные механические испытания на разрыв образцов после различных режимов термоводородной обработки показали, что уровень прочностных и пластических характеристик сравним со свойствами, полученным традиционным методом: $\sigma_в$>1100МПа и δ~3-7%. Показано, что структура, полученная после трехступенчатого режима, обеспечивает оптимальный комплекс прочностных и пластических характеристик.

Выводы по работе

1. На основе изучения влияния температуры нагрева и скорости охлаждения на структуру, твердость и механические свойства образцов из сплава ВТИ-4 разработан двухступенчатый режим термической обработки горячекатаного полуфабриката, позволяющий получить в нем регламентированную структуру с заданным комплексом механических свойств. Показано, что на свойства сплава ВТИ-4 существенное влияние оказывает скорость охлаждения с высокотемпературной (980 °С) ступени обработки. Охлаждение со скоростью 10 К/с обеспечивает уровень прочности 1090 МПа при сохранении удовлетворительной пластичности 4-6% за счет формирования мелкодисперсной структуры. При уменьшении скорости промежуточного охлаждении до 0,01 К/с пластичность возрастает до 10%, а прочность снижается на 100 МПа, что обусловлено укрупнением структурных составляющих. Показано, что при снижении температуры изотермической выдержки на низкотемпературной ступени с 850° до 800°С предел прочности увеличивается до 1170 МПа, однако относительное удлинение снижается до 3%.

2. Установлено, что дополнительное легирование водородом сплава ВТИ-4 способствует появлению α_2-фазы и повышению стабильности О-фазы вследствие снижения термодинамической устойчивости В2-фазы, приводя к ее разупорядочению в процессе фазовых превращений при снижении температуры нагрева. Показано, что наводороживающий отжиг до 0,3-0,4 масс.% сплава ВТИ-4 приводит к формированию при комнатной температуре однофазной О-структуры.

3. Показано, что в сплаве с 0,2 масс.% водорода образование частиц О- и α_2-фаз происходит преимущественно по границам исходных β-зерен, а при 0,3 и 0,4 масс.% водорода – преимущественно по телу β-зерна.

4. Установлено, что при содержании в сплаве ВТИ-4 0,4 масс.% водорода при температурах выше 1050°С в частицах О-фазы протекают процессы полигонизации и сфероидизации, так как вследствие большого объемного эффекта β→О превращения происходит накопление дефектов кристаллического строения, что способствует снижению энергии активации процесса глобуляризации. В результате указанных процессов образуется структура, близкая к глобулярной.

5. Построен участок температурно-концентрационной диаграммы системы сплав ВТИ-4 – водород в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,4 масс.% и температур 800-1200°С, определяющий границы фазовых областей в этой системе в зависимости от времени выдержки при температурах нагрева.

6. Показано, что временное легирование водородом может быть использовано для повышения технологической пластичности сплава ВТИ-4. Установлено, что введение в сплав водорода снижает максимальное усилие деформации при осадке на 30-35%.

7. Показано, что ТВО с наводороживающим отжигом до концентрации 0,2 масс.% водорода и последующим ступенчатым вакуумным отжигом приводит к формированию мелкодисперсной структуры, обеспечивающей оптимальный комплекс механических свойств, сравнимый с механическими характеристиками, полученными после традиционной термической обработки: $\sigma_в$ = 1100-1150 МПа и δ~3-7%.

