



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

На правах рукописи

ГЕРМАН МАРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТОК НА
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЗАГОТОВОК ИЗ ($\alpha+\beta$)-ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО
АДДИТИВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ**

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 – 2019

Содержание

	Стр.
Введение.....	5
Глава I Состояние вопроса и постановка задач исследований.....	11
1.1. Аддитивные технологии.....	11
1.1.1. Послойный синтез. Метод селективного лазерного сплавления (СЛС).....	12
1.1.2. Прямое нанесение материала. Метод прямого лазерного нанесения металла (ПЛНМ).....	16
1.1.3. Структура и свойства заготовок из титановых сплавов, получаемых путем 3D-печати.....	21
1.2. Порошковая металлургия титановых сплавов.....	35
1.2.1. Методы получения титановых порошков для аддитивных технологий.....	35
1.2.2. Особенности строения гранул титановых сплавов.....	40
1.3. Текстура в ($\alpha+\beta$)-титановых сплавах.....	43
1.3.1. Понятие и виды текстуры.....	43
1.3.2. Влияние текстуры на механические свойства титановых сплавов.....	46
1.4. Термоводородная обработка титановых сплавов.....	50
1.4.1. Взаимодействие титана и его сплавов с водородом.....	50
1.4.2. Наводороживание и вакуумный отжиг титановых сплавов.....	53
1.4.3. Влияние водорода на структуру и свойства сплавов титана.....	56
1.4.4. Фазовые превращения в наводороженных титановых сплавах при термическом воздействии.....	60
1.4.5. Основы термоводородной обработки титановых сплавов.....	61
1.5. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований.....	66

Глава II	Объекты и методы исследования.....	68
2.1.	Объекты исследования.....	68
2.2.	Методы исследования.....	71
Глава III	Влияние термической обработки на формирование фазового состава, структуры и механические свойства заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных различными методами 3D-печати.....	78
3.1.	Структура и фазовый состав заготовок из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС).....	78
3.2.	Структура и фазовый состав заготовок из титанового сплава VT6, полученных методом прямого лазерного нанесения металла (ПЛНМ).....	82
3.3.	Влияние термической обработки на формирование структуры и свойства 3D-заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и VT6.....	89
	Выводы по Главе III.....	96
Глава IV	Влияние термоводородной обработки на формирование структуры и механические свойства заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных при помощи 3D-печати.....	98
4.1.	Влияние наводороживающего и вакуумного отжига на формирование структуры заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных методом 3D-печати.....	99
4.2.	Влияние термоводородной обработки на механические свойства заготовок, полученных методом СЛС.....	108
	Выводы по Главе IV.....	112
Глава V	Формирование текстуры и остаточных напряжений в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных различными методами 3D-печати.....	114
5.1.	Формирование текстуры в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных различными методами 3D-печати.....	115
5.1.1.	Формирование текстуры в заготовках из сплава VT6, полученных методом ПЛНМ.....	115

5.1.2. Формирование текстуры в заготовках из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС.....	119
5.2. Формирование текстуры в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V и ВТ6, полученных различными методами 3D-печати после термической и термоводородной обработки.....	121
5.3. Влияние термической обработки на формирование остаточных напряжений в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V, полученных различными методами 3D-печати.....	127
Выводы по Главе V.....	140
Выводы по работе.....	142
Список литературы.....	145

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время производство изделий с использованием аддитивных технологий (АТ) является перспективным и быстро развивающимся направлением порошковой металлургии.

Несмотря на многие преимущества АТ для получения изделий из металлических материалов, их развитие в России заметно отстает от зарубежных показателей, хотя во внедрении аддитивных технологий в производство заинтересованы многие промышленные предприятия. Развитию АТ в России мешает ряд проблем. В частности: несовместимость зарубежных установок с отечественными порошками; отсутствие серийного производства отечественных установок и порошков (в частности, титановых) и, как следствие, более высокая стоимость изделий, полученных по аддитивным технологиям, по сравнению с традиционными.

В настоящее время ряд организаций (ФГУП «ВИАМ», ОАО «ВИЛС», АО «Полема», ПВЦ «Лазеры и технологии», АО «Наука и инновации» и др.) активно занимается разработкой 3D-установок, технологий получения порошков для 3D-печати, которые смогли бы создать конкуренцию зарубежным аналогам, созданием программного обеспечения.

В тоже время исследований, посвященных управлению структурообразованием, обеспечению требуемого комплекса свойств изделий, полученных 3D-печатью, практически не проводится. Хотя именно эти вопросы, в конечном итоге, определяют возможность использования 3D-деталей в конструкциях.

В настоящее время наиболее распространенными методами 3D-печати являются селективное лазерное сплавление (СЛС) и прямое лазерное нанесение металла (ПЛНМ). Известно, что основным видом термической обработки 3D-изделий является отжиг в защитной атмосфере или вакууме с целью уменьшения остаточных напряжений, что приводит и к снижению прочностных характеристик. В процессе 3D-печати в изделиях из титановых сплавов может формироваться «близкая к литой» структура за счет консолидации гранул через жидкую фазу. Преобразовать ее с помощью традиционных видов термической обработки для большинства применяемых α - и $(\alpha+\beta)$ -сплавов не представляется возможным. Проведенные ранее исследования показали, что эффективное преобразование литой структуры титановых сплавов достигается

термоводородной обработкой (ТВО). Таким образом, ТВО может стать одним из эффективных способов управления процессом структурообразования и свойствами в изделиях из титановых сплавов, полученных при помощи АТ.

Механические свойства изделий, полученных по традиционным технологиям из деформированных полуфабрикатов, зависят не только от химического состава сплава и структуры, но и от кристаллографической текстуры, формирующейся в процессе получения заготовок, которую всегда учитывают при изготовлении изделий. Но вопросам формирования кристаллографической текстуры в изделиях, полученных при помощи аддитивных технологий, практически не уделяется внимание. Хотя создание благоприятных текстур в 3D-изделиях может стать эффективным способом повышения механических свойств.

Таким образом, изучение закономерностей формирования структуры и текстуры в заготовках, полученных 3D-печатью, а также разработка технологических процессов управления их структурой и свойствами, является актуальной научной и практической задачей.

Степень разработанности темы

Проведенный аналитический обзор литературы показал, что на настоящий момент одним из основных направлений исследований является разработка способов получения пористых и монолитных изделий путем 3D-печати. Повышение монолитности достигается повышением плотности лазерной энергии. Но при слишком высокой плотности энергии из-за высоких градиентов температуры образуются поры и трещины. Монолитные структуры получают в достаточно узком интервале параметров.

Одной из проблем при 3D-печати является нестабильность процесса из-за флуктуации лазерных параметров, изменения состава защитной атмосферы. Исследования показывают различия в структуре образцов и их свойств, полученных при помощи 3D-печати одним методом. Количественные требования к стабильности характеристик процесса сплавления к настоящему времени не сформулированы.

В ряде рассмотренных в обзоре работ авторы изучали изменение механических свойств образцов из сплава Ti-6Al-4V в зависимости от структуры, формируемой при лазерном сплавлении. При изготовлении деталей методом селективного лазерного сплавления предел прочности при растяжении выше, чем аналогичная характеристика

при горячей обработке давлением, однако пластичность ниже. Последующая термическая обработка вызывает повышение пластичности, но уменьшает прочность.

В представленных работах были сформулированы основные направления исследований в области 3D-печати в мировой науке:

- расширение номенклатуры применяемых металлических порошков, исследование химических и физических свойств, а также изготовление композиционных порошков на основе Fe, Ni, Ti, Al, Cu и Mg;

- разработка и проектирование новых материалов с применением различных методов для обеспечения аморфности и функциональной градиентности структур;

- создание базы данных основных характеристик технологического процесса и изучение металлургических процессов для улучшения микроструктуры 3D-заготовок и изделий;

- определение основных механизмов, ответственных за изменения микроструктуры и механических свойств;

- теоретическое моделирование процесса: термодинамика и кинетика поведения расплава в неравновесной расплавленной ванне, массоперенос и течение жидкости, зарождение и рост кристаллов, плавление и перемешивание.

Анализ литературных данных показал, что проблема анизотропии свойств в различных направлениях и наличия остаточных напряжений в заготовках и изделиях, полученных различными методами аддитивного производства, до сих пор остается практически неизученной. В ряде литературных источников приводятся данные механических испытаний образцов, полученных при помощи 3D-печати. Констатируется соответствие прочностных характеристик 3D-образцов уровню прочности литой заготовки из сплава ВТ6 и некоторое превосходство пластических показателей, но ни в одной из них авторами не рассматриваются вопросы, связанные с возможным различием в свойствах в зависимости от направления «выращивания» или наличие внутренних напряжений.

Цель и задачи

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей формирования структуры и текстуры в заготовках из сплава Ti-6Al-4V и ВТ6, полученных селективным лазерным сплавлением и прямым лазерным нанесением материала, при термической и термоводородной обработках и в разработке на этой основе технологии

обработки, позволяющей управлять их структурным состоянием и, соответственно, комплексом механических свойств.

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

1. Изучить формирование структуры в заготовках из сплава Ti-6Al-4V и VT6, полученных разными методами 3D-печати.
2. Изучить влияние термической обработки на формирование структуры и свойства заготовок из титанового сплава Ti-6Al-4V и VT6, полученных методом селективного лазерного сплавления и прямого лазерного нанесения металла.
3. Изучить влияние дополнительного легирования водородом на формирование структуры заготовок, полученных методом селективного лазерного сплавления и прямого лазерного нанесения металла.
4. Изучить влияние температуры вакуумного отжига на структуру и свойства заготовок, полученных разными методами 3D-печати.
5. Определить тип и параметры кристаллографической текстуры в заготовках, полученных различными методами 3D-печати, и оценить ее влияние на механические свойства.
6. Определить характер и величину внутренних остаточных напряжений в заготовках, полученных различными методами аддитивного производства и их изменение в результате термической и термоводородной обработок.
7. Разработать технологические рекомендации по обработке изделий, полученных по 3D-технологиям, обеспечивающие требуемый уровень свойств.

Научная новизна:

1. Установлено, что вследствие быстрого охлаждения зоны расплавления при селективном лазерном сплавлении (СЛС) образцов из сплава Ti-6Al-4V в них формируется мартенситная α' -структура. Последующий отжиг приводит к формированию равновесной ($\alpha+\beta$)-структуры, при этом α -фаза наследует пластинчатую морфологию мартенсита.
2. Показано, что для преобразования пластинчатой структуры α -фазы в заготовках из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС, эффективна термоводородная обработка с введением около 0,8 масс. % водорода, что позволяет получить в структуре при комнатной температуре не менее 95% β -фазы и 5% α'' -мартенсита. Это обеспечивает в процессе последующего вакуумного отжига

преимущественное зарождение частиц α -фазы, а не протекания ($\alpha'' \rightarrow \alpha$)-превращения с наследованием пластинчатой морфологии α'' -мартенсита.

3. Установлено, что заготовки из титанового сплава ВТ6, полученные методом прямого лазерного нанесения материала (ПЛНМ), имеют ярко выраженную анизотропию свойств, обусловленную формированием текстуры фазового $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения: в направлении роста (НР) предел прочности 990 МПа, а в направлении продольного роста (НПР) – 1060 МПа. В НР преимущественно располагаются призматические плоскости $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\alpha$, а в НПР – плоскости базиса $(0001)_\alpha$.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Доказано, что введение в заготовки из сплава Ti-6Al-4V водорода и последующий вакуумный отжиг позволяют управлять процессом структурообразования, и в зависимости от содержания водорода и температуры последующего вакуумного отжига получают структуру с различной степенью дисперсности структурных составляющих.

2. Разработана технология термоводородной обработки заготовок из сплава Ti-6Al-4V, включающая наводороживающий отжиг до 0,8-0,85 масс.% водорода, охлаждение со скоростью 1 К/с до комнатной температуры и последующий вакуумный отжиг при 625-800°C. Разработанная технология позволяет преобразовать пластинчатую структуру в мелкодисперсную, до полутора раз повысить предел прочности без заметной потери показателей пластичности и существенно повысить циклическую долговечность.

Методология и методы исследования

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

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный и спектральный анализы, испытания на растяжение и сжатие, на ударную вязкость и многоцикловую усталость, измерение твердости и плотности.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования структуры и фазового состава в заготовках из сплава Ti-6Al-4V и ВТ6, полученных различными методами аддитивного производства.
2. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств заготовок из сплава Ti-6Al-4V и ВТ6, полученных 3D-печатью, после различных видов термической и термоводородной обработок.
3. Закономерности формирования кристаллографической текстуры и остаточных напряжений в заготовках из сплава Ti-6Al-4V и ВТ6, полученных 3D-печатью, и их влияние на механические свойства.

Степень достоверности результатов

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

Апробация результатов

О результатах научно-квалификационной работы доложено на 7 конференциях, в том числе: на XLIII Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения», Москва, 2017; на XXIII Международной молодёжной научной конференции «Туполевские чтения», Казань, 2017; на Семинаре, посвященном 57-й годовщине полета человека в космос «На пути к звездам» в МАИ (НИУ), Москва, 2018; на XLIV Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения», Москва, 2018; на XIX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов – молодых ученых, Екатеринбург, 2018; на XVII Международной конференции «Ti-2019 в СНГ», Сочи, 2019; на Международной научно-технической конференции "Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2019" (ICMTMTE 2019), Севастополь, 2019.

По результатам исследований опубликовано 15 работ, из них 2 в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Глава I. Состояние вопроса

1.1 Аддитивные технологии

Технология 3D-печати начала свое развитие в конце 80-х гг. XX века. Первую коммерческую стереолитографическую машину разработала компания 3D Systems – SLA – Stereolithography Apparatus (1986 г.). До середины 90-х гг. она использовалась главным образом в оборонной промышленности. Первые машины для лазерной печати – сначала стереолитографические (SLA-машины), затем порошковые (SLS, SLM-машины) – были крайне дороги, выбор модельных материалов весьма неширокий. Широкое распространение цифровых технологий в области проектирования (CAD), моделирования и расчётов (CAE) и механообработки (CAM) стимулировало невероятно активный характер развития аддитивных технологий, и в настоящее время крайне сложно указать область производства, где в той или иной степени не использовались бы 3D-принтеры [1].

Организация ASTM International (American Society for Testing and Materials) занималась вопросом терминологии в рамках деятельности, занимающейся разработкой технических стандартов для широкого спектра материалов, изделий, систем и услуг. Опираясь на стандарт ASTM F2792.1549323-1, аддитивные технологии можно определить как «process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing technologies» («процесс объединения материала для создания объекта из данных 3D-модели, как правило, слой за слоем, в отличие от «вычитающих» производственных технологий»). Под «вычитающими» технологиями подразумевается механическая обработка – удаление («вычитание») материала из массива заготовки. Таким образом, сообщество американских инженеров использовало понятие (subtractive) «вычитание», чтобы ввести новое определение - (additive) «добавление», т.е. само определение «аддитивные технологии» трактуется как противоположность технологиям механической обработки. Но не все технологии соединения материала, а только те, которые создают объект по данным 3D-модели или из CAD-данных, т.е. на основе трёхмерной компьютерной модели. Это второе ключевое слово – CAD. Третье ключевое слово здесь – «послойно».

Рекомендованы два основных термина – Additive Manufacturing (AM), Additive Fabrication (AF), а также равнозначные по смыслу – Additive Processes, Additive

Techniques, Additive Layer Manufacturing, Layer Manufacturing и Freeform Fabrication. Данные термины могут быть переведены как «аддитивные технологии» или «аддитивное производство».

В международном сообществе так же, как и в России, устоявшейся классификации аддитивных технологий пока не принято. На базе ФГУП «ВИАМ» и АО "Композит" было выпущено ряд ГОСТов [2-4], определяющих терминологию, но стандартизация в области аддитивного производства в РФ на данном этапе ведется и требует существенной доработки. Данные ГОСТы определяют термин «аддитивного производства», как технологии послойного синтеза. Различные авторы [1, 5] подразделяют аддитивные технологии по следующим признакам:

- метод формирования слоя;
- метод фиксации слоя;
- применяемые порошковые материалы (полимерные, металлические и т. д.);
- ключевая технология (лазерная, нелазерная);
- метод подвода энергии для фиксации слоя построения (с помощью теплового воздействия, облучения ультрафиолетовым или видимым светом, посредством связующего состава и т. д.).

1.1.1 Послойный синтез. Метод селективного лазерного сплавления (СЛС)

При использовании технологии Послойного синтеза (рис. 1.1) сначала формируют слой, насыпают на поверхность рабочей платформы дозу порошкового материала и разравнивают порошок с помощью ролика или «ножа», формируя ровный слой материала определенной толщины. Затем выборочно (селективно) обрабатывают порошок в сформированном слое лазером или иным способом, скрепляя частички порошка (сплавляя или склеивая) в соответствии с текущим сечением исходной CAD-модели.

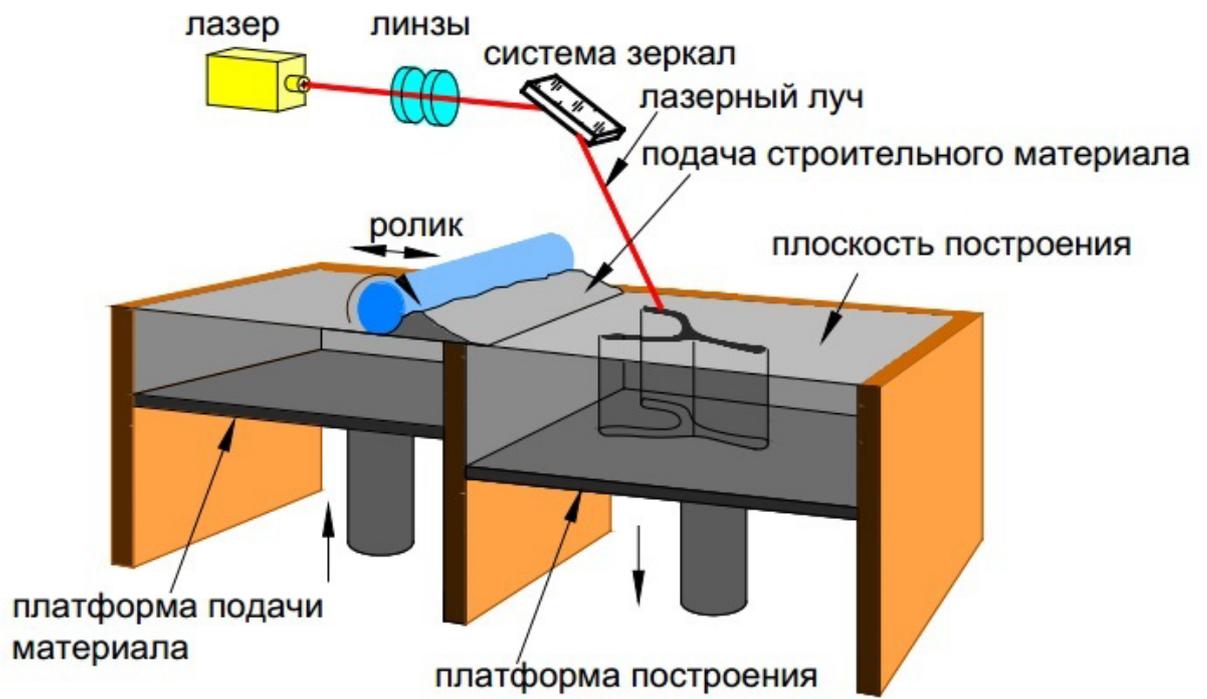


Рисунок 1.1 – Технология послойного синтеза [1]

Технология послойного синтеза, называемая в англоязычной терминологии «Bed Deposition», предполагает наличие некой поверхности или подложки («bed»), на которой сначала формируют слой, а затем в этом слое выборочно отверждают (фиксируют) строительный материал. В процессе отверждения положение плоскости построения неизменно, при этом часть строительного материала (в данном случае - порошка) остается в созданном слое нетронутой. Технология «селективного лазерного сплавления (СЛС)» (SLM – Selective Laser Melting) также относится к технологии послойного синтеза и обычно характеризует работу с металлическими порошками [1, 6].

