

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

На правах рукописи

Thomas

## ПОЖОГА ВАСИЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА ПРИ ТЕРМОВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКЕ

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

## **ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Скворцова Светлана Владимировна

Москва – 2017

		стр.
	Введение	4
Глава 1.	Состояние вопроса и постановка задач исследований	10
1.1.	Жаропрочные сплавы для изготовления деталей ответственного	
	назначения в авиации и аэрокосмической технике	10
	1.1.1 Жаропрочные магниевые сплавы	11
	1.1.2 Жаропрочные алюминиевые сплавы	16
	1.1.3 Жаропрочные стали	21
	1.1.4 Жаропрочные никелевые сплавы	26
	1.1.5 Жаропрочные титановые сплавы	30
1.2	Жаропрочные титановые сплавы на основе интерметаллидов	
	титана	35
1.3	Диаграмма состояния системы Ti-Al, как основа разработки	
	жаропрочных титановых сплавов	39
1.4	Основные принципы легирования сплава на основе Ti <sub>3</sub> Al, его	
	структура и механические свойства	41
1.5	Технологические основы получения структуры с использованием	
	методов обработки давлением	44
1.6	Применение водородных технологий при получении и обработке	
	полуфабрикатов и изделий из сплавов на основе Ti <sub>3</sub> Al	49
1.7	Повышение износостойкости изделий из жаропрочных титановых	
	сплавов	53
1.8	Заключение по литературному обзору	60
Глава 2.	Объекты и методы исследования	62
2.1	Объекты исследований	62
2.2	Методы исследования	63
Глава 3.	Влияние содержания водорода на фазовый состав, структуру и	
	деформируемость опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr	71
3.1	Исследование структуры сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в литом	
	состоянии	71
3.2	Исследование влияния водорода на формирование структуры и	

	фазового состава сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr	75				
3.3	Влияние содержания водорода на удельные усилия деформации при сжатии.	86				
3.4	Получение листовых полуфабрикатов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-					
	0,5Zr	94				
	Выводы по главе 3	99				
Глава 4.	Влияние термической обработки и вакуумного отжига на структуру					
	и механические свойства сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr	101				
	Выводы по главе 4	113				
Глава 5.	Влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на структурное					
	состояние, физико-химические и эксплуатационные свойства					
	сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr	114				
5.1	Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на фазовый					
	состав, структуру и микротвердость сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr	115				
5.2	Влияние ВИПА на коррозионную стойкость, жаростойкость и					
	сопротивление эрозионному воздействию сплава Ti-14Al-3Nb-3V-					
	0,5Zr	119				
	Выводы по главе 5	133				
Основные выводы						
Список ли	тературы	137				

#### Введение

#### Актуальность темы исследования

Развитие авиационной совершенствование техники И силовых энергетических установок связано с разработкой и внедрением новых, более легких и жаропрочных материалов. К таким материалам относятся сплавы на основе титана. По уровню рабочих температур, характеристикам алюминидов жаростойкости и удельной жаропрочности они превосходят промышленные титановые сплавы и конкурируют с жаропрочными сталями и никелевыми сплавами. Однако сплавы на основе алюминидов титана имеют низкую пластичность при комнатной и повышенных температурах. Это существенно ограничивает возможность изготовления из них многих видов деформированных полуфабрикатов и изделий ответственного назначения.

Анализ научных публикаций последних десятилетий показывает, что наибольший интерес исследователей с точки зрения перспектив практического применения алюминидов титана вызывают сплавы на основе интерметаллидов TiAl ( $\gamma$ -сплавы) и Ti<sub>2</sub>AlNb («орто»-сплавы). Применение же сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$ -сплавы), превосходящих по пластичности первые, а по удельной жаропрочности – вторые, остается проблематичным из-за ряда нерешенных проблем. Эти проблемы обусловлены, в первую очередь, ограниченными возможностями управления структурой и свойствами  $\alpha_2$ -сплавов, в том числе повышения их технологичной пластичности, традиционными методами термической и термомеханической обработок. Это связано с необходимостью экономного легирования таких сплавов «тяжелыми»  $\beta$ -стабилизаторами (Nb, V, Mo) и, соответственно, с малой объемной долей пластичной  $\beta$ -фазы в их структуре.

Одними из наиболее перспективных технологий обработки жаропрочных титановых сплавов, в том числе на основе Ti<sub>3</sub>Al, являются технологии, основанные на обратимом легировании водородом – термоводородная обработка (TBO) и водородное пластифицирование (ВП). К настоящему времени практически доказано, что TBO значительно расширяет возможности управления структурой и свойствами сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al. Водородное пластифицирование позволяет существенно повысить их пластичность при изготовлении деформированных полуфабрикатов и заготовок изделий (штамповок, поковок и др.), что в принципе

дает возможность использования режимов деформации и оборудования, применяемых для промышленных жаропрочных сплавов на основе титана (BT18У, BT9, BT25У и других).

К материалам ответственных деталей газотурбинных двигателей и энергетических установок предъявляются высокие требования по уровню и стабильности физико-механических и эксплуатационных характеристик, в том числе по жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости, сопротивлению эрозионному воздействию и другим. Способность материала детали удовлетворять такому широкому спектру требований и сохранять работоспособность в условиях комплексного интенсивного воздействия внешних факторов различной природы определяется структурным состоянием как его объема, так и поверхности.

Это требует формирования в изделии композиционных структурных состояний, и, соответственно, применения комплексных технологий обработки. Одной из эффективных технологий формирования структур поверхностных слоев титановых сплавов с повышенными триботехническими и коррозионными свойствами является вакуумное ионно-плазменное азотирование (ВИПА). Однако возможности реализации и эффективность ВИПА для сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al практически не изучены. До настоящего времени эта технология разрабатывалась только для конструкционных титановых сплавов и применительно к узлам трения медицинских имплантатов и элементов соединений ограниченной подвижности в авиационной технике. Структурное состояние, жаростойкость, стойкость к коррозии, эрозионному воздействию скоростных потоков воздушной среды модифицированных азотом поверхностных слоев и нитридных покрытий, обработкой сформированных ионно-плазменной на интерметаллидных жаропрочных титановых сплавах, не исследовались.

Поэтому исследование процессов формирования регламентированных структурных состояний объема и поверхностных слоев сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al методами водородных технологий (TBO и BП) и ионно-плазменного азотирования с целью повышения комплекса их технологических, механических и эксплуатационных свойств является актуальной и перспективной научной и практической задачей.

- 5 -

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК № 14.513.11.0003 от 11.03.2013 г.

#### Цель и задачи работы

**Цель** настоящей работы состояла в установлении закономерностей формирования структуры опытного жаропрочного сплава на основе Ti<sub>3</sub>Al (Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr) при обратимом легировании водородом и вакуумном ионноплазменном азотировании и её влияния на технологическую пластичность при горячей деформации, механические и эксплуатационные свойства сплава.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить влияние водорода на температуру α<sub>2</sub>+β/β – перехода и объёмные доли β- и α<sub>2</sub>-фаз в литом сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr;

- определить влияние концентрации водорода, структуры и температуры на сопротивление литого сплава горячей пластической деформации;

- определить параметры и опробовать опытную технологию прокатки листовых полуфабрикатов из водородосодержащего сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr;

- установить влияние режимов вакуумного отжига на формирование бимодальных структур в листовых полуфабрикатах сплава и комплекса их механических свойств при температурах 20 и 700°С;

- определить влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования при разных температурах на фазовый состав, микротвердость, микрогеометрию поверхности листов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr;

- установить влияние ВИПА на стойкость листов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr к солевой коррозии, термическому окислению и эрозионному воздействию.

#### Научная новизна:

1. Экспериментально уточнен фрагмент температурно-концентрационной диаграммы фазового состава системы сплав Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr – водород в интервале концентраций водорода от 0,006% до 0,6% масс. и температур от 800 до 1150°C, имеющий ключевое значение для выбора режимов термоводородной

обработки, формирующей бимодальные структуры с регламентированным соотношением α<sub>2</sub> и β- фаз. Установлены температурные и концентрационные зависимости объемных долей этих фаз в структуре наводороженного сплава.

2. Установлены интервалы концентрации водорода (0,4-0,6%) и температуры деформации (950 – 850 °C) в которых наиболее полно реализуется эффект водородного пластифицирования при горячей деформации листового сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr за счет оптимального соотношения α<sub>2</sub> и β- фаз и развития динамической рекристаллизации α<sub>2</sub>- фазы.

3. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при температурах 600-650°С деформированного листового полуфабриката сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с бимодальной структурой приводит к формированию диффузионной зоны азота глубиной 36-47 мкм и к образованию в поверхностном слое нитридов Ti<sub>2</sub>N, TiN и Ti<sub>3</sub>AlN, обеспечивающих высокую микротвердость поверхности. Показано, что образование упрочнённого азотом поверхностного слоя контролируется диффузией азота в мелкодисперсной смеси  $\beta$ - и вторичной  $\alpha_2(\alpha)$ -фаз бимодальной структуры.

#### Теоретическая и практическая значимость:

1. Доказана возможность и эффективность применения комплексной технологии обработки опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al, включающей термоводородную обработку, водородное пластифицирование и вакуумное ионно-плазменное азотирование, для повышения технологических, механических и эксплуатационных свойств сплава.

2. Разработана водородная технология прокатки листов толщиной 2 мм из литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, включающая наводороживающий отжиг сутунки размерами 150х80х20мм при температуре 850°C до концентрации водорода 0,44%, прокатку за 18 проходов при температурах от 950 до 800°C и двухступенчатый вакуумный отжиг при температурах 550°+950°C или 550°+850°C. Полученный полуфабрикат имеет высокий уровень прочностных свойств при нормальной ( $\sigma_{\rm B}$  =1190МПа) и рабочей (700°C) температурах ( $\sigma_{\rm B}$ =780МПа) при уровне пластичности, характерной для сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al. Реализованные

- 7 -

режимы прокатки соответствуют режимам, применяемым для промышленных жаропрочных титановых сплавов.

3. Разработана и реализована на листовых образцах сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr технология вакуумного ионно-плазменного азотирования при температурах 600 и 650°C. Технология позволила достичь уровня микротвердости поверхности листов 5390-5810МПа, глубины упрочнённого азотом поверхностного слоя до 47 мкм, существенно повысить сопротивление солевой коррозии, жаростойкость при температуре 700°C и сопротивление эрозионному воздействию.

#### Методология и методы исследования

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

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический и рентгеноструктурный анализы, испытания на растяжение и сжатие при нормальной и повышенной температурах, испытания на коррозионную стойкость. жаростойкость, измерение микротвердости.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, дополнительно легированном водородом, при термическом воздействии.

2. Влияние содержания водорода, фазового состава и температуры на сопротивление деформации сплава при осадке.

3. Разработка опытной технологии прокатки листовых полуфабрикатов из водородосодержащего сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr.

4. Влияние структуры, сформированной при темоводородной обработке, на механические свойства листовых образцов сплава 14A1-3Nb-3V-0,5Zr при нормальной и повышенной температурах.

5. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на фазовый состав, микротвердость, микрогеометрию поверхности листов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr.

- 8 -

6. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на сопротивление сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr солевой коррозии, термическому окислению и эрозионному воздействию.

#### 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, полученных различными методами, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

#### Апробация результатов

Материалы работы доложены на 11 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на III Международной научной школе молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, 2014), на Международных конференциях «Ті в СНГ» (Украина, г. Донецк, 2013 г.; Усть-Каменогорск, 2015 г.), на конференции «Проблемы производства слитков и полуфабрикатов из сложнолегированных и интерметаллидных титановых сплавов» (Москва, ВИАМ, 2015), на XVI 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 XLI, XLII и XLIII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, МАТИ, 2014, 2015; МАИ, 2016, 2017 гг.).

#### ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

# 1.1. Жаропрочные сплавы для изготовления деталей ответственного назначения в авиации и аэрокосмической технике

Разнообразие современных жаропрочных сплавов связано с высокими уровнями рабочих температур и требованиями, предъявляемыми к свойствам сплавов при этих температурах: пределы длительной прочности и ползучести, свариваемость, электро- и теплопроводность и др.

Время применения современных жаропрочных титановых сплавов, в деталях ответственного назначения, изменяется от нескольких часов до нескольких лет, при этом диапазон рабочих температур варьируется в пределах 0,5-0,8 Т<sub>пл.</sub> Например, такие сплавы применяют для изготовления деталей, работающих при температурах 800°С и выше сравнительно небольшое время – несколько сотен часов, или при температурах 550 – 650°С, но в течении длительного времени, которое исчисляется годами и десятками лет.

В зависимости от требований современные жаропрочные сплавы разделяют на несколько групп: сплавы на основе легких металлов (магния, алюминия, титана), а также меди, железа, никеля и кобальта и тугоплавких металлов (ниобия, молибдена и др.).

В первую очередь выбор определенного металла в качестве основы жаропрочных сплавов определяется температурными условиями его эксплуатации. Такие температурные условия различных групп жаропрочных сплавов определяют их температурами солидуса, а последние – температурами плавления основ, т.е. растворителей. Ниже приведена температура плавления (округленно) некоторых металлов:

Магний (650°С), алюминий (660°С), титан (1670°С), медь (1084°С), железо (1539°С), никель (1455°С), ниобий (2468°С), вольфрам (3380°С) [1].

Опыт использования конструкционных металлических сплавов в авиакосмической технике показывает, что они составляют от 85 (самолетов и ракетостроение) до 95% (двигателестроение) массы конструкции, причем каждому типу сплава соответствует оптимальный интервал температурного применения (°C).

Расчеты показывают, что детали новых перспективных изделий энергетического машиностроения (двигателестроение, транспортное и др.) будут подвергаться более длительному воздействию температур, значительным нагрузкам и интенсивной газовой коррозии, поэтому основными конструкторскими требованиями становятся – высокие удельные характеристики жесткости (Е/р), жаропрочности ( $\sigma_{100/o}$ ), жаростойкости (привес в г/м<sup>2</sup>) и надежности (K1C, CPTУ и др.).

#### 1.1.1 Жаропрочные магниевые сплавы

Современные жаропрочные магниевые сплавы, как и сплавы других цветных металлов, по химическому составу являются многокомпонентными, а по фазовому - многофазными. Они состоят из тугоплавкого твердого раствора и обязательно содержат жаропрочные избыточные фазы. Чтобы представить степень легирования магния как растворителя, необходимо В первую очередь рассмотреть легирующих растворимость различных элементов В магнии (особенно перспективных с точки зрения повышения жаропрочности) при повышенных температурах, а затем жаропрочность избыточных фаз, которые могут упрочнять твердый раствор на основе магния.

Необходимо учитывать максимальную предельную растворимость легирующих элементов в магнии раскрывающую возможности максимального легирования магниевого твёрдого раствора. Самую большую растворимость в магнии при 300°C имеет кадмий (100%). однако кадмий, а также олово и литий практически не упрочняют магний при 300°С (рис. 1.1). Легирующие элементы обладающие небольшой ограниченной растворимостью в магнии при 300°С ведут себя по иному они существенно упрочняют магний не только при умеренных, но и при повышенных температурах (150 - 300°С), составляющих 0,5 – 0,7 Т<sub>пл</sub> сплавов. Промежуточное положение между указанными группами легирующих элементов занимают алюминий и кальций, заметно упрочняющие магний при 150 - 200°С и в меньшей степени при 250 - 300°С. В жаропрочных магниевых сплавах, предназначенных для работы при 300 - 350°С, алюминий и кальций не встречаются. Эти элементы существенно снижают температуру солидуса сплавов. Следовательно, магний как основа жаропрочных сплавов имеет достаточное число перспективных добавок, которые порознь и совместно способны образовывать

- 11 -



Легирующий элемент, % (по массе)

Рисунок 1.1 - Влияние легирующих элементов на длительную твердость магния при 300°С [1]

сложные и сравнительно тугоплавкие твердые растворы, обладающие достаточно высокими характеристиками жаропрочности [2].

Существующие жаропрочные магниевые сплавы по химическому составу, структуре, механическим свойствам и длительным характеристикам жаропрочности очень разнообразны и делятся на деформируемые (ВМ17, МА8, МА9, МА11, МА12, МА13, МА14 и др.) и литейные (МЛ9, МЛ10, МЛ11, ВМЛ1, МЛ14 и др.), которые в зависимости от рабочих температур и длительности применения в свою очередь условно делятся на несколько подгрупп.

Так, например, деформируемые магниевые сплавы по уровню рабочих температур делят на:

1) Сплавы, способные длительное время (более 100ч) работать при температурах до 100°С (МА2-1, МА3, МА5, ВМ65-1);

2) Сплавы, пригодные для длительной работы при температурах до 200°С (МА8, МА9, ВМ17);

3) Сплавы, способные длительное время работать при температурах до 250-300°С (MA11, MA13, MA14). Условность такого деления магниевых сплавов видна хотя бы из того, что сплавы первой подгруппы скорее можно назвать не жаропрочными, а высокопрочными при нормальной температуре, так как предел ползучести этих сплавов  $\sigma_{0,2/100}$  при 150°C даже в литом состоянии, например у сплава МЛ5, составляет всего лишь 25МПа.

Поэтому некоторые исследователи к жаропрочным магниевым сплавам относят лишь такие, которые способны сопротивляться пластическим деформациям при температуре 200°С и выше. Следовательно, магниевые сплавы только второй и третьей подгрупп можно назвать в полном смысле жаропрочными.

В таблице 1.1 указано среднее содержание легирующих элементов и приведены свойства отечественных и зарубежных сплавов магния, позволяющие проследить за влиянием отдельных добавок или состояния сплавов на характеристики жаропрочности сплавов при различных температурах.

Сплавы первой подгруппы (MA2-1, MA5 и др.), условно названные жаропрочными, содержат в основном цинк и алюминий, которые упрочняют магний лишь при умеренных температурах, и в небольших количествах полезные присадки марганца и циркония. Эти сплавы с повышением температуры интенсивно разупрочняются и не обеспечивают высоких характеристик жаропрочности. Предел ползучести  $\sigma_{0,2/100}$  этих сплавов при 200°C очень небольшой и составляет всего лишь 5-8МПа (табл. 1.1).

Совершенно другая картина наблюдается в сплавах второй подгруппы, содержащих в повышенных количествах такие перспективные добавки, как марганца, неодим, церий, цирконий и др. Избыточные фазы в этих сплава (Mn,  $Mg_9Nd$ ,  $Mg_9Ce$  и особенно CaAl<sub>2</sub>) при 200°C имеют очень высокую длительную микротвердость и мало разупрочняются с повышением температуры, что благоприятно сказывается на замедлении ползучести сплавов при температурах до 200°C [3].

Пределы длительной прочности и ползучести магниевых сплавов второй подгруппы при 200°С:  $\sigma_{100} = 70 \div 80$ МПа и  $\sigma_{0,2\setminus 100} = 30 \div 35$ МПа. Поэтому эти сплавы магния рекомендуются для работы при более высоких температурах по сравнению с рабочими температурами сплавов первой подгруппы.

Таблица 1.1

	Вил	150, °C		200, °C		250, °C		300, °C		Рабочие
Сплав	Бид попуфабриката	$\sigma_{100}$ ,	$\sigma_{0,2/100},$	$\sigma_{100}$ ,	$\sigma_{0,2/100},$	$\sigma_{100}$ ,	$\sigma_{0,2/100},$	$\sigma_{100},$	$\sigma_{0,2/100},$	температуры,
	полуфаориката	МПа	МΠа	МПа	МΠа	МПа	МΠа	МΠа	МПа	°C
MA2	Прутки	-	-	35	5	-	-	-	-	
MA2-1	Листы	80	20	25	-	-	-	-	-	
MA5	Прутки, Т4*	-	-	20	5	-	-	-	-	ло 100
МЛ5	Отливки, Т4	85	25	50	8	25	-	-	-	до 100
BM65-1	Прутки, Т5	-	-	25	-	-	-	-	-	
ИМВ 1	Прутки	110	-	-	-	-	-	-	-	
BM17	Горячепрес. прутки	120	100	80	30	30	-	-	-	200
MA8	Горячепрес. прутки	120	-	75	35	35	-	-	-	200
MA9	Горячепрес. прутки	130	-	70	28	50	13	-	-	200
MA11	Прутки, Т6	-	-	130	70	80	20	-	-	250
МЛ9	Отливки, Т6	-	-	120	95	60	45	-	18	250
МЛ10	Отливки, Т6	-	-	120	90	70	38	25	-	250
МЛ11	Отливки, Т6	-	-	90	60	50	30	25	12	250
МЛ15	Отливки, Т1	110	65	65	40	40	-	-	-	200
MA13	Листы, Т8	-	-	-	-	100	80	70	50	300-350
HM31XA	Прутки	-	-	-	84	-	77	-	55	300-350
MA14	Прутки	-	-	-	-	110	80	90	60	350
НК31ХА	Отливки, Т6	-	-	-	78	-	45	-	20	300
МЛ14	Отливки, Т1	-	-	-	-	-	-	65	37	350

Пределы длительной прочности σ<sub>100</sub> и ползучести σ<sub>0,2/100</sub> некоторых сплавов магния при повышенных температурах [3]

\*T1 – старение, T4 – закалка, T5 – закалка и частичное старение, T6 – закалка и старение на максимальную прочность, T8 – закалка + холодная деформация + старение

Одним из самых жаропрочных магниевых сплавов второй подгруппы является сплав MA11, содержащий в повышенных количествах перспективные добавки марганца и неодима, не снижающие температуру солидуса сплава и образующие в нем жаропрочные избыточные фазы. При 200-250°C этот сплав имеет самые высокие пределы ползучести и длительной прочности –  $\sigma_{0,2/100}$ =70МПа и  $\sigma_{100}$  = 80МПа (табл. 1.1).

Исключительный интерес представляет третья группы жаропрочных сплавов, предназначенных для работы при самых высоких рабочих температурах (300-350°C). Предел ползучести  $\sigma_{0,2/100}$  наилучших деформируемых магниевых сплавов этой группы (сплавы с торием и марганцем) при 300°C составляет 50-60, а при 350°C – соответственно 25-30МПа.

К сожалению, сплавы третьей подгруппы содержат радиоактивный торий и поэтому у нас в стране практически не применяется [5].

Термомеханическую обработку (ТМО) и ее разновидности уже давно используют для повышения прочностных свойств металлических сплавов. В последние годы ТМО стали подвергать и жаропрочные магниевые сплавы. Коротко рассмотрим данные о влиянии ТМО на кратковременную и длительную прочность одного из перспективных магниевых сплавов MA11.

Прутки из сплава MA11 при комнатной температуре после закалки и старения имеют следующие механические свойства:  $\sigma_{\rm B}=280$ MПа,  $\sigma_{0,2}=140$ MПа и  $\delta$  = 17%. HTMO (закалка+ холодная деформация на 6, 5- 10% + искусственное старение) существенно повышает прочность сплава при нормальной температуре, особенно предел текучести;  $\sigma_{\rm B}=330$ MПа,  $\sigma_{0,2}=260\div300$ MПа. При повышенных температурах испытания (250 и 350°C), если не считать некоторого повышения предела текучести, предел прочности остается на исходном уровне  $\sigma_{\rm B}=190$  и 100МПа соответственно [3, 4].

С увеличением степени холодной деформации перед старением относительное удлинение в интервале температур 20-300°С понижается, оставаясь на достаточно высоком уровне ( $\delta = 9 \div 23\%$ ).

Положительное влияние ТМО на кратковременные и длительные характеристики жаропрочности сплавов при умеренных температурах можно объяснить тем, что холодная пластическая деформация перед старением создает повышенную плотность несовершенств кристаллической решетки, обеспечивающих более равномерный и полный распад пересыщенного твердого раствора. В результате ТМО дисперсные частицы упрочнителей Mg<sub>9</sub>Nd и Mn пронизывают всю толщу зерен твердого раствора и эффективно препятствуют перемещению дислокаций, особенно на границах зерен и субзерен.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что степень изменения свойств при ТМО зависит от ряда факторов: химического состава сплава, степени холодной деформации закаленного сплава, режима старения и последующих испытаний при повышенных температурах [3].

#### 1.1.2 Жаропрочные алюминиевые сплавы

Алюминий в отличие от магния имеет Г. Ц. К. решетку и более высокий модуль нормальной упругости E= 73800МПа, поэтому алюминиевые сплавы при нормальной температуре более прочны и пластичны, чем магниевые. При повышенных же температурах (например, 300°С) алюминиевые сплавы по удельной жаропрочности несколько уступают магниевым сплавам, так как удельный вес алюминия примерно в 1,5 раза больше, чем у магния (2,7 против 1,74 г/см<sup>3</sup>).

Температура плавления алюминия на 10 град выше, чем у магния (660 вместо 650°С). Длительная твердость при 300 у алюминия также несколько выше, чем у магния: 40 вместо 30МПа, что по-видимому, и определяет более высокий уровень рабочих температур алюминиевых сплавов (350 – 400°С) по сравнению с рабочими температурами магниевых сплавов (300- 350°С) [6].

По распространенности в природе алюминий занимает второе место (после кремния). Содержание алюминия в земной коре составляет около 8,8% (по массе), что свидетельствует о больших запасах алюминиевого сырья. По стоимости алюминий примерно на 40% дешевле меди.

Характерная особенность алюминиевых сплавов по сравнению с магниевыми- высокая технологичность. В отличие от магниевых сплавов алюминиевые сплавы не нуждаются в специальной защите при плавке, литье, термической обработке и других технологических операциях. Плотная окисная пленка из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующаяся на алюминиевых сплавах, хорошо защищает их от окисления при комнатной и повышенных температурах.

Из-за высокой тепло – и электропроводности чистого алюминия, составляющих примерно 65% от этих свойств меди, некоторые жаропрочные малолегированные алюминиевые сплавы в настоящее время применяют вместо меди как проводниковые материалы.

В алюминии из растворимых легирующих элементов только четыре (магний, литий, медь и марганец) положительно влияют на его жаропрочность при повышенных температурах (рис. 1.2).