Список литературы:

1. Колачёв Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. – №S, с. 7–17.
3. Materials Properties Handbook. Titanium Alloys / Ed. by R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings. – ASM International. The Material Information Society, 1994. - 1176 p.
4. Шиняев А.Я. Интерметаллиды и разработка сплавов нового типа. / Вып. 1. Серия «Производство твердых сплавов и тугоплавких металлов». Москва, 1990. – 45с.
5. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Иванов В.И. Жаропрочные титановые сплавы // «Все материалы. Энциклопедический справочник», 2007. – №3, с. 7-8.
6. Глазунов С.Г. и др. Алюминиды титана как новый конструкционный материал для авиакосмического машиностроения. В кн. Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов. – М.: ВИЛС, 1991. – с. 84-92.
7. Полькин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана // Технология легких сплавов, 2010. – №2, с. 5–15.
8. Колачёв Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике. / Под. ред. д-ра техн. наук, проф А.Г. Братухина. – М.: Изд-во МАИ, 2001. – 416 с.
9. Ильин А.А., Колачёв Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав. Структура. Свойства. Справочник. – Изд.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 519 с.
10. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications / Edited by Christoph Leyens, Manfred Peters// WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. – 514 p.
11. Thomas M., Vassel A., Veyssiere P. Dissociation of Super-Dislocations in the lntermetallic Compound Ti_3AI//Scr. Metall. 1987. V. 21. pp. 501—506.

12. Banejee D., Sundarajan G. lntermetallic Compounds. Ductility and Strength//lndian J. Technology. 1990. – V. 28. pp. 259-280.

13. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – 137 с.

14. Wu Y.T., Yang C.T., Koo C.H. The effect of Nb content on the superplasticity of Ti–25Al–xNb alloy // Materials Chemistry and Physics. 2002. – Vol. 73. №2-3. pp. 212-219.

15. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ», 2013. – №3 http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=20.

16. Banerjee D., Gogia A.K., Nandy T.K., Joshi V.A.: A New Ordered Orthorombic phase in a Ti_3Al-Nb alloy. Acts Metallurgica et Materialia, 1988. – Vol. 36(4). pp. 871-882.

17. Kumpfert J., Kaysser W.A. Orthorombic Titanium Aluminides – Phases, Phase Transformation and Microstructure Evolution. Zeitschrift für Metallkunde, 92 (2), 2001 – pp. 128-134.

18. Rowe R.G., Larson M. The Effect of Microstructure and Composition on Creep Behaviour of O Phase Titanium Aluminide Alloys. Titanium'95. The Institute of Materials, London, UK, 1995.

19. Dang W., Li J., Zhang T., Zhong H., Xue X.. Hu R. The Phase Transformation and Microstructure Evolution during Heating of Ti_2AlNb-based Alloys // Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, Science Press Beijing, 2012. – Vol. 3. pp. 1475–1477.

20. Sagar P.K., Banerjee D., Muraleedharan K., Prasad Y.V.R.K. High-temperature deformation processing of Ti-24Al-20Nb // Metallurgical and Material Transactions A. 1996. – №27 (9). pp. 2593-2604.

21. Chaumat V., Ressouche E., Ouladdiaf B., Desre P., Moret F. Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system.// Acta Metallurgica. 1999. – Vol. 40. №. 8. pp. 905-911.

22. Tang F., Nakazawa S., Hagiwara M. The effect of quaternary additions on the microstructures and mechanical properties of orthorhombic Ti_2AlNb-based alloys // Materials Science and Engineering. 2002. – Vol. 329–331. pp. 492–498.

23. Gogia A.K., Nandy T.K., Banerjee D., Carisey T., Strudel J.L., Franchet J.M. Microstructure and mechanical properties of orthorhombic alloys in the Ti-Al-Nb system // Intermetallics. 1998. – №6. pp. 741-748.

24. Chu F., Mitchell T. E., Majumdar B., Miracle D., Nandy T. K. and Banerjee D. Elastic properties of the O phase in Ti-Al-Nb alloys // Intermetallics. 1994. – №5. pp. 147–156.

25. Yang S.J., Nam S.W., Hagiwara M. The role of W in Orthorombic Ti_2AlNb Based Intermetallic Alloy for the Enhancement of Creep Properties above 700°C // Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Ti-2003), Hamburg, Germany, WILEY-VCH GmbH& Co. KGaA, 2003. – Vol. IV. pp. 2160 – 2168.