К технологии послойного синтеза относятся такие известные технологии, как [1]:

- SLM - Selective Laser Melting (компания SLM Solutions, Германия);
- DMLS - Direct Metal Laser Sintering (компания EOS, Германия);
- EBM - Electron Beam Melting (компания Arcam, Швеция);
- Laser Cusing (компания Concept Laser, Германия);
- SPLS - Solid Phase Laser Sintering (компания Phenix Systems, Франция, в настоящее время приобретена компанией 3D Systems);
- Ink-Jet или Binder Jetting (компании ExOne, 3D Systems, США) и др.

Процесс построения изделий происходит в камере СЛС-машины, заполненной инертным газом аргоном или азотом (в зависимости от типа порошка, из которого происходит построение), при ламинарном его течении. Основной расход инертного газа происходит в начале работы, при продувке камеры построения, когда из нее полностью удаляется воздух (допустимое содержание кислорода менее 0,15%).

После построения изделие вместе с плитой извлекается из камеры СЛС-машины, после чего изделие отделяется от плиты механическим способом. От построенного изделия удаляются поддержки, производится финишная обработка построенного изделия.

Практически полное отсутствие кислорода позволяет избежать окисления расходного материала, что делает возможной печать такими материалами, как титан [7].

Основной сложностью в конструкции СЛС-устройств является создание равномерного очень тонкого слоя из строительного порошка по всей поверхности рабочей зоны. От толщины этого слоя зависит качество изготавливаемой детали, и чем он будет тоньше и равномерней, тем точнее будет соответствовать деталь своей компьютерной модели.

Часто производители устройств выполняют механизм формирования слоя в виде двух одинаковых прямоугольных емкостей с вертикально перемещаемыми поршнями; одна емкость выполняет роль рабочей камеры, вторая служит для хранения и подачи порошка в первую. Для формирования одного слоя поршень в рабочей камере опускается на толщину слоя, а поршень камеры хранения поднимается вместе с порошком на ту же величину. Разравниватель порошка в виде плоского ножа своим поперечным перемещением снимает избыток порошка с камеры хранения и равномерно распределяет его по поверхности поршня рабочей камеры.

Сформированный таким образом слой толщиной 10...20 мкм сканируется лазерным лучом, спекающим порошок в требуемых местах, соответствующих поперечному сечению детали на этом уровне. Далее весь процесс с нанесением нового слоя и спеканием в соответствии со следующим сечением повторяется столько раз, на сколько слоев была рассечена модель изготавливаемой детали. В конце процесса поршень рабочей камеры находится в крайнем нижнем положении, а поршень камеры хранения в крайнем верхнем, весь порошок из камеры хранения перешел в рабочую камеру и внутри его объема находится готовая деталь. Деталь вместе с порошком извлекается из рабочей камеры, порошок отсеивается и повторно используется (рис. 1.1) [1, 7].

Как правило, камер хранения порошка две и они расположены по обе стороны от рабочей камеры для исключения холостых ходов. Предусматриваются также емкости для сброса избыточного порошка, так как для гарантированного покрытия рабочей зоны порошок для разравнивания подается в количестве, превышающем требуемое.

Разравнивающий нож также может быть выполнен в виде специального вращающегося ролика, который не только распределяет порошок, но и уплотняет нанесенный слой, что также повышает качество процесса. Сканирующая система обычно имеет не менее двух зеркал, каждое со своим сервоприводом, и систему переменной фокусировки луча, так как он должен точно фокусироваться во всех точках плоской поверхности. Рабочая камера обычно герметизируется для исключения взаимодействия нагретого строительного материала с воздухом и имеет систему предварительного разогрева материала до температур, близких к спеканию.

Основные преимущества технологии СЛС [5]:

- Решение сложных технологических задач

- Производство изделий со сложной геометрией, с внутренними полостями и каналами конформного охлаждения
- Сокращение цикла НИОКР
- Возможность построения сложных изделий без изготовления дорогостоящей оснастки
- Уменьшение массы изделий
- Построение изделий с внутренними полостями
- Экономия материала при производстве
- Построение происходит с помощью послойного добавления в «тело» изделия необходимого количества материала. 97-99% незадействованного при построении порошка после просеивания пригодно к повторному использованию. 3-9% материала, задействованного на построение поддержек, утилизируется вместе с некондиционным расплавленным порошком, не прошедшим операцию просеивания.
- Сокращение затрат на производство сложных изделий, т.к. нет необходимости в изготовлении дорогостоящей оснастки

К основным недостаткам данной технологии относятся [5]:

- необходимость наличия большого количества порошка, полностью заполняющего весь объем рабочей камеры, даже при изготовлении небольших деталей, что особенно не выгодно при дорогостоящих порошковых материалах;
- небольшая площадь рабочей камеры, ограниченная возможностью достаточно точного фокусирования лазерного луча на плоской поверхности.

1.1.2. Прямое нанесение материала. Метод прямого лазерного нанесения металла (ПЛНМ)

Термин Direct Metal Deposition (DMD) на русский можно перевести как «прямое или непосредственное нанесение материала», т. е. направление энергии и нанесение материала в конкретную точку построения одновременно [1].

Иными словами, в отличие от технологии Послойного синтеза (Bed Deposition), здесь не формируется слой строительного материала на платформе («bed»), а материал подается в конкретное место, куда в данный момент времени подводится энергия и где идет процесс формирования детали. Подобно тому, как сварщик подводит электрод к

месту, где за счет электрической дуги формируется зона расплава [8].

Обычно в технологии прямого нанесения материала используют мелкодисперсный металлический порошок, который с помощью потока транспортного, обычно инертного газа поступает в точку нанесения, в ту же точку направляется сфокусированный луч лазера, и под действием его энергии, происходит диффузия порошкового материала с уже имеющимся слоем.

Сопло устройства, работающего по технологии прямого нанесения материала, имеет сложную структуру, так как по его осевой линии обычно проходит сфокусированный лазерный луч, по периметру вокруг луча коническим сходящимся факелом перемещается порошок, и вокруг всего этого рабочего пространства поступает ограждающий от внешней атмосферы защитный газ (рис. 1.2) [7].

К технологии Прямого нанесения материала, относят следующие технологии:

- DLMD – Direct Laser Metal Deposition (компания POM, США);
- LENS - Laser Engineered Net Shape (компания Optomec, США);
- DM - Direct Manufacturing (компания Sciaky, США);
- MJS - Multiphase Jet Solidification (компания Fraunhofer IFAM, Германия; FDM, США) и др. [5].

Прямое лазерное нанесение металла (ПЛНМ), частный вид технологии прямого нанесения материала, сочетает в себе пять общеизвестных технологий: лазеры, CAD, CAM, сенсоры и порошковую металлургию. Управляющая программа манипулирует форсункой и оптикой, направляющей CO₂-лазер в соответствии с траекториями движения инструмента (CAM), созданными по трехмерной CAD-модели. Луч лазера фокусируется на заготовку или преформу для образования зоны расплавленного металла. Металлический порошок подводится из подающего лотка с помощью инертного газа в форсунку и тонкой струей впрыскивается в динамическую область расплава для увеличения ее объема. Луч лазера, управляемый компьютером, перемещается в соответствии с геометрией детали, послойно выращивая металлическую деталь.

В ходе этого процесса расплавленный металл быстро остывает (10³/сек) и отвердевает. В результате получают металлические детали превосходного качества, обладающие высокой прочностью и имеющие однородную микроструктуру [2, 8].

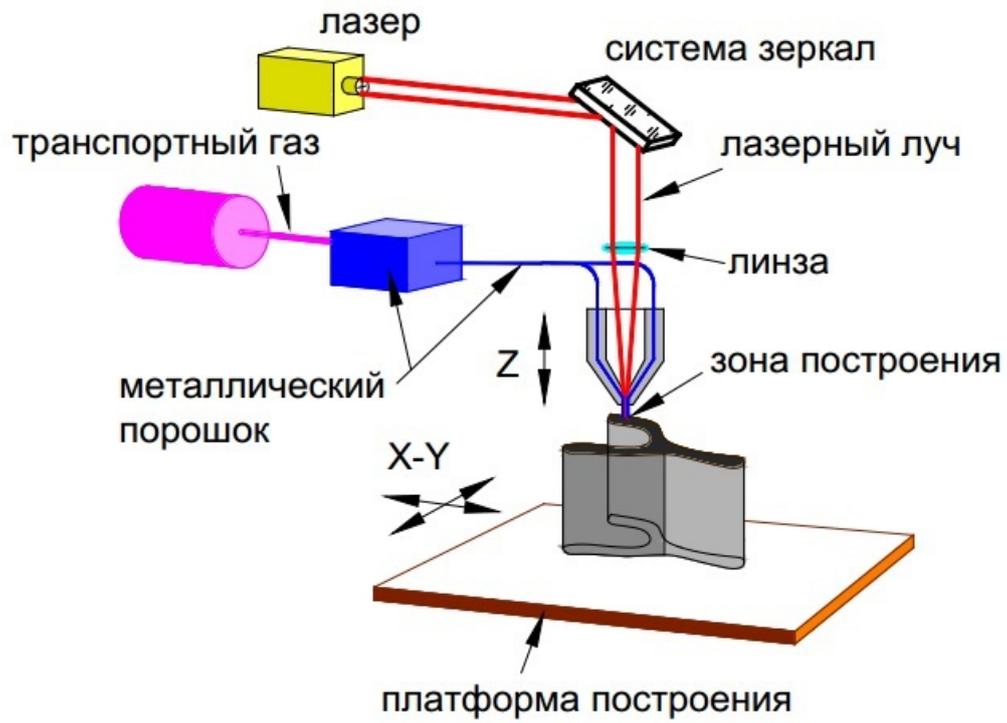


Рис. 1.2 – Технология прямого нанесения материала [5]

Достоинства применения метода ПЛНМ представлены в Таблице 1.1.

Что особенно важно, процесс ПЛМН позволяет быстро изменять состав металла путем инъекции в расплав разных типов металлических порошков. Это дает возможность создавать гибридные или градированные металлические композиты, которых еще не было на рынке.

С точки зрения дизайна, САД-геометрия необходима там, где материал будет добавляться к форме. Существующая геометрия формы вычитается из конструкции новой формы. Разница между двумя геометриями «разрезается» на слои, по которым с помощью обычных пакетов САМ создаются траектории движения инструмента, идентичные тем, которые используются на станках с ЧПУ. Эти «традиционные» САМ-траектории затем обрабатываются, инвертируются, к ним добавляются команды управления лазером и системой подачи порошка в обычных G- и M-кодах ЧПУ. Подготовленные данные передаются на 3D-установку [9].

Охлаждение форм — другая область, в которой ПЛНМ не знает себе равных. Для создания конформных охлаждающих каналов в каждом слое по специальной схеме «постранично» наносится вспомогательный металл. По окончании построения формы вспомогательный металл выжигается, оставляя канал. Также, добавляя медный порошок в отдельные участки, ПЛНМ создает теплоотводы для направленного охлаждения (поверхности остывают в определенном направлении) во избежание дефектов на поверхностях класса А.

Стандартных систем ПЛНМ не существует. Размер и конфигурация оборудования зависят от его назначения. Внутри рабочей области зажимы и крепления, характерные для механообработки, отсутствуют: они не нужны для аддитивного процесса. Лазерная головка располагается там, где должен быть вертикальный шпиндель; она соседствует с оптическим устройством обратной связи, содержащим ССD-камеру (Charge-coupled device - прибор с зарядовой связью); именно это устройство и отличает технологию ПЛНМ от других. Это очень важная часть оборудования, поскольку она отвечает за ход нанесения слоев. С учетом того, что при построении объекта создаются сотни слоев, обратная связь крайне важна для получения высокого качества. Рядом с сенсором находится труба, подающая металлический порошок в рабочую зону [5].

Таблица 1.1 – Достоинства применения 3D-технологии ПЛНМ [5]

Область применения	Достоинства
Формообразующие поверхности	<ul style="list-style-type: none">• Сокращение цикла• Снижение коробления деталей• Увеличение срока службы форм• Снижение затрат на переделку• Исключение этапа опытной оснастки• Снижение стоимости оснастки благодаря снижению количества полостей формования
Ремонт	<ul style="list-style-type: none">• Поверхности класса "А"• Более полная окупаемость форм (\$\$/деталь)• Ремонт с восстановлением цвета• Восстановление важнейших деталей до состояния "как новая"• Ремонт изделий из разных металлов (титан, сталь, алюминий, медь, олово и т.д.)
Прототипирование	<ul style="list-style-type: none">• Функциональные прототипы• Обратный инжиниринг• Маркетинговые исследования
Модифицированные поверхности	<ul style="list-style-type: none">• Прочные металлургические связи• Определяемая пользователем толщина покрытия• Уникальные легированные поверхности• Замена "впрессованных" стальных вставок в алюминиевые детали

1.1.3. Структура и свойства заготовок из титановых сплавов, полученных путем 3D-печати

Авторами работ [10-12] изучалась микроструктура различных заготовок и изделий, полученных при помощи аддитивного производства. Механические свойства полуфабрикатов из титановых сплавов, созданных при помощи 3D-печати, в исходном состоянии и после различных режимов термической обработки представляют особый интерес.

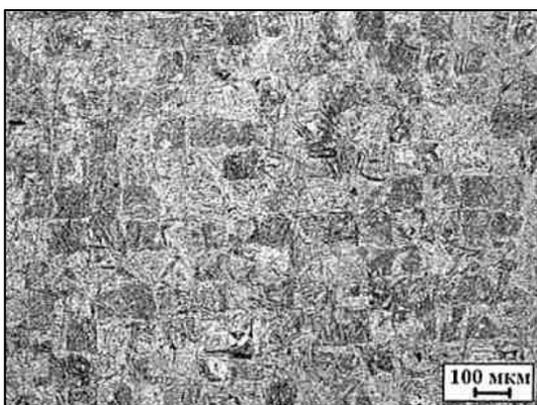
В работе [10] были исследованы усталостная прочность и механизмы разрушения образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС. Цилиндрические заготовки для образцов были выращены с использованием порошка титанового сплава CL41TiELI (аналог сплава BT6) фракцией 20-45 мкм (фирма Concept Laser, Германия). Параметры лазерного воздействия: мощность 89 Вт, скорость перемещения лазера 850 м/с, диаметр пятна лазера 150 мкм, толщина сплавляемого слоя 30 мкм. Заготовки выращивались под углами 90° и 45° к платформе построения в среде аргона с последующим отжигом в вакууме при 850°C, 1ч.

Особенности технологии СЛС (сплавление слоя порошка по квадратам с постоянным, установленным перекрытием) обусловили клетчатую морфологию структуры сплава (рис. 1.3 а). В некоторых участках материала наблюдали одиночные поры округлой формы средним размером 60 мкм (рис. 1.3 б).

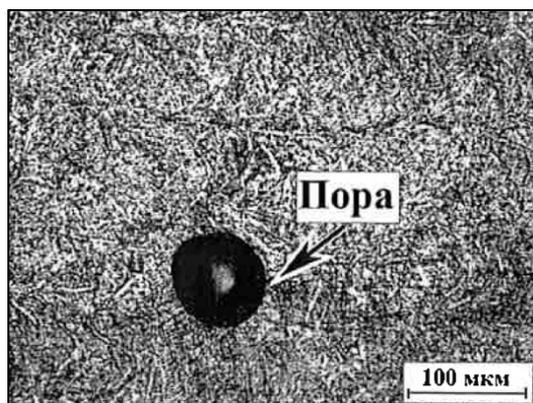
Образование пор связано со спецификой плавления тонкого слоя порошка под воздействием лазерного излучения; при этом поры могут возникать как внутри зон плавления, так и по линиям сплавления лазерных треков. При примерно сопоставимых значениях предела прочности образцов обоих способов выращивания у образцов, построенных под углом 45°, относительное удлинение примерно вдвое выше (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Механические свойства образцов из сплава CL41TiLI, выращенных методом СЛС под различными углами к платформе построения [10]

Угол построения, град.	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
90	1100-1200	3-5
45	870-1160	8,8



а)



б)

Рисунок 1.3 – Структура образца, полученного методом СЛС из порошка титанового сплава CL41TiLi; заготовка выращена под углом 90° к платформе построения [10]

Результаты циклических испытаний показали, что образцы, выращенные вертикально, имеют ограниченный предел выносливости, равный 270 МПа (число циклов до разрушения $N_p = 3 \cdot 10^5$), а при выращивании образцов под углом 45° предел выносливости материала на базе 10^7 циклов составил 550 МПа (рис. 1.4). Более высокая усталостная прочность образцов, выращенных под углом 45° к платформе, связана с их более высокой пластичностью. С учетом результатов [10] можно отметить, что сплав, выращенный методом СЛС под углом 45° , имеет циклическую прочность на уровне деформированного сплава, полученного по традиционной технологии.

Усталостное разрушение образцов во всех случаях происходило по вязкому механизму. Изображение поверхности излома образца, выращенного в вертикальном направлении и разрушившегося при максимальном напряжении в цикле $\sigma_{\max} = 300$ МПа и числе циклов $N_p = 1,95 \cdot 10^5$, приведено на рис. 1.5 а. На изломе можно выделить область усталостного разрушения (область А) и зону статического долома (зону Б). В зоне усталостного распространения трещины хорошо различимо скопление нерасплавленных частиц порошка (рис. 1.5 б).

Результаты спектрального анализа показали, что химический состав частиц близок к химическому составу исходного сплава (рис. 1.6, табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Химический состав сплава CL41TiELI, полученного методом СЛС, в зоне с нерасплавленными частицами порошка [10]

Спектр	Содержание, % (масс.)		
	Al	Ti	V
1	7,45	89,88	2,67
2	5,42	86,68	7,90
3	6,42	90,64	2,94
4	5,94	91,08	2,97

Усталостная трещина зародилась с поверхности образца в месте скопления непроплавленных частиц (рис. 1.5, в).