Такие растворимые элементы, как цинк, серебро и кремний нельзя отнести к перспективным, поскольку они не повышают длительную твердость алюминия при 300°C, а коэффициенты диффузии их в алюминии очень высокие. Титан и цирконий при 350°C (и ниже) практически не растворимы в чистом алюминии. Их можно вводить в деформируемые алюминиевые сплавы только в ограниченных количествах (не более 0,15 % каждого элемента). Тем не менее титан и цирконий относят к элементам, положительно влияющим на жаропрочность алюминия.



Легирующий элемент, % (атомн.)

Рисунок 1.2 - Влияние легирующих элементов на длительную твердость алюминия при 300°С[1]

Особое положение в некоторых деформируемых алюминиевых сплавах занимают малорастворимые в алюминии железо и никель. Эти элементы являются

полезными добавками, так как образуют в сплавах типа АК4-1 малорастворимую фазу Al<sub>9</sub>FeNi

По аналогии с жаропрочными магниевыми сплавами существующие жаропрочные сплавы на основе алюминия делят на деформируемые и литейные.

К деформируемым жаропрочным алюминиевым сплавам относятся Д16, Д19, ВД17, АК4, АК4-1, Д20, М40, ВАД1 и ВАД23, некоторые проводниковые сплавы и САПы. Важнейшими литейными жаропрочными алюминиевыми сплавами являются АЛ1, АЛ19, АЛ20, АЛ21, ВАЛ1 и АЦР1.

Дуралюмины (сплавы системы A1—Cu—Mg) являются самыми распространенными промышленными деформируемыми сплавами на основе алюминия. К ним относятся сплавы Д16, Д19, ВД17 и другие, различающиеся главным образом отношением Cu/Mg и суммарным содержанием примесей.

Наибольшую жаропрочность при 300°С имеет сплав типа ВД17. Этот вывод сделан на основании изучения длительной прочности (времени до разрушения) тройных сплавов А1—Си—Мg, не содержащих марганца (табл. 1.2) . Максимальную длительную прочность при 200 - 250°С имеют сплавы Д16 и Д19, которые содержат несколько больше марганца (соответственно 0,6 и 0,75%), чем сплав ВД17 (0,55% Mn, табл. 1.2) [7].

Литейные жаропрочные алюминиевые сплавы, в которых нерастворимые хрупкие избыточные фазы допустимы в больших количествах, казалось бы, разрабатывать значительно легче, чем деформируемые. Однако кроме высокой жаропрочности, от литейных сплавов требуются хорошие литейные, свойства: жидкотекучесть, герметичность, минимальная горячеломкость и линейная усадка и пр.

Перспективных эвтектических систем, в которых имеются жаропрочные литейные алюминиевые сплавы, не так много. К их числу относятся Al—Cu (с добавками), Al—Si—Cu, Al—Ce (с добавками) и др.

Обычно прибегают к комплексному (многокомпонентному) легированию жаропрочных литейных алюминиевых сплавов, используя одновременно несколько добавок, которые не только упрочняют алюминиевый твердый раствор, но и улучшают литейные свойства. Изложенное подтверждают данные табл. 1.3, в которой приведены основные жаропрочные литейные алюминиевые сплавы и их характеристики длительной жаропрочности при 250—300°С.

Литейный алюминиевый сплав АЛ19 по сравнению с различными силуминами имеет более высокие характеристики жаропрочности при 300°С (табл. 1.3) и рекомендуется для изготовления сильно нагруженных деталей с рабочими температурами до 300°С. Основной упрочняющей фазой в этом сплаве является химическое соединение CuAl<sub>2</sub>, меньшее значение имеют избыточные марганцевая и титановая фазы. К сожалению, сплав АЛ19 по сравнению с различными силуминами обладает невысокими литейными свойствами: из-за большого эффективного интервала кристаллизации он больше, чем другие сплавы, склонен к образованию горячих (кристаллизационных) трещин и усадочных рыхлот, имеет пониженную герметичность, невысокую жидкотекучесть и т. д. По литейным свойствам сплав АЛ19 в некоторой степени напоминает сплав АЛ1. На примере сплава АЛ19 необходимо подчеркнуть большие трудности создания сплавов, которые бы одновременно обладали хорошими литейными свойствами и высокой прочностью при комнатной и повышенных температурах.

Интересными литейными жаропрочными алюминиевыми сплавами являются высокожаропрочные сплавы ВАЛ1 и АЦР1, разработанные под руководством И.Ф. Колобнева. Сплав ВАЛ1 предназначен для работы при температурах 350°С, а АЦР1- для изготовления герметичных деталей с еще более высокими рабочими температурами (до 400°С) [8].

#### Таблица 1.2

Пределы длительной прочности  $\sigma_{100}$  и ползучести  $\sigma_{0,2/100}$ , основных деформируемых алюминиевых сплавов при повышенных температурах

[7]									
		150	, °C	200	), °C	300	Рабочие		
Сплав	Вид полуфабриката	σ <sub>100</sub> ,	$\sigma_{0,2/100},$	σ <sub>100</sub> ,	$\sigma_{0,2/100},$	σ <sub>100</sub> ,	$\sigma_{0,2/100},$	температуры,	
		МΠа	МПа	МПа	МПа	МПа	МПа	°C	
Д16	Листы	310	180	180	90	30	13	до 180 - 200	
ВД17	Полосы прессованные	-	-	190	160	55	32	до 200 - 250	
АК4	Полосы прессованные	-	-	200	150	40	35	до 200 - 250	
АК4-1	Полосы прессованные	-	-	170	140	40	25	до 200 - 250	
Д20	Полосы прессованные	-	-	180	120	80	65	до 250 - 300	
M40	Панели	-	-	-	90	-	-	-	
ВАД1	Листы плакированные	270	180	160	90	-	-	до 200 - 250	
	Прутки	380	-	250	180	-	-		
ВАД23	Профили массивные	-	320	-	140	-	-	до 160 - 180	
	Листы	-	220	-	120	-	-		
B95	Прутки, листы	250	-	100	68	35	-	до 100	
CBA-1	Прутки прессованные	-	-	-	-	838	-	300 - 500	

#### 1.1.3 Жаропрочные стали

Современные жаропрочные стали являются одними из распространённых в технике конструкционных материалов, что объясняется прежде всего их невысокой стоимостью по сравнению со стоимостью других жаропрочных сплавов. Кроме, того производство жаропрочных сталей хорошо освоено, они обладают высокой технологичностью и поэтому раньше других жаропрочных сплавов нашли широкое применение в высокотемпературной технике.

Рабочие температуры жаропрочных сталей составляют от 500 до 750°С. При умеренных температурах (не выше 600°С) применяют главным образом стали на основе менее жаропрочного α-железа с ОЦК. решеткой (ферритные, перлитные и др.). Стали на основе γ–железа с ГЦК. решеткой (аустенитного типа) обладают более высокой жаропрочностью и применяются при температурах 600—750°С [1].

Стали, предназначенные для работы при температурах до ~ 600°С, называют теплоустойчивыми. Их применяют в теплоэнергетике, нефтехимической промышленности и химическом машиностроении. Теплоустойчивые стаж предназначены для длительных сроков эксплуатации (до 20 лет) и поэтому должны иметь очень стабильную структуру.

Низколегированные теплоустойчивые стали подвергают закалке или охлаждению на воздухе с температур 950-1000°С и высокому отпуску при 650-750°С [9].

Для работы при температурах 650—850°С стали, основу которых составляет раствор на базе α-железа, непригодны. У растворов на базе γ-железа с ГЦК решеткой можно достичь значительно более высокого уровня жаропрочности, чем у растворов на базе α-железа с ОЦК решеткой. Это объясняется, во-первых, меньшей диффузионной подвижностью в аустените, чем в феррите, и, во-вторых, возможностью ввести в γ-раствор легирующие элементы в значительно большем количестве. Высокое содержание хрома (>10 %) во всех аустенитных сталях обеспечивает сопротивление окислению.

Высокий уровень жаропрочности достигается при комплексном легировании аустенита, за исключением Сг, Ni, W, Mo, Ti, Nb и других элементов, обеспечивающих не только сложный состав высоколегированного аустенита, но и образование при закалке в воде, масле или на воздухе пересыщенного γ-раствора,

Химический и фазовый состав, характеристики жаропрочности ( $\sigma_{100}$  и  $\sigma_{0,2/100}$ ) и литейные свойства основных жаропрочных литейных

	Средний химинеский состав %	Основные избыточные	Режим	250, °C	300, °C		Питейные		
Сплав	(по массе)	фазы	термич.	σ <sub>100</sub> ,	σ <sub>100</sub> ,	$\sigma_{0,2/100},$	свойства		
	(	T	обработки	МПа	МПа	МПа			
АЛ7-4	7% Si; 4% Cu	CuAl <sub>2</sub> , Si	Т6	60	36	-	Хорошие		
АЛ5	5% Si; 1,25% Cu; 0,5% Mg	CuAl <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Si, Si	Т6	50	35	24	Хорошие		
Λ Π3	4,5% Si; 2,5% Cu; 0,5% Mg;	Mg <sub>2</sub> Si, CuAl <sub>2</sub> , Mn -	Т5	50.60	37	25	Удовлетворит		
AJIS	0,7% Mn	составляющие	15	50-00	57				
АЛ1	4,1% Cu; 1,5% Mg; 2% Ni	$Al_2CuMg, T_{Ni}(Al_6Cu_3Ni)$	Т5	70	55	37	Пониженные		
АЛ20	4% Cu: 0.9% Mg: 1.7% Si: 1.4%	Al <sub>2</sub> CuMg, Mg <sub>2</sub> Si,			60	40	Vловлетворит		
	Fe: 0.2% Cr: 0.2% Mn: 0.07% Ti	Al <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> Si <sub>z</sub> , Mn- и Cr-	Τ7	80			эдовлетворит		
	1 C, 0,270 C1, 0,270 Will, 0,0770 11	составляющие							
АЛ19	4,9% Cu; 0,8% Mn; 0,3% Ti	$CuAl_2$ , T ( $Al_{12}CuMn_2$ )	T5	120	65	40	Пониженные		
	5.2% Cu: 3.2% Ni: 1.2% Ma:	Al <sub>2</sub> CuMg,					VIODUETDODUT		
АЛ21	5,2% Cu; $5,2%$ NI; $1,2%$ Mg;	T <sub>Ni</sub> (Al <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub> Ni), Mn- и Cr-	Τ7	110	70-80	50	эдовлетворит		
	0,270 CI, $0,2570$ WIII	составляющие							
<b>BA</b> ∏1	Лобавки Се. Мр. Zr и др	_	Т5	150	100	60	Удовлетворит		
DIGII	добивки се, тип, zi и др.		10	150	100	00			
АЦР-1	Добавки Cu, Ce, Mn и др.	-	T1	150	110	60	Хорошие		
T1	– только искусственное старение, Т5 – за	акалка и частичное старение, Т6	— закалка и ста	арение на ма	ксимальную	гвёрдость, Т7	– закалка и		
	стабилизирующее старение								

алюминиевых сплавов [8]

способного к сильному дисперсионному твердению при последующем старении. В зависимости от типа фаз упрочнителей, выделяющихся при старении, различают жаропрочные аустенитные стали с карбидным и интерметаллидным упрочнением [10].

Аустенитные стали с карбидным упрочнением содержат 0,25-0,5 %С, Сг и Ni в количествах, обеспечивающих стабильность аустенита при всех температурах, и карбидообразующие элементы — Mo, W, V, Nb (рис. 1.3.). Фазами упрочнителями при старении являются карбиды этих элементов. Дефицитный Ni может быть частично заменен Mn, который как и Ni, расширяет область существования аустенита. Стали с карбидным упрочнением могут работать при температурах до 650—750°С и высоких нагрузках. Примером является сталь ЭИ481 (табл. 1.4), предназначенная для изготовления крупных деталей ответственного назначения турбинных дисков, бандажных колец, а также крепежных деталей энергетических установок. Сталь закаливают с 1150°С в воде и подвергают двукратному старению при 660 и 790°С, по 10—16 ч. Высокая температура нагрева под закалку необходима для перевода в аустенит труднорастворимых карбидов [9].

Аустенитные стали с интерметаллидным упрочнением содержат не более 0,1 %С, очень много Ni (до ~ 38 %), Ti, Al, W, Mo, Nb. Суммарное содержание легирующих элементов может доходить до 60%, и граница между сталями, т. е. сплавами на основе железа и сплавами на смешанной железоникелевой основе, размывается. Фазами упрочнителями при старении являются Ni<sub>3</sub>Ti, Fe<sub>2</sub>Mo, Fe<sub>2</sub>W и др.

Примером аустенитной стали с интерметаллидным упрочнением является сталь ЭИ696 (табл. 1.4), которую применяют для работы при температуре до 700°С (детали газотурбинных двигателей) [9].



Легирующий элемент, % (по массе)

Рисунок 1.3 - Влияние легирующих элементов на длительную твердость стали при 400°С

#### Таблица 1.4

Мариа атали	Содержание, % $\sigma_{100}$ , МПа при температурах, °С							ри к, °C	Рабочие			
марка стали	С	Cr	Ni	Mn	Мо	V	Si	Другие элементы	600	700	800	назначение
12X1MΦ	0,08- 0,15	0,90- 1,20	-	0,40- 0,70	0,25- 0,35	0,15- 0,30	-	-	200	-	-	До 600°С
3X19Н9МВБТ (ЭИ572)	0,33	19	9	1,2	1,2	-	≤0,8	1,2W	120	-	-	До 600°С; диски газовых турбин
37Х12Н8Г8М ФБ (ЭИ481)	0,34- 0,40	11,5- 13,5	7,0- 9,0	7,5- 9,5	1,1- 1,4	1,25- 1,55	-	Nb 0,25 – 0,45	350	230	-	До 650-750°С; турбинные диски, крепежные детали
10Х11Н20ТЗР (ЭИ696)	<0,1	10,0- 12,5	18,0- 21,0	-	-	-	-	Ті 2,3 – 2,8, Аl до 0,8 и В до 0,008	400	250	-	До 700°С; детали газотурбинных двигателей
4X14H14B2M (ЭИ69)	0,45	14	14	0,7	0,35	-	≤0,8	2,4W	320	180	70-90	600-650°С; детали трубопроводов
4X12H8Г8МФ Б (ЭИ481)	0,37	12,5	8	8,5	1,2	1,4	0,55	-	450	310	150	650°С; диски газовых турбин
ЭИ589	0,48	12,5	8	8	-	2,3	≤0,8	3,7W	500	330- 350	180- 200	750°С; лопатки газовых турбин

Химический состав, пределы длительной прочности, рабочие температуры и области применения некоторых жаропрочных сталей [9, 10]

#### 1.1.4 Жаропрочные никелевые сплавы

Жаропрочные никелевые сплавы были разработаны в середине XX века на основе довольно простой идеи. В высокожаростойкие никельхромовые сплавы (80% Ni + 20% Cr) со структурой твердого раствора были введены элементы (алюминий и титан), которые образуют ограниченные твердые растворы с переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимостью, что позволило методами упрочняющей термической обработки ввести в жаростойкую матрицу дисперсные частицы. Большинство растворимых в никеле легирующих элементов положительно влияют на его жаропрочность и, следовательно, относятся к числу перспективных (рис. 1.4).



Легирующий элемент, % (атомн.)

Рисунок 1.4 - Влияние легирующих элементов на время до разрушения нихрома X20H80T в испытаниях на длительную прочность при 800°С и σ =200МПа [1]

Состав этих сплавов, получивших название нимоников, оказался столь удачным, что они привели к созданию нового класса высокожаропрочных материалов, до настоящего времени применяющихся в самых ответственных изделиях авиационной и ракетно-космической техники [11].

В нашей стране первым промышленным жаропрочным никелевым сплавом стал сплав ЭИ437 (ХН77ТЮ), легированный 20% Сг, 2,5% Ті и 0,75% Аl.

Впоследствии были разработаны более совершенные сплавы этого типа ЭИ437А, ЭИ437Б. Сплав ЭИ437А отличается от ЭИ437 более узкими пределами химического состава, а сплав ЭИ437Б (ХН77ТЮР) — микролегированием бором в количестве 0,005...0,008% (рис. 1.5, табл. 1.5).



Рисунок 1.5 - Предел длительной прочности σ<sub>100</sub> никеля и его жаропрочных сплавов при 800°С [1]

Сплавы типа ЭИ437 в закаленном состоянии отличаются невысокими прочностными характеристиками, большой пластичностью и ударной вязкостью. Высокая пластичность позволяет проводить обработку давлением с высокими степенями деформации. После закалки с 1080...1120°С на воздухе или струей воздуха сплавы подвергают старению при 700 ± 10 °С (ЭИ437А, ЭИ437Б) или 750...790 °С (ЭИ437БУ, ЭИ437БУВД) в течение 16 ч.

Сплав ЭИ437Б отличается от ЭИ437 более высокой жаропрочностью и пластичностью при повышенных температурах, что обусловлено благоприятным влиянием бора (табл. 1.5). Он обладает хорошей выносливостью при циклических нагрузках и высоким сопротивлением окислению, по крайней мере, до 900 °C. Разнозернистость сильно ухудшает механические свойства сплавов типа ЭИ437 при комнатной и повышенной температурах, так что технология производства полуфабрикатов должна обеспечивать достаточно равномерную микроструктуру. Сплав ЭИ437Б хорошо сваривается методом электрошлаковой сварки [12].

Химический состав, кратковременная и длительная прочность некоторых жаропрочных никелевых сплавов при 800°С [1, 12]

Сплав	Содержание легирующих элементов, %	σ <sub>в,</sub> МПа	δ, %	σ <sub>100</sub> , ΜΠа
X20H80	20% Cr	-	-	40
ХН77ТЮ	20% Cr: 2 5% Ti: 0 7% Al: <4% Fe: <0 06% C	550	10	150
(ЭИ437А)	20/0 CI, 2,5/0 II, 0,7/0 III, <u>_</u> 1/0 I C, <u>_</u> 0,00/0 C	350	10	150
ХН77ТЮР	20% Cr: 2 5% Ti: 0 7% Al: <4% Fe: <0.06% C: 0.01% B	540	15	200
(ЭИ437Б)	20/0 C1, 2,5/0 11, 0,7/0 11, <u>-</u> 4/01 C, <u>-</u> 0,00/0 C, 0,01/0 D	540	15	200
ХН70ВМТЮ	15% Cr; 2% Ti; 2% Al; 3% Mo; 6% W; ≤5% Fe; 0,3 V; ≤0,12% C;	680	Q	250 270
(ЭИ617)	0,02% B	080	0	230-270
ЭИ698	14% Cr; 2,3% Ti; 1,2% Al; 2% Mo; 1,8% Nb; ≤4% Fe; ≤0,08% C	700	10	300
ЭИ929	10% Cr; 1,7% Ti; 4% Al; 5% Mo; 5,5% W; 14,5% Co; ≤0,12% C;	850	10	450
()11/2/	0,02% B	0.50	10	U.U.U.

Совершенствование жаропрочных никелевых сплавов развивалось по пути усложнения состава  $\gamma$ -твёрдого раствора, увеличения количества упрочняющей  $\gamma'$ фазы и микролегирования. Поскольку с увеличением степени легирования технологические свойства сплавов ухудшаются, одновременно приходилось разрабатывать более совершенные методы выплавки слитков с целью понижения содержания в них вредных примесей, а также совершенствовать технологию обработки давлением.

Дополнительное легирование сплавов типа ЭИ437Б молибденом и вольфрамом послужило основой разработки сплава ЭИ617 с еще более высокой жаропрочностью. Сплав ЭИ617 отличается от ЭИ437Б не только более сложнолегированным γ-твердым раствором, но и большим суммарным содержанием алюминия и титана, в связи с чем количество γ'-фазы увеличилось до 16...20 %. Дальнейшее увеличение содержания алюминия в сплаве ЭИ617 до 2,7% вместо 2% (при неизменном содержании остальных легирующих элементов) привело к разработке сплава ЭИ826 с еще большим количеством γ'-фазы (25...30%), что вызвало дальнейшее повышение жаропрочности.

Для изготовления дисков газотурбинных двигателей довольно широко применяют сплав ЭИ698, отличающийся от сплава ЭИ437Б дополнительным легированием молибденом и ниобием при несколько бо́льшем суммарном содержании алюминия и титана, в связи с чем содержание γ'-фазы составляет примерно 20%. Все это обусловливает его бо́льшую жаропрочность по сравнению со сплавом ЭИ437Б (см. рис. 1.5, табл. 1.5).

При разработке высокожаропрочных сплавов необходимо учитывать, что некоторые легирующие элементы сильно понижают температуру солидус. Такие элементы, существенно повышающие жаропрочные свойства при умеренных температурах, нежелательны, если необходимо обеспечить достаточную жаропрочность при более высоких температурах. К их числу относится хром Поэтому в сплавах ЭИ929 и ЭИ867, предназначенных для эксплуатации при температурах до 900...950 °C, содержание хрома снижено до 10%. Высокие жаропрочные характеристики этих сплавов обеспечиваются легированием кобальтом, который одновременно повышает пластические свойства сплавов. Кобальт относится к тем немногим элементам, которые не только не понижают

температуру солидус никеля, а даже несколько ее повышают, по крайней мере, в системе Ni—Co.

Жаропрочные свойства сплавов ЭИ929 и ЭИ867 обусловлены не только легированием ү-твердого раствора кобальтом, но и большим количеством ү'-фазы, а также благоприятным влиянием бора и карбида TiC. В сплаве ЭИ929 после старения количество упрочняющей ү'-фазы [Ni<sub>3</sub>A1 или (Ni, Co)<sub>3</sub> (Al, Ti)] достигает 36...38% [12].

Жаропрочные никелевые сплавы с большим количеством γ'-фазы обладают низкими технологическими свойствами и получение из них деформированных полуфабрикатов из слитка представляет довольно сложную проблему. Поэтому при производстве этих сплавов довольно широко применяют методы порошковой и гранульной технологии (в этом случае в конце марки сплава указывают букву П). Порошковая и гранульная технологии позволяют преодолеть многие технологические трудности производства сложных деталей из жаропрочных сплавов, например интегральных роторов из новых сверхлегированных сплавов, из которых нельзя изготовить детали традиционными способами [11].

#### 1.1.5 Жаропрочные титановые сплавы

Основой жаропрочных титановых сплавов является α-титан, так как диффузионные процессы, определяющие длительную прочность и сопротивление ползучести, в плотноупакованной гексагональной структуре протекают медленнее, чем в менее плотноупакованной β-фазе с ОЦК -решеткой. В связи с этим уровень характеристик жаропрочности титановых сплавов определяет влияние легирующих элементов на температуру полиморфного превращения, а не на температуру плавления титана.

Жаропрочные свойства титана должны наиболее сильно повышать α-стабилизаторы, дающие с титаном растворы замещения (Al, Ga, In). Элементы внедрения, стабилизирующие α-фазу (O, N), неприемлемы в качестве легирующих элементов, так как их сильное растворное упрочнение утрачивается при сравнительно низких температурах. К тому же кислород и азот сильно охрупчивают титановые сплавы [1, 13].

Нейтральные упрочнители (Sn, Zr) относят к перспективным легирующим

- 30 -

элементам в жаропрочных титановых сплавах, так как они в заметной степени повышают прочностные свойства, не снижая температуру полиморфного превращения.

Элементы, стабилизирующие β-фазу, понижают температуру полиморфного превращения, к тому же для большинства из них характерны высокие коэффициенты диффузии в β-титане. Поэтому к легированию жаропрочных сплавов β-стабилизаторами относятся осторожно. Содержание этих элементов должно быть небольшим, с тем, чтобы не снижалась температура полиморфного превращения. Легирование жаропрочных титановых сплавов эвтектоидообразующими β-стабилизаторами неприемлемо, так как при длительной эксплуатации при сравнительно невысоких температурах они вызывают эвтектоидный распад β-фазы, приводя к хрупкости сплавов. На рисунке 1.6 обобщены некоторые литературные данные о влиянии различных легирующих элементов на кратковременную прочность  $\alpha$ -титана при 400<sup>0</sup>C.



Рисунок 1.6 - Влияние различных элементов на предел прочности титана при 400°С [1]

Основными легирующими элементами жаропрочных псевдо-α-сплавов являются алюминий, олово, цирконий и кремний. Алюминий не только сам по себе повышает жаропрочность псевдо-α-сплавов. Он в заметной степени увеличивает

растворимость β-изоморфных стабилизаторов в α-фазе, создавая дополнительные возможности упрочнения псевдо-α-сплавов этими элементами. При содержании примерно 4-6% Al растворимость в α-фазе (при 550-800<sup>0</sup>C) таких элементов, как ванадий, ниобий, молибден, хром, марганец, железо, возрастает на 1-1,5%.

Как уже было отмечено, основным упрочнителем в жаропрочных сплавах на основе титана является алюминий. Хотя алюминий имеет небольшое размерное несоответствие по отношению к титану, он существенно увеличивает силы связи в  $\alpha$ -твердом растворе. С увеличением содержания алюминия от 2 до 8%(вес.) Происходит непрерывное повышение прочности сплава в интервале температурах 600-800<sup>0</sup>C [14]. Одновременно происходит падение пластичности, особенно резкое при содержании алюминия более 7% (вес.). В этом случае охрупчивание обусловлено образованием интерметаллидных фаз Ti<sub>3</sub>Al и TiAl.

Алюминий как легирующий элемент титановых сплавов характеризуется следующими положительными качествами:

- недефицитен и недорог,

- имеет низкую плотность (2,7 г/см<sup>3</sup>), поэтому при легировании алюминием увеличивается удельная прочность сплава,

- является эффективным упрочнителем α-, β- и α+β-сплавов при сохранении достаточной пластичности,

- повышает жаропрочность сплава,

- повышает модуль упругости сплава,

- снижает склонность сплава к водородной хрупкости.

В то же время при легировании титана алюминием снижается его стойкость против высокотемпературной солевой коррозии, а так же уменьшается технологическая пластичность.

Чтобы предотвратить охрупчивание сплавов системы Ti-Al в сплавы вводят β-стабилизаторы Mo, Nb, V. Легирование β-стабилизаторами позволяет вводить в сплав больше Al. Псевдо-α-сплавы, легированные алюминием и βстабилизаторами, дополнительно упрочняются нейтральными упрочнителями цирконием и оловом. Псевдо-α-сплавы превосходят α-сплавы по пластичности как при обычных, так и при повышенных температурах, обладают на 10-20% более высокой прочностью за счет измельчения зерна при переходе от α к α+βструктуре.