26. Peng J., Li S., Mao Y., Sun X. Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system // Materials Letters. 2002. – Vol. 53. №1-2. pp. 57-62.

27. Hagiwara M., Kitaura T., Ono Y., Yuri T., Ogata T. Ductility and High Cycle Fatigue Behavior of Boron-Modified Orthorombic Titanium Alloys // Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, Science Press Beijing, 2012. – Vol. 2. pp. 892 – 895.

28. Патент – 2405849 РФ, МПК C22C14/00. Интерметаллидный сплав на основе титана/ Каблов Е.Н, Иванов В.И., Ночовная Н.А., Савельева Ю.Г.; Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (Минпромторг России). – N 2009139791/02: Заяв. 28.10.2009; Опубл. 10.12.2010.

29. Kestner-Weykamp H.T., Ward C.H., Broderick T.F., Kaufman M.J. Microstructures and phase relationships in the Ti_3Al + Nb system // Scripta Metallurgica, 1989. – Vol. 23. pp. 1697-1702.

30. Boehlert C.J., Majumbar B.S., Seetharaman, Miracle D.B. Part I. The microstructural evolution in Ti-Al-Nb O + BCC orthorhombic alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 1999. Vol. 30. pp. 2305-2323

31. Banerjee D. The Intermetallic Ti_2AlNb // Progress in Materials Science. 1997. – №.42. pp. 135-158

32. Попов А.А., Илларионов А.Г., Демаков С.Л. и др. Фазовые и структурные превращения в сплаве на основе орторомбического алюминида титана // Физика металлов и металловедение, 2008. – Т. 106. № 4, с. 414-425.

33. Banerjee D., Nandy T.K., Gogia A.K. Site occupation in the ordered beta phase of ternary Ti-Al-Nb alloys // Scripta Met, 1987. – Vol. 21. pp. 597-600.

34. Шульце Г.. Металлофизика. – Пер. с нем. А.К. Натансона. – М.: «Мир», 1971. – 504 с.

35. Казанцева Н.В., Демаков С.Л., Попов А.А. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов титана Ti_2AlNb. III. Образование двойников превращения при фазовом переходе B2→O // Физика металлов и металловедение, 2007. – Т. 103. №4, с. 395-405.

36. Казанцева Н.В., Демаков С.Л., Попов А.А. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов титана Ti_2AlNb. IV. Образование двойников превращения при фазовом переходе α_2→O // Физика металлов и металловедение, 2007. – Т. 103. №4, с. 406-412.

37. Popile-Puissochet F., Couret A., Douin J. Deformation modes in the orthorhombic phase of a Ti_2AlNb alloy: an in situ study at room temperature // Proceedings of the conference Titanium’95: Sci. a. Technology, 1996. – pp. 380-387.

38. Banerjee D., Gogia A.K., Nandy T.K. et. al. The physical metallurgy of Ti_3Al based alloys // Structural Intermetallics. Ed. By R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal. The Minerals. Metals and Materials Society. 1993. – pp. 19-33.

39. Muraleedharan K., Nandy T.K., Banerjee D., Lele S. Transformations in a Ti-24Al-15Nb alloy: Part II. A composition invariant β_0→O transformation // Met. Trans. A. 1999. – Vol. 23A. №2. pp. 2305-2323.

40. Казанцева Н.В., Гринберг Б.А., Демаков С.Л. и др. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов титана Ti_2AlNb. I. Образование полидоменной структуры // Физика металлов и металловедение, 2002. – Т. 93. №3, с. 83-92.

41. Попов А.А. Процессы распада метастабильной β-фазы в высоколегированных титановых сплавах // Физика металлов и металловедение, 1993. – Т. 76. № 5, с. 147-155.

42. Emura S., Araoka A., Hagiwara M. B2 Grain Size Refinement of (O+B2) Ti-22Al-27Nb Alloy // Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Ti-2003), Hamburg, Germany, WILEY-VCH GmbH& Co. KGaA, 2003. – Vol. IV. pp. 2153 – 2159.