Фрактограмма поверхности усталостного разрушения на ранней стадии приведена на рис. 1.5 г.

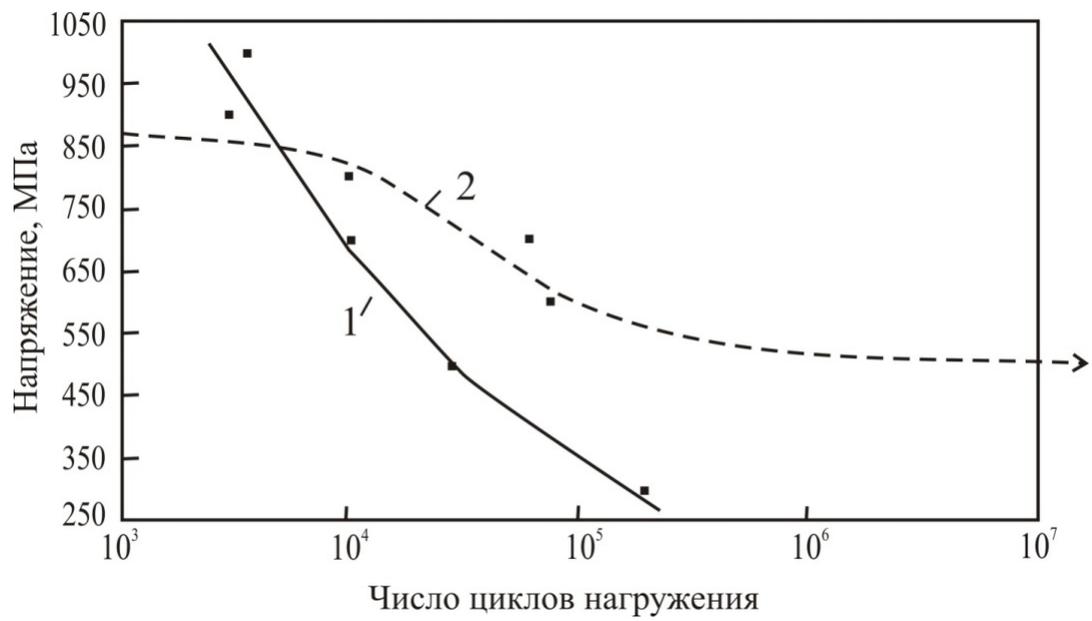


Рисунок 1.4 – Кривые усталости образцов, выращенных под углом 90° (1) и 45° (2) к платформе построения [10]

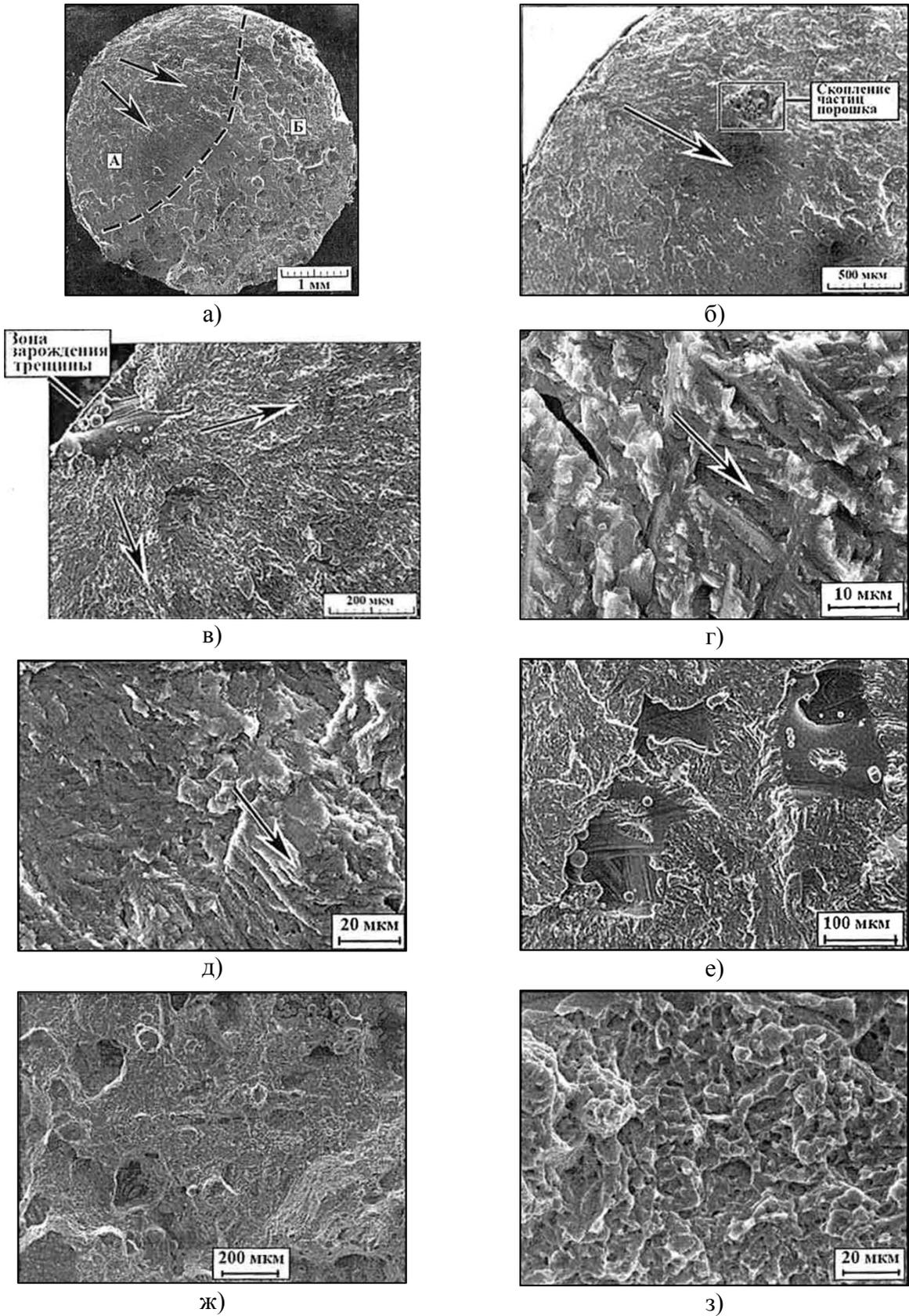


Рисунок 1.5 – Поверхность усталостного разрушения образца, выращенного под углом 90° ; $\sigma_{\max} = 300$ МПа, $N_p = 1,95 \cdot 10^5$ циклов. Стрелками показано направление роста усталостной трещины [10]

Можно отметить, что усталостная трещина распространялась вдоль чешуйчатых образований, морфология которых обусловлена сложной структурой ($\alpha+\beta$)-титанового сплава. Хорошо различимы следы бороздчатого рельефа; размер между бороздками составляет примерно 0,4 мкм.

На рис. 1.5 д, е представлены картины поверхности усталостного разрушения на стадии стабильного роста усталостной трещины. На поверхности присутствуют оплавленные участки гладкой полосчатой формы, содержащие отдельные круглые частицы порошка сплава (рис. 1.5 е).

На макрокартине поверхности статического долома обнаружены большие (диаметром до 150 мкм) поры (рис. 1.5 ж). Это разросшиеся поры, которые были на отдельных участках исходного материала. Вид квазивязкой поверхности разрушения между порами приведен на рис. 1.5 з.

При более высоком максимальном напряжении цикла $\sigma_{\max} = 700$ МПа усталостное разрушение вертикально выращенного образца произошло в области малоциклового усталости ($N_p = 1,03 \cdot 10^4$ циклов). На общей картине излома наблюдали две зоны — зону А (основная) и зону А1, в которой произошло зарождение усталостной трещины от скопления непроплавленных сферических частиц порошка (рис. 1.7 а). Поверхность излома такая же, как и в случае разрушения при меньшем σ_{\max} , однако рельеф более грубый, с большим расстоянием между усталостными бороздками (рис. 1.7 б, в). В некоторых участках наблюдается вторичное растрескивание (рис. 1.7 г). Характер статического долома такой же, как и у образца, испытанного при $\sigma_{\max} = 300$ МПа.

Изображения поверхности усталостного разрушения образцов, выращенных под углом 45° и испытанных при различных значениях максимального напряжения цикла, приведены на рис. 6 и 7. Поверхность излома образца, разрушившегося при $\sigma_{\max} = 600$ МПа и $N_p = 8 \cdot 10^4$ циклов, отчетливо делится на две основные зоны (рис. 1.8 а) — усталостного роста трещины (зона А) и статического долома (зона Б). Трещина, как и в предыдущих случаях, зародилась у скопления частиц исходного порошка (рис. 1.8 б). Распространение ее на стадии стабильного роста происходило вдоль вытянутых гребенчатых образований, окаймляющих бороздчатый рельеф (рис. 1.8 в, г). Растрескивание происходило между бороздками; расстояние между ними составляло 2-3 мкм. В зоне статического долома разрушение вязкое с наличием порообразования (рис. 1.8 д, е).

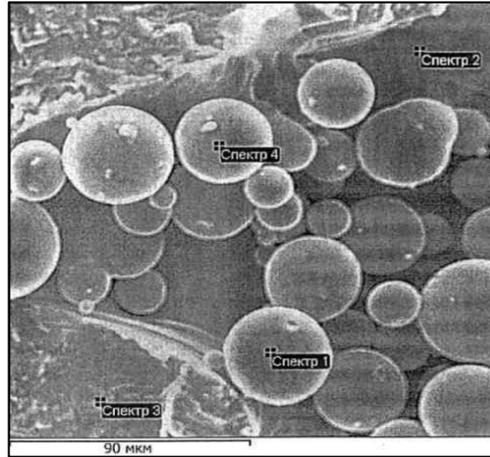


Рисунок 1.6 – Нерасплавленные частицы порошка CL41TiELI [10]

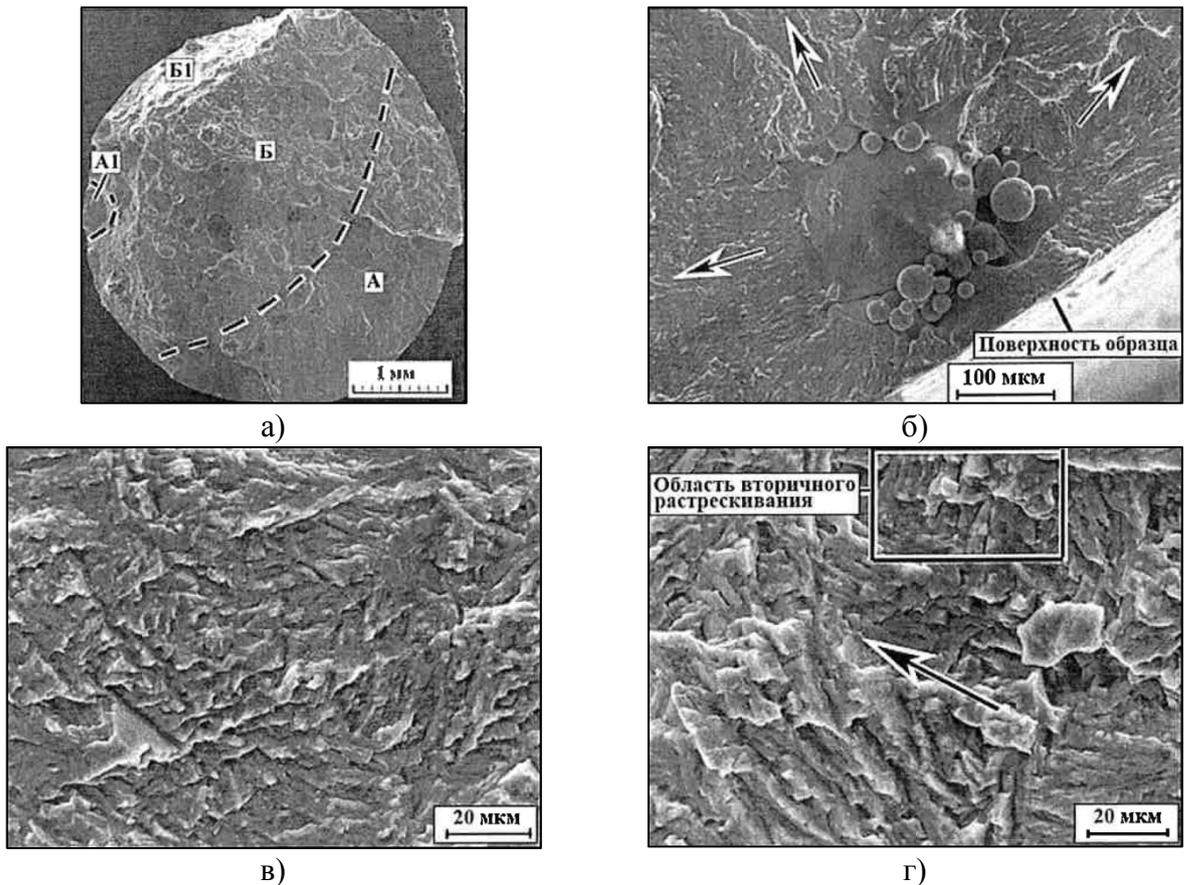


Рисунок 1.7 – Поверхность усталостного разрушения образца, выращенного под углом 90° ; $\sigma_{\max} = 700$ МПа, $N_p = 1,03 \cdot 10^4$ циклов. Стрелками показано направление роста усталостной трещины [10]

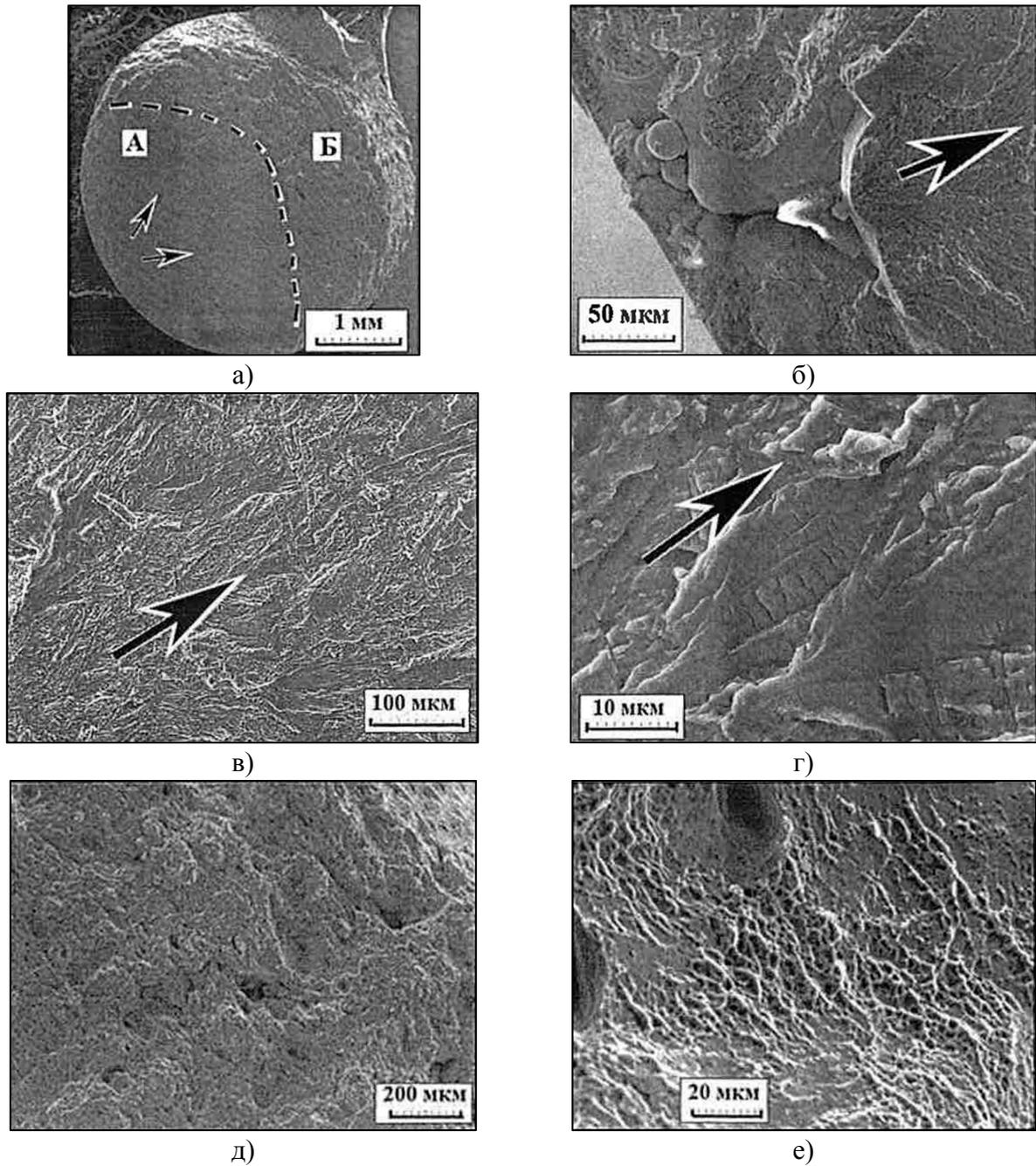


Рисунок 1.8 – Поверхность усталостного разрушения образца, выращенного под углом 45° ; $\sigma_{\max} = 600$ МПа, $N_p = 8 \cdot 10^4$ циклов. Стрелками показано направление роста усталостной трещины [10]

У образца, испытанного при $\sigma_{\max} = 800$ МПа ($N_p = 10^4$ циклов), зона усталостного распространения усталостной трещины меньше (рис. 1.9 а). На рис. 1.9 б представлена зона усталостного развития трещины, а на рис. 1.9 в — зона зарождения трещины. Как и во всех предыдущих случаях, трещина зародилась с поверхности образца у скопления сферических частиц порошка. На стадии роста усталостной трещины также наблюдались вытянутые гребенчатые образования с признаками усталостной бороздчатости (рис. 1.9 в). Статический долом имел вязкий характер с наличием крупных пор (рис. 1.9 г).

Авторами работы [11] была изучена микроструктура и механические свойства на растяжение образцов из титанового сплава ВТ6, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС).

В качестве материала исследования был взят пруток, полученный методом СЛС из титанового сплава ВТ6. Размеры прутка составляли $\varnothing 11 \times 100$ мм. Слои материала, сформировавшиеся в ходе СЛС, располагались перпендикулярно оси прутка.

Микроструктура прутка в исходном состоянии и после термической обработки представлена на рис. 1.10. Она аналогична структуре, отмеченной авторами работы [10]. В исходной микроструктуре различаются горизонтальные слои толщиной около 300 мкм, сформировавшиеся при СЛС путем постепенного наращивания материала (рис. 1.10 а). Между слоями наблюдаются темные полосы (межслойные границы) толщиной около 50 мкм.