Кремний и цирконий, находясь в твердом растворе, склонны к образованию сегрегаций на дислокациях, уменьшая тем самым их подвижность. Однако когда количество кремния превышает его предельную растворимость в титане в присутствии циркония, то при производстве полуфабриката или в процессе его термической обработки возможно образование силицидных частиц [1, 13].

Сплавы с α-структурой отличаются хорошей свариваемостью и жаростойкостью. Жаропрочность псевдо-α сплавов с высоким содержанием алюминия превосходит жаропрочность сплавов с α+β-структурой. Наиболее жаропрочные промышленные сплавы титана представляют собой деформируемые псевдо-α-сплавы, комплексно легированные алюминием, β-стабилизаторами и нейтральными упрочнителями [15].

Жаропрочность сплавов характеризуется рядом факторов, наиболее значимами среди которых следующие [1, 13, 14]:

- прочность межатомных сил связи в решетке твердого раствора,

- параметры диффузионных процессов, определяющие жаропрочность твердого раствора и упрочняющих фаз,

- термическая стойкость упрочняющих фаз и стабильность структуры,

- структура (количество, дисперсность и распределение упрочняющих фаз),

- вид и плотность дислокаций, их подвижность, величина зерен и блоков, их разориентировка, состояние границ зерен.

Среди зарубежных сплавов наиболее высокой кратковременной прочностью обладает (α+β)-сплав Ti-6246, но получение из него качественных полуфабрикатов связано с существенными трудностями из-за высокой склонности молибдена к ликвации и образования β-пятен в деформированном металле. Наиболее удачной композицией считают псевдо-α-сплав IMI 834, который обладает наиболее высокими характеристиками жаропрочности при температурах до 650°С.

По повышению характеристик отечественные жаропрочности титановые сплавы располагаются в порядке: ВТ6→ВТ3-1→ВТ8→ВТ8-1→ВТ9→ВТ22→ВТ25У→ВТ18У (табл.1.6).

Сплав	Средний химический состав, %мас.	Рабочие температуры, °С	σ <sub>100</sub> , ΜΠa	σ <sub>0,2/100</sub> , ΜΠa	Ресурс работы, ч.
BT3-1	6,3Al-2,5Mo-1,5Cr-0,5Fe- 0,3Si	450 - 600	784 - 610	630 - 250	При 450° - 5000
BT8	6,5Al-3,3Mo-0,30Si	450 - 600	735 - 500	470 - 100	При 450° - 1000 При 600° - 100
BT9	6,4Al-1,5Zr-3,4Mo-0,25Si	500 - 600	780 - 600	490 - 150	При 500° - 500 При 550° - 100
ВТ25У	6,5Al-1,8Sn-3,8Zr-4Mo- 1W-0,2Si	500 - 600	680 - 215	380 - 100	При 500° - 6000 При 600° - 3000
ВТ18У	6,5Al-2,5Sn-4Zr-0,6Mo- 1Nb-0,15Si	500 - 600	600 - 300	380 - 100	При 500° - 1000 При 600° - 500

Характеристики жаропрочности отечественных псевдо-а-и (а+β)- титановых сплавов [13, 14]:

Сплав ВТЗ-1 применяется до 450°С, ВТ8 и ВТ9 - до 500°С и имеют  $\sigma_{100}$ =500 и 600 мпа соответственно, но сплав ВТ8 при 500°С более термически стабилен, чем сплав ВТ9. Сплав ВТ25У сочетает при 500°С высокую жаропрочность сплава ВТ9 и термическую стабильность сплава ВТ8. Длительная прочность при 500°С сплава, ВТ25У  $\sigma_{100}$ =650 МПа (на 150 МПа выше, чем у сплава ВТ8). Ресурс работы сплава ВТ25У при 500°С достигает 6000 часов и при 550°С - 3000 часов (вместо 500 и 100 часов для сплава ВТ9).

#### 1.2 Жаропрочные титановые сплавы на основе интерметаллидов титана

Выбор жаропрочных материалов, применение которых возможно при изготовлении деталей ответственного назначения, в большинстве случаев сводится к интерметаллидным соединениям и сплавам на их основе. Такой выбор обусловлен следующими особенностями интерметаллидов. Во-первых, интерметаллиды сохраняют высокую прочность до довольно высоких температур; более того, прочностные свойства некоторых интерметаллидов возрастают с повышением температуры. Во-вторых, модули упругости интерметаллидов менее интенсивно снижаются с повышением температуры, чем аналогичные свойства сплавов с неупорядоченной кристаллической структурой. В-третьих, коэффициенты самодиффузии в интерметаллидах на несколько порядков меньше, чем в неупорядоченных сплавах при сопоставимых температурах; на этом основании можно ожидать значительно меньшей скорости ползучести в сплавах с упорядоченной структурой. И, наконец, интерметаллиды, содержащие легкие элементы (Al, Be, Si) в качестве основных элементов, обладают малой плотностью, что обеспечивает высокие удельные прочностные характеристики, столь важные для авиации и ракетной техники [15, 16].

В настоящее время активно изучаются и в наибольшей мере адаптируются к использованию сплавы на основе интерметаллидов системы Ti–Al. Эти материалы выигрышно отличаются по жаропрочности, что при сравнительно низкой плотности обеспечивает им существенное преимущество по удельной прочности над никелевыми сплавами, а по уровню рабочих температур – над традиционными жаропрочными титановыми сплавами (BT18У, BT36, BT25У (Россия), IMI834 (Великобритания), Ti1100 (США) и др.) [17-20].

Поэтому разработка жаропрочных материалов на основе алюминидов титана с температурами длительной работы выше 700°С является весьма актуальной, т.к. позволяет расширить диапазон применения титановых сплавов в двигателестроении.

Исследования интерметаллидов системы Ti–Al (Ti<sub>3</sub>Al и TiAl) начались еще в начале 60-х годов XX века, когда была отмечена перспективность этих материалов, как конструкционных, обладающих высокими характеристиками удельной жаропрочности и жаростойкости, а также хорошими литейными свойствами. При этом основной проблемой, ставшей камнем преткновения для их активного использования в те годы, являлась присущая этим интерметаллидам хрупкость и невысокая технологичность [21-23].

Решение данной проблемы сводится, в основном, к созданию новых жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана с использованием многокомпонентного легирования активными тугоплавкими β-стабилизаторами (Nb, Mo, V, Hf, Ta и W). Выбор указанных элементов (в особенности Nb) обуславливается тем, что они повышают упругие и прочностные свойства тройных сплавов, снижают окисляемость, а также повышают пластичность [24-26]. Увеличение последней происходит за счет фиксирования некоторого количества βфазы, которая посредством обработки давлением и термической обработки позволяет формировать различные типы структур.

В зависимости от количества β-стабилизаторов сплавы на основе интерметаллидов титана подразделяются на α<sub>2</sub>-, супер-α<sub>2</sub>-, О- и γ-сплавы.

Преимуществом  $\alpha_2$ -сплавов являются достаточно высокие удельные прочностные и жаропрочные свойства, что в значительной мере обусловлено малой плотностью этих сплавов (например, плотность сплава Ti-23Al-1,5Nb-2,5V-0,3Zr (ат.%) составляет  $\rho$ =4,3 г/см<sup>3</sup>) [15]. В то же время, малолегированные  $\alpha_2$ -сплавы имеют низкие значения пластичности ( $\delta^{20}$ <1%). Трудности изготовления полуфабрикатов из-за высоких усилий деформирования, невозможность получения различных типов микроструктур вследствие малого содержания  $\beta$ -фазы, пониженная стойкость к окислению привели к разработке сплавов с увеличенным количеством  $\beta$ -фазы. Повышение содержания легирующих элементов в сплавах приводит к увеличению в них количества  $\beta$ -фазы, имеющей высокую степень
легированности и, следовательно, меньшую степень порядка, что обусловливает возможность управления структурой сплавов для повышения пластичности, вязкости разрушения и технологичности.

В ряде случаев, наряду с ниобием, повышающим как пластичность, так прочность и жаропрочность,  $\alpha_2$ -сплавы легируют тугоплавкими элементами (Мо, V, Zr и Si) с целью упрочнения  $\beta$ -фазы. Сплавы такого типа называют супер- $\alpha_2$ -сплавами (например, Ti-24Al-10Nb-3V-1Mo (ат.%) (США), ВТИ-1 и ВТИ-2 (Россия) и ТД-2 (Китай)) [27-29]. Однако, несмотря на увеличение легированности  $\beta$ -фазы и связанное с этим повышение пластических свойств, присутствие в супер- $\alpha_2$ -сплавах непластичной  $\alpha_2$ -фазы не обеспечивает дальнейшее повышение технологичности этих сплавов, необходимой для получения высококачественных деформированных полуфабрикатов (штамповок, прутков и листов). Кроме того, увеличение содержания упрочняющих легирующих элементов неизбежно приводит к увеличению плотности сплавов (до  $\rho$ =4,5÷4,8 г/см<sup>3</sup>) [15], а, соответственно, снижению удельных характеристик прочности и жаропрочности.

Как уже было отмечено, основным легирующим элементом в сплавах на основе интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al является ниобий. Причем, при исследованиях было выявлено, что введение в сплавы существенно бо́льшего количества ниобия (>10ат.%) в структуре появляется новая упорядоченная O-фаза на основе интерметаллида Ti<sub>2</sub>AlNb, которая оказывает благоприятное влияние на прочность и пластичность. Такие сплавы выделяют в самостоятельную группу и называют O-(или орто-)сплавами. Эти сплавы (например, Ti-25Al-23Nb) обладают более высокими характеристиками прочности, вязкости разрушения и окалиностойкости по сравнению со сплавами на основе Ti<sub>3</sub>Al со структурой  $\alpha_2$  или  $\alpha_2+\beta$ . Но их существенным недостатком является довольно высокая плотность ( $\rho=5,1\div5,6$  г/см<sup>3</sup>), значительно превышающая плотность титана [30].

Особого внимания заслуживают так называемые  $\gamma$ -сплавы, основой которых является алюминид титана TiAl. Их привлекательность (особенно двухфазных  $\gamma+\alpha_2$ -сплавов) основана на возможности получения высоких показателей удельной прочности и жаропрочности благодаря тому, что интерметаллид TiAl сохраняет упорядоченную структуру до температуры плавления (~1450°C) и его низкой плотности ( $\rho=3,8$  г/см<sup>3</sup>) [31]. В то же время, пластичность интерметаллида TiAl при

температурах ниже 700°С ничтожно мала (δ≈ 0,5 %) из-за особенностей его дислокационного строения, что является основной проблемой при изготовлении деформированных полуфабрикатов из этих сплавов.

Однако, несмотря на использование различных систем легирования сплавов и формирование в них различных типов структур, на сегодняшний день не удалось получить в γ-сплавах одновременно повышенного уровня прочностных, пластических и жаропрочных характеристик. Так для сплавов, имеющих повышенные пределы прочности, соответствуют низкие значения пластичности и жаропрочности, а при снижении значений пределов прочности в сплавах повышаются пластические и жаропрочные свойства.

Анализ публикаций как зарубежных, так и российских авторов позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время основное направление исследований устремлено на разработку новых  $\alpha_2$ -сплавов и  $\gamma$ -сплавов. Но перспективность использования сплавов на основе интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$ -сплавов), особенно малолегированных, мала. Это в большей степени связано с тем, что такие сплавы обладают низкой технологической пластичностью, и традиционные технологии изготовления из деформированных полуфабрикатов подразумевают использование сложного энергоемкого оборудования. Кроме того, традиционные технологии не позволяют сформировать в малолегированных  $\alpha_2$ -сплавах структуру, которая бы обладала повышенным комплексом механических свойств, что обусловлено небольшим количеством в них  $\beta$ -фазы. Поэтому необходима разработка и внедрение инновационных технологий обработки титановых сплавов на основе интерметаллидов, позволяющих повысить выход годной продукции, расширить номенклатуру полуфабрикатов и изделий, а также снизить энергоемкость [32].

К таким технологиям относится водородная технология, основанная на обратимом легировании водородом. Наиболее глубокие исследования проблем, связанных с реализацией водородной технологии титановых сплавов, в том числе жаропрочных с повышенным содержанием алюминия, в России выполнены специалистами МАТИ, и успехи, достигнутые в этом направлении отражены в монографии [33] и публикациях [34-36].

Таким образом, использование имеющегося опыта применения водородной технологии для титановых сплавов позволяет прогнозировать успешное

- 38 -

достижение цели по разработке нового жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al с повышенным комплексом свойств при температурах 700 - 1100°C и метода получения из него деформированных полуфабрикатов с дисперсной структурой.

# 1.3 Диаграммы состояния системы Ti-Al, как основа разработки жаропрочных титановых сплавов

Диаграмма Ti-Al играет важную роль для титановых сплавов. На основании первых исследований была предложена диаграмма состояния Al—Ti, которая характеризовалась наличием широких областей твердых растворов на основе  $\alpha$  и  $\beta$ -Ti и соединения TiAl( $\gamma$ ). Соединение TiAl<sub>3</sub> практически не имеет область гомогенности. Дальнейшие исследования показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочения ( $\alpha$ -Ti), связанные с образованием новых промежуточных фаз. Результаты этих исследований подтвердили существование только двух соединения Ti<sub>3</sub>Al [37, 38], TiAl<sub>2</sub> [39], кроме уже известных TiAl, TiAl<sub>3</sub>.

Твердый раствор на основе соединения Ti<sub>3</sub>Al получил символ  $\alpha_2$ . Характер и температуры образования соединения Ti<sub>3</sub>Al и TiAl<sub>2</sub>, а также положения границ фазовых областей ( $\alpha$ -Ti)/( $\alpha$ -Ti) +  $\alpha_2$  в течение длительною времени не получали у исследователей единого мнения. Согласно рентгеновского, данным микроструктурного и других анализов соединение  $Ti_3Al$  образуется по реакции  $\beta$ -Ті↔Ті<sub>3</sub>АІ при температуре 1125°С [38]. По данным дифференциального термического и электронно-микроскопического анализов соединение Т<sub>3</sub>А1 образуется при упорядочении (α-Ti) в интервале температур 850—1180 °C. По данным работы [1] возможно существование двух модификаций фазы TiAl<sub>2</sub>. Высокотемпературная фаза б образуется по перитектической реакции при температурах выше 1400°С и распадается по эвтектоидной реакции при температурах выше 1000°С на смесь TiAl<sub>2</sub> и TiAl<sub>3</sub>.

За более чем полувековой промежуток времени, было опубликовано достаточное количество работ (сотни) по изучению взаимодействия титана с алюминием, включающие в себя изучение фазовых равновесий, физических свойств, структуры, фазовых превращений в твердом состоянии и др.. И на момент

написания данной работы известно более двух десятков вариантов диаграммы состояния системы Ti-Al [40, 41].

Характерными отличиями данных диаграмм различных типов является существование положении области α<sub>2</sub>-фазы - твердого раствора на основе соединения Ti<sub>3</sub>Al [42, 43].

Обобщенный вариант диаграммы состояния Ti-Al, который принят большинством учёных и считается наиболее правильным, представлен на рисунке 1.7 [44]. Данная диаграмма состояния показывает присутствие в части системы, богатой титаном, неупорядоченных  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз и упорядоченных фаз  $\alpha_2$ (Ti<sub>3</sub>Al) и  $\gamma$ (TiAl) [15, 33, 45, 46]. Максимальная растворимость алюминия в Ti<sub> $\beta$ </sub> составляет 45 ат.%, в Ti<sub> $\alpha$ </sub> – 50 ат.%. Область гомогенного твердого раствора  $\alpha_2$  простирается от 22% до 35% ат. Al, область гомогенности  $\gamma$ -фазы - от 51% Al и более. В богатом титаном углу, при температурах 1475 и 1447°C, происходят два перитектических превращения: Ж+ $\beta$ → $\alpha$  и Ж+ $\alpha$ - $\gamma$ , соответственно.



Рисунок 1.7 - Обобщённый вариант диаграмма состояния системы титан-алюминий по данным работы [44].

При более низкой температуре (1118°С) наблюдается эвтектоидный распад  $\alpha$ -фазы по схеме  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ . Растворимость алюминия в  $\alpha$ -Ті уменьшается с понижением температуры и составляет 10; 9 и 75 при температурах 900°, 800° и 600°С соответственно.

# 1.4 Основные принципы легирования сплава на основе Ti<sub>3</sub>Al, его структура и механические свойства

Алюминиду титана Ti<sub>3</sub>Al свойственна кристаллическая структура соединения, которая упорядочена по типу DO<sub>19</sub> (рисунок 1.8). Гексагональная кристаллическая решетка имеет параметры a=0,577 нм, c=0,462 нм, соотношение c/a=0,795 [15, 47].



Рисунок 1.8 - Кристаллическая структура интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al [15]

Сложность кристаллической структуры Ti<sub>3</sub>Al является причиной низкой пластичности этого соединения при комнатной температуре, что обуславливается особенностями дислокационного строения и движением дислокаций под действием напряжения [47-49].

Создание двухфазной ( $\alpha_2+\beta$ ) – структуры ведет к повышению пластичности сплавов на основе алюминида Ti<sub>3</sub>Al. Такое повышение пластической деформации обеспечивает  $\beta$ -фаза (являясь более пластичной), но наличие гетерогенных зародышей  $\alpha_2$ -фазы в ней приводит к уменьшению длины свободного пробега дислокации и, следовательно, к некоторому повышению прочности [50-52]. Структуру такого типа можно добиться такими элементами как Ta, W, Hf, V, Mo, Zr и другими. При введении в сплав на основе алюминида Ti<sub>3</sub>Al циркония наблюдается повышение прочности без изменения пластичности, другие элементы, такие как ванадий и марганец приводят к увеличению степени пластической деформации. Легирование небольшим количеством молибдена хорошо сказывается на характеристики жаропрочности сплава. Легирование C, B, Si приводит к формированию карбидов, боридов, и силицидов. Они располагаются по границам колоний и пластин, уменьшая их размер. [53-55].

Хорошие значения повышающие пластичность сплава на основе алюминида  $Ti_3AI$  показывает легирование ниобием [56-59]. В связи с этим одной из основных систем при разработке сплавов на основе алюминида  $Ti_3AI$  является система  $Ti_3AINb$ . На рисунке 1.9 представлен вертикальный разрез системы  $Ti_3AINb$ . Ниобий понижает температуру перехода в  $\beta$ -область, причем при легировании  $\beta$ -фазы ниобием неупорядоченный твердый раствор переходит в упорядоченное состояние с кубической решеткой B2 [60-62]. При температурах ниже 1000°C образуется упорядоченная орторомбическая фаза О на основе интерметаллида  $Ti_2AINb$ . Фаза О наблюдается в алюминидах титана в интервале концентраций от Ti-25AI-12,5Nb до Ti-25AI-30Nb [15, 63].

Основываясь на выше изложенных данных принципы легирования сплавов на основе алюминида Ti<sub>3</sub>Al можно поделить по некоторым положениям [64-66]:

1. Содержание алюминия в сплаве должно составлять 23-25 ат.%; если содержание алюминия более 25 ат.% приводит к катастрофическому падению вязкости.

2. Для повышения характеристик жаропрочности желательно легирование молибдена.

3. Легирование ниобием сплава приводит к повышению пластичности, вязкости и характеристики жаропрочности.

- 42 -



Рисунок 1.9 - Вертикальный разрез системы Ti<sub>3</sub>Al-Nb [15]

Механические свойства алюминида  $Ti_3Al$  при комнатной температуре сильно зависят от чистоты по примесям, типа и параметров микроструктуры, величины и формы микрозерна ( $\sigma_B$ =220-600МПа,  $\delta$ =0-0,5%) [67]. В таблице 1.7 приведены свойства сплавов на основе алюминида  $Ti_3Al$  по сравнению с различными жаропрочными никелевыми и титановыми сплавами [68, 70].

При высоких температурах из-за образования оксидной пленки  $TiO_2$  (а не защитной пленки  $Al_2O_3$ ) жаростойкость у алюминида  $Ti_3Al$  при рабочих температурах низкая [69]. Поэтому цель легировования интерметаллида  $Ti_3Al$  состоит в повышении не только характеристик жаропрочности, пластичности, технологических свойств, но и сопротивления окислению.

#### Таблица 1.7

#### Сравнительная характеристика сплавов на основе интерметаллида Ti $_3$ Al и

Vapautapuatuura	Титановые	Жаропрочные	Сплавы на
Ларактеристика	сплавы	никелевые сплавы	основе Ti <sub>3</sub> Al
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,5	8,3	4,14,7
Модуль упругости, ГПа	96115	-	120145
Предел текучести, МПа	3801150	-	700990
Предел прочности, МПа	4801200	7001000	8001140
Относительное	10 20	3 15	27
удлинение, %	1020	515	21
Ограничение применения по	ло 600	ло 1090	TO 750
температуре из-за ползучести, °С	до 000	до 1090	до 750
Ограничение применения по	ло 600	то 1000	TO 700
температуре из-за окисления, °С	до 000	до 1090	до 700

#### традиционных жаропрочных никелевых и титановых сплавов [70]

### 1.5. Технологические основы получения структуры с использованием методов обработки давлением

Достаточно низкая технологичность сплавов на основе α<sub>2</sub>-фазы в процессах производства деформированных полуфабрикатов, которая связана с ограниченной пластичностью и высоким сопротивлением деформации при температурах горячей деформации, приводит к трудностям промышленного освоения высокожаропрочных сплавов на основе α<sub>2</sub>-фазы [71-73].

Анализ механических свойств интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al, был исследован в работе [60]. Авторами были построены кривые напряжение течения – степень деформации  $\sigma - \varepsilon$  (рис.1.10) при температурах испытания 600-1100°С и с начальной скоростью деформации составляющей  $\varepsilon_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . На начальных стадиях деформации, при различных температурах, на образцах в литом состоянии наблюдаются пики  $\sigma_{max}$ , которые основаны на процессе динамической рекристаллизации. При дальнейшей деформации напряжения течения монотонно убывают, а начиная с температуры

800°С на графике присутствует плавный переход к линейной зависимости стадии течения. Также фиксируется то , что степень деформации до разрушения составляет 15%, при температуре деформации 600°С, а при температуре 700°С и выше сплавы на основе интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al деформируются на 70% без разрушения.

Авторами работы [75] были получены результаты по испытаниям на растяжение интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al. Эти результаты приведены на рис. 1.11 и в таблице 1.8.

Таблица 1.8.

Свойства	Температура деформации, °С								
Choine i hu	400	500	550	600	650	700	800	900	1000
δ, %	3,2	7,4	12	15	46	50	83	100	120
σ <sub>0,2</sub> , МПа	450	420	335	330	300	280	235	160	140
σ <sub>в</sub> , МПа	545	525	515	510	430	390	245	190	175

Механические свойства интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al [75]

Полученные результаты показывают, что в температурном интервале от 400 до 600°С при повышении температуры испытания относительное удлинение до разрыва  $\delta$  постоянно возрастает, однако, в интервале температур от 600°С и выше  $\delta$  резко возрастает. Так при температуре 1000°С появляется эффект сверхпластичности интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al ( $\delta \approx 120\%$ ), при этом прочностные характеристики уменьшаются с повышением температуры деформации (табл. 1.8, рис. 1.11).

Так же из рис. 1.11. можно сделать вывод о том, что измельчение микроструктуры снижает температурный интервал хрупко-вязкого перехода в интерметаллиде приблизительно на 350°С по сравнению с крупнозернистым состоянием [76].

Резкое увеличение пластичности при растяжении образцов из сплава интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al, находящиеся в интервале температур 600 - 650°C объясняется в работах [66, 77]. Согласно этим исследованиям, охрупчивание интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al происходящие при температурах 600°C и ниже обусловлено ограниченностью числа действующих систем скольжения. В этих условиях



Рисунок 1.10 - Кривые напряжение течения - деформация интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al при сжатии с ε<sub>0</sub>=5·10<sup>-4</sup> c<sup>-1</sup> сплава Ti-16Al в литом состоянии [60]: 1 - 600°C, 2 - 700°C, 3 - 800°C, 4 - 900°C, 5 - 1000°C, 6 - 1050°C, 7 - 1100°C.



Рисунок 1.11 - Температурная зависимость относительного удлинения интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al при испытаниях на растяжение с начальной скоростью деформации ε<sub>0</sub>=6\*10<sup>-4</sup> c<sup>-1</sup> [75]: 1 - D<sub>CP</sub>=8,5 мкм; 2 - D<sub>CP</sub>=100 мкм [76].

активны лишь дислокации b=1/3<1120>, которые могут скользить только по плоскостям {1010}.

Повышение пластичности при 650°С мелкозернистого Ti<sub>3</sub>Al может быть обусловлено развитием переползания дислокаций <1120> и увеличением мобильности дислокаций 1/3 <1120> и 1/6 <1126> благодаря термической активации.

Таким образом, резкое повышение пластичности в интерметаллиде Ti<sub>3</sub>Al, при данных температурах, взаимосвязано с изменением механизмов деформации и благоприятно влияет на сверхпластическую деформацию, которая, в свою очередь, повышает однородность микроструктуры.

Авторами работы [78] было изучено влияние различных режимов деформации и микроструктуры на пластичность и сопротивление деформации при температурах горячей деформации, а также на эксплуатационные свойства сплава ВТИ-1 (Ti-15Al-24Nb-2Mo-2Zr). Технологичность данного сплава, авторы данной работы, оценивали по результатам испытаний на сжатие и растяжение в интервале температур от 800 до 1200°С.

Как показано на рисунке 1.12, построенном авторами работы [78], предельная степень деформации при сжатии, в литом состоянии не превышает  $\varepsilon_{\rm пр} < 15\%$ , а сопротивление деформации более 200 МПа. После ковки в бойках нагретых до температуры 980°С и после прессования с коэффициентом вытяжки λ=3,5, сплав ВТИ-1 достигает наилучших результатов технологичности. Такое деформации влияние на технологичность сплава объясняется авторами формированием мелкозернистой микроструктуры в сплаве. Как следует из рис. 1.15 более раздробленная микроструктура способствует снижению температурного интервала на 150-200°C, при котором осуществляется горячая деформация сплава ВТИ-1. Данные технологические преимущества сплава с мелкозернистой структурой были опробованы авторами работы на изготовлении цельнокатаных колец диаметром до 700 мм, а также на тонком листе при прокатке толщиной до 1 мм (табл. 1.9).