43. Germann L., Benerjee D., Guedon J.Y., Strudel J-L. Microstructure – Property Relationship in Newly Developed Multiphase Ti_2AlNb-Based Titanium Aluminides // Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Ti-2003), Hamburg, Germany, WILEY-VCH GmbH& Co. KGaA, 2003. – Vol. IV. pp. 2137 – 2144.

44. Tang F., Emura S. and Hagiwara M. Tensile properties of tungsten-modified orthorhombic Ti-22Al-20Nb-2W alloy // Scripta Materialia. 2001. – Vol. 44 (4). pp. 671-676.

45. Li S., Cheng Y., Liang X., Zhang J. Processing Microstructure and Property of an Orthorombic Ti-22Al-25Nb Alloy // Proceedings of the 11th World Conference on Titanium (Ti-2007), Science and Technology. 2007. – Vol. 1. pp. 693-696.

46. Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. Гидридные системы: Справоник. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.

47. Kerr W.R. The effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V // Metallurgical Transactions A. 1985. – Vol. 16. pp. 1077-1087.

48. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Достижения водородной технологии титановых сплавов // Технология легких сплавов, 2007. – №3, с. 10–26.

49. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. – М.: Металлургия, 1966. – 256 с.

50. Zwicker U., Schleicher H. Titanium Alloys Deformability Improvement Technique during Hot Pressure Shaping. USA patent № 2892742, grade 148-11,5; 1959.

51. Колачев Б.А., Носов В.К., Ливанов В.А. и др. Влияние водорода на технологическую пластичность сплава Ti-9%Al // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1972, № 4, с. 137-142.

52. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Носов В.К. Влияние водорода на деформируемость титановых сплавов разного фазового состава. Титан. Металловедение и

технология. Труды III-ей Международной конференции по титану. – М.: ВИЛС, 1976. – Т.3, с. 61-68.

53. Колачев Б.А., Носов В.К. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. Titanium Science and Technology. Proc. 5th Inter. Conf. Munich, 1984, pp. 625-632.
54. Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. – М. Металлургия, 1986. – 118 с.
55. Kerr W.R., Smith M.E., Rosenblum F.G. e.a. Hydrogen as an Alloying Element in Titanium (Hydrovac) // Titanium 80: Science and Technol., Proc. 4th Intern. Conf. on Titanium, 1980, Kyoto, pp. 2477-2486.
56. Ильин А.А. Фазовые превращения в титановых сплавах, легированных водородом // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1987. – № 1, с. 96-101.
57. Гольцов В.А. Водородно-фазовый наклеп и водородная обработка металлов. В кн. "Атомно-водородная энергетика и технология". Вып.1. Атомиздат. М., 1978. – с. 193-230.
58. Goltsov V.A. Fundamentals of Hydrogen Treatment of Materials and its Classification. Intern.J. Hydrogen Energy. 1997, vol.22, № 2/3, pp.119-124.
59. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. / Ed. V.A. Goltsov. Donetsc. Coral Cables – 2001. – 544 p.
60. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. – М.: МИСиС, 2002. – 392 с.
61. Цвиккер У. Титан и его сплавы / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
62. Назимов О.П., Ильин А.А., Колеров М.Ю. О состоянии водорода в титане // Журнал физической химии. 1980. – Т. 54, с. 2774–2777.
63. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
64. Назимов О.П., Ильин А.А., Мальков А.В., Звонова Л.Н. Влияние водорода на структуру и физические свойства α-сплавов титана // Физико-химическая механика материалов (ФХММ), 1979. – Т. 15, №3, с. 24–30.
65. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов. – М.: Наука, 1985. – 232с.

66. Колачев Б.А., Талалаев В.Д., Егорова Ю.Б. и др. О природе благоприятного влияния водорода на обрабатываемость титановых сплавов резанием // Наука, производство и применение титана в условиях конверсии. – М.: ВИЛС, 1994. - Т.2, с. 873-882.

67. Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В. Области и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов // Металлы, 2001. – №5, с. 49-56.

68. Yang K., Edmonds D.V. Effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure of a Ti_3Al intermetallic // Scripta Metallurgica et Materialia. 1993. – Vol. 28, Issue 1. pp. 71-76.

69. Senkov O.N., Froes F.H. Thermohydrogen processing of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. – № 24. pp. 565-576.

70. Sornadurai D., Panigrahi B., Ramani. Electronic structure, hydrogen site occupation and phase stability of Ti_3Al upon hydrogenation // Journal of Alloys and Compounds. 2000. – Vol. 305, Issues 1–2. pp. 35–42.

71. Ito K., Okabe Y., Zhang L.T., Yamaguchi M. Reversible hydrogen absorption/desorption and related phase transformations in a Ti_3Al alloy with the stoichiometry composition // Acta Materialia. 2002. – Vol. 50, Issue 19. pp. 4901–4912.

72. Скворцова С.В., Ильин А.А., Мамонов А.М., Пожога В.А., Умарова О.З. Управление структурой и свойствами полуфабрикатов из алюминида титана методами термоводородной обработки // Технология легких сплавов, 2013. – №3, с. 28-33.

73. Ishikawa K., Hashi K., Suzuki K., Aoki K. Effect of substitutional elements on the hydrogen absorption–desorption properties of Ti_3Al compounds // Journal of Alloys and Compounds. 2001. – Vol. 314, Issues 1–2. pp. 257–261.

74. Ishikawa K., Hashi K., Suzuki K., Aoki K. Hydrogen absorption properties of Ti_3Al-based ternary alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2002. – Vol. 330–332. pp. 543–546.

75. Schwartz D.S., Yelon W.B., Berliner R.R., Lederich R.J. and Sastry S.M.L. A Novel Hydride Phase in Hydrogen Charged Ti_3Al // Acta metall. mater. 1991. – Vol. 39, №11. pp. 2799–2803.

76. Ishikawa K., Hashi K., Suzuki K., Aoki K. Hydrogen absorption and desorption in the binary Ti–Al system // Journal of Alloys and Compounds. 2002. – Vol. 330–332. pp. 547–550.

77. Takasaki A., Furuya Y., Taneda Y. Hydrogen uptake in titanium aluminides in high pressure hydrogen // Materials Science and Engineering: A. 1997. – Vol. 239–240. pp. 265–270.

78. Zong Y.Y., Wen D.S., Liu Z.Y., Shan D.B. Effect of hydrogen on the microstructural evolution of a γ-TiAl based alloy // Materials Letters. 2015. – Vol. 142. pp. 23–26.

79. Wen D.S., Zong Y.Y., Wang Y.Q., Liu Z.Y., Shan D.B. Positive influence of hydrogen on the hot workability and dynamic recrystallization of a γ-TiAl based alloy // Materials Science and Engineering: A. 2016. – Vol. 656. pp. 151–164.

80. Chen R., Ma T., Sun Z., Guo J., Ding H., Su Y, Fu H. The hydrogen absorption behavior of high Nb contained titanium aluminides under high pressure and temperature // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. – Vol. 41, Issue 30. pp. 13254–13260.

81. Ma T., Chen R., Zheng D., Guo J., Ding H., Su Y, Fu H. Effect of β-phase stabilizing elements and high temperature (1373–1693 K) on hydrogen absorption in TiAl alloys // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. – Vol. 42, Issue 1. pp. 86–95.

82. Ma T., Chen R., Zheng D., Guo J., Ding H., Su Y, Fu H. Hydrogen-induced softening of Ti–44Al–6Nb–1Cr–2V alloy during hot deformation // International Journal of Hydrogen Energy, 2016, http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.025.