Разное травление, вероятно, свидетельствует о разном химическом составе внутрислойного и межслойного пространства.

Структура прутка мартенситная, в которой также различаются зерна, вытянутые в направлении, перпендикулярном укладке слоев (рис. 1.10 а). По всей вероятности, это столбчатые β -зерна, тянувшиеся в направлении теплоотвода при кристаллизации в условиях быстрого охлаждения.

Отметим, что столбчатые β -зерна наблюдали в материале, полученном методом СЛС из сплава Ti-6Al-4V, в работах [13-18]. Термическая обработка приводит к исчезновению границ горизонтальных слоев и формированию структуры корзиночного плетения, характерной для $(\alpha+\beta)$ - титановых сплавов (рис. 1.10 б). Видно, что вытянутость превращенных β -зерен сохраняется. Исходный материал содержал отдельные поры размером до 100 мкм.

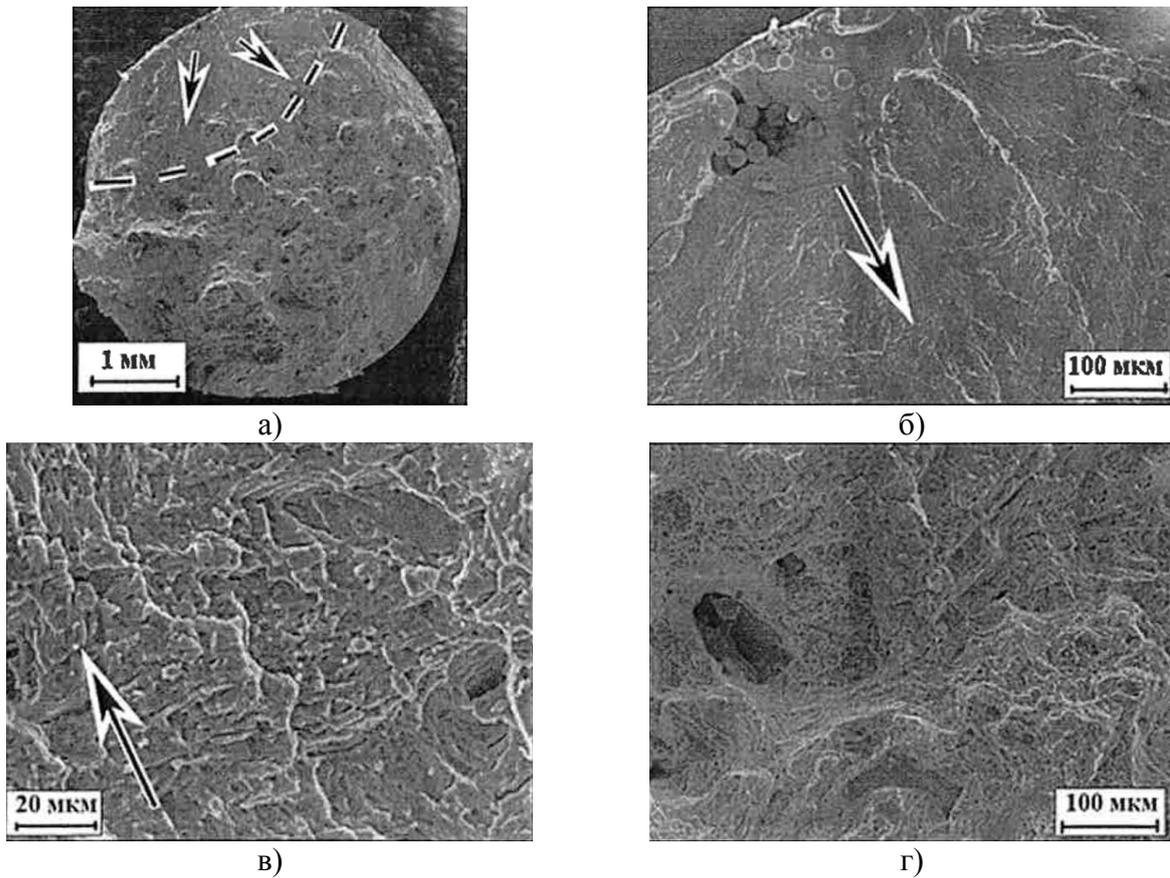


Рисунок 1.9 – Поверхность усталостного разрушения образца, выращенного под углом 45° ; $\sigma_{\max} = 800$ МПа, $N_p = 8 \cdot 10^4$ циклов. Стрелками показано направление роста усталостной трещины [10]

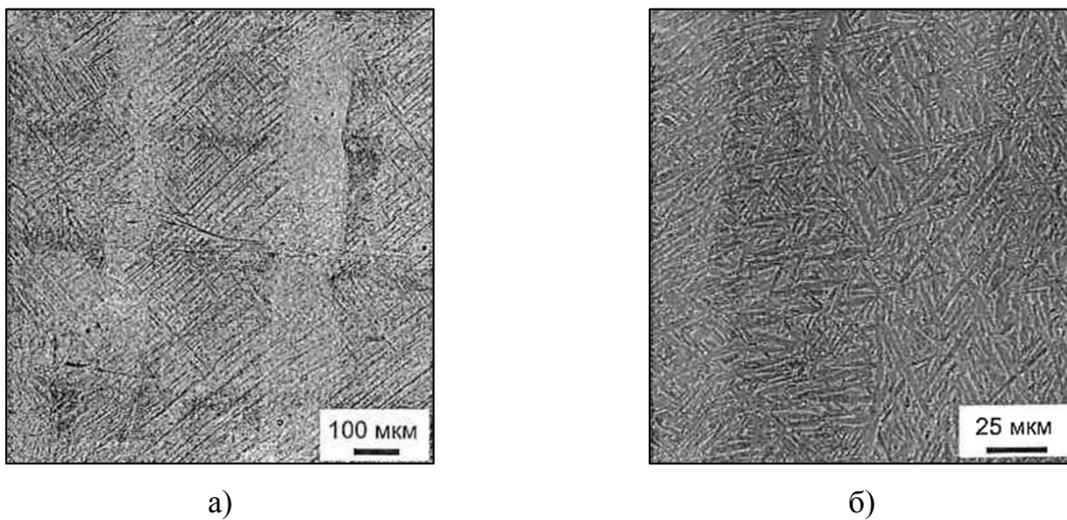


Рисунок 1.10 – Микроструктура продольного сечения прутка, полученного методом SLM из сплава ВТ6: а - исходное состояние (ОМ); б - после термической обработки (РЭМ); слои уложены горизонтально (а), β -зерна вытянуты в вертикальном направлении параллельно оси прутка (а, б) [11]

В исходном состоянии после 3D-печати микроструктура состоит в основном из мартенситной α' -фазы. Это видно по уширению α -Ti-пигов и практическому отсутствию β -Ti-пигов на дифрактограмме, соответствующей исходному состоянию (рис. 1.11 а), что свидетельствует о пересыщенности α' -твердого раствора. После термической обработки уширение α' -пигов исчезает, появляются выраженные пики, соответствующие β -Ti фазе (рис. 1.11 б). Таким образом, термическая обработка, включающая в себя отжиг при $T = 900^\circ\text{C}$, охлаждение в печи и повторный отжиг при $T = 700^\circ\text{C}$, приводит микроструктуру в равновесное двухфазное состояние [11].

В таблице 1.4 приведены результаты локальных измерений химического состава, полученные с помощью энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. Видно, что метод СЛС обеспечивает высокую химическую однородность в объеме заготовки.

Таблица 1.4 – Результаты EDX-анализа прутка в исходном состоянии, полученного методом СЛС из сплава ВТ6 [11]

Торец прутка	Содержание элементов, вес. %		
	Al	Ti	V
Условно верх	6.40±0.1	89.93±1	3.67±0.12
Условно низ	6.26±0.1	90.10±1	3.65±0.12

В таблице 1.5 представлены механические свойства на растяжение образцов, вырезанных из отожженного прутка, полученного методом СЛС, и отожженного сплава ВТ6, полученного обычным литьем. Сравнение показывает, что прочность материала, полученного методом СЛС, соответствует прочности литого сплава, а пластичность существенно выше. Последнее может быть объяснено меньшими размерами микроструктурных составляющих, которые были получены при СЛС в результате быстрого охлаждения. В случае обычного литья скорость охлаждения слитка существенно меньше, что приводит к сильному росту β -зерен [19].

Таблица 1.5 – Механические свойства термически обработанного прутка, полученного методом СЛС из сплава ВТ6, в сравнении со свойствами термически обработанного сплава ВТ6, полученного обычным литьем [11, 14]

Метод получения + ТО	20°C			400°C		
	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа
СЛС + отжиг: 900°C (1 ч) + 700°C (2 ч)	15	855	988	15	414	644
Литьё + отжиг: 955°C (1 ч) + 620°C (2 ч)	5-8	855-900	935-970	-	-	-

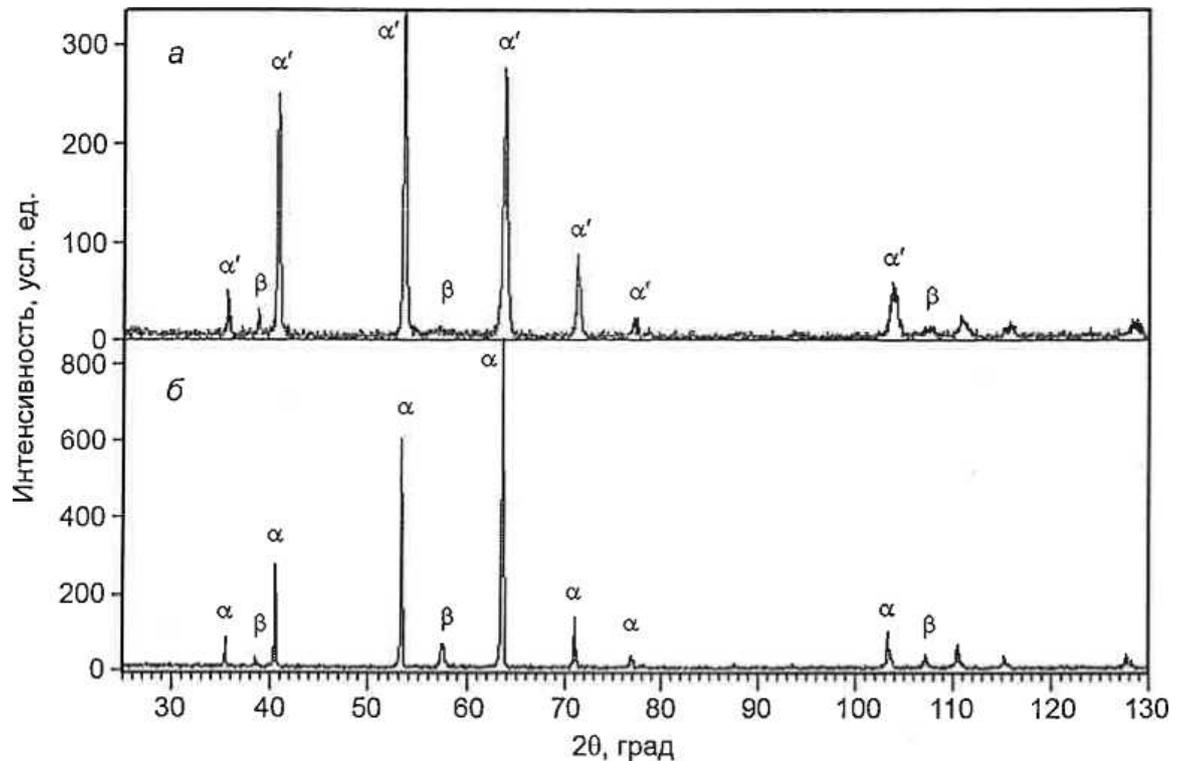


Рисунок 1.11 – Дифрактограммы прутка, полученного методом SLM из сплава ВТ6:
a – исходное состояние; *b* — состояние после термической обработки [11]

Изучение деформационного рельефа показало, что более интенсивно деформация развивается в β -фазе, которая мягче α -фазы. Это приводит к несовместности деформации между α - и β -фазой и зарождению трещин между ними (рис. 1.12 а, б). Разрушение имеет преимущественно вязкий характер (рис. 1.12 в). Влияние слоев, сформировавшихся в ходе СЛС, на развитие деформации и разрушение не обнаруживается.

Таким образом, метод СЛС обеспечивает получение химически однородного прутка со структурой, состоящей в основном из мартенситной α' -фазы. Термическая обработка, включавшая в себя двухстадийный отжиг при температурах $(\alpha+\beta)$ -фазовой области, приводит материал в термодинамически равновесное двухфазное состояние. Изучение механических свойств на растяжение и деформационного рельефа поверхности образцов, деформированных при комнатной температуре, показывает, что механизмы деформации и механическое поведение материала, полученного методом СЛС и подвергнутого последующей термической обработке, соответствуют литому сплаву ВТ6 в термически обработанном состоянии [20]. Влияние слоев, сформировавшихся в ходе СЛС, на развитие деформации и разрушение не выявляется, что свидетельствует о высокой когезионной прочности между слоями, соответствующей прочности обычного материала [11, 21, 22].

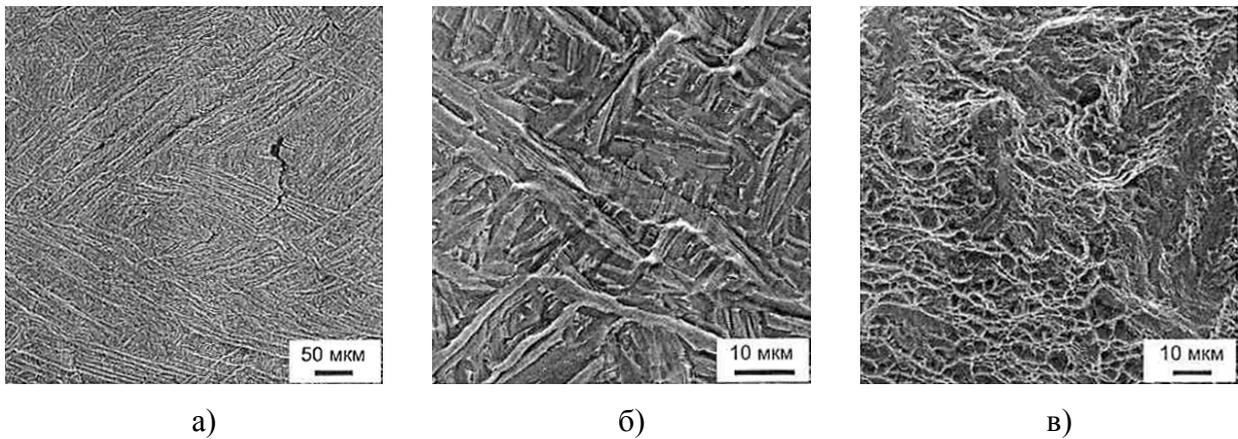


Рисунок 1.12 – Деформационный рельеф на поверхности образца, вырезанного из прутка, полученного методом SLM из сплава ВТ6, при разных увеличениях (а, б) и изображение поверхности разрушения образца, полученное после испытания на растяжение при комнатной температуре (в) [11]

1.2 Порошковая металлургия титановых сплавов

1.2.1 Методы получения титановых порошков для аддитивных технологий

Порошки для аддитивных технологий имеют ряд отличий от порошков для классической порошковой металлургии с формованием изделий путем холодного прессования под большим давлением или объемного спекания при температуре ниже температуры плавления металла [23, 24].

Основным требованием к порошкам для аддитивных технологий является сферическая форма частиц. Это связано с тем, что частицы такой формы наиболее компактно укладываются в определенный объем. Кроме того, сферическая форма частиц обеспечивает минимальное сопротивление в системах подачи материала, т.е. его хорошую текучесть [25, 26]. Кроме сферической формы частиц, для построения изделия высокого качества к порошку также применяют параметры контроля текучести, наличия сателлитов, поверхностной и внутренней пористости частиц и др. [27-29].

За рубежом вопросы стандартизации по материалам для аддитивных технологий находятся в компетенции NIST - National Institute of Standards and Technology (США); Международной организации по стандартизации ISO (комитет TC261 по аддитивным технологиям) и ASTM (международный комитет F42 по аддитивным технологиям). В настоящее время разработан только один стандарт (ASTM F2924) на материал Ti-6Al-4V для применения в технологиях Послойного синтеза (Powder Bed Fusion) [30].

Проблема получения порошковых материалов актуальна не только для развития 3D-технологий, но и в целом для классической порошковой металлургии. Существуют разнообразные методы получения металлопорошков, условно их разделяют на физико-химические и механические.

К физико-химическим относят методы, связанные с физикохимическими превращениями исходного сырья, при этом химический состав и структура конечного продукта (порошок) существенно отличается от исходного материала. Механические методы обеспечивают производство порошка из сырья без существенного изменения химического состава. К механическим методам относятся, например, многочисленные варианты размолы в мельницах, а также диспергирование расплавов посредством струи газа или жидкости, этот процесс называют также атомизацией [31, 32].

Также существует метод гидрирования-дегидрирования (ГДГ), который основан на способности твердого титана поглощать очень большое количество водорода, являясь по отношению к нему геттерным металлом. Водород образует с титаном диаграмму состояния эвтектоидного типа. Максимальная растворимость водорода в титане, наблюдаемая при эвтектоидной температуре, составляет 0,18%, а в β -титане - до 2% [48% (ат.)] [31].

Насыщенный водородом титан, а также и титановые сплавы становятся очень хрупкими, что лежит в основе явления под названием «водородная хрупкость», и легко поддаются механическому измельчению. После измельчения водород может быть почти полностью удален путем вакуумного отжига при 700-750°C [33].

Частицы порошков, получаемые механическими методами размолла, имеют осколочную, неправильную форму. В изготовленном порошке содержится относительно большое количество примесей - продуктов износа размольных тел и футеровки мельницы. Поэтому эти методы не применяют для получения порошков, используемых в аддитивных технологиях.

Диспергирование расплава - наиболее производительный, экономичный и эффективный способ получения мелких и средних порошков металлов: 60-70 % объема всех промышленных порошков получают именно этим методом [32, 34]. Распыление (атомизация) широко применяется при производстве порошков многокомпонентных сплавов, в частности с аморфной структурой, которая позволяет достичь равномерного химического состава композиции, даже при содержании легирующих компонентов, выше их предела растворимости в основном компоненте сплава. Кроме того, порошки, полученные с использованием методов диспергирования расплавов, имеют форму частиц, близкую к сферической [35-37].

Большую часть порошков, применяемых в аддитивных технологиях, получают методами диспергирования расплава. Процесс атомизации происходит в специальных установках - атомайзерах. Основными разновидностями являются газовая, вакуумная и центробежная атомизации [25].

При газовой атомизации металл расплавляют в плавильной камере (обычно в вакууме или инертной среде). Затем его сливают в управляемом режиме через распылитель, где под высоким давлением производится разрушение потока жидкого металла струей инертного газа. Во время фазы полета под действием сил

поверхностного натяжения частицы приобретают сферическую форму (рис. 1.13).