- 47 -



Рисунок 1.12 - Влияние температуры на технологические свойства сплава ВТИ-1 при испытаниях на растяжение и сжатие с  $\dot{\epsilon}$  =6,6×10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup> [78]: 1 - ковка на горячих бойках; 2 - прессование; 3 - осадка; 4 - литое состояние.

Таблица 1.9.

Режимы деформации и механические свойства полуфабрикатов из сплава ВТИ-1 с мелкозернистой структурой [78]

Вид	Режим	Размер	$σ_{\scriptscriptstyle B}, MΠ$ а		<b>G</b> o a	
полуфабрик	обработки	зерна,	при 20°С	при	0 <sub>0,2</sub> , МПа	δ, %
ата		МКМ		650°C		
Лист толщиной 2	Прокатка при 1070°С	2-4	1050	820	950	2,5–2,8
мм Прокатка при 1150°C	20–30	1020	830	970	1–15	
Кольцо размерами	Раскатка при 1070°С	5 – 6	1100	880	1020	2,5–3
Ø550- 500×50 мм	Раскатка при 1150°С	30-40	1050	860	990	1–1,2

# 1.6 Применение водородных технологий при получении и обработке полуфабрикатов и изделий из сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al

Обработка полуфабрикатов интерметаллида  $Ti_3Al$  является сложной и дорогостоящей операцией, такие операции не могут быть выполнены в промышленной среде [79]. Водородная технология обработки полуфабрикатов может стать перспективным решением операции. Такая обработка происходит в нескольких режимах, которые состоят из термоводородной обработкой (TBO) и водородного пластифицирования (ВП). Режим ТВО базируется на трех важных этапов: 1) наводороживание металла по заданной концентрации; 2) термическое воздействие на металл, легированный водородом; 3) вакуумный отжиг до безопасных концентраций водорода, при которых развитие водородной хрупкости всех видов в процессе эксплуатации конструкций исключено [80-83].

Термоводородная обработка позволяет влиять на управление механизма и кинетику фазовых превращений, которые, в свою очередь, позволяют управлять структурой титановых сплавов [84-86]. При процессе дегазации в вакууме происходит контроль над полученной при помощи термической обработки, легированной водородом, структурой, а также позволяет получать новое структурное состояние.

Исследовано огромное количество экспериментальных результатов, доказывающих что введение в сплав водорода облегчает процессы деформации титановых сплавов и даёт возможность изменения структуры при термической обработке и окончательном вакуумном отжиге [87, 88].

Авторами работы [33, 89] было проведено исследование на перспективность водородной технологии. Исследование проводили на образцах из опытных алюминидных сплавов Ti-15Al-2Mo-2Zr и Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr %масс.

Образцы сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr на основе алюминида Ti<sub>3</sub>Al были легированы водородом (0,005; 0,15; 0,45; и 0,6%H) и при каждой концентрации водорода были исследованы на пластичность и сопротивление деформации при испытаниях на растяжение с начальной скоростью деформации  $\varepsilon_0$ =1,7·10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>. В ходе полученных данных, о влиянии температуры испытаний на условный предел текучести и относительное удлинение рассматриваемого сплава при концентрациях водорода 0,005 и 0,45%H (рис. 1.13), для оставшихся концентраций водорода

получены аналогичные данные, авторами работы [19] был сделан вывод, о том что процесс наводороживания образцов из сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr понижает предел текучести в температурном интервале от 600 до 1100°C. При более высокой исследованной концентрации водорода (0,6% H), которая наиболее уменьшает температуру полиморфного превращения в сплаве, предел текучести данного сплава больше, чем для образцов алюминидного сплава с исходным содержанием водорода. Такая концентрация водорода позволяет достичь минимального предела текучести при температуре равной 1000 °C.



Рисунок 1.13 - Влияние температуры на условный предел текучести σ<sub>0,2</sub> и относительное удлинение сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr в кованом состоянии при испытаниях на растяжение с начальной скоростью деформации ε<sub>0</sub> = 1,7 \* 10<sup>-3</sup> \* c<sup>-1</sup> [33].

При введении в сплав Ti-15Al-2Mo-2Zr водорода, во всем исследуемом интервале температур наблюдается повышение пластичности сплава. При переходе сплава из ( $\alpha$ + $\beta$ ) в  $\beta$ -область (T<sub>п.п.</sub>=1200°C) относительное удлинение несколько снижается. Максимальное значение относительного удлинения сплава было получено при концентрации водорода 0,45% н при температуре 1000°C и его значение составило 124,3%. Так же авторами работы [33] было установлено, что дальнейшее повышение температуры сплава значительно снижает относительное удлинение.

В работе [33] приведены графики позволяющие проанализировать влияние водорода на зависимость удельных усилий сжатия от степени деформации для деформированного сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr (рис. 1.14). На всех исследуемых концентрациях водорода, во всем интервале температур для этих зависимостей характерен небольшой пик текучести. Уменьшение деформационных кривых наводороженных образцов изучаемого сплава, наблюдается при температурах испытания 900, 1000 и 1100°С, при более высоких температурах наблюдается водородное упрочнение свойственное для однофазной β-области.



Рисунок 1.14 - Зависимость удельного усилия сжатия сплава Ti-15Al-2Mo-2Zr с различным содержанием водорода от степени деформации при начальной скорости деформации 8,3·10<sup>-3</sup>c<sup>-1</sup> при температурах 900 (1); 1000 (2); 1100 (3) и 1200°С (4) [33].

Исследование влияния водорода на пластичность И сопротивление Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr деформации ДЛЯ алюминидного сплава исследовано авторами работы [33]. Опытные образцы данного сплава было новодорожены до концентраций водорода 0,004; 0,3; 0,45 и 0,6%. Для дальнейшего изучения проводились испытания на изотермическую осадку в интервале температур от 850 до 1150°С. Начальные скорости деформации составили  $\varepsilon_0 = 2,7 * 10^{-3}, 5,2 *$  $10^{-3}$ , 1,4 \*  $10^{-2}$  и 2,7 \*  $10^{-1}$  с<sup>-1</sup>.

Проведенные исследования показали, что наводороженные образцы сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr позволяют понизить удельное усилие сжатия, проведенные на всех степенях деформации. На графике зависимостей удельного усилия осадки от степени деформации сплава (рис. 1.15) показано, что на всех изучаемых концентрациях водорода присутствует небольшой пик текучести, а за ним образуется деформационное разупрочнение.



Рисунок 1.15 - Зависимость удельного усилия сжатия сплава Ti-14Al-4Nb-3V-1Zr с

разным содержанием водорода от степени деформации при начальной скорости деформации 2,7·10<sup>-3</sup>c<sup>-1</sup> при температурах 850 (1); 900 (2); 950 (3); 1000 (4); 1050 (5) и 1100°С (6) [33].

Водородная обработка, проводимая на алюминидном сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, позволяет модернизировать процесс пластического деформирования (прокатку) листов [90-93]. Прокатку листовых полуфабрикатов осуществляли на двухвалковых прокатных станах 250 и 420, исследование проводили на образцах с концентрацией водорода 0,004; 0,4 и 0,5% Н. С целью удаления оксидов, образующихся прямым действием кислорода при накаливании на воздухе сплава, исходные горячепрессованные заготовки проточили с изначального диаметра 30мм до 25 мм. В дальнейшем, используя установку с пневматическим молотом, толщины 10 мм. Прокатку заготовки плющили до листовых заготовок осуществляли в два этапа: на первом этапе заготовки прокатывали на

двухвалковом стане 250 до толщины 5 мм, на втором этапе осуществлялась заключительная операция прокатки на двухвалковом стане 420 до толщины 2 мм. Заготовки сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с концентрацией водорода 0,004; 0,4 и 0,5 %Н подвергались прокатки при температурах нагрева 950, 850 и 800°С соответственно [89].

Микроструктура, представленная в работе [93], изученная на заготовка алюминидного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с концентрацией водорода 0,004 и 0,45% Н выдавленных при 900°C с коэффициентом вытяжки  $\lambda$ =4,0, показывает, что заготовки с исходным содержание водорода имеют идентичную исходную пластинчатую структуру прессованного прутка. В заготовках с 0,45% водорода формируется волокнистая структура, включающая в себя частицы равноосной  $\alpha_2$ фазой. Тип и параметры структуры сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr после различной обработки приведены в таблице 1.10.

#### 1.7 Повышение износостойкости изделий из жаропрочных титановых сплавов

Для разнообразных деталей, изготовленных из сплавов на основе алюминида различные титана, применяются производственные технологии, которые позволяют изменять физико-химические свойства поверхности титановых сплавов, влияющие на повышение износостойкости деталей. В настоящее время одной из перспективных технологий в этом направлении, являются вакуумные ионноплазменные технологии. Они разработаны для диффузионного модифицирования поверхности титановых сплавов. Такое воздействие на изделия из титановых сплавов позволяет изменять градиентные структуры поверхностных слоев, которые практически не влияют на основные механические свойства во всем объеме изделий. Модифицирование поверхности приводит к повышению ресурса эксплуатации деталей титановых сплавов, а так же ведет к снижению затрат на дополнительную обработку основного материала по повышению различных свойств. работоспособности механических Важным критерием изделия полученного при помощи вакуумной ионно-плазменной обработки является оценка качества поверхности, которая зависит от структурного состояния исходного способа и вида финишной обработки исходной поверхности, материала, технологических возможностей используемого оборудования, эффективности

Режим Структура (%		Механические свойства**				
обработки*	первичной α <sub>2</sub> -фазы)	σ <sub>в</sub> , МПа	σ <sub>0,2</sub> , МПа	δ, %	ψ, %	
Горячекатаный						
пруток;	Пластициотая	700/680	/550	~1/18 1	~1/20.0	
0,003%H	Пластинчатал	770/000	-7550	<1/10,1	<1/20,9	
BO 1180°С, 1ч						
ТВО; 0,45%Н		1140/	1020/	1.8/	2.1/	
t <sub>во</sub> =750°С	$1 \text{ abhoochas } u_2(80\%)$	1140/-	1020/-	1,0/-	2,1/-	
t =850°C	Равноосная (85%)	1210/81	1090/77	2 3/29 1	2,9/30,4	
$t_{B0} - 0.00$ C		0	0	2,3/27,1		
	Равноосная $\alpha_2$ (90 –					
0.5000	95%)	1200/81	1070/76	2 2/22 2	3,9/38,4	
$t_{B0} - 930$ C	Размер частиц α <sub>2</sub> 5-6	0	0	3,3/32,2		
	МКМ					
ТВО; 0,6%Н	Бимолальная (50%)	1310/87	1200/81	2 0/30 0	2 0/28 0	
t <sub>во</sub> =750°С	Бимодальная (5070)	0	0	2,7/30,0	5,9/30,7	
t =850°C	Бимолальная (60%)	1350/89	1230/85	37/538	1 7/40 2	
$t_{B0} = 0.00$ C	Бимодальная (0070)	0	0	5,7/55,0	4,7/40,2	
	Равноосная α <sub>2</sub> (90 –					
t <sub>во</sub> =950°С	95%)	1280/85	470/810	2 2/21 5	1 6/10 0	
	Размер частиц а2 4-5	0	+/0/010	5,5/54,5	5 +,0/40,9	
	МКМ					

Механические свойства сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr после различной обработки [33]

\*ВО – вакуумный отжиг

\*\*В числителе при 20°С, в знаменателе при 650°С

воздействия плазмы на поверхность на всех технологических этапах обработки, а также методов контроля технологических этапов и их приборного обеспечения [94].

Вакуумно ионно-плазменная обработка (ВИПО) позволяет пользоваться технологическими возможностями, которые существенно изменяют физикохимические свойства поверхности титановых сплавов за счет структурных превращений. Такое преобразование поверхностной структуры и свойств титановых сплавов реализуется при диффузионном модифицировании насыщающей газовой или металлической плазмой. После таких взаимодействий на поверхности титановых сплавов происходит формирование всех видов структур. Например градиентные структуры, которые состоят из твердых растворов, в том числе и интерметаллиды.

Повышенные интерес технологии, связанной с вакуумно ионно-плазменной обработкой, позволяет реализовывать большой спектр возможностей для создания и управления качественных поверхностных структур, а, следовательно, и свойств материалов титановых сплавов [94].

Наиболее реализуемым методом поверхностного упрочнения достигается при процессе ионного азотирования. При такой обработки поверхности насыщение приповерхностных слоев азотом происходит достаточно быстро, при этом позволяя снизить температуру процесса обработки до 600°С сокращая продолжительность обработки поверхности титановых сплавов до 1 часа. Так же, за счет подачи активных ионов, имеется возможность регулирования заданного состава и структуры поверхности [95].

Авторы работы [96] осуществляют технологический процесс ВИПО поверхности образцов используя вакуумно-дуговой разряд в модернизированной установке «Булат». Такая установка позволяет провести обработку в различных газовых средах, например аргона или азота, давление в камере достигается в 3\*10<sup>-3</sup> при температуре 550-600°C.

В процессе ионного азотирования лежат три основополагающих фактора:

1. Реакция в насыщающей среде – на данной стадии происходит два процесса: Насыщение поверхности изделия элементами азота и их диффузию

- 55 -

2. Реакции на границе фаз – адсорбция активных частиц образовывающихся в поверхностном слое насыщения.

3. Диффузия – перемещение адсорбированных частиц вглубь металла. Данный процесс должен протекать при достаточно высокой температуре, которая позволяет добиваться необходимой энергией частицам [95].

Одной из интересующих особенностей ионной химико-термической обработки (ХТО) служит то, что при модифицировании поверхности изделия, положительно заряженные ионы у насыщающего элемента имеют достаточно высокую кинетическую энергию. Так у ионов азота N<sup>+</sup>, которые образовываются в плазме разряда, средняя кинетическая энергия составляет порядка  $3,68*10^{-17}$ Дж при напряжении 800В, что является в 3000 раз больше энергии при обычном азотировании  $1,39*10^{-20}$ Дж. При таких значения энергии ионы азота, за короткий промежуток времени  $10^{-12}$ с, проникают на глубину металла около 100...200 атомных слоев, это приводит к облегчению перескоков атомов в металле [97].

После проведенного процесса ионного азотирования на поверхности титановых сплавов образуется слой, который включает в себя нитридную и диффузионную зону. Происходящее образование фаз, при ионном азотировании совпадает с общим механизмом образования диффузионного слоя при химикотермической обработки, причем последовательность их расположения находиться вдоль изотермической горизонтали на диаграмме состояния Ti-N (рис. 1.16) [97].

В титановых сплавах после процесса ионного азотирования поверхностный слой изделия имеет золотистый цвет и высокую микротвёрдость. Такая поверхность состоит в основном из мононитрида титана TiN ( $\delta$ -фаза) и металографически проявляется тонким светлым слоем толщиной до 10 мкм. Ниже располагается подслой промежуточного нитрида Ti<sub>2-3</sub>N ( $\varepsilon$ -фаза) представляющий себя в виде трех модификаций ( $\varepsilon_1$ .  $\varepsilon_2$ .  $\varepsilon_3$ ). Такие модификации  $\varepsilon$ -фазы являются сверхструктурами упорядоченного твердого раствора. Далее находится зона твердого раствора азота, которая по мере удаления от нитридного слоя уменьшается. Это поводит к тому, что твердость азотированного поверхностного слоя монотонно снижается [97]. Так же авторами работы [97] была представлена структура азотированного слоя, которая после охлаждения до комнатной температуры формируется от поверхности к центу образца следующим образом:



Рисунок 1.16 – Диаграмма состояния системы Ti – N [97]

$$\delta \rightarrow \delta + \epsilon \rightarrow \alpha + \epsilon \rightarrow \alpha \rightarrow Ti_{\alpha}$$
 [97]

Такая же последовательность образования фаз поверхностных слоев была получена на образцах из титановых псевдо-α- и (α+β)-сплавов и сплавов на основе интерметаллидов титана.

На процесс обработки поверхностного слоя титановых сплавов существенно влияют такие факторы как температура и продолжительность самого процесса, а также его химический состав. Температура, при которой проводится азотирование, воздействует, как и на фазовый состав, так и на количество образующихся нитридов. Примером такого температурного воздействия служит исследование проведенное авторами работы [98] на титановом сплаве ВТ20. Так, при температуре азотирования 550°C образуется є-нитрид (Ti<sub>2</sub>N), а при 600°C к єнитридам добавляется δ-нитрид (TiN).

Изучение структуры титанового сплава ВТ20 позволяет установить, что при увеличении размеров α-частиц с 0,5 до 1 мкм не происходит существенных изменений в фазовом составе модифицированного слоя, также остается неизменным и количество нитридов. При азотировании поверхностного слоя образцов имеющих крупнопластинчатую структуру наблюдается рост числа нитридов. Более крупные частицы α-фазы (до 3-5 мкм) способствуют понижению глубины приповерхностного слоя, а также и к его протяженности. Проведенные исследования (табл. 1.11) по уровню микротвердости сплава ВТ20 до и после азотирования, показывают, что микротвердость поверхностного слоя, после обработки образцов процессом азотирования, возрастает и становится на 1,5 раза выше, чем по сравнению с исходными образцами, не подвергнутыми процессом азотирования. [98].

Таким образом, можно заключить то, что на формирование поверхности, осуществляемое при процессе ВИПО, немало важную роль играет дисперсность структуры. Причем более крупные частицы структурных составляющих имеют меньшую глубину азотированного приповерхностного слоя и большее количество нитридов. В исследовании, проводимом в работе [99], объясняется это тем, что проникновение азота вглубь материала, вызванное уменьшением протяженности

- 58 -

Глубина азотированного слоя (h) и микротвердость (HV) сплава BT20 до и после ионно-

Режим	Глубина	$HV_{0,0}$	<sub>5</sub> , МПа						
азотирования	азотированного слоя	По эзотирования	После						
	<i>h</i> , мкм	до азотирования	азотирования						
	$d_a = 0,5 \div 0,9$ мкм								
550°С, 60 мин.	32	4300	6100						
600°С, 30 мин.	60		7000						
	$d_{\alpha} = 3 \div 5$ мкм								
550°С, 60 мин.	26	3400	5200						
600°С, 30 мин.	50		6400						
$h_{lpha}=2{\div}3$ мкм, $l_{lpha}=25{\div}40$ мкм									
550°С, 60 мин.	24	3200	4800						
600°С, 30 мин.	45		6000						

вакуумного азотирования [98].

Примечание:  $d_{\alpha}$  – размер частиц глобулярной  $\alpha$ -фазы;  $h_{\alpha}$  и  $l_{\alpha}$  – толщина и длина частиц пластинчатой  $\alpha$ -фазы.

межфазных границ, благоприятственно влияет на его сосредоточение в поверхностных слоях, а так же на дополнительное нитридообразование.

Такая проводимая ионная химико-термическая обработка, по сравнению с традиционной, обладает рядом преимуществ при создании поверхностных слоев материала и имеет многофакторный процесс. Такие преимущества выражаются в виде контроля давления насыщающего газа, напряжений разряда и плотности тока. Ионная XTO позволяет достичь нужной конфигурации деталей и их расположению в садке, так же как и при обычной XTO влиянию подвергается температура и продолжительность процесса обработки, а так же состав газовой среды.

Таким образом, процесс вакуумно ионно-плазменной обработки, для титановых сплавов, позволяет создавать градиентную поверхностную структуру, которая по своим свойствам будет иметь повышенную стойкость к износу, а так же повышенное сопротивление воздействию высокотемпературной окислительной среды к фреттинг-коррозии при интенсивных фрикционных нагрузках.

#### 1.8 Заключение по литературным данным

Проведенный анализ научно-технической литературы показал, что развитие авиационной техники требует создания новых жаропрочных материалов с рабочими температурами от 700 до 1100°С. Такими показателями обладают сплавы на основе интерметаллидов титана Ti<sub>3</sub>Al и TiAl. Такие сплавы существенно превосходят характеристикам жаропрочности, жаростойкости, модулю ПО сопротивлению окислению возгоранию, по упругости, И сравнению С алюминиевыми, со сталями, и никелевыми сплавами.

Таким образом, разработка жаропрочных материалов на основе алюминидов титана является актуальной задачей, позволяющая значительно расширить диапазон применения титановых сплавов в двигателестроении. Основными направлениями исследований таких сплавов являются изучение γ- и О-сплавов.

Алюминидный сплав на основе О-фазы обладает лучшей пластичностью при комнатной температуре, более высокими характеристиками прочности, вязкости разрушения и окалиностойкости по сравнению со сплавами на основе Ti<sub>3</sub>Al. Но такие сплавы имеет более низкую температуру применения (650-700°C) и высокую плотность ( $\rho$ =5,1÷5,6 г/см<sup>3</sup>).

 $\gamma$ -сплавы, работающие при температурах 750-900°С, имеют высокие показатели удельной прочности и жаропрочности, но их пластичность при температурах ниже 700°С мала ( $\delta \approx 0,5$  %). Это является основной проблемой при изготовлении деформированных полуфабрикатов из этих сплавов. На сегодняшний день не удалось получить в  $\gamma$ -сплавах одновременно повышенного уровня прочностных, пластических и жаропрочных характеристик, и они значительно уступают сплавам на основе Ti<sub>3</sub>Al по прочности и показателям пластичности.

Алюминидные сплавы на основе  $\alpha_2$ -фазы (Ti<sub>3</sub>Al) имеют более низкую стоимостью по сравнению с  $\gamma$ -сплавами, небольшой плотностью (4,55-4,57 г/см<sup>3</sup>) и высокими удельными характеристиками. Однако низкая технологичность при горячей обработке давлением и недостаточная пластичность при нормальной температуре этих сплавов не только затрудняет, но и в ряде случаев исключает возможность изготовления из них некоторых видов полуфабрикатов и изделий.

Решение данных проблем является основной задачей сплавов на основе алюминида Ti<sub>3</sub>Al. Можно выделить несколько способов решения:

1) легирование элементами, которые улучшают пластичность И деформируемость (Hf, Mo, Nb, Ta), большое  $\alpha_2$ -фазы но содержание дорогостоящих и «тяжелых» легирующих элементов повышает плотность сплавов  $\Gamma/cM^3$ ), (4.6 - 4.8)снижая значения характеристик удельных прочности И жаропрочности.

2) водородная технология – термоводородная обработка и водородное пластифицирование, основанные на обратимом легировании водородом. Водород, как и ниобий, является β-стабилизирующим элементом. Его преимущество состоит в том, что он может быть введен и удален из сплава без изменения его агрегатного состояния. Временное легирование сплава водородом приводит к увеличению количества β-фазы, что позволяет снизить температуру и/или усилия деформации. Удаление водорода из сплава на заключительной операции осуществляется в процессе вакуумного отжига. Это дает возможность не только уменьшить его содержание в сплаве до безопасных концентраций, но и позволяет управлять процессом структурообразования: в зависимости от температуры вакуумного отжига получать различные типы структур и, соответственно, различный уровень механических свойств как при комнатной, так и при повышенных температурах.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1 Объекты исследования

Исходным материалом для проведения исследований служил сплав на основе алюминида титана Ti<sub>3</sub>Al (Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr масс. %).

Методом индукционной плавки в печи с секционным водоохлаждаемым тиглем был выплавлен слиток Ø70 мм, высотой 450 мм и весом около 6 кг (см. рисунок 3.1, *a*). Для этого был произведен расчет шихты и использован губчатый титан марки ТГ100 фракций от 50 до 120 мкм, лигатура ниобий алюминиевая АНК1, ванадий электролитический марки ВЭЛ-1, лигатура титан алюминиевая и армко-железо. Методом рентгенофлуорисцентного анализа был определен химический состав слитков, представленный в таблице 2.1.

#### Таблица 2.1

Марка	Место	Массовая доля химического элемента,%							
сплава	контроля		Основные элементы						
Ulifubu	Rompolin	Ti	Al	V	Fe	Sn	Nb	Zr	Ni
	место 1	основа	13,8	3,14	0,15	0,04	3.27	0,55	0.08
Ti-14Al-	место 2	основа	13.9	2.99	0.14	0.02	3.20	0.55	0.07
3Nb-3V- 0.5Zr	место 3	основа	13.5	3.00	0.17	0.04	3.24	0.57	0.08
	среднее значение	основа	13.7	3.04	0.15	0.03	3.24	0.56	0.08

Химический состав слитка из жаропрочного сплава на основе алюминида титана

Затем из полученного слитка отрезали диск Ø65 мм и высотой 15 мм, из центральной части которого, в свою очередь, вырезали образцы размером 15×15×15 мм.

Подготовка образцов для металлографического исследования осуществлялась по стандартной методике [17, 100, 101]. Окисленные и альфированные слои на прутках удаляли посредством механической шлифовки. Образцы подвергали шлифовке наждачной бумагой различных номеров (от №40 до №М14) и окончательной электрополировкой, в растворе следующего состава: 20% хлорной кислоты (HClO<sub>4</sub>, плотность 1,6 г/см<sup>3</sup>), 80% уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH, плотность  $1r/сm^3$ ). В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50В. Сосуд, в котором проводили электрополировку, охлаждался проточной водой.

После окончания процесса электрополировки поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: Змл плавиковой кислоты (HF)+6мл азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>)+141мл дистиллированной воды (H<sub>2</sub>O) или в более мягком растворе на основе глицерина: 5мл плавиковой кислоты (HF)+45мл азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>)+50мл глицерина. Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца (5–10сек), способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

Подготовку образцов к рентгеноструктурному и микрорентгеноспектральному анализам, а также наводороживанию проводили по стандартной методике [17, 102]. 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<sub>3</sub>).

Образцы для кратковременных испытаний на растяжение были подготовлены согласно ГОСТ 1497-84 (плоские образцы с головкой, тип 1)

Влияние комплексной технологии обработки на коррозионную стойкость, жаростойкость и сопротивление эрозионному воздействию исследовали на образцах сплава Ti-14Al-3V-3Nb-0,5Zr (масс. %) размерами 20×30 мм, вырезанных из горячекатаного листа толщиной 2,4 мм и механически очищенных от окалины.