83. Ito K., Zhang L.T., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Multiphase and microstructure effects on the hydrogen absorption/desorption behavior of a Ti–22Al–27Nb alloy // Acta mater. 2001. – Vol. 49. pp. 963–972.

84. Zhang L.T., Ito K., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Beneficial effects of O-phase on the hydrogen absorption of Ti–Al–Nb alloys // Intermetallics. 2001. – Vol. 9. pp. 1045–1052.

85. Zhang L.T., Ito K., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Effects of cold-rolling on the hydrogen absorption/desorption behaviour of Ti–22Al–27Nb alloys // Materials Science and Engineering A. 2002. – Vol. 329–331. pp. 362–366.

86. Zhang L.T., Ito K., Inui H., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Microstructures with martensitic features induced by absorption of a large amount of hydrogen in a B2 single-phase Ti-22Al-27Nb alloy // Acta Materialia. 2003. – Vol. 51. pp. 781–788.

87. Patselov A.M., Rybin V.V., Greenberg B.A., Mushnikov N.V. Hydrogen absorption in as-cast bcc single-phase Ti–Al–Nb alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2010. – Vol. 505. pp. 183–187.

88. Илларионов А.Г., Гриб С.В., Попов А.А. и др. Влияние водорода на формирование структуры и фазового состава в сплаве на основе Ti_2AlNb // Физика металлов и металловедение, 2010. – Т. 109. № 2, с. 154-164.

89. Хаджиева О.Г., Илларионов А.Г., Попов А.А. и др. Влияние водорода на процессы структурообразования и деформируемость сплава на основе орторомбического алюминида титана // Титан, 2012. – №4, с. 19-24.

90. Носов В.К., Овчинников А.В. Водородное пластифицирование титановых сплавов: основные закономерности и направления использовании // Технология легких сплавов, 2008. – №3, с. 10-18.

91. Губкин С.И. Пластическая деформация металлов. Том 3. Теория пластической обработки металлов. – М.: «Металлугриздат», 1961. – 306 с.

92. Башкин И.О., Понятовский Е.Г., Сеньков О.Н., Малышев В.Ю. Влияние скорости деформации на эффект водородного пластифицирования титанового сплава ВТ20 в интервале температур 500-800°С // Физика металлов и металловедение, 1990. – №2, с. 170-177.

93. Овчинников А.В., Носов В.К., Елагина Л.А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титанового сплава ВТ20 // Технология легких сплавов, 1990. – № , с. 42.

94. Овчинников А.В., Носов В.К., Елагина Л.А., Андреева Л.В. Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформации жаропрочных титановых сплавов в интервале температур теплой деформации // Технология легких сплавов, 1991. – № 6, с. 12.

95. Носов В.К., Коллеров М.Ю., Мамонов С.А. и др. Влияние водорода на деформируемость титановых сплавов ВТ22 и ВТ22И при нормальной температуре // Металлы, 1995. – № 6, с. 95-99.

96. Носов В.К., Ильин А.А., Мамонов А.М., Овчинников А.В. Обоснование и опыт применения водородного пластифицирования при изготовлении полуфабрикатов и изделий из сплава на основе интерметаллида Ti_3Al // Технология легких сплавов, 2002. – № 3, с. 18-23.

97. Мурзинова М.А., Салищев Г.А., Афоничев Д.Д. Влияние водорода на изменение микроструктуры титанового сплава ВТ9 при горячей деформации и вакуумном отжиге // Физика металлов и металловедение, 2004. – Т. 98, №6, с. 73-81.

98. Гадельшин М.Ш., Анисимова Л.И., Бойцова Е.С. Водородное пластифицирование титановых сплавов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2004. – №9 (17), с. 26-29.

99. Овчинников А.В., Ильин А.А., Носов В.К., Щугорев Ю.Ю. Влияние фазового состава и условий деформирования на эффект «водородного пластифицирования» водородсодержащих титановых сплавов // Металлы, 2007. – №5, с. 69-76.