Процесс вакуумной атомизации (рис. 1.14) [38, 39] протекает при помощи плавильной и распылительной камер. В плавильной камере создается избыточное давление газа (азот, водород, гелий), который растворяется в расплаве. Затем металл под действием перепада давления движется вверх через сопло, которое выходит в распылительную камеру, где создается вакуум. Возникающий перепад давлений побуждает растворенный газ к выходу на поверхность капель расплава и «взрывает» капли изнутри, обеспечивая при этом сферическую форму и мелкодисперсную структуру порошка.

Для получения сферической формы частиц в методе центробежной атомизации [25] применяют два электрода, расположенных друг напротив друга. Один из электродов - вольфрамовый - жестко зафиксирован, а второй - расходуемый - постоянно вращается с высокой скоростью. В процессе работы между ними возникает электрическая дуга, которая расплавляет металл расходуемого электрода. За счет возникающих центробежных сил расплавленный металл разбрызгивается в виде мелких капель. Частицы металла, застывая в полете, приобретают сферическую форму [40-42].

Сравнение порошков Ti-6Al-4V (рис. 1.15), полученных методами атомизации инертным газом и центробежной атомизацией [43-45], показало, что частицы порошка, полученного вторым методом, отличаются правильной сферической формой и отсутствием «сателлитов» - пылевидных частиц, налипающих на более крупные в результате соударения в процессе газовой атомизации.

Для альтернативы вышеперечисленным методам была разработана технология обработки порошков плазмой [26, 43, 46]. Она позволяет придавать сферическую форму стандартным порошкам, сглаживая любые геометрические недостатки металлических частиц. Порошок с дефектами в структуре оплавляется в потоке плазмы, в результате чего частицы приобретают правильную сферическую форму и готовы к дальнейшему применению в аддитивных лазерных технологиях [47, 48].

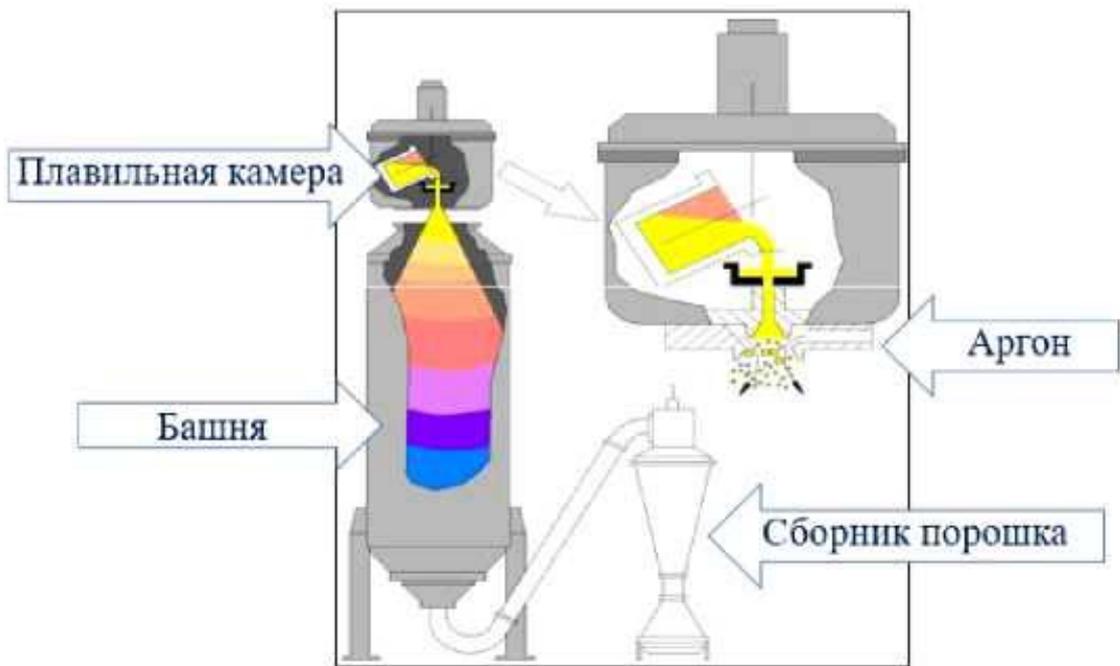


Рисунок 1.13 – Процесс газовой атомизации [25, 31]

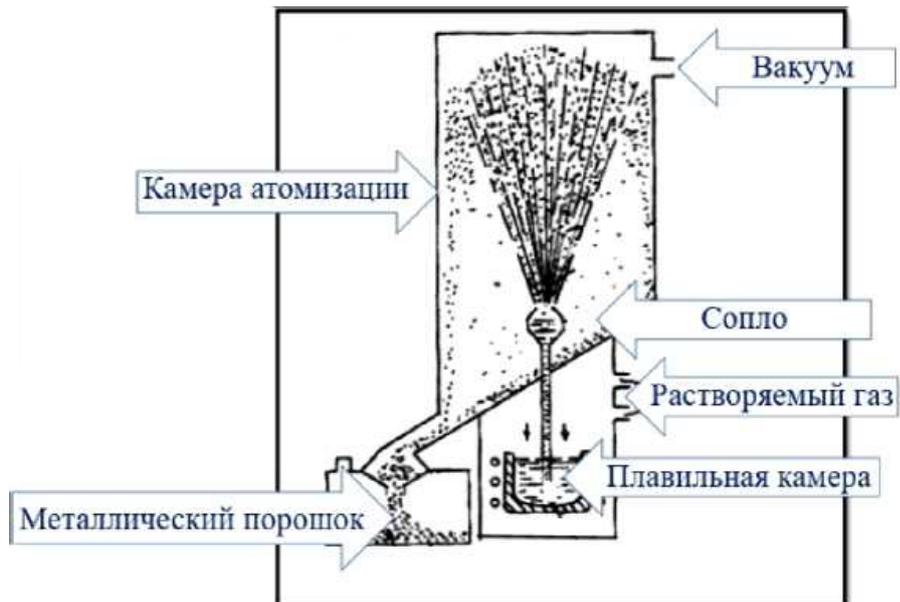


Рисунок 1.14 – Процесс вакуумной атомизации [25]

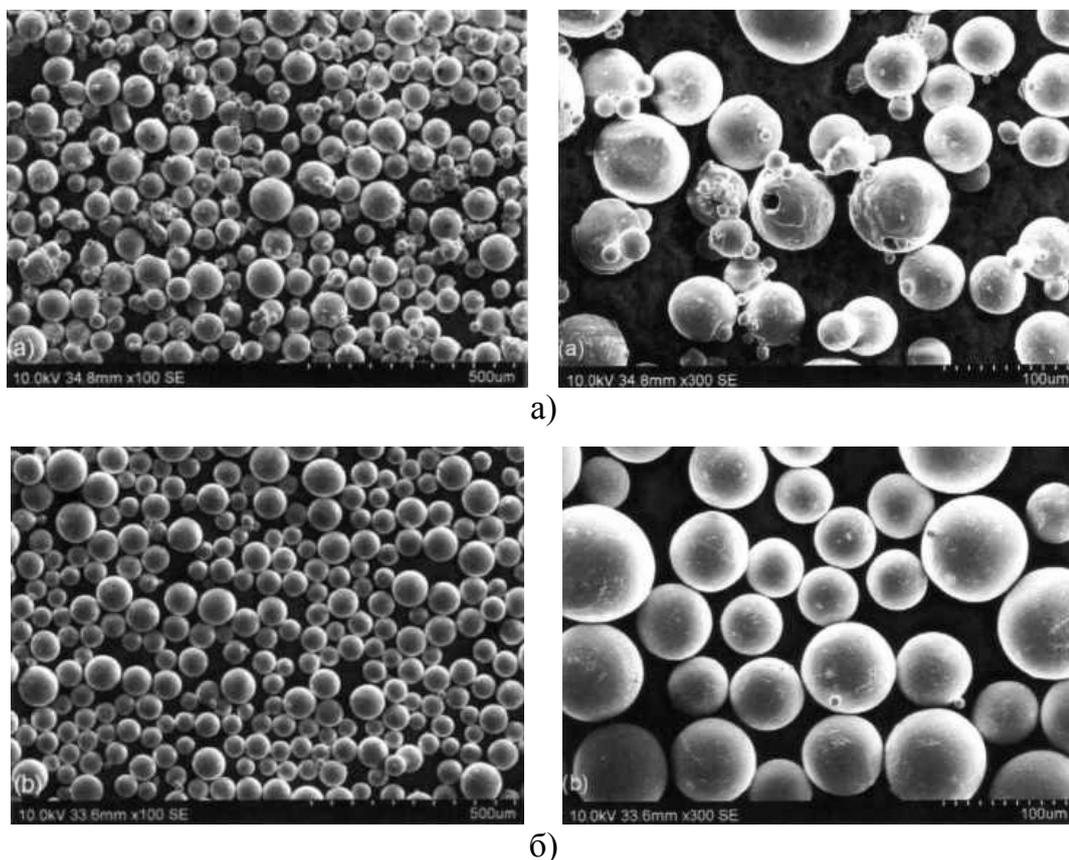


Рисунок 1.15 – Морфология порошков Ti-6Al-4V, полученных разными методами:
а - атомизация инертным газом; б - центробежная атомизация [36, 37]

1.2.2 Особенности строения гранул титановых сплавов

При существенном повышении скорости кристаллизации титановых сплавов, реализуемом, в частности, в процессе производства гранул, может происходить образование структур мартенситного или дендритно-ячеистого типа (рис. 1.16) [49].

Гранулы из технического титана и α -структуру всегда имеют мартенситную структуру, что связано с незначительным развитием дендритной ликвации (вследствие узкого температурного интервала кристаллизации) и с низкой стабильностью β -фазы в этих сплавах, не фиксируемой даже в условиях высоких скоростей охлаждения. Образующаяся мартенситная структура вуалирует дендритную структуру в процессе кристаллизации.

Гранулы двухфазных ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов мартенситного класса имеют мартенситных или дендритно-ячеистый характер структуры. Большинство гранул сплавов типа ВТ3-1, ВТ8, ВТ9 имеют дендритно-ячеистую структуру и значительно реже, только в гранулах небольшого размера некоторых сплавов (например, ВТ8), наблюдается мартенситная структура. Структура гранул сплава ВТ6 практически всегда мартенситного типа, хотя при сильном травлении и исследовании в косом освещении на фоне мартенсита хорошо видно дендритное строение гранул [49, 50].

Структурно-фазовое состояние, фиксируемое в гранулах титановых сплавов, определяется степенью неоднородности химического состава, которая связана с процессом дендритной кристаллизации, и стабильностью образовавшейся при этом β -фазы переменного состава.

Закономерности образования структурно-фазового состояния гранул титановых сплавов можно рассмотреть с использованием схем, подобных приведенным на рис. 1.17, где показаны возможные случаи изменения стабильности β -фазы вследствие дендритной ликвации в сплавах различного химического состава, легированных элементами, повышающими (рис. 1.17 а) или понижающими температуру плавления титана (рис. 1.17 б). При этом делается ряд допущений: не учитываются процесс выравнивающей диффузии, возможность образования мартенсита различного типа; принимается, что степень дендритной ликвации во всех рассматриваемых сплавах примерно одинаковая и ограничивается достижением жидкой фазы концентрации, соответствующей температуре равновесного солидуса сплава.

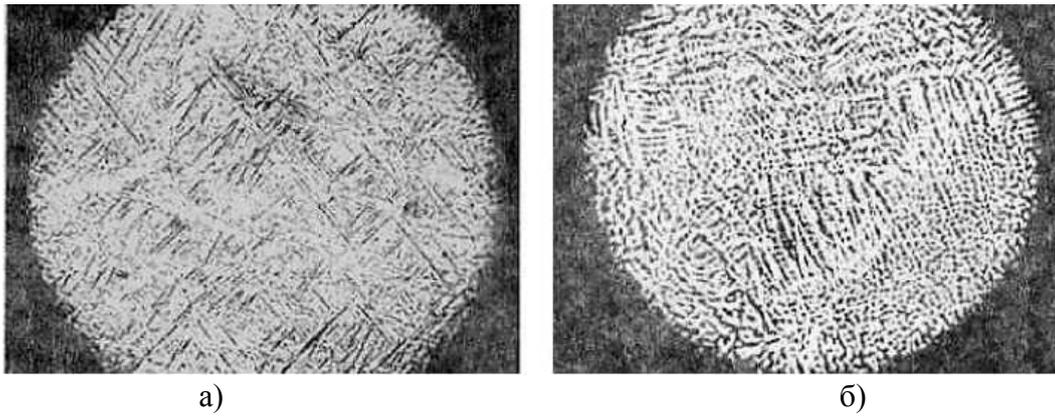


Рисунок 1.16 – Микроструктура гранул из титановых сплавов: а – сплав ВТ6, х250, б – сплав ВТ3-1, х400 [49]

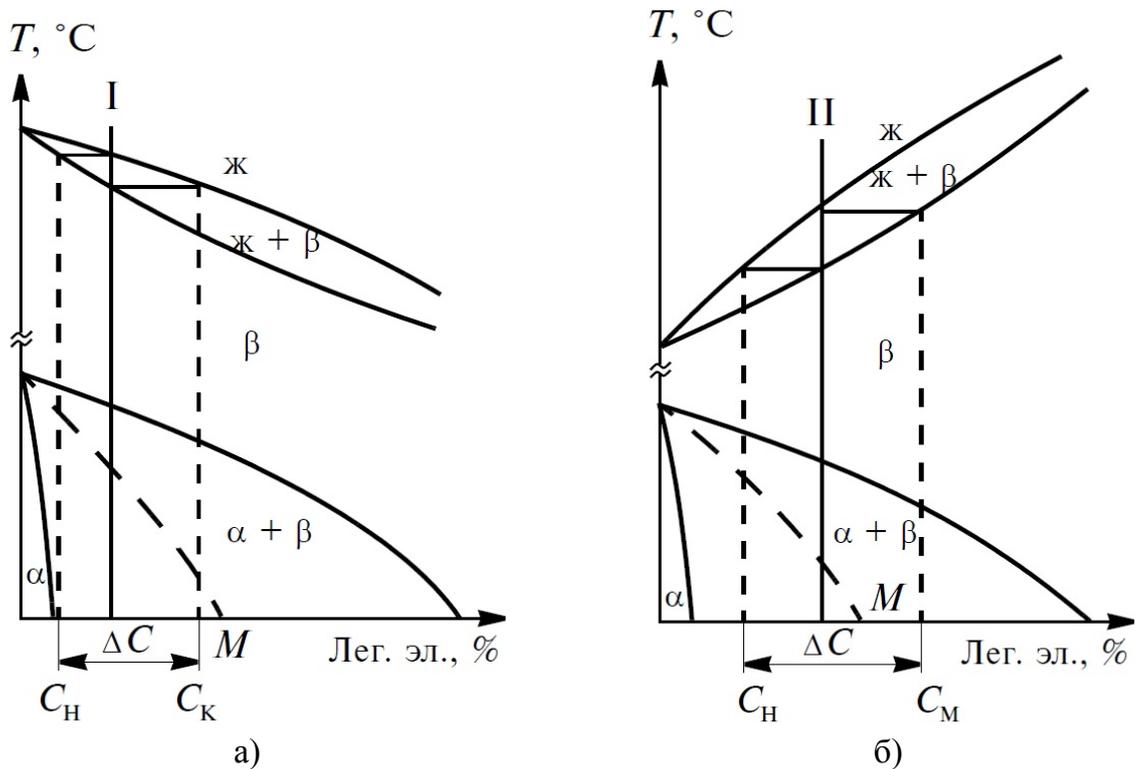


Рисунок 1.17 – Схемы влияния дендритной ликвации на фазовый состав гранул из титановых сплавов мартенситного класса [50]

На рис. 1.17 а показана схема для сплава, легированного элементом, понижающим температуру плавления титана (например, ванадием). Можно видеть, что в сплаве во

всем интервале концентраций легирующего элемента в закристаллизовавшейся β -фазе переменного состава будет проходить мартенситное превращение.

На рис. 1.17 б дана схема для сплава, легированного элементом, повышающим температуру плавления титана (например, молибденом). В этом случае в сплаве вследствие дендритной ликвации в осях дендритов будет фиксироваться β -фаза, а в межосных пространствах – мартенсит α' или α'' , в результате чего четко выявляется дендритный характер кристаллизации гранул.

Представленные диаграммы позволяют объяснить отмеченные выше различия в характере структуры гранул ВТ8, ВТ9 (Ti-Al-Mo). Сплав ВТ6, имеющий мартенситную структуру, аналогичен сплаву, показанному на рис. 1.17 а, сплавы ВТ8 и ВТ9, имеющие дендритно-ячеистую структуру, аналогичны сплаву, представленному на рис. 1.17 б.

Образование мартенситной структуры во всем объеме мелких гранул сплава типа ВТ8 можно объяснить более высокой скоростью их охлаждения. Известно, что при сверхбыстрой кристаллизации увеличение ее скорости снижает степень дендритной ликвации (вплоть до получения аморфных состояний). С уменьшением различий в химическом составе и в стабильности β -фазы в осях и межосных пространствах мартенситное превращение протекает во всем объеме таких гранул [5].

1.3. Текстура в ($\alpha+\beta$)-титановых сплавах

1.3.1. Понятие и виды текстуры

Кристаллографическая текстура – это преимущественная ориентация зерен поликристаллических материалов относительно внешней системы координат (рис. 1.18). Текстура образуется в результате анизотропии внешних воздействий и/или напряженного состояния, реализующегося в процессе получения материала.

Поскольку большинство механических, магнитных и других физических свойств является функцией направления в кристалле, то при наличии преимущественной кристаллической ориентировки, появляется анизотропия свойств в поликристаллическом образце [51, 52].

Текстура играет важную роль среди других параметров, определяющих свойства. Как способ повышения свойств в заданном направлении текстурирование находит все большее применение в технологии производства различных металлов и сплавов [51-53].

Текстуру можно классифицировать по трем основным типам: *аксиальную (волоконистую), коническую и ограниченную.*

Аксиальная текстура характеризуется наличием преимущественного кристаллографического направления – оси текстуры, совпадающего с внешним направлением образца. В случае простой аксиальной текстуры ось текстуры (ось волокна) совпадает с определенной осью образца, например, с направлением оси проволоки или прутка и т.п. Аксиальную текстуру принято обозначать миллеровскими индексами совокупности кристаллографических направлений, совпадающих с осью текстуры T (рис. 1.19). Но существуют и более сложные виды аксиальной текстуры, для которых ось образца, являющаяся осью вращения бесконечного порядка, и ось текстуры не совпадают [52, 54]. Аксиальная текстура возникает в материале под действием на него внешних полей осевой симметрии. Характерной особенностью *конической текстуры* является наклон осей текстуры T к оси образца B (рис. 1.20), однако ось образца не является осью вращения и ось текстуры фиксирована в определенной плоскости образца.