#### 2.2 Методы исследования<sup>1</sup>

Нагрев образцов под закалку проводился в воздушной атмосфере в высокотемпературной электропечи СНОЛ 6/12 (до 1250°С). Температуру образцов в печах определяли термопарой типа ХА, размещаемой у образцов. Погрешность определения составляла ±5°С.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Основные экспериментальные результаты получены на оборудовании ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии»

Охлаждение нагретых образцов осуществляли в воде при комнатной температуре (20-22°С), со скоростью остывания выше 30 К/с. Для проведения охлаждения образцов со скоростью 10 К/с из рабочего пространства нагретой печи образцы изымались и охлаждались при комнатной температуре. Охлаждение со скоростью 0,1 К/с проводилось с печью.

Наводороживающий отжиг до концентраций 0,2; 0,4; и 0,6%<sup>2</sup> проводили в установке Сивертса в интервале температур 900 – 950°С. Для этого использовали следующую технологическую схему [33]:

- нагрев образцов в вакууме и выдержка при установленной температуре;

- напуск водорода и выдержка;

– охлаждение образцов осуществлялось со скоростью 1 К/с. Такая скорость охлаждения достигается за счет изъятия вакуумной реторты с образцами из нагревательной печи, с последующем охлаждением под струей воздуха от вентилятора.

Установка Сивертса (рис. 2.1) включает в себя вакуумную систему *1*, источник водород 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.

Процесс наводораживания в установке Сивертса основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Здесь и далее по тексту концентрация водорода указана в массовых процентах.



Рис. 2.1 Схема установки для наводороживания титановых сплавов в среде молекулярного водорода [33]:

1 – вакуумная система; 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 доступ водорода перекрывается, и баллон посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре[103].

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

О завершении процесса «поглощения» образцами водорода судили по установлению равновесного давления в замкнутой системе. С помощью точных электронных лабораторных весов A&D HR-150AG (по привесу образцов) контролировали количество введенного водорода Конечное содержание водорода рассчитывали по формуле 2.1:

$$C_{K} = \frac{m_{o \delta p.}^{KOH.} - m_{o \delta p.}^{HA4.}}{m_{o \delta p.}^{KOH.}} \times 100\% , \qquad (2.1)$$

где  $C_{\kappa}$  – конечная концентрация водорода, [масс. %];

- *m*<sup>*нач.*</sup> масса образца до наводороживания;
- *m*<sub>обр.</sub> масса образца после новодороживающего отжига

Вакуумный отжиг проводили в печи модели СВНЭ-1.3.1/16-ИЗ в интервале температур 625-850°С (максимальная температура печи 1600°С, глубина вакуума порядка 6×10<sup>-3</sup>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/РСІ и специализированным программным обеспечением, разработанным в Институте спектроскопии РАН [104].

Испытания на осадку проводили согласно ГОСТ 8817-82 в горячем состоянии при статической нагрузке на гидравлическом прессе ПМ125 с усилием 125000 кгс постоянной скорости деформирования 3,9 мм/мин, при соответствующей начальной скорости деформации 5.10<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>. Сопротивления деформации оценивали по удельному усилию сжатия при осадке (q), рассчитанному по методике [105]. Испытания на осадку проводят до достижения образцом конечной высоты  $(h_1)$ , мм, высчитанной по формуле 2.2:

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

где *h* – высота образца до осадки, мм;

*х* – относительная деформация, %.

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 (Cu $K_{\alpha}$ ) 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 и количественный фазовый состав образцов в соответствии с методикой [106]. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений - графическим методом по максимальному значению. Объемную долю фаз рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов по формуле 2.3:

$$I_i = \frac{j_i}{\sum\limits_{i=1}^n j_i}$$
(2.3)

где: *j<sub>i</sub>* - интегральная интенсивность i-го дифракционного максимума;

*n* - количество отражений

По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз [107]. Также определяли полуширину дифракционных максимумов как отношение их интегральной интенсивности к высоте.

Кратковременные механические испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497–84 при нормальной температуре на универсальной машине TIRA-test 2300. Ширину и расчетную длину образцов измеряли на инструментальном микроскопе ВМИ-1 с точностью ±0,01 мм. Механические свойства определяли в соответствии с ГОСТ 1497–84 при температуре 20°С; ГОСТ 9651-84 при температуре 700°С, 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 ( $\sigma_{\rm B}$ ), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), относительное удлинение ( $\delta$ ) и относительное сужение ( $\psi$ ) [108]. Для определения этой группы свойств использовали стандартные образцы.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики [109]. Величины абсолютной и относительной погрешностей измерений основным методам исследования, рассчитывались с доверительной по вероятностью α=0,95, приведены в таблице 2.2. 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.

Напыление ионно-вакуумных покрытий и модифицирование поверхности осуществлялось в модифицированной установке «Булат-6Т» в смеси газов азота и аргона при температуре 600°С. На часть образцов после азотирования наносили слой нитрида титана TiN конденсационным методом.

Для выявления влияния исходной микрогеометрии (шероховатости) поверхности на исследуемые свойства часть образцов подвергали механической шлифовке на наждачной бумаге до параметра шероховатости  $R_a$  в интервале от 0,15 до 0,29 мкм. Другую часть механически полировали с использованием алмазных паст до  $R_a = 0,04$  мкм. Параметр шероховатости измеряли на приборе «Hommel-Tester T500» на линейной базе 800 мкм.

Исследование стойкости к солевой коррозии образцов проводили потенциодинамическим методом в 3%-ном водном растворе NaCl в условиях естественной аэрации при комнатной температуре. Для исследований использовали потенциостат ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 при скорости развертки потенциала 0,2 мВ/с, трехэлектродную электрохимическую ячейку, вспомогательный электрод из платиновой проволоки и, в качестве электрода сравнения, хлорсеребряный электрод. Значения электродного потенциала (E), измеренные по отношению к электроду сравнения, пересчитывали на шкалу

Измардамад раниција	Условное	Абсолютная	Относительная
измеряемая величина	обозначение	погрешность	погрешность, %
Температура нагрева	$t_{_{ m H}}$	5°C	_
	v <sup>0</sup>	_	7
Скорость охлаждения	V		,
Концентрация	C		5
вводимого водорода	$C_H$	_	5
Масса образца	$m_{o ar{o} p}$	-	5
Vсловный предел			
токиности	$\sigma_{0,2}$	10 МПа	_
Текучести			
Временное			
сопротивление разрыву	$\sigma_{ m B}$	10 MIIa	_
Относительное	δ	_	5
удлинение	Ŭ		-
			5
Относительное сужение	Ψ	_	5
Период			
кристаллической	$a_{\alpha}$ , $c_{\alpha}$ , $a_{\beta}$	2×10 <sup>-4</sup> нм	_
решетки			
<b>.</b>			

### Абсолютная и относительная погрешности измерений.

нормального водородного электрода. По полученным поляризационным кривым определяли потенциал питтингообразования (E<sub>по</sub>), отвечающий началу возникновения питтинговой коррозии, и плотность тока пассивного состояния (i<sub>пас</sub>).

Поверхность образцов после коррозионных испытаний исследовали с помощью оптической микроскопии и измерения параметра шероховатости R<sub>a</sub>. Для исследований применяли оптический микроскоп AXIO Observer A1m с программным комплексом для анализа изображений NEXSYS Image Expert Pro3.

Жаростойкость образцов определяли по их абсолютному и относительному привесу после выдержек в печи с воздушной атмосферой при температуре 700°С в течение 1, 2, 5, 10, 15 и 20 часов. В силу различной исходной микрогеометрии поверхности образцов (и, соответственно, различной эффективной площади окисления) результаты представляли в виде отношения привеса к исходной массе, выраженного в процентах.

Микротвердость полированных образцов HV0,05, измеренная на приборе «Micromet 5101», составляла: перед азотированием 3,4–3,8 ГПа, после азотирования 5,2–5,4 ГПа, после нанесения TiN 6,8–7,3 ГПа. Глубина упрочненного азотом поверхностного слоя, определенная путем измерения микротвердости на косых шлифах, составляла 50–70 мкм.

Стойкость образцов к эрозионному воздействию определяли путем обдува их поверхности потоком сжатого воздуха, содержащего микросферы размером 80– 120 мкм из алюмоборосиликатного стекла (т.н. «матирование») с последующим измерением параметра R<sub>a</sub> и его сравнением с исходным значением.

## ГЛАВА З. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ ОПЫТНОГО СПЛАВА Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

### 3.1 Влияние температуры нагрева под закалку на формирование фазового состава и структуру опытного жаропрочного титанового сплава на основе Ti<sub>3</sub>Al

Известно, что титановые сплавы на основе интерметаллидов, в том числе на основе алюминида титана Ti<sub>3</sub>Al, имеют низкую пластичность и технологичность. Для повышения технологической пластичности при изготовлении полуфабрикатов и готовых изделий сплавы типа «супер-альфа-2» легируют большим количеством ниобия, что делает их более тяжелыми и дорогими.

Сплав Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr (патент РФ №2081929) был разработан специально под водородную технологию. Его технологичность обеспечивается не за счет введения значительного количества постоянных легирующих элементов, повышающих пластичность сплава, а путем временного введения водорода перед операциями пластической деформации.

Для разработки технологии получения полуфабрикатов и изделий с необходимым свойств необходимо формирование комплексом строго определенного фазового и структурного состояния материала. Получение такого состояния основывается на протекании фазовых и структурных превращений и технологических операций, достигается проведением таких как термомеханическая, термическая и термоводородная обработка с непременным строгим соблюдением их параметров. В связи с этим, для разработки любых режимов обработки материала, которые основываются, прежде всего, на выборе температуры, вначале необходимо определить температуру  $\beta/(\alpha_2+\beta)$ -перехода (Ac<sub>3</sub>) сплава, что и было сделано на начальном этапе проводимых исследований.

Наиболее распространённым и легко реализуемым на практике методом определения такой температуры является метод пробных закалок.

Исследования проводили на образцах размером 15x15x15 мм, вырезанных из слитка опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr (рисунок 3.1, а). В литом состоянии исследуемый сплав имеет структуру, которая характеризуется



a)





Рисунок 3.1 – Внешний вид слитка (а), микроструктура и участок дифрактограммы (б) сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в литом состоянии.
крупными исходными β-зернами размером 200 – 300 мкм и расположенными внутри них пластинчатыми выделениями α<sub>2</sub>-фазы. Количество β-фазы в литом состоянии невелико и составляет около 5% (рисунок 3.1, б).

Для определения температуры β/(α<sub>2</sub>+β)-перехода были выбраны температуры нагрева под закалку от 900 до 1160°С. Образцы выдерживали от 20 до 30 минут для завершения диффузионных процессов и затем охлаждали в воде. Фазовый состав и структуру закаленных образцов контролировали с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализа.

Металлографические и рентгеноструктурные исследования показали, что после закалки с температуры 1160°С сплав является однофазным, и его структура представлена  $\alpha''$ -мартенситом, образующемся из  $\beta$ -фазы по бездиффузионному механизму (рисунок 3.2, *a*).

Закалка с температуры 1140°С приводит к формированию структуры, содержащей помимо  $\alpha''$ -мартенсита небольшое количество  $\alpha_2$ -фазы, о чем свидетельствуют  $\alpha_2$ -частицы, расположенные как по границам, так и по телу бывших  $\beta$ -зерен, а также присутствие на дифрактограмме характерных для нее рефлексов (рисунок 3.2,  $\delta$ ). Это свидетельствует о непосредственной близости данной температуры к температуре  $\beta/(\alpha_2+\beta)$ -перехода.

Уменьшение температуры нагрева под закалку до 1120°С и ниже вызывает постепенное увеличение в структуре количества  $\alpha_2$ -фазы, уменьшение мартенсита  $\alpha''$  и появление отражений от  $\beta$ -фазы (рисунок 3.2, *в*).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что температура полиморфного превращения опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr находится выше 1140°C, но ниже 1160°C. В связи с тем, что погрешность при определении температуры в печи около образца составляет  $\pm$ 5°C, то более точное определение температуры Ac<sub>3</sub> является нецелесообразным. Поэтому ее значение было принято равным 1150°C.



Рисунок 3.2 – Микроструктура и участки дифрактограмм сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr после закалки с различных температур: 1160°С (*a*), 1140°С (*б*) и 1120°С (*в*).

# 3.2 Исследование влияния водорода на формирование структуры и фазового состава сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

Введение водорода в титановые сплавы, в том числе и сплавы на основе  $Ti_3Al$ , приводит к ряду важных эффектов, определяющих более широкие возможности управления их фазовым составом и структурой при термическом воздействии [110]. В опубликованных ранее работах [33, 111] было показано, что в сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr водород, кроме снижения температуры Ac<sub>3</sub>, приводит к сужению температурных интервалов упорядочения  $\alpha$ -фазы и разупрорядочения  $\alpha_2$ -фазы, приближая таким образом температурную границу существования упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы к  $\beta$ -области (рис. 3.3).

На данном этапе работы были проведены исследования закономерностей формирования фазового состава и структуры опытного сплава с содержанием водорода от 0,2 до 0,6% в интервале 800-1150°С.

Исследования проводили на образцах размером 15×15×15 мм, вырезанных из слитка. Образцы были подвергнуты наводороживающему отжигу в газовой среде при температуре 930°С до концентраций 0,2; 0,4; и 0,6% в установке Сивертса. После завершения процесса насыщения водородом, образцы охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0,02 К/с.

Анализ микроструктуры после наводороживающего отжига показал, что  $\alpha_2$ фаза сохраняет пластинчатую форму, а ее размеры и объемная доля уменьшаются при увеличении содержания водорода (рис. 3.4). Для определения температуры полиморфного превращения в сплаве, дополнительно легированном водородом, образцы нагревали в интервале температур от 900 до 1150°C и проводили пробные закалки. Время выдержки при температурах нагрева под закалку составляло от 30 минут до 2-х часов в зависимости от температуры. Все образцы закаливали в воде.

Используя закономерности формирования фазового состава при закалке титановых сплавов [33], результаты опубликованных ранее работ по влиянию водорода на фазовый состав и структурные превращения в титане и его сплавах [82], а также результаты рентгеновской дифрактометрии и оптической металлографии [112], определяли фазовый состав и структуру сплава. Для образцов, наводороженных до заданных концентраций, о переходе в β-область



Рисунок 3.3 - Влияние содержания водорода на фазовый состав опытного сплава Ti– 14A1–3Nb–3V–0,5Zr при различных температурах (закалка после нагрева от нормальных температур) [111]



Рисунок 3.4 - Микроструктура опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при комнатной температуре после насыщения водородом до 0,2 (а), 0,4 (б) и 0,6% (в). Температура наводороживания 930°С.

судили по отсутствию в микроструктуре частиц  $\alpha_2$ -фазы, и отражений  $\alpha_2$ - и  $\alpha$ -фаз на дифрактограммах, а также по постоянству периода кристаллической решетки  $\beta$ фазы. Так как период « $\alpha$ » кристаллической решетки  $\alpha$ - и  $\alpha_2$ -фаз более чувствителен к изменению концентрации водорода в сплаве [111], чем период «c», влияние содержания водорода и режимов термической обработки оценивали по периоду кристаллической решетки  $\alpha_{\alpha}$  ( $\alpha_{\alpha_2}$ ).

В сплаве с содержанием водорода 0,2% при закалке с температур выше 1130°С формируется однофазная  $\alpha''$ -структура. С понижением температуры вначале формируется ( $\alpha''+\alpha_2$ ), а затем ( $\alpha''+\alpha_2+\beta_M$ )-структура (рис. 3.5). Объёмная доля метастабильной  $\beta_M$ -фазы постепенно возрастает при понижении температуры нагрева под закалку ( $t_{H,3}$ ) до 950°С.

В сплаве с содержанием водорода 0,4% при закалке с температуры 1100°С фиксируется α"- структура.

При понижении температуры нагрева под закалку до 1080°C структура закаленного сплава представлена α<sub>2</sub>- и α"-фазами.

Последующее понижение температуры нагрева под закалку до 1060°С и ниже приводит к увеличению в структуре объёмной доли  $\alpha_2$  и  $\beta$ -фаз и снижению доли мартенсита  $\alpha''$  (рис. 3.6).

Проведённая закалка опытных образцов с содержанием водорода 0,6% с температуры 1060°С приводит к образованию только одной мартенситной фазы  $\alpha''$ . Закалка с температуры 1040°С приводит к формированию структуры, содержащей помимо мартенситной  $\alpha''$ -фазы -  $\alpha_2$ -фазу. Это говорит о непосредственной близости данной температуры к температуре  $\beta/(\alpha_2+\beta)$ -перехода. При дальнейшем понижении температуры нагрева под закалку ( $t_{\rm H.3.}$ =1020°С) мартенситного превращения также не происходит и формируется ( $\alpha_2+\beta$ )-структура. Микроструктура образцов сплава с 0,6% водорода после закалки с различных температур представлена на рисунке 3.7.

Таким образом, проведенные исследования показали, что температура полиморфного превращения опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0.5Zr понижается с увеличением содержания водорода в сплаве. Так при 0,2% она составляет 1120°C, при 0,4% – 1090°C, а при 0,6% - 1050°C.



Рисунок 3.5 – Микроструктура и участки дифрактограмм образцов из сплава Ti–14Al– 3Nb–3V–0,5Zr с 0,2% водорода, после закалки с различных температур: 1130°С (*a*), 1110°С (*б*) и 1090°С (*в*).



Рисунок 3.6 – Микроструктура и участки дифрактограмм сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr с 0,4% водорода, после закалки с различных температур: 1100°С (*a*), 1080°С (*б*) и 1060°С

- 80 -



- 81 -

Рисунок 3.7 – Микроструктура и участки дифрактограмм сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr с 0,6% водорода, после закалки с различных температур: 1060°С (*a*), 1040°С (*б*) и 1020°С

Также на основании полученных данных проведен анализ фазового состава и структуры опытного титанового сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr с исходной концентрацией водорода и дополнительно легированного водородом от 0,2% до 0,6% в интервале температур  $800^{\circ}$ C - 1200°C. Выбранные температуры и концентрации водорода дают возможность уточнить диаграмму, приведенную на рис. 3.3. Данная диаграмма отражает фазовый состав опытного сплава в зависимости от температур нагрева под закалку и/или наводороживающего отжига с содержанием водорода от 0,006% до 0,6% (см. рис. 3.8).

Необходимо отметить, что проведенные исследования не позволяют зафиксировать образования в структуре неупорядоченной α-фазы [113]. Это может быть связано с двумя причинами. Области (α+β) и (α+β+α<sub>2</sub>) имеют очень узкий температурный интервал, который мы не смогли определить экспериментально. Вторая причина состоит в том, что в процессе нагрева происходит частичное разупорядочение  $\alpha_2$ -фазы [111]. Превращение  $\alpha_2 \rightarrow \alpha$  является фазовым превращением II-рода, то есть оно основано на флуктационном механизме и протекает без образования зародыша критического размера, поэтому определение температуры данного перехода невозможно. При приближении к температуре полиморфного превращения наблюдалось небольшое увеличение полученных дифракционных максимумов  $\alpha_2$ -фазы, но даже при температуре на 10°C ниже Ac<sub>3</sub> на дифрактограммах присутствовали сверхструктурные максимумы, свидетельствующие о наличии в структуре упорядоченного твердого раствора.

Периоды кристаллической решетки  $\alpha_2$ -фазы остаются практически неизменными при изменении температуры нагрева под закалку. Однако о том, что в  $\alpha_2$ -фазе водород растворяется, свидетельствует небольшое увеличение её периода с увеличением содержания водорода в сплаве (см. рис. 3.9). С понижением температуры нагрева под закалку происходит обогащение β-фазы основными βстабилизаторами (Nb,V), однако период кристаллической решетки β-фазы увеличивается [114]. Это обусловлено тем, что с понижением температуры количество β-фазы уменьшается, а следовательно концентрация водорода в ней увеличивается, что и приводит к увеличению периода  $a_{\beta}$  (см. рис. 3.10). Таким образом, вследствие невысокого содержания в опытном сплаве β-стабилизаторов замещения решающее влияние на величину  $a_{\beta}$  оказывает водород [115]. Изучено изменение количества  $\alpha_2(\alpha)$ -фазы в зависимости от температуры нагрева и содержания водорода (рисунок 3.11). Увеличение объемной доли β-фазы за счет ее стабилизации водородом приводит, соответственно, к уменьшению количества  $\alpha_2(\alpha)$ -фазы в опытном сплаве: при нормальной температуре и содержании водорода 0,4% она составляет около 60%, а при содержании водорода 0,6% - 50%.

По мере повышения температуры нагрева под закалку объёмная доля  $\alpha_2(\alpha)$ фазы уменьшается. Необходимо отметить, что резкое снижение количества  $\alpha_2$ фазы происходит при нагреве выше температуры 1000°С, что свидетельствует о интенсификации процессов её разупорядочения и растворения.



Рисунок 3.8 - Влияние содержания водорода на фазовый состав опытного сплава Ti–14Al– 3Nb–3V–0,5Zr в зависимости от температур нагрева под закалку



Рисунок 3.9 - Зависимости периода кристаллической решетки α<sub>2</sub>-фазы опытного сплава с разным содержанием водорода от температуры нагрева под закалку.



Рисунок 3.10 - Зависимости периода кристаллической решетки β-фазы опытного сплава с разным содержанием водорода от температуры нагрева под закалку.



Рисунок 3.11 - Зависимость объемной доли α(α<sub>2</sub>)-фазы опытного сплава с разным содержанием водорода от температуры нагрева под закалку.

### 3.3 Влияние содержания водорода на удельные усилия деформации при

### сжатии

Описанные в предыдущих разделах исследования показали, что введение в сплав 0,2, 0,4 и 0,6% водорода приводит к увеличению в структуре количества  $\beta$ фазы. Кроме того, вследствие большого объемного несоответствия  $\beta$  и  $\alpha_2$ -фаз [33] при температурах наводораживающего отжига происходит не только утонение  $\alpha_2$ пластин, но их деление и фрагментация [111].

Для определения концентрации водорода и температуры, обеспечивающих высокую технологическую пластичность, были проведены испытания на осадку в изотермических условиях в интервале температур 850 - 1150°C со скоростью деформации  $2,7*10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Испытания проводили на образцах диаметром 10 мм и высотой 13 мм, вырезанных из слитка (рис. 3.12 а). Часть образцов оставлялась с исходным содержанием водорода (0,006%), а часть подвергалась наводороживанию до 0,2, 0,4 и 0,6%.

Для примера на рисунке 3.13 приведены кривые напряжения течения образцов с различным содержанием водорода при температуре 850°C в зависимости от степени деформации [116].

Эти кривые имеют идентичный ход и отличаются только значениями напряжения. На начальном этапе деформации наблюдается резкое увеличение напряжения до максимального значения (q<sub>max</sub>) с последующим резким спадом и выходом на пологую кривую после 40% деформации.

Образцы ИЗ опытного сплава с исходным содержанием водорода осаживаются при температурах выше 950°С без образования трещин (рис. 3.12 б). При более низких температурах, в процессе испытаний, на боковой поверхности образуются трещины при степенях деформации є<sub>пр</sub>=58 (900°С) и 46% (850°С) (рис. 3.12 в). Максимальное усилие (q<sub>max</sub>) при осадке составило 412 МПа, при испытаний температуре 850°C. Введение водорода В сплав снижает деформирующее усилие, и при 0,6% водорода оно составляет 220МПа. Образец деформировался на максимальную степень деформации без образования трещин. Эксперимент был остановлен из-за недостаточной мощности оборудования.









б)

Рисунок - 3.12 Внешний вид образцов из опытного сплава 14Al-3Nb-3V-0,5Zr в исходном

(а) и деформированном состоянии:

б)  $\epsilon_{np}$ =58%, температура деформации 900°C

в)  $\epsilon_{np}$ =46%, температура деформации 850°C



Рисунок - 3.13 Кривые течения сплава 7115 с различным содержанием водорода при температурах деформации 850°С. Скорость деформации 2,7×10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>[116].

С повышением температуры испытаний и/или содержания водорода в сплаве максимальное усилие осадки уменьшается. При этом  $q_{max}$  в сплаве с исходным содержанием водорода при температуре 1000°С оказывается практически равным  $q_{max}$  в образце с 0,4% водорода при температуре 900°С (3.14 а). При температурах испытаний 850 и 900°С наблюдается монотонное снижение удельных усилий При температурах испытаний 950 и 1000°C осалки. резкое снижение деформирующих усилий с 250 и 180МПа до 120 и 55МПа, соответственно, наблюдается при введении в сплав 0,2% водорода. Дальнейшее повышение концентраций водорода не приводит к значительным изменениям усилий осадки, и характер понижения кривых становится прямолинейным. При более высокой температуре осадки 1050°С деформирующее усилие в исходном и наводороженном состоянии практически не различаются, так как данный интервал температур находится вблизи однофазной β-области.

Значение усилия деформации при  $\varepsilon$ =40% имеет такую же тенденцию, как и  $q_{max}$  с повышением температуры и/или увеличением содержания водорода в сплаве. Усилия  $q_{40}$  уменьшаются, однако наблюдается резкое снижение усилия осадки при введении в сплав 0,2% водорода. Дальнейшее увеличение содержания водорода практически не приводит к изменению  $q_{40}$  (рис. 3.14 б).

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение в сплав водорода приводит к снижению сопротивления деформации. Чем больше водорода содержится в сплаве, тем ниже  $q_{max}$ . Однако, степень этого влияния уменьшается с повышением температуры деформации.

Как было определено выше, кривая зависимости напряжения течения сплава от степени деформации характеризуется вначале резким ростом напряжения на начальном этапе деформации, а затем спадом, то есть в процессе деформации происходит разупрочнение.

О степени разупрочнения ( $\Delta q$ ) сплава судили по относительной разнице максимального напряжения течения к усилию осадки при степени деформации 40%:

$$\Delta q = \frac{q_{max} - q_{40}}{q_{max}},\tag{3.1}$$



Рисунок - 3.14. Зависимость усилий осадки от содержания водорода опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при деформировании в интервале температур 850-1050°C.

Скорость деформации 2,7×10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>.