100. Овчинников А.В., Носов В.К., Ильин А.А. Получение листовых полуфабрикатов из жаропрочного титанового сплава ВТ25У с применением водородного пластифицирования // Авиационная промышленность, 2007. – №4, с. 29-32.

101. Овчинников А.В., Поляков О.А., Носов В.К. Изотермическая штамповка заготовок лопаток из титанового сплава ВТ20 с применением технологии водородного пластифицирования // Технология легких сплавов, 2008. – №3, с. 83-90.

102. Овчинников А.В., Нестеров П.А., Носов В.К. Влияние системы легирования на эффективность водородного пластифицирования высокопрочных титановых сплавов // Сб. трудов Международной конференции "Ti-2009 в СНГ", Украина, Одесса, 17-20 мая, 2009. – с. 57-60.

103. Коллеров М.Ю., Овчинников А.В., Афонина М.Б., Мамаев В.С., Левочкин А.А. Влияние водорода на механизм пластической деформации промышленных (α+β)-титановых сплавов // Титан, 2012. – № 3, с. 22-27.

104. Мамонов А.М., Скворцова С.В., Овчинников А.В., Спектор В.С., Гвоздева О.Н., Пожога В.А. Использование водородных технологий при производстве

деформированных полуфабрикатов из сплава на основе алюминида титана с повышенным комплексом механических свойств // Титан, 2013. – №2, с. 13-17.

105. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Кол. авторов. Под общ. ред. д.т.н., проф. С.Г. Глазунова, д.т.н., проф. Б.А. Колачёва. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
106. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
107. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
108. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографиченский и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 1994. – 328 с.
109. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. – М.: Металлургия, 1962. – 246 с.
110. Назимов О.П., Буханова А.А. Спектральное определение водорода в металлах. Журнал прикладной спектроскопии. 1977. – Т.27. с. 963-973.
111. Носов В.К., Шипунов Г.И., Овчинников А.В. Построение кривых текучести при изотермической осадке цилиндрических образцов // Заводская лаборатория, 1988, №5. – Т. 54, с. 82-85.
112. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.
113. Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. – 1975. – 39 с.
114. Золоторевский В.С. Механические свойства материалов: Учебник для вузов. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
115. Джонсон Н., Лион Ф./ Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. т.1. Методы обработки данных. М. Мир. 1980. – 512 с.
116. Ночовная Н.А., Алексеев Е.Б., Ясинский К.К., Кочетков А.С. Специфика плавки и способы получения слитков интерметаллидных титановых сплавов с повышенным содержанием ниобия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение», 2011. – с. 53-59.

117. N. Nochovnaya, A. Izotova, E. Alexeev, V. Ivanov: Opportunities of Increase of Mechanical Properties of the Deformed Semifinished Products from Ti-Al-Nb System // Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Science and Technology, 2011. – Vol. 2. pp. 1383-1386.

118. Ночовная Н.А., Скворцова С.В., Анищук Д.С., Алексеев Е.Б., Панин П.В. Умарова О.З. Отработка технологии опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb // Титан. 2013. – №4. с. 24-29.

119. Скворцова С.В., Ильин А.А., Штуца М.Г., Александров А.В., Андреев А.В., Умарова О.З. Структурные и технологические аспекты получения качественных полуфабрикатов из жаропрочного интерметаллидного сплава на основе Ti_2AlNb с высоким комплексом свойств // Металлофизика. Новейшие технологии / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – Киев: «Академпериодика», 2015. – Т. 37. № 10, с. 1313-1324.

120. Скворцова С.В., Умарова О.З., Грушин И.А., Анищук Д.С. Влияние температуры на фазовый состав и структуру интерметаллидного сплава ВТИ-4 // Титан. 2015. – №2. с. 11–15.

121. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Скворцова С.В., Панин П.В. Умарова О.З. Определение технологических параметров деформации опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb // Титан. 2014. – №2. с. 36-41.