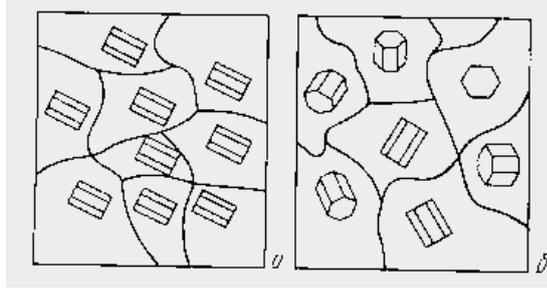


Рисунок 1.18 – Схематическое представление преимущественной (а) и беспорядочной (б) текстуры в поликристаллическом г.п.у. металле [51]

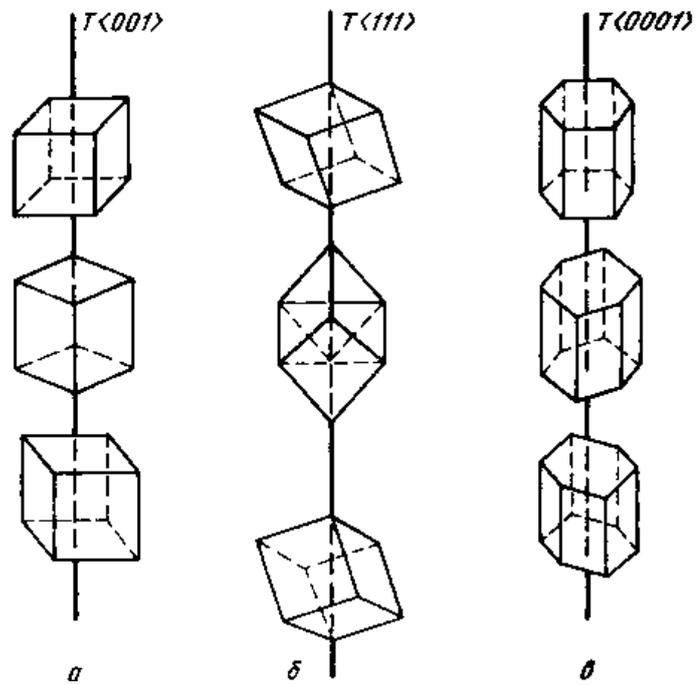


Рисунок 1.19 – Аксиальная текстура $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 0001 \rangle$ [52]

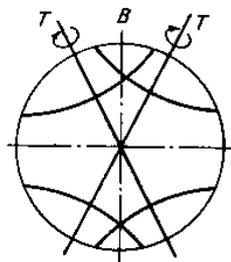


Рисунок 1.20 – Сферическая проекция конической текстуры (B – ось образца, T – ось текстуры) [52]

Ограниченная текстура возникает в результате воздействия на поликристаллический материал поля плоскостной или близкой к ней симметрии. Характерным признаком текстуры этого вида является ограничение вращения решетки кристаллитов вокруг оси текстуры.

При этом кристаллографические плоскости и направления какого-либо типа расположены в определенных плоскостях и направлениях образца соответственно.

В зависимости от условий возникновения различают следующие типы текстуры.

Текстура роста. К ним, прежде всего, относится текстура литья. В процессе кристаллизации слитков вследствие направленного отвода тепла происходит ориентированный рост столбчатых кристаллов перпендикулярно стенкам изложницы. Вдоль оси столбчатых кристаллов располагается направление наиболее быстрого роста. В результате направленного роста кристаллов появляется кристаллографическая текстура аксиального типа. Исходная текстура слитка оказывает влияние на текстуру и структуру, формирующуюся в процессе последующей деформации. Текстурой роста обладают также металлы, полученные электролитическим путем. В этом случае характер ориентировок зерен зависит как от структуры осаждаемого металла, так и от структуры и текстуры электрода, состава электролита, плотности тока и других параметров процесса осаждения. Основной причиной образования текстур роста является анизотропия линейной скорости роста при кристаллизации.

Текстура прокатки. Она является примером ограниченной текстуры. Текстуру прокатки принято описывать в первом приближении так называемыми идеальными ориентировками: миллеровскими индексами семейства плоскостей, преимущественно совпадающих с плоскостью прокатки, и кристаллографических направлений, совпадающих с направлением прокатки – $\{hkl\}\langle uvw \rangle$.

Обычно текстура прокатки носит сложный характер и описывается не одной, а несколькими идеальными ориентировками, обладающими значительными областями рассеяния. Кроме того, на ориентировки ограниченного типа в условиях прокатки с натяжением накладываются аксиальные, а в условиях горячей прокатки и конические ориентировки.

Текстуры деформации и рекристаллизации. Наибольший интерес представляют текстуры, возникающие при пластической деформации и рекристаллизационном отжиге, поскольку эти виды обработки являются наиболее распространенными. Текстура рекристаллизации, как правило, менее сложная, часто описывается всего одной ориентировкой [52, 54-56].

Изучение текстур также представляет большой теоретический интерес, поскольку позволяет лучше понять механизм пластической деформации, рекристаллизации и других процессов, протекающих при обработке металлов и сплавов. Наличие текстуры в деформированной матрице приводит к тому, что рекристаллизация и фазовые превращения происходят в анизотропной среде, возникают условия, благоприятные для закономерной перестройки решетки, в результате которой формируется текстура рекристаллизации твердого раствора, а иногда и фаз выделения.

Необходимость управления текстурообразованием предопределила развитие методик, позволяющих производить не только качественный, но и количественный анализ преимущественных кристаллографических ориентировок. Среди физических методов определения текстур наиболее объективным и точным является рентгенографический метод, в основе которого лежит регистрация рентгеновской дифракционной картины с помощью счетчиков и количественное определение текстур. Наиболее полное описание текстуры осуществляется с помощью полюсных фигур [52].

1.3.2. Влияние текстуры на механические свойства титановых сплавов

Определение текстуры титановых сплавов необходимо для анализа анизотропии их механических свойств. Изучение влияния эффекта кристаллографической текстуры на механические свойства промышленных сплавов титана позволяет оптимизировать служебные характеристики изделий из этих сплавов при различных условиях эксплуатации.

В работе [57] представлены данные по механическим свойствам текстурованных листов сплава Ti-6%Al-4%V. Показано, что при сильной текстуре механические свойства сплавов титана типа Ti-6%Al-4%V сильно зависят от направления вырезки образцов. При текстуре с базисной плоскостью, параллельной плоскости прокатки, нет существенной анизотропии свойств в плоскости листа – такой материал называют

трансверсально изотропным. Но при такой текстуре затруднена деформация по толщине листа, т.к. нет направлений легкого скольжения, способствующих его утонению. Это обстоятельство приводит к текстурному упрочнению при двухосном растяжении.

Текстуры с плоскостью базиса, ориентированной перпендикулярно плоскости прокатки, не дают текстурного упрочнения и вызывает сильную анизотропию свойств в плоскости прокатки. В таблице 1.6 приведены механические свойства листов толщиной 6 мм из сплава Ti–6%Al–4%V технической (0,15% O₂) и повышенной чистоты (0,09% O₂). По содержанию остальных элементов химический состав листов был одинаков.

Таблица 1.6 - Механические свойства сплава Ti–6%Al–4%V с базисной текстурой в ПН [57]

Направление вырезки образцов	t _{исп.} , °C	E, ГПа	σ _B , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %
0,09% O ₂						
НП	22	110	780	730	18	43
ПН	22	143	970	910	15	38
НП	370	81	490	400	18	69
ПН	370	120	650	640	16	74
0,15% O ₂						
НП	22	112	930	890	13	32
ПН	22	148	1150	1080	16	33
НП	370	–	570	460	19	43
ПН	370	–	760	680	15	63
Примечание. НП – направление прокатки, ПН – поперечное направление						

При производстве этих листов в них была сформирована сильная базисная текстура в поперечном направлении – ось *c* перпендикулярна направлению прокатки. Прочностные свойства листов с указанной текстурой в поперечном направлении значительно выше, чем в продольном при небольшой разнице в пластичности.

В таблице 1.7 приведены аналогичные сведения для 1,5-мм листовых образцов из отечественного сплава ВТ6с. В отличие от сплава Ti–6%Al–4%V (табл. 1.6) анизотропия свойств листов из сплава ВТ6с выражена менее сильно, что несомненно обусловлено менее совершенной текстурой [57].

Таблица 1.7 – Анизотропия механических свойств листов из сплава ВТ6с толщиной 1,5 мм после различных режимов термической обработки [58]

Режим термообработки	Направление вырезки образцов	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	КСТ, Дж/см ²
Отжиг 800°C, 30 мин, воздух	НП	940	790	17,8	28,5
	ПН	940	880	13,8	32,4
920°C, 20мин, вода + старение 400°C, 2ч, воздух	НП	1120	957	3,0	23,6
	ПН	1110	986	11,4	21,6
920°C, 20мин, вода + старение 400°C, 2ч, воздух	НП	1170	1070	3,3	17,7
	ПН	1130	1070	3,3	17,7
Примечание. НП – направление прокатки, ПН – поперечное направление					

Анизотропия предела текучести и коэффициента Пуассона в пластической области обусловлена высоким сопротивлением деформации вдоль оси с ГП-решетки. В таблице 1.8 представлены данные по анизотропии E и $\sigma_{0,2}$ сплавов титана [59].

Таблица 1.8 - Анизотропия модулей упругости и пределов текучести в листах сплавов титана [59]

Сплав	Температура испытания, °C	НП		ПН	
		E	$\sigma_{0,2}$	E	$\sigma_{0,2}$
		кгс/мм ²		кгс/мм ²	
Ti-5Al-2,5Sn	20	11330	–	11200	–
Ti-5Al-2,5Sn	20	11830	–	12460	–
Ti-6Al-4V	20	11200	90	14900	108
Ti-6Al-2Sn- 4Zr-6Mo	20	10900	97	13600	122

Максимальные значения E и $\sigma_{0,2}$ наблюдались в направлениях с высокой плотностью полюсов базиса. По изменению коэффициентов Пуассона в пластической области было определено, что листы α -сплавов титана обладают максимальным сопротивлением утонению в направлении толщины: с повышением количества β -стабилизаторов в $(\alpha+\beta)$ -сплавах сопротивление утонению уменьшается, и β -сплавы практически изотропны [59].

В работах [59, 60] приведены данные по ползучести и кратковременной прочности для листов из сплава Ti–6Al–4V, вырезанных в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Показано, что скорость второй стадии ползучести при температуре 454°C и $\sigma = 35$ кгс/мм² образцов из сплава Ti–6Al–4V с ориентацией *a* в 6,4 раза выше, чем образцов с ориентацией *c*. Поперечные образцы из листа сплава Ti–6Al–4V с ориентацией *c* при температуре 370°C показали $\sigma_{0,2} = 67$ кгс/мм², продольные образцы с ориентацией *a* – $\sigma_{0,2} = 46$ кгс/мм² [59, 60].

Теоретический анализ предсказывает в титане скол по плоскости (0001). Скол по этой плоскости происходит в ($\alpha+\beta$)-сплавах титана при разрушении в соленой воде, спиртах, щелочных растворах и в сухом воздухе. Этим можно объяснить понижение величины ударной вязкости в поперечных образцах, вырезанных из листов сплава Ti–6Al–4V, в которых плоскость базиса расположена перпендикулярно поперечному направлению [61].

Соотношение между усталостной долговечностью сплава Ti–6Al–4V и кристаллографической ориентировкой исследовали в работах [60, 61]. Из плит сплава вырезали образцы, параллельные *c*- и *a*-осям, т.е. ориентированные соответственно для двойникования и скольжения. Образцы, ориентированные для двойникования имели меньшую долговечность при высоких напряжениях и бóльшую при низких напряжениях по сравнению с образцами, ориентированными для скольжения. В таблице 1.9 приведены механические свойства полосы сечения 57×235 мм.

Как видно из таблицы 1.9 предел усталости выше в направлениях, параллельных плоскости базиса, благоприятно ориентированных для призматического скольжения [60, 61].

Таблица 1.9 – Механические свойства полосы сечения 57×235 мм из сплава Ti–6%Al–4%V [60, 61]

Направления	Кристаллографическая ориентировка	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	σ_B , кгс/мм ²	<i>E</i> , кгс/мм ²	δ ,%	ψ ,%
L	10 $\bar{1}$ 0	85	93	11600	17,5	33
T	0001	95	101	13100	17,0	30
L – продольное направление; T – поперечное направление						

1.4. Термоводородная обработка титановых сплавов

1.4.1. Взаимодействие титана и его сплавов с водородом

Водород - единственный элемент, который достаточно легко и в больших количествах поглощается материалами на основе гидридообразующих элементов и так же легко удаляется из твердого раствора при термической обработке в вакууме [62-64]. Это позволяет использовать его в качестве временного легирующего элемента в металлических материалах на определенной стадии производства полуфабрикатов и изделий.

Изучению диаграммы состояния титан - водород посвящено много работ [65-68]. В монографии [33] приведена диаграмма состояния Ti–H по результатам обобщения 17 публикаций, что позволяет считать её на настоящий момент наиболее достоверной (рис. 1.21).

В системе Ti–H обнаружены следующие фазы [33, 69-71]:

- 1) α -твердый раствор внедрения водорода в α -фазе титана с ГП решёткой;
- 2) β -твердый раствор внедрения водорода в β -фазе титана с ОЦК решёткой;
- 3) δ -гидрид с ГЦК решеткой;
- 4) ε -гидрид с тетрагонально искаженной ГЦК решеткой ($c/a < 1$);
- 5) γ -метастабильный гидрид с ГЦК решеткой ($c/a > 1$).

При непосредственном образовании из титана и молекулярного водорода гидрид имеет структуру δ -фазы, представленную ГЦК - решеткой, период которой возрастает от 0,440нм при составе TiH до 0,4454нм при составе TiH_{1,99}. При температурах ниже 42°C δ -гидрид испытывает фазовый переход второго рода $\delta \rightarrow \varepsilon$ с температурным искажением его структуры. Он образуется также при распаде пересыщенных относительно водорода β -твердых растворов. Вместе с тем при распаде пересыщенных относительно водорода α -твердых растворов образуется другой гидрид - метастабильный гидрид γ с тетрагонально искаженной ГЦК решеткой с соотношением осей $c/a = 1,09-1,12$. При температурах 335-300⁰C происходит эвтектоидный распад β -фазы на α - и γ -фазы. γ -фаза представляет собой твердый раствор на основе гидроксида титана TiH₂.

Однофазные области разделены двухфазными $\alpha + \beta$; $\alpha + \delta$; $\beta + \delta$. При температуре 300°C происходит эвтектоидное превращение $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$. По данным разных авторов эвтектоидная концентрация составляет от 38 до 41% (ат.) со средним значением ~39% (ат.) [1,33% (масс.)].

Максимальная растворимость водорода в α -фазе (при эвтектоидной температуре) равна 0,15% (масс.) и в β -фазе составляет 2,16% (масс.). Растворимость водорода в α -титане сильно уменьшается с понижением температуры и при комнатной температуре изменяется в интервале 0,002 – 0,005%. Растворы водорода в β -фазе наоборот обладают широкой областью гомогенности. Примеси в техническом титане расширяют $(\alpha + \beta)$ -область диаграммы состояния и сдвигают эвтектоидную точку в сторону больших концентраций водорода.

Водород образует твердые растворы внедрения в α - и β -фазах титана и сплавах на его основе, причем наиболее вероятным местом расположения квазиона водорода в ГП решетке α -фазы являются тетраэдрические поры [72]. Растворенный в β -фазе водород также находится в тетраэдрических порах ОЦК решетки с радиусом 0,44Å, почти точно соответствующим атомному радиусу водорода (0,46Å). Следует отметить, что периоды решетки α -фазы практически не изменяются, а период решетки β -фазы монотонно увеличивается с увеличением концентрации водорода.

Водород относится к эвтектоидообразующим β -стабилизаторам, он сильно понижает температуру $\alpha/(\alpha + \beta)$ -перехода (точка A_3) и расширяет температурный интервал существования β -фазы. Независимо от класса сплава введение до 1% водорода приводит к снижению температуры $(\alpha + \beta)/\beta$ -перехода на 200 – 300°C (табл. 1.10).

Для эффективного применения водорода в качестве временного легирующего элемента в металлических материалах, и в частности в многокомпонентных сплавах на основе титана, необходимо иметь информацию о влиянии водорода на характер фазовых равновесий в сплавах различных классов [33, 73-75].

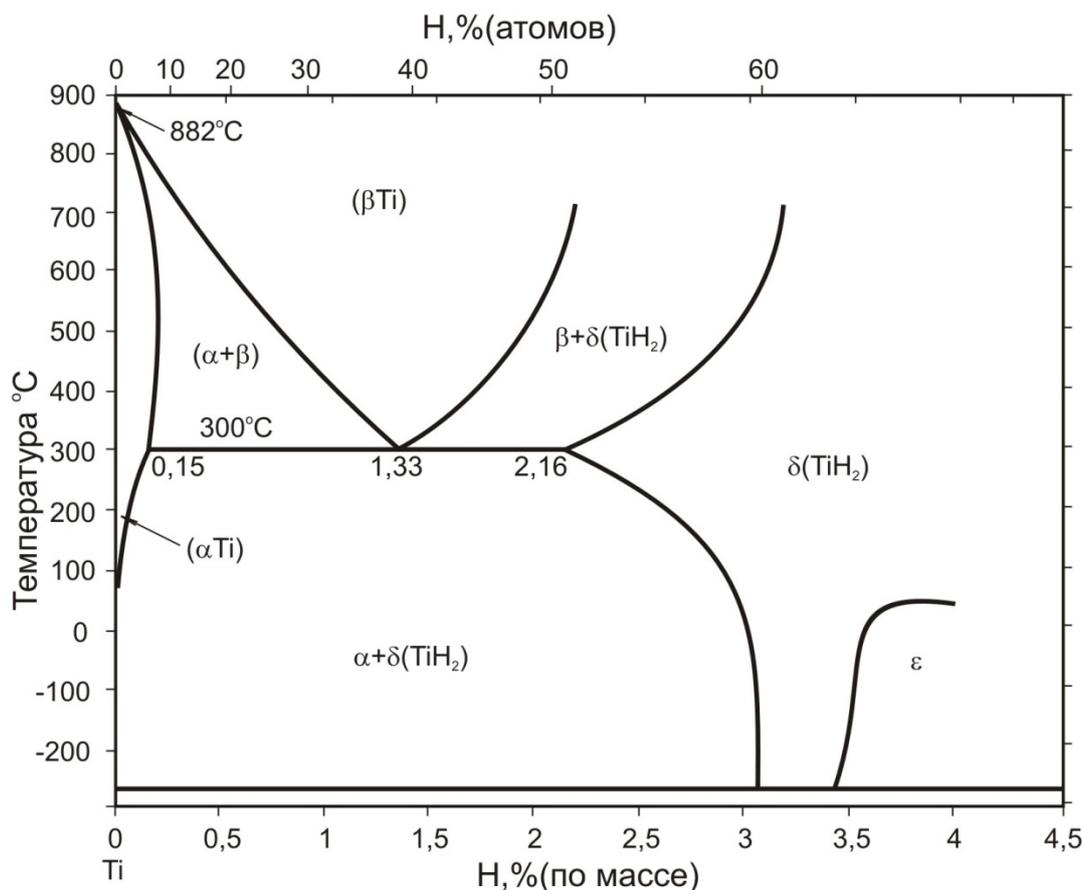


Рисунок 1.21 – Диаграмма состояния системы титан–водород [33] (изобары равновесного давления водорода не указаны).