а)  $q_{max}$  – максимальное усилие осадки;

б) q<sub>40</sub> - усилие осадки при степени деформации 40%;

в)  $\Delta q$  - деформационное разупрочнение.

- 90 -

где  $q_{max}$  - максимальное усилие осадки,  $q_{40}$  - усилие осадки при степени деформации 40%. Значения данных показателей обобщены в таблице 3.1.

Деформационное разупрочнение связано с протеканием процессов динамической рекристаллизации [62]. Относительное деформационное разупрочнение сплава с 0,006% водорода характеризуется кривой с максимумом (рис. 3.12 в). Снижение  $\Delta q$  при температурах выше 1000°C обусловлено уменьшением в структуре количества  $\alpha_2$ -фазы.

Благоприятное влияние водорода на деформационное разупрочнение наблюдается до 900°С. В этом температурном интервале величина  $\Delta q$  в сплаве с водородом имеет высокие значения (рис. 3.13. в), так как относительное деформационное разупрочнение косвенно характеризует полноту протекания динамической рекристаллизации [78], следовательно, введение в сплав водорода облегчает этот процесс. При более высоких температурах наблюдается резкое снижение  $\Delta q$ . Причем, чем больше содержание водорода в сплаве, тем меньше эффект деформационного разупрочнения. Это связано с уменьшением в структуре количества  $\alpha_2$ -фазы при приближении к температуре полиморфного превращения, которая к тому же снижается с увеличением в сплаве водорода.

Для выявления оптимального показателя концентрации водорода, обеспечивающей наибольшую эффективность водородного пластифицирования опытного сплава 14Al-3Nb-3V-0,5Zr, необходимо учитывать, что трудности получения деформированных полуфабрикатов из таких сплавов связаны, в основном, с неудовлетворительной пластичностью и высоким сопротивлением деформации в интервале температур горячей изотермической деформации (950 ÷ 1000°C) обычных жаропрочных промышленных титановых сплавов [89].

Нижняя граница концентрационного интервала водородного пластифицирования опытного сплава 14Al-3Nb-3V-0,5Zr определятся величиной снижения сопротивления деформации. В зависимости от содержания водорода (0,2  $\div$  0,6%) температура ( $\alpha$ + $\beta$ )/ $\beta$  - перехода колеблется в пределах 1120  $\div$  1050°C (см. рис. 3.8), поэтому, с учётом недопустимости деформирования в  $\beta$  - области, температурный интервал горячей деформации наводороженного сплава должен составлять 950 - 1000°C, что совпадает с интервалом жаропрочных промышленных

Значения показателей удельного усилия осадки опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с 0,006, 0,2, 0,4 и 0,6% водорода со скоростью деформации  $\varepsilon_0 = 2,7 * 10^{-3} c^{-1}$ 

Температура, °С	Содержание водорода, % (по массе)	<i>q<sub>max</sub></i> , МПа	q <sub>40</sub> , МПа	$\Delta q$
850	0,006	412	222	0,46
	0,2	360	150	0,5
	0,4	300	138	0,54
	0,6	220	108	0,51
900	0,006	326	166	0,49
	0,2	221	91	0,59
	0,4	173	91	0,47
	0,6	125	73	0,41
950	0,006	250	120	0,52
	0,2	110	55	0,5
	0,4	82	65	0,21
	0,6	61	59	0,03
1000	0,006	179	79	0,56
	0,2	44	33	0,25
	0,4	40	34	0,15
	0,6	37	37	0
1050	0,006	60	30	0,5
	0,2	25	22	0,12
	0,4	25	23	0,08
	0,6	26	25	0,04

титановых сплавов. Минимальное сопротивление деформации, при этих температурах, наблюдается при концентрации водорода в опытном сплаве 0,6. Деформирующие усилия при легировании 0,4% водорода имеют близкие значения, однако при температуре деформации 950°С по всему концентрационному интервалу 0,2-0,6% водорода наблюдается более резкое снижение усилий осадки, чем при 1000 и 1050°С. При этих температурах резкое снижение деформирующих усилий наблюдается при введении в сплав 0,2%, дальнейшее легирование сплава до 0,4% водорода приводит к незначительным изменениям деформационного разупрочнения, различающихся при данной концентрации водорода не более, чем на 0,13 (рис. 3.13 в). Причем деформационные разупрочнения при температурах деформации 1000°С и 1050°С близки и составляют 0,56 и 0,5 в исходном состоянии. При введении в сплав 0,6% водорода они равны 0 и 0,04, соответственно (см. табл. 3.1).

Таким образом, максимальное деформационное разупрочнение наблюдается при введении 0,2-0,4% водорода. Однако цель введения в сплав водорода не только повысить его технологичность, но и преобразовать структуру для обеспечения заданного уровня свойств. Из литературы [42] и ранее проведенных исследований известно, что для эффективного преобразования структуры в титановых сплавах необходимо введение не менее 0,4% водорода, а максимальная эффективность наблюдается при введении 0,6-0,8% водорода.

Сплавы на основе Ti<sub>3</sub>Al, по сравнению с жаропрочными титановыми сплавами на основе α-твердого раствора, имеют более низкую адсорбирующую способность водорода, поэтому длительность процесса наводороживания существенно возрастает [115]. Кроме того, структура исходного полуфабриката так же оказывает существенное влияние на кинетику поглощения: чем дисперснее структура, тем быстрее идет процесс насыщения [33]. В нашем случае исследования проводятся на литом полуфабрикате, характеризующимся крупнопластинчатым внутризеренним строением α<sub>2</sub>-фазы. Поэтому процесс наводороживания протекает медленнее. Кроме того, существенной разницы в

- 93 -

деформационном поведении образцов, легированных 0,4 и 0,6% водорода, не наблюдается (рис. 3.13 в). Исходя из этого, для дальнейших исследований была выбрана концентрация водорода 0,4%.

### 3.4 Получение листовых полуфабрикатов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

Для проведения наводороживания и последующей деформации из слитка вырезали сутунки размером 150×80×20 мм (рис. 3.15). Сплавы на основе алюминидов титана плохо поглощают водород [91], кроме того достаточно большие габариты сутунки и литая крупнопластинчатая структура (см. рис. 3.1. *б*) также негативно сказываются на процессе наводороживания. Проведенные исследования по влиянию водорода на формирование структуры и фазового состава, а также на усилие осадки показали, что эффективной, с точки зрения создания оптимального фазового состава сплава, является концентрация водорода в интервале 0,4% - 0,6%. Однако в связи с указанными обстоятельствами, максимальная концентрация водорода, которой удалось достичь в сутунке из исследуемого сплава, составила 0,45%.

Водород вводили двумя порциями при температуре 850°С с постепенным ее понижением в процессе наводороживания до 700°С. Перед введением первой порции водорода (0,15%), а также после ее поглощения и введения в камеру следующей порции (0,3%) проводили отжиг, для чего температуру в установке повышали до 950°С и выдерживали в течение 2-х часов перед напуском первой порции водорода и в течение 1 часа перед напуском второй. После поглощения заданной концентрации (0,45%) заготовку выдерживали в камере в течение 2-х часов, а затем медленно охлаждали до нормальной температуры.

Проведенный металлографический и рентгеноструктурный анализ показал, что введение в сплав 0,45% водорода увеличивает в структуре количество β-фазы и приводит к фрагментации пластин *α*<sub>2</sub>-фазы (рис. 3.16).

Деформацию заготовок размером 150×80×20 мм, легированных 0,45% водорода, осуществляли на прокатном стане ДУО-380 за 18 проходов с суммарной степенью обжатия 90%. Степень обжатия за один проход ограничивалась мощностью прокатного стана, а не технологической пластичностью сплава. Выбор



Рисунок - 3.15. Внешний вид сутунки из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr



Рисунок - 3.16. Микроструктура и участок дифрактограммы заготовок из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr после наводороживающего отжига

температуры деформации основан на знании температуры полиморфного превращения сплава в наводороженном состоянии. В связи с тем, что водород, являясь сильным  $\beta$ -стабилизатором, понижает температуру Ac<sub>3</sub> сплавов, то данная температура для исследуемого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, легированного 0,45% водорода, будет значительно ниже 1150°C. Как показали проведенные исследования, эта температура для опытного сплава в наводороженном до 0,45% состоянии составляет 1090°C. Известно, что основные принципы проведения деформации двухфазных сплавов подразумевают осуществление полного цикла в верхнем температурном интервале двухфазной области, либо начало деформации в однофазной с окончанием в двухфазной области [79]. Поэтому для проведения прокатки были выбраны следующие начальные температуры 950, 850 и 800°C.

Прокатку заготовки до толщины 10 мм (рис. 3.17 а) проводили при начальной температуре деформации 950°С, до толщины 5 мм – при 850°С и до 2 мм – при 800°С (рис. 3.17 б).

Проведенные испытания на осадку, описанные в разделе 3.2, показали, что в процессе деформации происходит разупрочнение сплава. В структуре полученной заготовки толщиной 10мм (рис. 3.18 а) наблюдается фрагментация пластин, вытянутых в направлении прокатки.

Таким образом, деформация в ( $\alpha_2 + \beta$ )-области приводит к фрагментации (раздроблению)  $\alpha_2$ -пластин, при этом процесса сфероидизации не происходит, о чем свидетельствуют плоские границы  $\alpha_2$ -частиц (см. рис. 3.18 а).

Окончательные этапы деформации до толщины 2 мм проводились при температуре 800°С. Это позволило получить ещё более дисперсную структуру (рис. 3.18 б). Причем происходит не только дальнейшее «деление» пластин, но и их сфероидизация.





Рисунок - 3.17. Внешний вид заготовок толщиной 10 мм (*a*) и листов толщиной 2 мм (б), после наводороживающего отжига и прокатки



Рисунок - 3.18. Микроструктура и участок дифрактограммы заготовок толщиной 10 мм (*a*), и листов толщиной 2 мм (б), после наводороживающего отжига и прокатки

#### Выводы по главе 3

1. Методом пробных закалок с последующим металлографическим и рентгеноструктурным анализом образцов уточнена температурноконцентрационная диаграмма фазового состава сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,6% масс. и температур от 800 до 1150°C. Показано, что температура  $\alpha_2+\beta/\beta$ - перехода снижается в этом интервале концентраций с 1150 до 1050°C почти линейно.

2. Определено влияние концентрации водорода и температуры на соотношение объемных долей  $\alpha_2$  и  $\beta$ -фаз в ( $\alpha_2$ + $\beta$ )- области. Установлено, что наиболее резкое снижение количества  $\alpha_2$ -фазы происходит при увеличении температуры выше 1000 - 1050°C в сплаве с 0,6-0,2% водорода и выше 1100°C в сплаве с исходным содержании водорода. Это связано с интенсификацией процессов разупорядочения  $\alpha_2$ -фазы и последующего растворения  $\alpha$ -фазы.

3. Установлено влияние содержания водорода и температуры на сопротивление литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr пластической деформации при осадке в интервале температур 850 – 1050°С. Показано, что повышение содержания водорода до 0,6% в наибольшей степени (на 190-200 МПа) снижает максимальное удельное усилие осадки ( $q_{max}$ ) при температурах 850 - 950°С. Максимальное деформационное разупрочнение сплава, за счет динамической рекристаллизации  $\alpha_2$ -фазы, реализуется в сплаве с 0,2% водорода при температуре 900°С, в сплаве с водородом 04,-06% при температуре 850°С, а также в ненаводороженном сплаве при всех исследованных температурах деформации.

4. Установлено, что оптимальным интервалом концентрации водорода для наиболее полного проявления эффекта водородного пластифицирования литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при температурах 950 - 850°C, а также возможности формирования бимодальных структур при последующем вакуумном отжиге является интервал 0,4 - 0,6%.

5. Предложена и реализована технология прокатки листов толщиной 2мм из сутунки размерами 150х80х20 мм сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в литом

состоянии, наводороженной до концентрации 0,45%, за 18 проходов с суммарной степенью обжатия 90% при температурах от 950 до 800°С. Установлено, что деформация в ( $\alpha_2+\beta$ )- области приводит к фрагментации и последующей сфероидизации исходных пластин  $\alpha_2$ -фазы с увеличением степени накопленной деформации.

## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ті-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

Для жаропрочных титановых сплавов особый интерес представляют структуры бимодального типа, которые позволяют достичь наилучшего сочетания важнейших для данной группы сплавов свойств: длительной прочности, сопротивления ползучести, вязкости разрушения, сопротивления усталости и др.

Для содержащего небольшое опытного сплава, количество βстабилизирующих элементов (см. табл. 2.1), а следовательно и малую объемную долю β-фазы, создание бимодальных структур с различным соотношением объёмных долей И размеров структурных составляющих  $\alpha_2$ -фазы без использования обратимого легирования водородом представляет значительную трудность.

Формирование вторичной  $\alpha_2$ -фазы должно происходить при распаде метастабильной  $\beta$ -фазы, фиксируемой закалкой. Распад может происходить как в результате удаления водорода из сплава при вакуумном отжиге, так и в результате термического процесса старения и достижения равновесного состава фаз без изменения содержания водорода в сплаве. В процессе низкотемпературного (500-600°C) старения без удаления водорода распад метастабильной  $\beta$ -фазы происходит преимущественно за счет образования зародышей  $\alpha(\alpha_2)$ -фазы, что обеспечивает более однородное распределение мелких  $\alpha(\alpha_2)$ -частиц в  $\beta$ -матрице. При последующем вакуумном отжиге эти частицы будут являться центрами роста вторичной  $\alpha(\alpha_2)$ -фазы, что позволит управлять параметрами структуры [117].

Поэтому на следующем этапе работы были проведены исследования изотермического распада водородосодержащей  $\beta$ -фазы при старении на листовых образцах сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с 0,44% водорода, закаленного с температур ( $\alpha_2+\beta$ )-области. Для этого необходимо было уточнить температуру  $\beta/(\alpha_2+\beta)$ -перехода (Ac<sub>3</sub>) сплава с 0,44% водорода. При определении данной температуры исследуемого сплава в наводороженном состоянии был использован метод пробных закалок.

С учетом результатов, полученных в главе 3, для определения температуры полиморфного превращения были выбраны температуры нагрева под закалку от 900°С до 1100°С.

Образцы, вырезанные из листа толщиной 2 мм опытного сплава, выдерживали в печи от 30 до 60 минут для завершения диффузионных процессов и затем охлаждали в воде. Фазовый состав и структуру закаленных образцов контролировали с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализа.

Исследования показали, что после закалки с температуры 1090°С сплав является однофазным, и его структура представлена α"-мартенситом, образующимся из β-фазы по бездиффузионному механизму (рисунок 4.1, *a*).

Закалка с температуры 1070°С приводит к формированию структуры, содержащей помимо  $\alpha''$ -мартенсита  $\alpha_2$ -фазу, о чем свидетельствует наличие  $\alpha_2$ -частиц (рисунок 4.1,  $\delta$ ). Это говорит о непосредственной близости данной температуры к температуре  $\beta/(\alpha_2+\beta)$ -перехода.

Уменьшение температуры нагрева под закалку до 1050°С и ниже вызывает постепенное увеличение в структуре доли  $\alpha_2$ -фазы и снижение доли мартенсита  $\alpha''$  (рисунок 4.1, *в*).

Таким образом, температура Ac<sub>3</sub> в сплаве с 0,44% водорода была принята равной 1080°С.

Следует отметить, что по мере увеличения температуры нагрева под закалку уменьшается объёмная доля α<sub>2</sub>-фазы (рис. 4.2).

Для формирования бимодальной структуры  $\alpha_2$ -фазы, объемная доля первичной  $\alpha_2$ -фазы должна составлять не менее 50% [42]. Поэтому для дальнейших исследований наводороженные образцы закаливали с температуры 1030°С, что позволяет сохранить в структуре около 50% первичной  $\alpha_2$ -фазы (рис. 4.2, рис. 4.3).

Для проведения старения закаленные образцы помещали в печь с воздушной атмосферой, предварительно нагретую до температур 550 или 600°С и после окончания изотермической выдержки длительностью 10 часов охлаждали на воздухе.

Проведенные исследования показали, что при выбранных температурах старения протекает распад β-фазы с выделением дисперсных вторичных α<sub>2</sub>-частиц.



в)

Рисунок 4.1 – Микроструктура и участки дифрактограмм сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr в наводороженном состоянии с концентрацией водорода 0,44%, после закалки с различных температур: 1090°С (*a*), 1070°С (*б*) и 1050°С (*в*).



Рисунок 4.2 – Зависимость объемной доли α<sub>2</sub>-фазы сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr с разным содержанием водорода от температуры нагрева под закалку.



Рисунок 4.3 – Микроструктура сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr с концентрацией водорода 0,44% после закалки с температуры: 1030°С

Структура сплава после старения представлена полиэдрическими частицами первичной  $\alpha_2$ -фазы, мелкодисперсными выделениями вторичной  $\alpha_2$ -фазы и небольшим количеством  $\beta$ -фазы в прослойках. Однако следует заметить, что при понижении температуры старения с 600 до 550°C размер первичных  $\alpha_2$ -частиц незначительно меньше, что вероятно связано с отсутствием роста этих структурных составляющих (рис. 4.4).

Окончательное формирование бимодальной структуры в опытном сплаве Ті-14A1-3Nb-3V-0,5Zr происходит при вакуумном отжиге, который является этапом термоводородной обработки. Вакуумный заключительным отжиг проводится для удаления введенного водорода до безопасных концентраций (0,005 – 0,006%) и окончательного формирования структуры. Интенсивность удаления водорода при его малых концентрациях резко падает вследствие уменьшения главной движущей силы диффузии – градиента концентрации. Основываясь на этом положении, можно считать, что к моменту достижения заданной «безопасной» концентрации водорода, уже достигается равновесное для данной температуры вакуумного отжига состояние структуры сплава (в процессе вакуумного отжига возможно протекание фазовых и структурных превращений, которые будут оказывать существенное влияние на фазовый состав, структуру и комплекс механических свойств сплава). Кроме того, для жаропрочных сплавов температура вакуумного отжига не должна быть ниже возможной рабочей температуры.

Для вакуумной обработки опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr было использовано состояние с 0,44% водорода после закалки из ( $\alpha_2+\beta$ )-области. Наиболее эффективный вакуумный отжиг проводится при температурах порядка 800-900°C [49], поэтому для дальнейших исследований были выбраны две температуры 950 и 850°C, с продолжительностью вакуумного отжига 2 и 4 часа, соответственно.

Металлографический (и рентгеноструктурный) анализ показал, что высокая суммарная степень деформации и развитие  $\beta \rightarrow \alpha_2$ -превращения в процессе дегазации при вакуумном отжиге приводят к активизации процессов сфероидизации и позволяют сформировать в листах хорошо проработанную структуру, близкую к глобулярной, как при температуре вакуумного отжига 950°C

- 105 -



a)



б)

Рисунок 4.4 – Микроструктура сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr в наводороженном состоянии с концентрацией водорода 0,44%, после закалки 1030°С и старения при 600°С (а), 550°С (б).

(рис. 4.5 а), так и при 850°С (рис. 4.5 б). При таких температурах процесс роста первичной  $\alpha_2$ -фазы преобладает над процессами её зарождения. В результате одноступенчатого вакуумного отжига при температурах 950°С и 850°С формируется структура с равноосной рекристаллизованной  $\alpha_2$ -фазой и прослойками β-фазы. Объемная доля  $\alpha_2$ -фазы составляет около 90%.

Формирование бимодальной структуры при распаде метастабильной β-фазы должно происходить при условии, когда процессы зарождения вторичной  $\alpha_2$  – фазы будут преобладать над процессами роста первичной. Это возможно только при низкотемпературной обработке, т.е. при предварительном старении, которое также может быть осуществлено в вакуумной печи. Протекание термического процесса старения в вакууме при высоких температурах приводит к началу дегазации и распаду β-фазы, которая может привести к формированию или росту первичной α<sub>2</sub>- фазы. Старение в воздушной среде является дополнительной термической операцией, которая удлиняет и усложняет весь цикл ТВО (при старении в воздушной среде образуется окисел, который необходимо удалять при последующем процессе вакуумного отжига) [118].

Образование зародыша новой фазы происходит по сдвиговому механизму с формированием когерентной межфазной границы. При большом объемном эффекте  $\beta \rightarrow \alpha_2$  превращения на когерентной границе возникают высокие упругие напряжения. В совокупности с пониженной прочностью  $\beta$ -матрицы (из-за её обеднения  $\beta$ -стабилизаторами V и Nb в присутствии водорода) это приводит к потере когерентной связи зародыша с матрицей уже на ранней стадии роста, т.е. рост вторичной  $\alpha_2$ -фазы по сдвиговому механизму с мартенситной кинетикой прекращается [119]. Действие же диффузионного механизма роста затруднено ввиду низких температур реализации  $\beta \rightarrow \alpha_2$  превращения и пониженных коэффициентов диффузии основных легирующих элементов. Таким образом, при наличии термодинамического стимула  $\beta \rightarrow \alpha_2$  превращения процессы зарождения  $\alpha_2$ -фазы преобладают над процессами ее роста, и на начальном этапе вакуумного отжига образуется исключительно мелкодисперсная вторичная  $\alpha_2$ -фаза.

На втором этапе вакуумного отжига для удаления водорода до безопасных концентраций необходимо повысить температуру. Процесс распада β-фазы

- 107 -



б)

Рисунок 4.5 – Микроструктуры и участки дифрактограммы листов толщиной 2 мм из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr после вакуумного отжига:

а) 950°С, 2 часа

б) 850°С, 4 часа
ускоряется, что сопровождается ростом вторичной  $\alpha_2$ -фазы и, возможно, процессами коалесценции. При повышении температуры происходит также некоторый рост первичной  $\alpha_2$ -фазы с соответствующим перераспределением легирующих элементов и достижением равновесного состава фаз.

Проведенные исследования показали, что минимальной устойчивостью водородосодержащая β-фаза обладает при температуре 550°С [90]. Поэтому для формирования различных типов бимодальной структуры были выбраны следующие температуры и продолжительность вакуумного старения и отжига: 550°С, 10 часов с последующим нагревом до 850°С или 950°С и изотермической выдержкой 4 или 2 часа, соответственно.

Двухступенчатый вакуумный отжиг приводит к формированию структур бимодального типа. При температуре вакуумного отжига 850°C в опытных образцах формируется структура с объемной долей первичной глобулярной  $\alpha_2$ - фазы около 50%, мелкодисперсной вторичной  $\alpha_2$ - фазой и β-фазой (в прослойках), составляющих 40% и 10%, соответственно (рис 4.6 а). При температуре 950°C заметно укрупнение структурных составляющих первичной  $\alpha_2$ - фазы(рис 4.6 б). Объемная доля  $\alpha_2$ - фазы составляет около 70%.

На следующем этапе работы было исследовано влияние параметров структуры на механические свойства опытного сплава при нормальной и повышенной температурах. Механические испытания на растяжение проводили на стандартных образцах с толщиной рабочей части 2 мм. В ходе испытаний записывали первичные диаграммы растяжения в координатах «нагрузкаудлинение». Прочностные характеристики определяли по диаграммам, пластические – по испытанным образцам и диаграммам, используя стандартные методики [120].

Результаты испытаний на растяжение и ударную вязкость при нормальной температуре приведены в таблице 4.1. Прочностные характеристики образцов с бимодальной структурой выше, чем у образцов с равноосной, при этом максимальные пределы прочности и текучести достигаются у сплава, содержащего

- 109 -



a)



б)

Рисунок 4.6 – Микроструктуры из опытного сплава Ti-14A1-3Nb-3V-0,5Zr после двухступенчатого вакуумного отжига при температуре 550 и 850°C (а) и 950(б) °C

Режим предварительной обработки	Температура вакуумного отжига, °С	Тип структуры,	Количество первичной α <sub>2</sub> -фазы, %	σ <sub>в</sub> , МПа	σ <sub>0,2</sub> , ΜΠa	δ, %	ψ, %	КСU, МДж/м <sup>2</sup>
НО сутунки при	550+850	Бимодальная	50	1170	1020	1,7	2,2	0,08
850°С до 0,44%,	550+950	Бимодальная	70	1190	1060	2,1	3,9	0,11
прокатка при 800°С	850	Равноосная α <sub>2</sub>	90	1110	980	3,6	4,8	0,16

## Механические испытания опытного сплава с различной структурой при нормальной температуре

## Таблица 4.2

## Механические свойства опытного сплава при температуре 700°С

Режим	Температура	Tur	Количество				
предварительной	вакуумного	ТИП	первичной	$\sigma_{\scriptscriptstyle B},$ МПа	σ <sub>0,2</sub> , МПа	δ, %	ψ, %
обработки	отжига, °С	структуры,	α₂–фазы, %				
НО сутунки при	550+850	Бимодальная	50	780	710	36,0	44,0
850°С до 0,44%,	550+950	Бимодальная	70	730	630	38,2	46,7
прокатка при 800°С	850	Равноосная α <sub>2</sub>	90	710	620	39,0	48,2

около 70 % первичной  $\alpha_2$ -фазы. С уменьшением количества и размера первичной  $\alpha_2$ -фазы прочностные характеристики снижаются. Одновременно при бимодальной структуре сплава с 50% первичной  $\alpha_2$ - фазы наблюдается и минимальная пластичность: образцы разрушались практически на стадии равномерного удлинения и увеличения нагрузки. По-видимому, высокая доля дисперсной ( $\alpha_2$ + $\beta$ )- структуры, представленной мелкими пластинами вторичной  $\alpha_2$ - фазы и тонкими  $\beta$ - прослойками, практически подавляет дислокационные механизмы пластической деформации при нормальной температуре.

С другой стороны, когда структура сплава представлена преимущественно первичной α<sub>2</sub>-фазой, прочность и пластичность сплава зависят только от сопротивления пластической деформации этой структурной составляющей. При этом достигаются максимальные значения относительных удлинения и сужения при нормальной температуре – соответственно 3,6 и 4,8%.

Наилучшее сочетание прочностных и пластических характеристик достигается в сплаве с бимодальной структурой, содержащей около 70% первичной α<sub>2</sub>-фазы и смесью вторичной α<sub>2</sub>-фазы и β-прослоек.