122. Ширяев А.А., Ночовная Н.А. Исследование структуры и химического состава слитков опытного высоколегированного титанового сплава // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ», 2015. – №9. dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2015-0-9-6-6.

123. Zhijun Yang, Hongchao Kou, Fengshou Zhang, Xiangyi Xue, Jinshan Li, Lian Zhou. The Effect of VAR Process Parameters on Beta Flecks Formation in Ti–10V–2Fe–3Al // Proceedings of the 12-th World Conference on Titanium «Ti–2011 Science and Technology». Beijing: Science press. 2012. – V. 1. pp. 601–604.

124. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1974. – 368 с.

125. Воздвиженский В.М., Жуков А.А., Постнова А.Д., Воздвиженская М.В. Сплавы цветных металлов для авиационной техники. – Рыбинск: РГАТА, 2002. – 219 с.

126. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Скворцова С.В., Грушин И.А., Агаркова Е.О. Влияние термической обработки на структурно-фазовый состав и механические свойства титанового сплава на основе орто-фазы // Титан. 2014. – №4. с. 45–49.

127. Дроздовский Б.А., Проходимцев Л.В., Новосильцева Н.И. Трещиностойкость титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с.

128. Скворцова С.В., Анищук Д.С., Смирнов В.Г., Умарова О.З. Формирование структуры, фазового состава и механических свойств сплава на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb при термической обработке // Титан. 2015. – №3. с. 14-18.

129. Умарова О.З., Пожога В.А., Бураншина Р.Р. Формирование структуры и механические свойства жаропрочного сплава на основе алюминида титана при термической обработке // Вестник Московского Авиационного института. 2017. – Т. 24. – №1. с. 160-169.

130. Ильин А.А., Мамонов А.М., Носов В.К., Майстров В.М. О влиянии водород на диффузионную подвижность атомов металлической подрешетки β-фазы титановых сплавов // Металлы, 1994. – №5, с. 99-103.

131. Умарова О.З., Пожога В.А., Шарапкин Д.С. Формирование структуры и фазового состава сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb при дополнительном легировании водородом // Гагаринские чтения – 2016: XLII Международная молодежная научная конференция: сб. тезисов докладов: Т. 4. – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2016. – с. 426-427.

132. Попов А.А. Теория превращений в твердом состоянии: Учеб. пособие. / Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 168 с.

133. Скворцова С.В., Овчинников А.В., Анищук Д.С., Веселков М.М., Умарова О.З. Влияние термической и термоводородной обработок на структуру и свойства жаропрочного интерметаллидного сплава ВТИ-4 // Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке

металлических материалов». Москва. 25-26 октября 2016 г.: сб. тезисов. – М: НИТУ «МИСиС», 2016. – с. 115-116.

134. Умарова О.З., Орлов А.А., Демаков А.А. Влияние дополнительного легирования водородом на температуру полиморфного превращения сплава на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb // Гагаринские чтения – 2017: XLIII Международная молодёжная научная конференция: сб. тезисов докладов. – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017. – с. 239-240.

135. Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В. Теоретический анализ процессов упорядочения в сплавах на основе Ti_3Al. Часть II. Влияние водорода на устойчивость интерметаллида Ti_3Al // Металлы, 1994. – №2, с. 76-80.

136. Производственная инструкция ПИ 1.2.587-02. Термическая обработка полуфабрикатов и деталей из титановых сплавов. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2002 г.

137. Осинцев О.Е. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Фазовые равновесия в сплавах: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение, 2009. – 352 с.

138. Овчинников А.В. Обоснование и разработка водородной технологии производства деформированных полуфабрикатов из титановых сплавов: дис. д-ра техн. наук. ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», Москва, 2011 г.

139. Полухин П.И., Горелик С.С., Воронцов В.К. Физические основы пластической деформации. – М.: «Металлургиздат», 1982. – 584 с.