Таблица 1.10 – Влияние водорода на температуру $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода титановых сплавов разных классов [33]

Класс	Сплав	Ас ₃ , °С, при содержании водорода, % (масс.)		Δt, °С
		0,003	1,0	
α	BT5	990	700	290
	BT5-1	1010	800	210
псевдо-α	BT20	1000	700	300
	BT18У	1020	790	230
	Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn	1120	900	220
α+β	BT6	1000	700	300
	BT25У	1000	750	250
	BT23	920	650	270

1.4.2. Наводороживание и вакуумный отжиг титановых сплавов

Водород можно ввести в титановые сплавы в процессе плавки или в литые и деформированные заготовки.

В связи с относительно низкой растворимостью водорода в жидком титане (0,1%) наводороживание до оптимальных с точки зрения водородной технологии концентраций (0,3–0,6%) практически неосуществимо вследствие необходимости создания очень большого давления атмосферы водорода (9–36 атм.) в процессе плавки. Поэтому титан и его сплавы наводороживают в твердом состоянии [33].

Твердый титан активно взаимодействует с водородом независимо от того, в каком виде представлен последний. Так, водород активно поглощается титаном из таких сред, как соляная, серная кислоты, водяной пар, углеводороды, гидриды [76].

Однако при наводороживании титана в указанных средах сложно контролировать концентрацию введенного водорода. Кроме того, протекание процесса замедляется вследствие образования кислородосодержащего поверхностного слоя в образцах.

С точки зрения оптимизации скорости процесса и контроля концентрации водорода в образцах наиболее эффективным является метод Сиверта [33], который заключается в наводороживании в среде газообразного молекулярного водорода, где исключен контакт образца с кислородом.

Указанный способ реализуется в установке Сиверта, устройство и принцип работы которой будут подробно описаны в Главе II «Объекты и методы исследования».

Процесс насыщения водородом в установке Сиверта основан на том факте, что вследствие высокой диффузионной подвижности водорода в титане уже при температурах ниже 400°C довольно быстро устанавливается обратимое равновесие между внутренним давлением в твердом растворе и внешним давлением газообразного водорода, что позволяет изменять содержание водорода в компактном образце варьируя внешнее давление. Таким, образом, главным преимуществом процесса Сиверта является возможность контролировать концентрацию вводимого водорода.

В наводороживающей системе между металлом и молекулярным водородом устанавливается равновесие, соответствующее уравнению Борелиуса (1.1):

$$p = \psi C^2 e^{\frac{\Delta\bar{H}}{RT}}, \quad (1.1)$$

где

p – равновесное давление водорода;

ψ – коэффициент, зависящий от энтропии;

C – концентрация водорода;

$\Delta\bar{H}$ – энтальпия растворения¹ водорода в металле в расчете на моль H_2 ;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

При постоянной температуре уравнение Борелиуса принимает форму закона Сивертса (1.2):

$$C = const \sqrt{p}. \quad (1.2)$$

Уравнение Сивертса (1.2) с достаточной для практики точностью описывает равновесное давление водорода в титановых сплавах, соответствующее заданной концентрации. Таким образом, для практического осуществления процесса наводороживания в установке Сивертса нужно оценить давление водорода, которое необходимо для обеспечения заданной его концентрации в заготовке.

Наводороживание до относительно больших концентраций водорода обычно проводят в несколько стадий по двум причинам: давление в стандартной аппаратуре Сивертса не может превышать 0,1 МПа; процесс поглощения водорода экзотермический и сопровождается разогревом поверхности, поэтому одновременное введение больших порций водорода может привести к пережогу.

Введенный в заготовки водород даже при комнатной температуре обладает заметной подвижностью. При этом атомы водорода скапливаются в важных для деформации плоскостях скольжения и двойникования и затрудняют перемещение дислокаций, что сильно уменьшает способность металла к деформации независимо от её скорости [76]. При достижении предельной растворимости водорода в α -фазе она становится нестабильной по отношению к гидриду (γ), который выделяется преимущественно в виде пластин вдоль наиболее плотноупакованных плоскостей, что

¹ Титан поглощает водород по экзотермической реакции, поэтому теплота поглощения $\Delta\bar{H}$ – величина отрицательная.

полностью тормозит движение дислокаций, в результате чего пластичность резко снижается и возникает хрупкое разрушение. Разрушение распространяется по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей вследствие их слабого сцепления. Кроме того, из-за большого удельного объема гидридов по сравнению с основным металлом (плотность гидрида $TiH_{1,99}$ меньше плотности титана на 16,7% [66]), в пластинах присутствуют растягивающие напряжения, которые облегчают распространение трещин вдоль гидридов [68, 77].

Описанное явление получило название *водородной хрупкости*, и было обнаружено уже в первые годы практического применения титана. К водородной хрупкости оказались наиболее склонны α - и особенно псевдо- α -титановые сплавы, содержащие небольшое количество β -фазы.

Следует отметить, что водородная хрупкость в титановых сплавах в наиболее опасной форме проявляется при замедленном разрушении, когда металл находится под действием постоянного или мало изменяющегося во времени напряжения. Собственно разрушение сводится к тому, что в результате направленной диффузии атомов водорода в поле напряжений перед вершиной трещины создается концентрация водорода, приводящая к выделению хрупких гидридов [68, 77].

Чтобы удалить водород до безопасных концентраций, при которых развитие водородной хрупкости в процессе эксплуатации заведомо исключено, на завершающем этапе водородной технологии предусмотрен отжиг в вакууме [33, 78].

Вакуумный отжиг основан на обратимости взаимодействия титана и его сплавов с водородом; при этом под обратимостью понимается возможность именно обратимого изменения концентрации, а не структурного состояния [33].

Конечная концентрация водорода после вакуумного отжига должна быть несколько меньше максимально допустимой концентрации, которая в свою очередь принимается в n раз меньше критической концентрации, выше которой развивается водородная хрупкость. Коэффициент n называют *коэффициентом запаса*; для промышленных сплавов титана он лежит в пределах 1,3–3,0 и зависит от класса сплава. Критическая концентрация водорода не превышает, как правило, 0,01% независимо от класса сплава [77].

Температуру вакуумного отжига выбирают исходя из двух условий. Во-первых, она не должна быть ниже 550–600°C, т. к. только выше этих температур происходит

растворение оксидной пленки, которая препятствует диффузии водорода на поверхность. Во-вторых, температура вакуумного отжига определяется конкретным режимом водородной технологии. В большинстве случаев она не должна превышать температуру $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода (точку A_{c3}), нагрев выше которой может привести к формированию в процессе охлаждения β -превращенной пластинчатой структуры, что сопровождается снижением пластических свойств и сопротивления усталости [33].

Длительность вакуумного отжига также зависит от нескольких факторов, таких как начальная концентрация водорода, сечение отжигаемых полуфабрикатов и др. При подборе времени выдержки следует принимать во внимание также тот факт, что в начальные моменты дегазации выделение водорода из металла может быть очень значительным, что требует ступенчатого нагрева с промежуточными выдержками. Избежать осложнений из-за слишком интенсивного выделения водорода можно также с помощью термоциклирования или удаления водорода в потоке аргона [33, 78].

Еще одна сложность, сопровождающая прокаливание в вакууме, связана с короблением изделий, которое может происходить по трем причинам [33]:

а) в результате снятия остаточных напряжений, сформировавшихся в процессе предыдущих технологических операций водородной технологии;

б) из-за термических напряжений, обусловленных слишком большими скоростями нагрева и охлаждения при отжиге;

в) из-за объемных изменений, обусловленных фазовыми превращениями.

В связи с этим скорость нагрева не должна превышать в среднем 40–80 град/ч в зависимости от разнотолщинности изделий в садке.

1.4.3. Влияние водорода на структуру и свойства титановых сплавов

Введение водорода в титановые сплавы приводит к глубоким структурным изменениям, которые оказывают существенное влияние на свойства материала. Систематизированное изучение и обобщение обусловленных водородом изменений фазового состава, структуры и свойств титановых сплавов привело к выделению нового научного направления – водородной технологии титановых сплавов [33].

В основе водородной технологии лежат три основных положения:

- а) обратимость взаимодействия металлов с водородом;
- б) возможность управления фазовыми и структурными превращениями путем временного легирования сплавов водородом;
- в) существенное влияние водорода на механические и физико-химические свойства металлов и сплавов.

Следует отметить, что под обратимостью легирования понимается только возможность контролируемого введения/удаления водорода. При этом фазовое и структурное состояние сплава изменяется необратимо, и открываются широкие возможности управления структурой и свойствами титановых сплавов, которые недостижимы традиционными способами термической обработки и пластической деформации.

Основная задача водородной технологии – осуществление рационального подбора температурно-концентрационных параметров наводороживания и вакуумного отжига титановых сплавов с целью достижения положительных эффектов, основанных на обратимом легировании водородом [33].

Для разработки технологических процессов, использующих обратимое легирование водородом, необходимо в первую очередь иметь информацию о механизме и кинетике фазовых и структурных превращений, происходящих в титановых сплавах при дополнительном легировании водородом.

Для описания фазовых равновесий в металлических системах традиционно применяются диаграммы состояния. Однако термин «*диаграмма состояния*» неприменим для описания водородосодержащих металлических систем, т. к. диаграмма состояния по определению описывает равновесное состояние. В случае же систем сплав–водород реальное равновесие устанавливается не всегда вследствие сильно отличной диффузионной подвижности атомов водорода и металлических компонентов сплава; тогда водород находится в «равновесии» с неравновесными фазами. Академик РАН А.А. Ильин предложил [78] называть экспериментально построенные диаграммы систем сплав–водород «*температурно-концентрационными диаграммами фазового состава*». Такие диаграммы характеризуют условно-равновесное состояние, достигаемое при определенных кинетических параметрах воздействия на систему, и отражают последовательность изменения фазового состава и температурно-концентрационных границ фазовых равновесий в многокомпонентных системах на

основе титана при дополнительном легировании их водородом. Эти, а также некоторые другие диаграммы будут более подробно рассмотрены в следующем разделе.

Помимо качественного изменения фазового состава легирование титановых сплавов водородом сопровождается количественными изменениями объемных долей и химического состава фаз. Растворяясь в β -фазе, водород оказывает сильное β -стабилизирующее действие, что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных образцах. Этот эффект имеет очень важное практическое значение, т. к. позволяет перевести однофазные α - и псевдо- α -сплавы в двухфазное $\alpha+\beta$ -состояние и реализовать некоторые схемы упрочняющей термической обработки, которые были принципиально неприменимы к однофазным сплавам.

В свою очередь в двухфазных $\alpha+\beta$ -сплавах увеличение количества β -фазы, согласно закону сохранения массы, неизбежно сопровождается её обеднением β -стабилизаторами. Действительно, при легировании водородом основной химический состав сплава не изменяется, и при увеличении количества β -фазы сосредоточенные в ней β -стабилизаторы приходятся уже на больший объем, вследствие чего концентрация их становится меньше. Впервые перераспределение легирующих элементов между α - и β -фазами при наводороживании было обнаружено на сплаве ВТ23 [78, 79].

Влияние водорода на химический состав α -фазы также является следствием стабилизации β -фазы – пропорционально увеличению количества β -фазы объемная доля α -фазы уменьшается, в связи с чем последняя обогащается основным α -стабилизатором – алюминием, а также растворенными в ней нейтральными упрочнителями. При этом концентрация алюминия может достичь таких значений, когда возможно образование упорядоченной фазы α_2 на основе интерметаллида Ti_3Al . Сверхструктура α_2 образуется в отдельных микрообъемах обогащенной алюминием α -фазы по механизму фазовых превращений второго рода, и имеет упорядоченную г. п. структуру типа $D0_{19}$. Параметры элементарной ячейки α_2 -фазы связаны с параметрами α -фазы следующими соотношениями: $a_{\alpha_2}=2a_{\alpha}$, $c_{\alpha_2}=c_{\alpha}$. Влияние водорода на стабильность α_2 -фазы сводится к увеличению степени дальнего порядка и повышению критической температуры, выше которой дальний порядок полностью разрушается [33]. Согласно [33, 77], выделение α_2 -фазы возможно только при наводороживании сплавов, содержащих нейтральные упрочнители (Sn, Zr) и не менее 6% Al, что соответствует $[Al]_{\text{экв}} \geq 9\%$.

Еще одним важным, обусловленным водородом, эффектом является уменьшение диффузионной подвижности атомов компонентов сплава. Проведенный в работе [80] прямой эксперимент достоверно показывает, что увеличение концентрации водорода в сплаве ВТ6 от 0,006 до 1,2 % (по массе) снижает коэффициенты диффузии алюминия и ванадия в β -фазе титана примерно в 4 и 3 раза соответственно. К сожалению, более детальных исследований по влиянию водорода на диффузионную подвижность атомов основных легирующих элементов пока проведено не было.

В свою очередь, легирующие элементы также оказывают влияние на диффузию водорода. Так, согласно [65], алюминий сильно уменьшает диффузионную подвижность атомов водорода в α -фазе, затрудняет зарождение γ -гидридов и способствует образованию пересыщенных относительно водорода твердых растворов. Поэтому, в частности, увеличение содержания алюминия в α -титановых сплавах является эффективным способом уменьшения их склонности к водородной хрупкости [77].

Растворение водорода в β -фазе приводит к увеличению её атомного объема (Ω_β), в то время как атомный объем α -фазы (Ω_α) практически не меняется, т. к. растворимость водорода в ней ничтожно мала. Размерное несоответствие исходной и новой фазы называют *объемным эффектом превращения* (Δ) и рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Omega_\alpha - \Omega_\beta}{\Omega_\beta} \cdot 100\%, \text{ где } \Omega_\alpha = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 c, \quad \Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2}.$$

Объемный эффект $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при наводороживании существенно изменяется по абсолютному значению. Так, при введении водорода в $\alpha + \beta$ -сплавы наблюдаются следующие закономерности изменения объемного эффекта [33]. При концентрациях водорода до 0,3% объемный эффект уменьшается, т. к. растет атомный объем β -фазы. При бóльших концентрациях объемный эффект становится отрицательным и возрастает по модулю с ростом степени наводороживания, что связано с уходом избытка водорода в гидридные фазы γ и/или δ , которые выделяются при пересыщении водородом α - и β -фаз соответственно. Кроме того, выделение гидридов само по себе сопровождается значительными объемными эффектами, т. к. плотность гидрида титана TiH_x существенно меньше плотности титана (на 13–17% в зависимости от состава гидрида).

Таким образом, с помощью водорода можно изменять величину и знак объемных эффектов полиморфного и гидридного превращений в титановых сплавах. Объемные несоответствия определяют упругую энергию межфазной границы, которая в свою очередь влияет на морфологию структурных составляющих. Известно [81, 82], что малые объемные эффекты фазовых превращений способствуют зарождению и росту новой фазы в глобулярной форме, а большие объемные эффекты приводят к формированию пластинчатой структуры. Эти закономерности имеют большое значение для практики термоводородной обработки.

1.4.4. Фазовые превращения в наводороженных титановых сплавах при термическом воздействии

В процессе непрерывного охлаждения при термической обработке водородосодержащих сплавов в предельных случаях возможно формирование двух типов структур.

Структура первого типа содержит метастабильные фазы, химический состав которых соответствует составу исходной β -фазы. Зарождение новых фаз при этом происходит сдвиговым путем гомогенно, а формирование конечной структуры протекает по бездиффузионному механизму и мартенситной кинетике, путем движения когерентной межфазной границы. Такая структура формируется в процессе охлаждения со скоростью выше первой критической ($v_{кр}^1$) и содержит α' - или α'' -мартенсит, в зависимости от системы легирования и концентрации введенного водорода.

Структура второго типа содержит равновесные фазы, состав которых соответствует равновесной диаграмме состояния. Зарождение происходит также сдвиговым путем, но гетерогенно, а рост новых фаз контролируется диффузией и происходит путем перемещения некогерентной границы. Структура второго типа формируется в процессе охлаждения со скоростью, меньшей второй критической ($v_{кр}^2$) и представлена фазами равновесного состава – α_p и/или β_p .

При уменьшении скорости охлаждения в интервале скоростей от $v_{кр}^1$ до $v_{кр}^2$ происходит постепенный переход от гомогенного к гетерогенному зарождению, а мартенситный механизм роста фаз должен постепенно сменяться диффузионным. Реализация обоих механизмов зарождения и роста фаз приводит к химической

неоднородности β -фазы (β_n) и продуктов её распада ($\alpha_n, \alpha_n'', \alpha_n'$). Эта неоднородность усиливается при уменьшении v_o по сравнению с $v_{кр}^1$, достигает максимума и далее постепенно снижается при приближении к $v_{кр}^2$.

Обобщенный результат представляется следующим: водород достаточно интенсивно снижает критические скорости охлаждения.

При различных видах термической обработки охлаждение до нормальных температур может происходить с различными скоростями, причем каждый вид обработки (отжиг, закалка, старение) предполагает вполне определенные скорости охлаждения. Так как водород достаточно интенсивно снижает критические скорости охлаждения, следует иметь в виду, что для сплавов с водородом даже отжиг с охлаждением в печи может оказаться закалкой вследствие сильного снижения критических скоростей. Поэтому получить структуру с равновесными фазами в сплавах титана, содержащих более 0,4% водорода, практически невозможно [63].

1.4.5. Основы термоводородной обработки титановых сплавов

К новым технологиям для управления процессами структурообразования и свойствами относится термоводородная обработка (ТВО), основанная на сочетании обратимого легирования водородом с термическим воздействием, понятие которой, как нового вида обработки титановых сплавов было сформулировано и развито в работах [75, 79-81].

Термоводородная обработка включает в себя три основных элемента:

1. Насыщение материала водородом до определенной концентрации - наводараживающий отжиг;
2. Термическое воздействие на материал, легированный водородом;
3. Удаление водорода при термической обработке в вакууме до безопасных концентраций - вакуумный отжиг (дегазация).

Долгое время водород считался наиболее вредной примесью в титановых сплавах, и поэтому основные усилия исследователей были направлены на установление максимально допустимых его концентраций в полуфабрикатах и деталях, чтобы исключить развитие в них водородной хрупкости в процессе эксплуатации. Около 30 лет назад В.А. Гольцовым было предложено, что водород должен рассматриваться не

только как вредная примесь, но и как полезный легирующий элемент [33]. Контролируемое и обратимое введение водорода в металл позволяет формировать структуру и повышенный комплекс физико-механических свойств, который традиционными видами термической обработки получить невозможно

Уникальность водорода как легирующего элемента заключается в том, что, благодаря высокой диффузионной подвижности, сильному влиянию на процессы фазовые и структурные превращения, он позволяет осуществлять обратимое легирование без изменения агрегатного состояния материала.