Результаты определения ударной вязкости показали те же тенденции и хорошо коррелируют с характеристиками пластичности при растяжении. Однако абсолютные величины KCU очень малы, что подтверждает высокую чувствительность сплава к концентрации напряжений при динамическом нагружении (см. табл. 4.1).

Механические свойства опытного сплава при растяжении при температуре 700°С изучали на образцах с бимодальной структурой, содержащей 50 и 70% первичной  $\alpha_2$ -фазы размером от 4 до 5,5 мкм, и со структурой, представленной 90% равноосной первичной  $\alpha_2$ - и  $\beta$ - фазами. Результаты испытаний приведены в таблице 4.2.

Анализ этих результатов показывает, что при всех полученных в результате термоводородной обработки структурных состояниях достигаются достаточно высокие показатели как прочности, так и пластичности. Наилучшее сочетание прочностных и пластических характеристик имеет сплав с бимодальной структурой, представленной 50% первичной α<sub>2</sub>-фазы и смесью вторичной α<sub>2</sub>- и β- фаз.

Таким образом, исследования показали, что использование обратимого легирования водородом позволяет создать в жаропрочном сплаве, содержащем малую объемную долю  $\beta$ -фазы, бимодальные структуры с различным соотношением объёмных долей и размеров структурных составляющих  $\alpha_2$ -фазы, обладающих повышенным комплексом механических свойств.

#### Выводы по главе 4

1. Установлены закономерности фазовых превращений и формирования структуры сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с 0,44% водорода при распаде водородосодержащей метастабильной  $\beta$ -фазы в процессе старения в вакууме при температуре 550°C и последующего вакуумного отжига при температурах 850 и 950°C. Разработаны двухступенчатые режимы термовакуумной обработки, формирующие бимодальную структуру сплава с объемной долей первичной  $\alpha_2$ - фазы (размером 4-5 мкм) в 50 и 70%, соответственно, и мелкодисперсной смесью вторичной  $\alpha_2$ - фазы и  $\beta$ -фазы в соотношении 40 и 10%.

2. Определены кратковременные механические свойства сплава при температурах 20 и 700°С. Показано, что наибольшие прочностные характеристики при нормальной температуре достигаются у сплава с объемной долей первичной глобулярной  $\alpha_2$ - фазы 70%, а при температуре испытания 700°С – у сплава с 50% этой фазы. Максимальные показатели пластичности и ударной вязкости при обеих температурах испытаний достигаются у образцов с преимущественно глобулярной первичной первичной  $\alpha_2$ - фазой.

## ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

В результате проведенной термоводородной обработки в листовых образцах опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr была сформирована структура с объемной долей первичной глобулярной  $\alpha_2$ -фазы около 50%, объемные доли мелкодисперсной вторичной  $\alpha_2$ -фазы и β-фазы (в прослойках) составляли, соответственно, 40 и 10% (см. рис. 4.6 а).

При выборе режимов ВИПА учитывали общие закономерности азотирования титановых сплавов с α-, β- и (α+β)-структурой, описанные в работе [121]. Повышение количества алюминия В сплаве приводит к уменьшению протяженности насыщенного азотом  $\alpha$ -твердого раствора ( $\alpha_N$ ) и росту количества нитридов титана:  $\varepsilon(Ti_2N)$ - и  $\delta(TiN)$ -фаз в поверхностном слое. Это, по-видимому, связано со снижением диффузионной подвижности азота в кристаллической решетке α-фазы из-за усиления ее межатомной связи при легировании алюминием [50]. При этом с ростом температуры азотирования от 550 до 600°С в структуре поверхностного слоя увеличивается количество δ-нитрида титана [122].

Принципиальным отличием исследуемого интерметаллидного сплава от конструкционных (да и жаропрочных) сплавов на основе титана является упорядоченное состояние  $\alpha_2$ -фазы. Прочность межатомной связи в упорядоченной решетке  $\alpha_2$ -фазы существенно выше, чем в  $\alpha$ -фазе, за счет появления ковалентной составляющей. Это приводит к частичной блокировке междоузлий решетки, повышению энергии активации диффузии азота и снижению ее интенсивности, а также уменьшению растворимости азота, особенно в первичной  $\alpha_2$ -фазе. В этих условиях преобладающую роль в формировании диффузионной зоны должна играть мелкодисперсная смесь  $\beta$ - и вторичной  $\alpha(\alpha_2)$ -фаз, имеющая высокую протяженность межфазных границ, являющихся хорошим диффузионным «каналом» [123].

Учитывая это, температуру азотирования выбрали равной 600 и 650°С, а продолжительность процесса – 1 час и 40 минут, что, соответственно, но 50°С выше и на 20 минут дольше, чем для конструкционных титановых сплавов.

## 5.1. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на фазовый состав, структуру и микротвердость сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

Рентгеноструктурный анализ поверхности азотированных образцов показал, что после азотирования в их структуре присутствуют обогащённые азотом  $\alpha_2$ - и  $\beta$ фазы, а также  $\varepsilon$ -нитрид Ti<sub>2</sub>N и сложный нитрид Ti<sub>3</sub>AlN (рис. 5.1).

Светло-желтый цвет поверхности образцов косвенно свидетельствует о наличии на ней нитрида TiN, однако его слой исключительно тонок, что не позволяет достоверно выявить его рентгеновским методом.

Количество нитрида  $Ti_2N$  с ростом температуры азотирования возрастает. Кроме того, выявляется асимметрия рефлексов  $\alpha_2$ -фазы, выраженная в их уширении со стороны меньших брегговских углов. Это свидетельствует о растворении азота преимущественно в мелкодисперсной вторичной  $\alpha(\alpha_2)$ -фазе.

После азотирования при температуре 600°С образцы имели плотную, однородную, блестящую поверхность светло-желтого цвета, без пор и других несплошностей (рис. 5.1 а). Параметр шероховатости R<sub>a</sub> после этого режима возрос с 0,04 до 0,05 мкм. Азотирование при температуре 650°С привело к образованию на поверхности образца большого количества пор (рис. 5.1 б), поверхность имела матовый оттенок и более насыщенный светло-желтый цвет. Параметр шероховатости возрос до 0,08 мкм.

Средняя микротвердость поверхности с увеличением температуры азотирования возрастает, что связано с увеличением количества нитридов в поверхностном слое (см. табл. 5.1).

Исследование изменения микротвердости по глубине поверхностного слоя образцов, проведенное на косых шлифах, дало следующие результаты.

У образцов, азотированных при 600°С, глубина диффузионной зоны азота больше (порядка 45-50 мкм), а поверхностная микротвердость меньше, чем у образцов, азотированных при 650°С (см. рис. 5.2). Это связанно с образованием большего количества стабильных при этих температурах нитридов TiN и Ti<sub>3</sub>AlN на ранних стадиях процесса нитрогенизации и недостатком «свободных» атомов азота для диффузии вглубь металла. Разброс значений HV в соседних точках измерения может быть связан с исходной бимодальной структурой [124].



Рисунок 5.1 - Поверхность и участки дифрактограмм образцов, подвергнутых ВИПА при температуре 600°С, 1 час (а); 650°С, 40 мин (б)

Таблица 5.1

Влияние ВИПА по различным режимам на микротвердость, шероховатость поверхности и глубину диффузионной зоны азота образцов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

Свойства поверхности	Исходное состояние (после	После азотирования при температуре, °С			
-	TBO)	600	650		
Средняя микротвердость HV МПа	3690	5390	5810		
Параметр шероховатости R <sub>a</sub> , мкм	0,04	0,05	0,08		
Средняя глубина диффузионной зоны, мкм	-	47	36		



Рисунок 5.2 - Изменение микротвердости по глубине (h) азотированного слоя в образцах, подвергнутых ВИПА при температурах 600°С (a) и 650°С (б).

# 5.2. Влияние ВИПА на коррозионную стойкость, жаростойкость и сопротивление эрозионному воздействию сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

Учитывая результаты, описанные в 5.1, дальнейшее исследования проводили на образцах, подвергнутых ВИПА при температуре 600°С в течение одного часа. На часть образцов в конце процесса конденсационным методом наносили слой нитрида TiN.

Для исследований использовали образцы со шлифованной и механически полированной после ТВО поверхностью (см. главу 2).

Коррозионную стойкость материала исследовали по характеру изменения его электродного потенциала в процессе выдержки в испытательном растворе NaCl, а также по величине установившегося (стационарного) значения электродного потенциала (E<sub>ст</sub>). Поэтому перед началом поляризации каждый из образцов был выдержан в испытательном растворе в течение 90–120 минут до достижения стационарного значения потенциала.

Из представленных на рисунке 5.3 хронограмм потенциалов видно, что для шлифованных образцов электродный потенциал устанавливается практически сразу и имеет достаточно высокое положительное значение, что обусловлено присутствием на их поверхности сформировавшейся плотной оксидной пленки. Однако с течением времени происходит его незначительное снижение, что, повидимому, обусловлено влиянием развитой микрогеометрии поверхности, приводящей к неоднородности структуры и толщины оксидной пленки, увеличению в ней количества дефектов и, как следствие, снижению защитных свойств [124].

У образцов, подвергнутых механическому полированию, электродный потенциал отрицателен, но с увеличением времени выдержки в испытательном растворе наблюдается устойчивая тенденция к его смещению в положительную сторону, что свидетельствует о формировании и росте пассивных слоев на поверхности образцов. В то же время необходимо отметить, что электродный потенциал полированных образцов не достигает положительного значения, оставаясь в отрицательной области. По-видимому, это обусловлено тем, что



Рисунок 5.3 - Хронограммы изменения потенциала образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в 3%-ном водном растворе NaCl: 1 – шлифованная поверхность; 2 – полированная поверхность: 3 – полированная поверхность и ВИПА; 4 – шлифованная поверхность и ВИПА; 5 – полированная поверхность и ВИПА с нанесением покрытия TiN; 6 – шлифованная поверхность и ВИПА с нанесением покрытия TiN

удаленная при механическом полировании оксидная пленка не успевает полностью восстановиться за время вылеживания образцов (в наших экспериментах – около суток), и значения стационарного потенциала (E<sub>ct</sub>) остаются отрицательными. Однако, вследствие высокой склонности титана и его сплавов к самопассивации, такая оксидная пленка будет сохранять свои защитные свойства даже при потенциале более 2000 мВ.

Формирование на поверхности полированных образцов в процессе ВИПА азотированного слоя с нитридами  $\varepsilon$ -Ti<sub>2</sub>N,  $\delta$ -TiN и Ti<sub>3</sub>AlN приводит к значительному (порядка 590 мВ) смещению их электродного потенциала в положительную область (табл. 5.2) и его последующему росту с увеличением времени выдержки в испытательном растворе (см. рис. 5.3).

Дополнительное нанесение на поверхность полированных образцов после проведения ВИПА покрытия мононитрида титана ТiN приводит к тому, что их стационарный потенциал устанавливается практически сразу, однако имеет более низкое значение по сравнению с азотированными образцами (см. рис. 5.3 и табл. 5.2).

У шлифованных образцов, подвернутых ВИПА, характер изменения электродного потенциала аналогичен – он устанавливается сразу и имеет значение, близкое к значению стационарного потенциала исходных образцов [124]. После дополнительного нанесения покрытия из мононитрида титана TiN наблюдается увеличение стационарного потенциала образцов по сравнению с исходным и азотированным состоянием (см. табл. 5.2).

Для получения более полного представления о влиянии вакуумной ионноплазменной обработки на коррозионную стойкость образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr после снятия анодных и катодных поляризационных кривых были построены коррозионные диаграммы. Их анализ показал, что процесс коррозии идет с анодным контролем, т.е. лимитирующей (ограничивающей скорость коррозии) является анодная реакция. Поэтому в дальнейших исследованиях для оценки влияния способов обработки на коррозионную стойкость образцов были использованы анодные поляризационные кривые (рис. 5.4). Результаты потенциодинамических испытаний образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в 3%-ном водном растворе NaCl

Способы	Электрохимические			Внешний вид поверхности		
обработки	характеристики образцов			образнов после испытаций		
образцов	Е <sub>ст</sub> , мВ	Епо, мВ	і <sub>пас,</sub> мкА/см <sup>2</sup>	ооразцов после испытании		
Шлифованное	+ 224	+1408	$1,46 \cdot 10^{6}$	присутствуют питтинги,		
состояние	+324	+1400	÷1,49·10 <sup>-6</sup>	синие пятна		
Механическое	126	пробой не	$8,56 \cdot 10^7$	изменения цвета и		
полирование	-120	получен	$\div 7,85 \cdot 10^{-6}$	повреждений нет		
		+1458		изменение цвета со		
Шлифование +	+318		9,09·10 <sup>8</sup>	светло-желтого на темно-		
ВИПА			$\div 4,55 \cdot 10^{-6}$	желтый, присутствуют		
				питтинги, синие пятна		
Полирование +	+468	пробой не	$3.75 \cdot 10^8$	изменение цвета со		
рип л			$\cdot 1.31.10^{-5}$	светло-желтого на темно-		
DIIIA		Получен	-1,51.10	желтый, повреждений нет		
				изменение цвета с желтого		
Шлифование +	+363	+2000	$1,52 \cdot 10^8$	на темно-желтый с серыми		
ВИПА + TiN			$\div 1,5 \cdot 10^{-5}$	пятнами, присутствуют		
				ПИТТИНГИ		
Полироронио +	+388	пробой не получен	$2.75 \ 10^8$	изменение цвета с желтого		
			$\div 3,85 \cdot 10^{-5}$	на коричневый,		
BHIIA + IIIN				повреждений нет		
	1					



Рисунок 5.4 - Анодные поляризационные кривые образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, полученные в 3%-ном водном растворе NaCl: 1 – шлифованная поверхность; 2 – полированная поверхность: 3 – полированная поверхность и ВИПА; 4 – шлифованная поверхность и ВИПА; 5 – полированная поверхность и ВИПА с нанесением покрытия

TiN; 6 – шлифованная поверхность и ВИПА с нанесением покрытия TiN

Как показали проведенные исследования, анодные поляризационные кривые, полученные образцов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, для ИЗ не имеют принципиальных отличий ОТ поляризационных кривых конструкционных титановых сплавов. Анодная поляризационная кривая шлифованных образцов имеет четко выраженную область пассивного состояния.

При достижении потенциалом значения +1408 мВ на анодной кривой наблюдается резкий рост плотности тока, что свидетельствует о начале процесса питтингообразования. Исследование поверхности образцов с помощью оптической микроскопии подтвердило наличие на ней локальных коррозионных повреждений – питтингов, в местах их образования наблюдали появление синих пятен (рис. 5.5 а, табл. 5.2). Измерение шероховатости поверхности показало, что после коррозионных испытаний параметр R<sub>а</sub> не изменился [124].

Для образцов, подвергнутых механическому полированию поверхности, анодная поляризационная кривая имеет протяженную область пассивного состояния, образование питтингов на поверхности образцов не наблюдается. Плотность тока в пассивной области соизмерима с плотностью тока, полученной для шлифованных образцов, изменения цвета поверхности и шероховатости также не наблюдается (см. табл. 5.2).

Вакуумное ионно-плазменное азотирование приводит к значительному (для полированных образцов почти на порядок) снижению плотности тока в пассивной области (см. рис. 5.4). На анодных кривых полированных образцов после применения ВИПА сохраняется протяженная пассивная область, образования питтингов на поверхности не происходит (рис. 5.5 б), наблюдается лишь изменение цвета поверхности на более темный желтый (см. табл. 5.2). Шероховатость поверхности практически не изменяется. У шлифованных образцов после применения ВИПА процесс питтингообразования начинается практически при тех же значениях потенциалов (см. табл. 5.2), что и для шлифованных (не азотированных). После испытаний на поверхности образцов обнаружены питтинги (рис. 5.5 в), наблюдается появление синих пятен (см. табл. 5.2).

- 124 -



Рисунок 5.5 - Внешний вид поверхности образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr после потенциодинамических испытаний в 3%-ном водном растворе NaCl: а – шлифованная поверхность; б – полированная поверхность и ВИПА; в – шлифованная поверхность и ВИПА; г – полированная поверхность и ВИПА с нанесением покрытия

Дополнительное нанесение на поверхность механически полированных образцов после ВИПА слоя мононитрида титана ТiN не вызывает значительного изменения коррозионной стойкости образцов. Плотность тока i<sub>пас</sub> практически не изменяется, питтинги на поверхности практически не образуются (см. рис. 5.5 г). После испытаний наблюдается изменение цвета поверхности с желтого на коричневый (см. табл. 5.2), шероховатость поверхности изменяется незначительно.

Для шлифованных образцов дополнительное нанесение после азотирования покрытия TiN хотя и позволяет значительно снизить плотность тока пассивной области, но процесс питтингообразования полностью не подавляет. Образование питтингов наблюдается уже при более высоких потенциалах – порядка 2000 мВ, что подтверждается при осмотре образцов после испытаний, который также выявил изменение цвета поверхности и появление на ней пятен. Наблюдается также незначительное уменьшение параметра шероховатости  $R_a c 0,2 до 0,17$  мкм.

Таким образом, состояние поверхности оказывает существенное влияние на коррозионную стойкость сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr. Механическое полирование поверхности до значения параметра  $R_a = 0,04$  мкм позволяет значительно повысить коррозионную стойкость образцов, способствуя формированию на их поверхности более совершенных оксидных пленок, обладающих высокими защитными свойствами и препятствующих возникновению питтинговой коррозии [124].

Применение ВИПА позволяет значительно улучшить коррозионные свойства образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr – повысить их стационарные потенциалы и почти на порядок снизить плотность тока пассивного состояния. Однако коррозионная стойкость образцов после применения ВИПА в значительной степени определяется предварительной подготовкой поверхности образцов. Шлифованные образцы после применения ВИПА более имеют низкую коррозионную стойкость – на их поверхности образуются питтинги. Механическое полирование поверхности образцов перед проведением ВИПА позволяет это предотвратить.

Дополнительное нанесение покрытия мононитрида титана TiN на поверхность после проведения ВИПА не оказывает значительного влияния на коррозионную стойкость образцов, для которых в качестве предварительной обработки

поверхности применяется механическое полирование. Для шлифованных образцов дополнительное нанесение покрытия после азотирования позволяет повысить коррозионную стойкость – уменьшить плотность тока пассивного состояния i<sub>пас</sub> и повысить потенциал питтингообразования E<sub>по</sub>.

Испытания образцов на высокотемпературное окисление дали следующие результаты. Образцы со шлифованной поверхностью, начиная с третьего часа выдержки, показали практически линейную временную зависимость относительного привеса (рис. 5.6). Привес полированных образцов до 10-го часа выдержки был несколько ниже, чем у шлифованных, что связано, по-видимому, с более развитой реакционной поверхностью последних. При увеличении времени выдержки до 15–20 часов привес полированных образцов заметно превысил привес шлифованных (рис. 5.6).

Образцы после ВИПА имели наименьший привес, причем минимальные значения привеса при всех временах выдержки были зафиксированы у образцов с предварительно полированной поверхностью (рис. 5.6). При этом скорость привеса у азотированных образцов была близка к скорости окисления образцов в исходном состоянии. Таким образом, ВИПА положительно влияет на жаростойкость сплава, по крайней мере при исследованных временах выдержки и температуре.

Несколько неожиданные результаты были получены на образцах С покрытием TiN. Величина привеса и скорость ее изменения практически не зависели от исходного состояния поверхности образцов. При этом при всех временах выдержки значения относительного привеса у образцов с TiN-покрытием были наибольшими (рис. 5.6). Такие результаты требуют тщательного анализа термодинамических и кинетических аспектов фазовых и структурных превращений поверхностном образцов, В слое технологии ИХ подготовки, методики эксперимента и, возможно, проведения повторных экспериментов. Однако следует обратить внимание на то, что максимальная из всех исследованных вариантов обработки относительного образцов TiN-покрытием скорость привеса с наблюдается лишь в первые 2 часа выдержки. С увеличением времени выдержки эта скорость существенно падает и при 20-часовой выдержке становится в 2,5 раза



Рисунок 5.6 - Влияние времени выдержки при температуре 700°С на относительное изменение массы образцов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr: 1 – шлифованная поверхность; 2 – полированная поверхность: 3 – шлифованная поверхность + ВИПА; 4 – полированная поверхность + ВИПА; 5 – шлифованная поверхность + ВИПА + TiN; 6 – полированная поверхность + ВИПА + TiN.  $\Delta m$  – изменение массы,  $m_0$  – исходная масса образцов

меньшей, чем у образцов в исходном состоянии и после ВИПА (см. рис. 5.6). Одной из возможных причин этого является то, что при нагреве до 700°С в соответствии с диаграммой состояния системы Ti-N возможно протекание превращений  $\delta(\text{TiN}) \rightarrow \epsilon(\text{Ti}_2\text{N}) \rightarrow \alpha_{\text{N}}$  (где  $\alpha_{\text{N}}$  – твердый раствор азота в  $\alpha$ -титане). Учитывая, что до нагрева на поверхности образцов присутствовал только нитрид титана TiN, не содержащий кислорода, то при распаде нитрида высокое сродство титана к кислороду могло привести к интенсивной поверхностной реакции окисления с быстрым набором массы образцов. По мере повышения концентрации кислорода в сплава и образования оксидов титана на поверхности скорость взаимодействия сплава с кислородом снижается, а ввиду более высокой, чем в других образцах, концентрации азота в поверхностных слоях затрудняется диффузия кислорода вглубь металла. Это приводит к постепенному снижению скорости окисления [124].

В любом случае очевидна необходимость испытаний при больших временах выдержки.

Результаты испытаний образцов на стойкость к эрозионному воздействию приведены в таблице 5.3.

Более наглядное и удобное для анализа представление результатов дает рис. 5.7, который позволяет сравнить эрозионную стойкость образцов после различной обработки и оценить влияние на эту эксплуатационную характеристику окисления поверхности (образовавшегося оксидного или оксинитридного слоя после испытаний образцов на жаростойкость).

Образцы с исходной полированной поверхностью обладают наименьшей стойкостью к эрозионному воздействию. ВИПА, особенно в сочетании с дополнительным нанесением нитрида титана, в наибольшей степени повышают эрозионную стойкость (см. рис. 5.7). Шлифование поверхности само по себе существенно улучшает стойкость к эрозии, по-видимому, за счет упрочнения поверхности вследствие наклепа при механической шлифовке. ВИПА таких образцов не приводит к улучшению эрозионной стойкости, т.к. температурное воздействие при азотировании (600°С) «снимает» наклеп. Нанесение нитрида

		1	-				
No	Состояние поверхности и	R <sub>a</sub>	R <sub>a</sub> после	$\Delta R_{a}$			
л п	способ обработки образиов	исходный	воздействия	— a			
		МКМ					
1	Шлифованная	0,27	0,61	0,34			
2	Полированная	0,04	0,92	0,88			
3	Шлифованная + ВИПА	0,19	0,58	0,39			
4	Полированная + ВИПА	0,04	0,57	0,53			
5	Шлифованная + ВИПА + TiN	0,29	0,48	0,19			
6	Полированная + ВИПА + TiN	0,08	0,41	0,33			
7	Шлифованная + окисление*	0,24	0,54	0,30			
8	Полированная + окисление	0,09	0,60	0,51			
9 <sup>I</sup>	Шлифованная + ВИПА +	0.25	0.61	0.36			
	окисление	0,23	0,01	0,50			
10 I.	Полированная + ВИПА +	0.07	0.49	0.42			
	окисление	0,07	0,49	0,42			
11 Ш	Шлифованная + ВИПА + ТіN	0.20	0.49	0,29			
	+ окисление	0,20	0,77				
12	Полированная + ВИПА + TiN	0.08	0.53	0.45			
	+ окисление	0,00	0,55	0,70			

Влияние эрозионного воздействия на параметр шероховатости R<sub>a</sub> образцов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr после различных способов обработки

\*образцы после испытаний на жаростойкость в течение 20 часов по описанной выше методике



Рисунок 5.7 - Изменение параметра шероховатости образцов, подвергнутых различной обработке, в результате испытаний на эрозионную стойкость

титана, значительно повышая микротвердость, обеспечивает минимальное изменение шероховатости поверхности, однако относительное повышение сопротивления эрозии не такое значительное, как у образцов с полированной поверхностью (см. рис. 5.7).

Окисление поверхности всех образцов в результате испытаний на жаростойкость оказывает сложное влияние на стойкость к эрозионному воздействию. Образование оксидных слоев практически нивелирует влияние азотирования и нанесения нитридного покрытия на эрозионную стойкость как исходно полированных, так и шлифованных образцов. Однако в целом образцы со шлифованной поверхностью после окисления показывают более высокое сопротивление эрозионному воздействию, чем полированные, при всех режимах обработки.

#### Выводы по главе 5

1. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с бимодальной структурой при температурах 600 и 650°C приводит к образованию в поверхностном слое нитридов Ti<sub>2</sub>N, TiN и Ti<sub>3</sub>AlN. Азотирование при температуре 650°C обеспечивает более высокую, чем при 600°C, микротвердость (5810 MПа), но меньшую глубину упрочненной диффузионной зоны азота (36 мкм) и вызывает образование на поверхность пор.

2. Показано, что образование упрочненного азотом поверхностного слоя происходит в основном за счет диффузии азота в мелкодисперсной смеси β- и вторичной α(α<sub>2</sub>)- фаз бимодальной структуры сплава.

3. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при 600°С в наибольшей степени повышает коррозионную стойкость (стойкость к солевой коррозии) сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при условии предварительной полировки поверхности образцов. Дополнительное после азотирования нанесение покрытия нитрида титана TiN заметно повышает сопротивление солевой коррозии шлифованных образцов.

4. Показано, что вакуумное ионно-плазменное азотирование повышает жаростойкость сплава на основе  $Ti_3Al$  при температуре 700°С. Нанесение нитридного покрытия оказывает сложное влияние на жаростойкость. Привес образцов с TiN имеет более высокие значения, чем у образцов в исходном состоянии и после ВИПА при выдержках до 20 часов. Однако скорость окисления образцов с TiN-покрытием в процессе выдержки постоянно снижается и к концу процесса имеет минимальное значение, в 2,5 раза меньшее, чем у остальных образцов.

5. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при 600°С с дополнительным нанесением покрытия TiN в наибольшей степени повышает стойкость сплава как с полированной, так и со шлифованной поверхностью к эрозионному воздействию.

### Выводы по работе

1. Методом пробных закалок с последующим металлографическим и рентгеноструктурным анализом образцов уточнена температурноконцентрационная диаграмма фазового состава сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,6% масс. и температур от 800 до 1150°C. Показано, что температура  $\alpha_2+\beta/\beta$ - перехода снижается в этом интервале концентраций с 1150 до 1050°C почти линейно.

2. Определено влияние концентрации водорода и температуры на соотношение объемных долей  $\alpha_2$  и  $\beta$ -фаз в ( $\alpha_2$ + $\beta$ )- области. Установлено, что наиболее резкое снижение количества  $\alpha_2$ -фазы происходит при увеличении температуры выше 1000 - 1050°C в сплаве с 0,6-0,2% водорода и выше 1100°C в сплаве с исходным содержании водорода. Это связано с интенсификацией процессов разупорядочения  $\alpha_2$ -фазы и последующего растворения  $\alpha$ -фазы.

3. Установлено влияние содержания водорода и температуры на сопротивление литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr пластической деформации при осадке в интервале температур 850 – 1050°С. Показано, что повышение содержания водорода до 0,6% в наибольшей степени (на 190-200 МПа) снижает максимальное удельное усилие осадки ( $q_{max}$ ) при температурах 850 - 950°С. Максимальное деформационное разупрочнение сплава, за счет динамической рекристаллизации  $\alpha_2$ -фазы, реализуется в сплаве с 0,2% водорода при температуре 900°С, в сплаве с водородом 04,-06% при температуре 850°С, а также в ненаводороженном сплаве при всех исследованных температурах деформации.

4. Установлено, что оптимальным интервалом концентрации водорода для наиболее полного проявления эффекта водородного пластифицирования литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при температурах 950 - 850°C, а также возможности формирования бимодальных структур при последующем вакуумном отжиге является интервал 0,4 - 0,6%.

5. Предложена и реализована технология прокатки листов толщиной 2мм из сутунки размерами 150х80х20 мм сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в литом

состоянии, наводороженной до концентрации 0,45%, за 18 проходов с суммарной степенью обжатия 90% при температурах от 950 до 800°С. Установлено, что деформация в ( $\alpha_2+\beta$ )- области приводит к фрагментации и последующей сфероидизации исходных пластин  $\alpha_2$ -фазы с увеличением степени накопленной деформации.

6. Установлены закономерности фазовых превращений и формирования структуры сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с 0,44% водорода при распаде водородосодержащей метастабильной  $\beta$ -фазы в процессе старения в вакууме при температуре 550°C и последующего вакуумного отжига при температурах 850 и 950°C. Разработаны двухступенчатые режимы термовакуумной обработки, формирующие бимодальную структуру сплава с объемной долей первичной  $\alpha_2$ - фазы (размером 4-5 мкм) в 50 и 70%, соответственно, и мелкодисперсной смесью вторичной  $\alpha_2$ - фазы и  $\beta$ -фазы в соотношении 40 и 10%.

7. Определены кратковременные механические свойства сплава при температурах 20 и 700°С. Показано, что наибольшие прочностные характеристики при нормальной температуре достигаются у сплава с объемной долей первичной глобулярной α<sub>2</sub>- фазы 70%, а при температуре испытания 700°С – у сплава с 50% этой фазы. Максимальные показатели пластичности и ударной вязкости при обеих температурах испытаний достигаются у образцов с преимущественно глобулярной первичной первичной α<sub>2</sub>- фазой.

8. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с бимодальной структурой при температурах 600 и 650°C приводит к образованию в поверхностном слое нитридов Ti<sub>2</sub>N, TiN и Ti<sub>3</sub>AlN. Азотирование при температуре 650°C обеспечивает более высокую, чем при 600°C, микротвердость (5810 MПа), но меньшую глубину упрочненной диффузионной зоны азота (36 мкм) и вызывает образование на поверхность пор.

 9. Показано, что образование упрочненного азотом поверхностного слоя происходит в основном за счет диффузии азота в мелкодисперсной смеси β- и вторичной α(α<sub>2</sub>)- фаз бимодальной структуры сплава.

- 135 -

10. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при 600°С в наибольшей степени повышает коррозионную стойкость (стойкость к солевой коррозии) сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при условии предварительной полировки поверхности образцов. Дополнительное после азотирования нанесение покрытия нитрида титана TiN заметно повышает сопротивление солевой коррозии шлифованных образцов.

11. Показано, что вакуумное ионно-плазменное азотирование повышает жаростойкость сплава на основе  $Ti_3Al$  при температуре 700°С. Нанесение нитридного покрытия оказывает сложное влияние на жаростойкость. Привес образцов с TiN имеет более высокие значения, чем у образцов в исходном состоянии и после ВИПА при выдержках до 20 часов. Однако скорость окисления образцов с TiN-покрытием в процессе выдержки постоянно снижается и к концу процесса имеет минимальное значение, в 2,5 раза меньшее, чем у остальных образцов.

12. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при 600°С с дополнительным нанесением покрытия TiN в наибольшей степени повышает стойкость сплава как с полированной, так и со шлифованной поверхностью к эрозионному воздействию.

### Список литературы

- 1. Захаров М.В., Захаров А.М. Жаропрочные сплавы. Издательство «Металлургия», 1972, с. 384.
- Альтман М.Б., Лебедев А.А., Чухров М.В. Плавка и литьё легких сплавов. Издательство «Металлургия», 1969.
- 3. Дриц М.Е. Магниевые сплавы для работы при повышенных температурах. Издательство «Наука», 1964.
- 4. Рейнор Г.В. Металловедение магния и его сплавов. Издательство «Металлургия», 1964.
- 5. Свидерская З.А., Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие неодим. Издательство «Наука», 1965.
- Фриндляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые сплавы, применяемые для работы при повышенных температурах в СССР и за границей. Оборонгиз, 1957.
- 7. Лужников Л. П. Деформируемые алюминиевые сплавы для работы при повышенных температурах. Изд-во «Металлургия», 1965
- Колобнев И.Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов. Металлургиздат, 1964.
- Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной К.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В., Медведева С.В., Аксенов А.А., Евсев Ю.В. Металловедение: Учебник. В 2-х т. П. Коллектив авторов / под общ. ред. В.С. Золоторевского. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. -528 с.
- Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. Издательство «Металлургия», 1969
- 11. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов / -М.: Машиностроение. 1998. – 464 с.
- 12. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
- 13. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1976.

- 14. Колачев Б.А. Основные принципы легирования титановых сплавов. М.: Цветная металлургия. 1996. №4.
- 15. Ильин А.Н., Колачёв Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС МАТИ, 2009. 520 с.
- 16. 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.
- 17. 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.
- Materials Properties Handbook. Titanium Alloys / Ed. By R. Boyer, G. Welsch,
   E.W. Collings. ASM International. The material Information Society, 1994. –
   1176 p.
- 19. Справочник. Авиационные материалы. Том 1-9, Коллектив авторов / Под общей Шалин Р.Е. М: ОНТИ ВИАМ, 1983, 522
- 20. Murray I.L. In Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys. ASM Institute, Materials Park, Ohio, 1987.
- 21. Tuo Xiangming, Znou Guagjuel, Lui Jang. Microstructure and Properties of Ti<sub>3</sub>Al
   Base Alloys. Titanium 95. Science and Technology. v.2, p. 448.
- 22. Loiseau A., Vannufel C. Ti-Al<sub>2</sub>: Veentrant Phase in the Ti-Al System// Phys. Stat.
  Solidi. 1988. v.107, № 22 pp.655-671
- 23. Djanarthany S., Viala J.-C., Bouix J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti<sub>3</sub>Al and TiAl // Materials chemistry and Physics, 2001. # 72. Pp 301-319.
- 24. Heng Qiang Ye. Recent developments in Ti<sub>3</sub>Al and TiAl intermetallics research in China // Material Science and Engineering, 1999. # A263. pp. 289-295.
- 25.C.T. Liuea. Ordered Intermetallics Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour. Edc. Kiuwer Academic Publishers. 1992. 701 pp.
- 26. Semiatin S.L., Chesnutt J.C., Austin C., Seetharaman\ Processing of Intermetallic Alloys// Structural Inter metallic/ Eds. M.V. Nathal et al., the Minerals/ Metals & Mater. Soc. 1997.P. 263-276

- S.-Y. Sung, B.-J. Choi, Y.-J. Kim. Casting and Modeling of Titanium Aluminides for Automotive // In: M. Nimoni, S. Akiyama, M. Ikeda, M. Hagiwara, K. Maruyama, Eds., Ti-2007 Science and Technology, The Japan Institute, Vol. 2, 2007, pp. 1399-1402.
- 28. Clemens H., Wallgram W., Kremmer S. et al. Design of Novel β-Solidifying TiAl Alloys with Adjustable β/B2- Phase Fraction and Excellent Hot-Workability// Adv. Eng. Mater. 2008. V.10 P.707
- 29. Wang Xing, Lin Junpin, Yang Jianchao, Qu Henlei, Xie Yingjie, Wang Ruining. Characterization of microstructure and texture of a cold-rolled high Nb containing TiAl Alloy // Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, June 19th – 25<sup>th</sup> 2011, Vol. 2, Science Press Beijing, 2012, pp. 1454 – 1456.
- 30. Yao Zekun, Zhao Zhanglong, Guo Hongzhen, Cao Jingxia, Zhang Jianwei. Strengthening Mechanism of  $Ti_3Al/(\alpha+\beta)$  Ti Dual Alloy's Joining interface // Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, June 19th – 25<sup>th</sup> 2011, Vol. 2, Science Press Beijing, 2012, pp. 1451 – 1453.
- 31. Martin R. Bache, Mark Dixon and Wayne E. Voice. Fatigue Behaviour of Advanced γ TiAl Alloys Subjected to Small Particle Impacts // Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, June 19th – 25<sup>th</sup> 2011, Vol. 2, Science Press Beijing, 2012, pp. 1433 – 1436.
- 32. Павлов Г.А. Интерметаллид Ti<sub>3</sub>Al как основа жаропрочных титановых деталей ГТД. Автореферат кандидатской диссертации. М.:ВИАМ,1987,24 с
- 33. Водородная технология титановых сплавов / А.А. Ильин, Б.А. Колачёв, В.К. Носов, А.М. Мамонов; Под общей редакцией чл.-кор. РАН А.А. Ильина. – М.: МИСИС, 2002. – 392 с.
- 34. Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В., Кусакина Ю.Н, Гвоздева О.Н. Термоводородная обработка как эффективный технологический процесс оптимизации структуры и механических свойств жаропрочных титановых сплавов с интерметаллидным упрочнением // Технология легких сплавов. 2005. №1-4. С. 52-58
- 35. Мамонов А.М., Скворцова С.В., Агаркова Е.О., Засыпкин В.В., Гвоздева О.Н., Термоводородная обработка как способ формирования термически

стабильной структуры в жаропрочном титановом сплаве с интерметаллидным упрочнением // Титан. 2009. № 2(24).С.35-38

- 36. Ильин А.А., Скворцова С.В., Засыпкин В.В., Спектор В.С., Гвоздева О.Н. Влияние дополнительного легирования водородом на формирование фазового состава и структуры в титановом сплаве Ti-8,3Al-2,1Mo-2,2Zr-0,2Si // Металлы. 2011. № 6. С. 28-35
- 37. The Science, Technology and Application-of Titanium. (Ed. R-I. Jaffee N.F. Promisel). Pergamon Press, Oxford e.a. 1970 1202 pp.
- 38. Хорев А.И. Титан это авиация больших скоростей и космонавтика // Технология легких сплавов, 2002, №4, с. 92-97;
- 39. Хорев А.И. Комплексное легирование и термомеханическая обработка титановых сплавов. – М.: Машиностроение. 1979. – 228 с.;
- 40. Осипов К.А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1960 – 137 с.
- 41. Братухин А.Г., Хорев А.И. Наука, производство и применение титана в условиях конверсии: I Международная конференция по титану стран СНГ. М.: ВИЛС, 1994. Т. 1, 2. 1062 с.
- 42. Аношкин Н.Ф., Брун Н.Я., Шахова Г.В. Требования к бимодальной структуре с оптимальным комплексом механических свойств и режимы ее получения // Титан, 1998, №1(10), с. 35 41;
- 43. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974. 368 с.
- 44. Ильин А.А., Мамонов А.М. Фазовые равновесия в водородсодержащих многокомпонентных системах на основе титана // Титан, 1993, №3, с. 25-33.
- 45. Корнилов И.И., Нартова Т.Т. в кн.: "Физико-химические исследования жаропрочных сплавов". М.: Наука, 1968, с. 57-64.
- 46. Шалин Р.Е. Новые титановые сплавы для авиационно-космической техники. "Наука, производство и применение титана в условиях конверсии", сб. докладов 1 международной научно-технической конференции по титану стран СНГ, МА "Титан", ВИЛС, М, 1994, т.2, с. 944-956.

- 47. Полькин И.С., Колачев Б.А., Ильин А.А. Алюминиды титана и сплавы на их основе. // Технология легких сплавов, 1997. № 3. С. 32-39.
- 48. Белянчиков Л.Н. Особенности спецэлектрометаллургии перспективных конструкционных материалов на основе алюминидов титана (I часть). Природа сплавов, их назначение и свойства. // Электрометаллургия, 2008. №1. С. 14–24.
- 49. Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В. Области и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов.//Металлы (РАН), 2001. – №5. – С. 49-56.
- 50. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
- 51. Полькин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана // Технология легких сплавов. 2010, №2, С. 5–15.
- 52. 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.
- 53. Банных О.А., Поварова К.Б., Браславская Г.С. Механические свойства литых сплавов γ- TiAl. // МиТОМ, 1996. № 4. С. 11 14.
- 54. Monicault J.-M., Guedou J.-Y., Belaygue P., Andre V. Issues and Progress in Manufacturing of Turbo-engines Titanium Parts, Proc. of 11th World Conference on Titanium (June 3-7, 2007) (Kyoto: KICC: 2007), vol. 2, pp. 1301–1308.
- 55. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД // Труды ВИАМ. 2013, №3 <u>http://viam-works.ru/ru/articles?art\_id=20</u>.
- 56. Thomas M., Vassel A. Veyssiere P. Dissociation of Super-Dislocations in the Intermetallic Compound Ti<sub>3</sub>Al // Scr. Metall. 1987. V. 21. pp. 501-506.
- 57. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti<sub>2</sub>AlNb Alloys: Opportunities and Challenges, Advanced Materials & Processes, May 2014, vol. 172, no. 5, pp. 23–27.

- 58. Казанцева Н.В., Гринберг Б.А. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов Ti<sub>2</sub>AlNb. Часть 1: Образование полидоменной структуры // Физика металлов и металловедение. 2002, Т.93, № 3, С. 83–92.
- 59. 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.
- 60. Имаев Р.М., Габидуллин Н.Г., Салищев Г.А. Влияние температуры деформации на механические свойства интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al // Металлы. 1992. №6. С. 73-79.
- 61. 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<sub>2</sub>AlNb // Титан. 2013, №4, С. 24–29.
- 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<sub>2</sub>AlNb // Титан. 2014, №2, С. 34–39.
- 63. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. 137 с.
- 64. Матвеев Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. М.:Наука, 1989. – 237с.
- 65. Мамонов А.М., Ильин А.А. Фазовый и структурные превращения в водородсодержащем жаропрочном титановом сплаве при дегазации // Металлы. 1994. №5. с. 104-108.
- 66. Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В. Теоретический анализ процессов упорядочения в сплавах на основе Ti<sub>3</sub>Al. О механизмах упорядочения в сплавах на основе соединения Ti<sub>3</sub>Al // Металлы. 1994. №1. с. 134-138.
- 67. Court S.A., Lofvander J.P., Loretto M.H., Fraser H.L. The Influence of Temperature and Alloying Addition on the Mechanism of Plastic Deformation of Ti<sub>3</sub>Al//Phil. Mag. A 1990, v.61, p.109.

- 68. Тейтель Е.И., Яковлева Э.С. Исследование причин хрупкости упорядоченных сплавов TiAl и Ti<sub>3</sub>Al. Физика хрупкого разрушения. Киев, 1976, ч.1, с. 112-115.
- 69. Lipsitt H.A., Shechtman D., Schafrik R.E. The Deformation and Fracture of Ti<sub>3</sub>Al at Elevated Temperatures// Met. Trans. 1980. v.11A, № 2, p.1369.
- 70. Поварова К.Б., Банных О.А. Структура и свойства сплавов на основе алюминидов титана. // Металловедение и технология лёгких сплавов — М.: ВИЛС, 2001. – С. 197 — 212.
- 71. Proske G., Lcitjering G., Albrecht I. et.al. Titanium 92. Sci. and Technology. TMS, Warrendale, 1993, p.1187-1994.
- 72. Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В. Анализ процессов упорядочения в сплавах на основе T1<sub>3</sub>Al. I. О механизме упорядочения в сплавах на основе соединения Ti<sub>3</sub>Al //Металлы. 1994. №1. С.134--138.
- 73. Мамонов А.М., Ильин А.А., Скворцова С.В., Кусакина Ю.Н., Гвоздева О.Н. Термоводородная обработка как эфективный технологический процесс оптимизации структуры и механических свойств жаропрочных титановых сплавов с интерметаллидным упрочнением Ti<sub>3</sub>Al // Технология легких сплавов. – 2005. -№2-4. – с. 106-112.
- 74. Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В. Теоретический анализ процессов упорядочения в сплавах на основе Ti<sub>3</sub>Al. П. Влияние водорода на устойчивость интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al //Металлы. 1994. №2. С.76—80.
- 75. Глазунов С.Г., Павлов Г.А., Черешнева И.Ф. Влияние легирования на механические свойства сплавов на основе интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al. Авиационные материалы, № 1, 1986, с. 34-40.
- 76. Sastry S.M.L., Lipsitt H.A. Plastic deformation of Ti-Al and Ti<sub>3</sub>Al. Titanium 80. Science and Technology. Proc. 4 Intern. Conf. on Titanium. Kyoto, 1980, V. 2, p. 1231-1236.

- 77. Панова Е.В., Карыкина Л.Е., Романов Е.П. Особенности пластической деформации монокристаллов Ti<sub>3</sub>Al. Физика металлов и металловедение. 1983, т.4, с. 166-175.
- 78. Михайлов С.И., Глазунов С.Г., Павлов Г.А. и др. Пластическая и сверхпластическая деформация сплава на основе Ti<sub>3</sub>Al. Авиационная промышленность, 1991, № 4, с. 37-39.
- 79. Громов Н.П. Теория обработки металлов давлением. М., «Металлургия», 1978, 360 с.
- 80. Скворцова С.В., Мамонов А.М., Гуртовая Г.В., Гвоздева О.Н., Рощина Е.А. Управление процессами структурообразования в титановых сплавах с повышенным содержанием алюминия с помощью термоводородной обработки // «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского» вып.13 (85), М.: ИЦ МАТИ, 2007, с.30-35.
- 81. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д., Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационнокосмической техники/ Под ред. А.Г. Братухин – М.: издательство МАИ, 2001. – 412с.
- 82. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановых сплавах разных классов //Физика и химия металлических материалов – 2006, T42, №3, с. 33-39
- 83. Мамонов А.М., Скворцова С.В., Гуртовая Г.В., Дорофеева Н.В. Создание термически стабильной структуры в жаропрочных титановых сплавах с интерметаллидным упрочнением, используемых в высоконагруженных деталях двигателей внутреннего сгорания // Титан. 2005, с. 214-217
- 84. Ильин А.А. Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах, легированных водородом .//МиТОМ, 1993, № 10, с.28-32.
- 85. Глазунов С.Г., Павлов Г.А. Алюминиды титана основа новых легких жаропрочных сплавов для авиакосмического машиностроения. Авиационные материалы. 1991. с. 146-152
- 86. Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Термоводородная обработка новый вид обработки титановых сплавов. // Перспективные материалы. 1997.
   № 1. С.5-14
- 87. Мамонов А.М., Ильин А.А, Носов В.К. Особенности и перспективы применения водородной технологии сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al. М.: Авиационная промышленность, 2002, № 2, с.14-16.
- 88. Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Научные основы и принципы построения технологических процессов термоводородной обработки титановых сплавов // Металлы (РАН). 1994. № 4. С.157-168
- 89. 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<sub>3</sub>Al // Технология легких сплавов. 2002, № 3, с. 18-23.
- 90. Носов В.К., Ильин А.А., Уваров В.Н., Мамонов А.М., Александрова А.В. Водородное пластифицирование и термоводородная обработка при получении полуфабрикатов из сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al. Наука, производство и применение титана в условиях конверсии. Труды I международной научнотехнической конференции по титану стран СНГ. М.: ВИЛС, 1994, т.2, с. 668-674.
- 91. Колачёв Б.А., Носов В.К., Гребенникова Т.Л. Взаимодействие водорода со сплавами титан алюминий. Физическая химия, 1980, №11, с.2906.
- 92. Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. М.: Металлургия, 1986. 118 с
- 93. Водородное пластифицирование и термоводородная обработка при получении полуфабрикатов из сплавов на основе Ti<sub>3</sub>Al./ В.К. Носов, А.А. Ильин, В.Н. Уваров // Наука, производство и применение титана в условиях конверсии, 1-ая Межд. Конф. по титану стран СНГ.- М.:ВИЛС, 1994. т.2, с.668-674.
- 94. Спектор В.С., Петров Л.М., Иванчук С.Б. и др. Модифицирование поверхностного слоя изделий из титановых сплавов методами вакуумной ионно-плазменной обработки // Международная конференция «Ti – 2008 в СНГ»: Сб. трудов. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 310-312.

- 95. Ильин А.А., Бецофен С.Я., Скворцова С.В. и др. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов // Металлы. – 2002. – №3. – С. 6-15.
- 96. Ильин А.А., Петров Л.М., Спектор В.С. и др. Коррозионная стойкость α- и α+β – титановых сплавов, подвергнутых вакуумной ионно-плазменной обработке // Международная конференция «Ті – 2008 в СНГ»: Сб. трудов. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 288-291.
- 97. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов. – М.: МГТУ им. Баумана, 1999. – 400 с.
- 98. Ильин А.А., Скворцова С.В., Лукина Е.А. и др. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава ВТ20 в различных структурных состояниях // Металлы. – 2005. – №2. – С. 38-44.
- 99. Ильин А.А., Мамонов А.М., Карпов В.Н. и др. Комплексные технологии создания износостойких высоконагруженных компонентов эндопротезов крупных суставов из титанов сплавов // Технология машиностроения. 2007. №9. С. 43-46.
- 100. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
- 101. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
- 102. 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.
- 103. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. М.: Металлургия, 1962. – 246 с.
- 104. Назимов О.П., Буханова А.А. Спектральное определение водорода в металлах. Журнал прикладной спектроскопии. 1977. – Т.27. с. 963-973.
- 105. 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.
- 106. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.

- 107. Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. – 1975. – 39 с.
- 108. Золоторевский В.С. Механические свойства материалов: Учебник для вузов.
  2-е изд. М.: Металлургия, 1983. 352 с.
- 109. Джонсон Н., Лион Ф./ Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. т.1. Методы обработки данных. М. Мир. 1980. – 512 с.
- 110. Ильин А.А., Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Пожога В.А. Формирование термически стабильной структуры в титановом сплаве с повышенным содержанием алюминия при термоводородной обработке // Титан. 2012. – №2. с. 4-10.
- 111. Мамонов А.М. Научные основы и технология термоводородной обработки полуфабрикатов и изделий из конструкционных и жаропрочных титановых сплавов: дис. д-ра техн. наук. ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», Москва, 2011 г.
- 112 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
- 113 Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Пожога В.А., Умарова О.З. Управление структурой и свойствами полуфабрикатов из алюминида титана методами водородной обработки // Технология легких сплавов. 2013. -№3 с. 28-34
- 114 Скворцова, С.В., Афонина М.Б., Гвоздева О.Н., Ручина Н.В., Пожога В.А. Влияние термоводородной обработки на термическую стабильность структуры и комплекса механических свойств титанового сплава с повышенным содержанием алюминия // Титан. 2015. – №4. с. 12-16.
- 115 Пожога В.А., Гвоздева О.Н. Влияние термической обработки на формирование структуры в сплаве на основе Ti<sub>3</sub>Al, дополнительно легированного водородом // Сб. тезисов докладов ММНК «XLII Гагаринские

чтения». – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2016. – Т. 4. с. 426-427.

- 116 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.
- 117 Скворцова С.В., Спектор В.С., Гвоздева О.Н. Формирование термически стабильной композитной структуры в титановом сплаве с повышенным содержанием алюминия при вакуумном отжиге // Титан. 2014. №2. с. 11-15.
- 118 Скворцова, С.В., Гвоздева О.Н., Пожога В.А., Слезов С.С., Ягудин Т.Г. Водородная технология как эффективный технологический способ управления структурой, механическими и технологическими свойствами сплавов на основе титана и алюминида титана // Титан. 2016. – №4. с. 28-32.
- 119 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.
- 120 Гвоздева О.Н., Пожога В.А., Лукащук А.А. Влияние структуры, сформированной при термоводородной обработке, на комплекс механических свойств сплава на основе Ti<sub>3</sub>Al // Сб. тезисов докладов ММНК «XLIII Гагаринские чтения – 2017» – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017. – с. 239-240.
- 121. Попов А.А. Теория превращений в твердом состоянии: Учеб. пособие. / Екатиринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. 168 с.
- 122. Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Лукина Е.А., Петров Л.М. Низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование титановых сплавов разных классов // Технология легких сплавов. – 2008. - №3. – с. 103-110.
- 123. Мамонов А.М., Сарычев С.М., Умарова О.З., Козуютов А.В., Лобода И.С. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на структуру и свойства поверхности сплава на основе алюминида титана // Титан. – 2014. -№2. – с. 4-10.

124. Мамонов, А.М., Чернышева Ю.В., Сарычев С.М., Нейман А.П., Пожога В.А. Влияние комплексной технологии обработки на структурное состояние, физико-химические и эксплуатационные свойства сплава на основе алюминида титана // Титан. 2015. – №3. с. 38-45.