В настоящее время ТВО является основой всех технологических процессов, использующих водородное легирование и объединенных общим названием – *водородная технология*, которая является новым научным направлением в металлологии и технологии титановых сплавов.

Разработка технологических схем ТВО базируется на использовании установленных закономерностей формирования фазового состава и структуры титановых сплавов под действием водорода. В основе ТВО лежат следующие эффекты, связанные с влиянием водорода на характер фазовых равновесий, механизм и кинетику фазовых превращений в сплавах на основе титана [33, 73, 74]:

1. Водород, являясь β -стабилизатором, интенсивно снижает температуру A_{c3} , что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных сплавах, а также позволяет избежать существенного роста зерна при нагреве до температур β -области и уменьшения плотности дислокаций, накопленных в результате фазовых превращений.

2. Водород повышает стабильность β -фазы и снижает критические скорости охлаждения v_{k1}^0 v_{k2}^0 и характеристические температуры мартенситного превращения M_n и M_k . Это увеличивает прокаливаемость сплавов и позволяет получить при «мягких» температурно-концентрационных условиях охлаждения большое количество стабилизированных водородом метастабильных фаз.

3. Водород неравномерно распределяется между α - и β -фазами и вызывает перераспределение между ними основных легирующих компонентов, и по-разному влияет на удельные объемы фаз, что вызывает изменение объемных эффектов и открывает возможности управления морфологией и размерами частиц α -фазы.

4. При достаточно больших концентрациях водорода образуются гидриды титана, обладающие большим удельным объемом по сравнению с металлом.

5. При легировании водородом сплавов, не содержащих β -стабилизаторов или содержащих их в небольших количествах, реализуется эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного превращения, что в совокупности с низкой температурой его реализации открывает возможности накопления достаточно большого количества дефектов кристаллического строения, наследуемых при последующем нагреве.

6. Большое различие между коэффициентами диффузии водорода и основных легирующих элементов позволяет реализовать в процессе дегазации при относительно невысоких температурах $\beta \rightarrow \bar{\alpha}_{\text{дег}}$ - превращение, в результате чего выделяется дисперсная α -фаза, состав которой сильно отличается от состава первичной α^1 -фазы. В частности она содержит значительно меньше алюминия, чем α^1 . Ее устойчивость зависит от температуры. Это позволяет создавать в α - и псевдо- α -сплавах гетерофазные структуры с различным составом, морфологией и размерами структурных составляющих.

Основываясь на этих эффектах выделяют пять базовых схем ТВО титановых сплавов (рис.1.22). В каждой из этих схем заложен свой принцип, основанный на управлении механизмом одного или нескольких фазовых превращений в титановых сплавах, легированных водородом [33, 73].

1. Схема основана на атермическом распаде водородосодержащей β -фазы. В зависимости от класса сплава распад β -фазы в процессе охлаждения с $V^{(0)} < V_{\text{кр}}^{(1)}$, может протекать по схеме $\beta \rightarrow \alpha_{\text{н}} + \beta_{\text{н}}$, $\beta_{\text{н}} \rightarrow \alpha_{\text{э}} + \gamma$, а при последующем нагреве в вакууме – по схеме $\beta_{\text{н}} \rightarrow \alpha_{\text{дег}}$. Выбор температурно-скоростных режимов должен осуществляться исходя из необходимости достижения максимальной степени диспергирования структуры и предотвращения роста β -зерна при наводороживающем ($Ac_3^{\text{H}} < t_{\text{H.O.}} < Ac_3$) и вакуумном отжиге ($Ac_3^{\text{H}} < t_{\text{B.O.}} < Ac_3$). При этом $V_{\text{max}}^{(0)}$ должна соответствовать $V_{\text{min}}^{\text{H}}$, а $V_{\text{min}}^{(0)} - V_{\text{max}}^{\text{H}}$. Следует, однако, учитывать что полученная таким образом микроструктура может быть недостаточно однородна из-за протекания фазовых превращений в атермических условиях.

2. Схема, основанная на фиксации в структуре максимального количества метастабильной β -фазы и последующем старении при температуре 400–550°C. Оно может быть осуществлено как в обычных воздушных печах, так и непосредственно в вакууме перед окончательным вакуумным отжигом. Это позволит не только получить дисперсную и однородную структуру, но и провести гетерогенизацию структуры даже однофазных α -сплавов.

3. Схема, основанная на протекании эвтектоидного распада β -фазы, многократное проведение которого (термоциклирование) позволяет накопить достаточно большое количество дефектов кристаллического строения, интенсифицирующих гетерогенный распад и процессы рекристаллизации. Концентрация водорода должна быть максимально возможной, а $V^{(0)}$ – минимально возможной для реализации эвтектоидного превращения.

4. Схема, основанная на неоднократном протекании $\beta \leftrightarrow \alpha'$ -мартенситного превращения (МП), что позволяет накопить большое количество дефектов кристаллического строения для интенсифицирования распада метастабильных фаз гетерогенным путем или процессов рекристаллизации. Этот способ реализуется только при $\beta \leftrightarrow \alpha'$ -МП, для которого характерно появление большого числа аккомодационных дислокаций. Поэтому концентрация водорода выбирается исходя из максимального снижения $A_{c_3}^H$ и M_n и предотвращения реализации $\beta \leftrightarrow \alpha''$ -МП с двойниковым строением мартенсита. При реализации этой схемы $V^{(0)}$ должна быть близка к $V_{кр}^{(1)}$.

5. Схема, основанная на многократно реализуемом $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращении. Температура нагрева, скорости нагрева и охлаждения выбираются при условии обеспечения мартенситного зарождения и диффузионного роста зародыша новой фазы. ТВО по этой схеме позволяет решать те же задачи, что и по схеме 4, но при более «мягких» температурно-скоростных режимах.

Каждая из схем ТВО может быть реализована самостоятельно, но наиболее эффективные конечные результаты можно получить лишь их сочетанием.

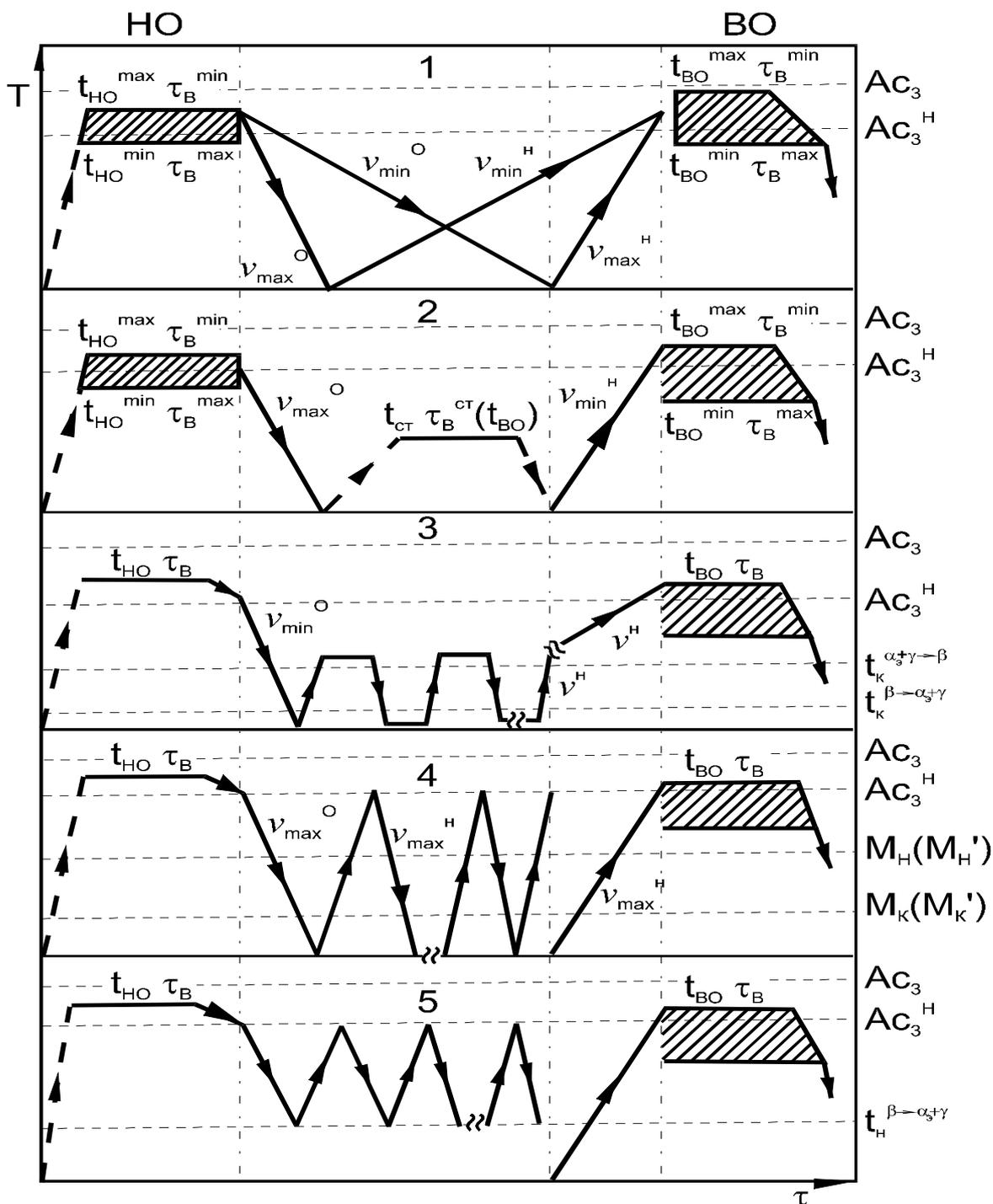


Рисунок 1.22 – Принципиальные схемы ТВО, основанные на управлении механизмом различных фазовых превращений в сплавах на основе титана [33]

1.5. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований

Проведенный обзор литературы показал, что на настоящий момент одним из основных направлений исследований в аддитивных технологиях является поиск способов получения монолитных изделий, которые обладали бы свойствами, сопоставимыми с изделиями, полученных из деформированных полуфабрикатов.

Показано, что режимы 3D-печати оказывают существенное влияние на качество получаемых изделий: при слишком высокой плотности энергии из-за высоких градиентов температуры образуются поры и трещины. Монолитные структуры получаются в достаточно узком интервале параметров.

Одной из проблем при 3D-печати является нестабильность процесса из-за флуктуации лазерных параметров, изменения состава защитной атмосферы. Сообщалось о связанных с этим изменениях в структуре образцов и их свойств. Количественные требования к стабильности характеристик процесса сплавления к настоящему времени не сформулированы.

В ряде рассмотренных в обзоре работ авторы изучали изменение механических свойств образцов из сплава Ti-6Al-4V в зависимости от структуры, формируемой при лазерном сплавлении. При изготовлении деталей методом селективного лазерного сплавления предел прочности при растяжении выше, чем аналогичная характеристика при горячей обработке давлением, однако пластичность ниже. Последующая термическая обработка вызывает повышение пластичности, но уменьшает прочность. В литературе содержится мало сведений по вопросу управления процессом структурообразования в образцах или изделиях, полученных по аддитивным технологиям, и, соответственно, комплексом механических свойств.

Анализ литературных данных показал, что проблема анизотропии свойств в различных направлениях и формирования кристаллографической текстуры и наличия остаточных напряжений в заготовках и изделиях, полученных при помощи 3D-печати, до сих пор остается практически не изученной. В ряде литературных источников приводятся данные механических испытаний образцов, полученных при помощи 3D-печати. Констатируется соответствие прочностных характеристик 3D-образцов уровню прочности литой заготовки из сплава ВТ6 и некоторое превосходство пластических

показателей. Однако, возможное различие в свойствах в зависимости от направления «выращивания» или наличие внутренних напряжений не было изучено.

На основании вышеизложенного **цель** настоящей работы состояла в установлении закономерностей формирования структуры и текстуры в заготовках из сплава Ti-6Al-4V и VT6, полученных селективным лазерным сплавлением и прямым лазерным нанесением материала, при термической и термоводородной обработках и в разработке на этой основе технологии обработки, позволяющей управлять их структурным состоянием и, соответственно, комплексом механических свойств.

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

1. Изучить формирование структуры в заготовках из сплава Ti-6Al-4V и VT6, полученных разными методами 3D-печати.
2. Изучить влияние термической обработки на формирование структуры и свойства заготовок из титанового сплава Ti-6Al-4V и VT6, полученных методом селективного лазерного сплавления и прямого лазерного нанесения металла.
3. Изучить влияние дополнительного легирования водородом на формирование структуры заготовок, полученных методом селективного лазерного сплавления и прямого лазерного нанесения металла.
4. Изучить влияние температуры вакуумного отжига на структуру и свойства заготовок, полученных разными методами 3D-печати.
5. Определить тип и параметры кристаллографической текстуры в заготовках, полученных различными методами 3D-печати, и оценить ее влияние на механические свойства.
6. Определить характер и величину внутренних остаточных напряжений в заготовках, полученных различными методами аддитивного производства и их изменение в результате термической и термоводородной обработок.
7. Разработать технологические рекомендации по обработке изделий, полученных по 3D-технологиям, обеспечивающие требуемый уровень свойств.

Глава II. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

Исследования проводили на образцах, полученных методами селективного лазерного сплавления (СЛС) и прямого лазерного нанесения металла (ПЛНМ). Для изготовления образцов по методу СЛС использовался порошок сплава Ti-6Al-4V фирмы Dentaugum, а для метода ПЛНМ – гранулы из сплава ВТ6 производства ОАО «ВИЛС». Химический состав гранул и порошка представлены в Таблице 2.1. Порошок из сплава Ti-6Al-4V имел основную долю частиц размером 15-30 мкм при $d_{50} = 19,9$ мкм (рис. 2.1 а). Гранулы из сплава ВТ6 имели три разных размера частиц:

1) 80+60 мкм; 2) 160+80 мкм (рис. 2.1 б); 3)-200+160 мкм.

Образцы по методу СЛС (рис. 2.2) были изготовлены в компании ООО «Эндопринт» на 3D принтере Concept Laser M2 Cusing, обладающего следующими основными характеристиками:

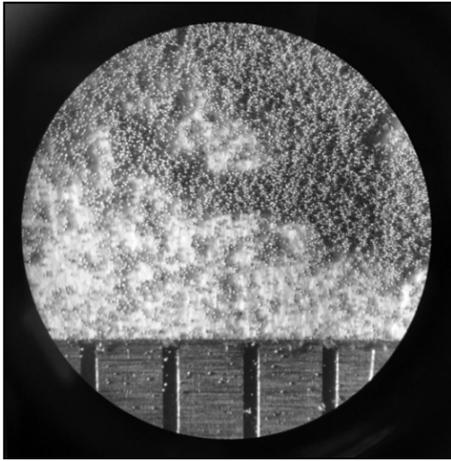
- Рабочая зона: 250 x 250 x 280 мм (x, y, z)
- Толщина слоя построения: 50 мкм
- Скорость построения: 10 см³/ч
- Волоконный лазер 400 Вт
- Скорость сканирования: 7 м/с
- Диаметр пятна в фокусе: 50 мкм

Таблица 2.1 – Химический состав титановых порошка и гранул для 3D-печати

	Ti	Al	V	Примеси (масс.%)				
				Fe	C	O	N	H
Ti-6Al-4V	Ост.	5,92	3,7	0,14	0,052	0,116	0,018	0,0039
ВТ6	Ост.	6,3	4,5	0,22	0,048	0,12	0,016	0,0059
Стандарт DIN EN 10204-3.1	Ост.	5,5-6,5	3,5-4,5	≤0,25	≤0,08	≤0,13	≤0,03	≤0,0125

Изготовленные СЛС-образцы имели следующие размеры (рис. 2.2):

∅ 12 x 55 мм – для проведения кратковременных испытаний на разрыв по ГОСТ 1497-84, тип IV №7;



а)



б)

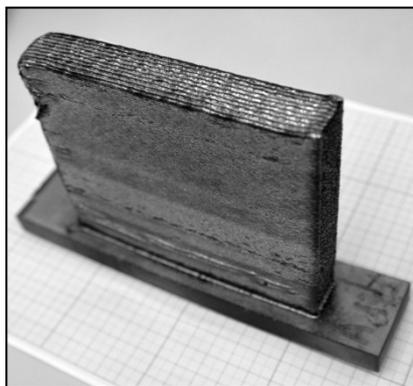
Рисунок 2.1 – Порошок для 3D-печати по методу СЛС (а) и ПЛНМ (б)



Рисунок 2.2 – Внешний вид образцов, напечатанных по методу СЛС



а)



б)



в)

Рисунок 2.3 – Внешний вид заготовок, полученные из гранул титанового сплава ВТ6 с размером частиц: 80+60 мкм (а) 160+80 мкм (б) -200+160 мкм (в)

11x11x55 мм – для проведения испытаний на ударную вязкость по ГОСТ 9454-78, тип 1 с концентратором вида U;

∅ 12 x 100 мм – для проведения испытаний на многоцикловую усталость по ГОСТ 25.502-79, тип 1

11x11x10 мм – для проведения металлографического и рентгеноструктурного анализа, определения плотности (ГОСТ 20018-74) и твердости (ГОСТ 9013-59).

Заготовки размером 124×12×70 мм по методу ПЛНМ (рис. 2.3) были напечатаны в институте лазерных и сварочных технологий «ИЛИСТ» на 3D-принтере отечественного производства. Из заготовки вырезались образцы для проведения кратковременных испытаний на разрыв, ударную вязкость, проведения металлографического и рентгеноструктурного анализа, а также определения плотности и твердости.

Химический состав заготовок, полученных при помощи различных методов аддитивного производства, представлен в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав заготовок, полученных различными методами 3D-печати

Заготовка из сплава	Ti	Al	V	Примеси (масс.%)				
				Fe	C	O	N	H
Ti-6Al-4V	Ост.	5,9	3,7	0,15	0,055	0,123	0,018	0,005
BT6	Ост.	6,3	4,5	0,22	0,05	0,13	0,017	0,007
ASTM F 1472	Ост.	5,5-6,75	3,5-4,5	≤0,3	≤0,1	≤0,2	≤0,05	≤0,0125
ГОСТ 19807-91	Ост.	5,3-6,8	3,5-5,3	≤0,6	≤0,1	≤0,2	≤0,05	≤0,015

Подготовка образцов для металлографического анализа осуществлялась по стандартной методике [83-85]. Образцы подвергали шлифовке наждачной бумагой различных номеров (от №40 до №М14) и окончательной электрополировке в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50 В. Для электрополировки использовали электролит следующего состава: 4 частей уксусной кислоты (CH₃COOH, плотность 1г/см³) и 1 части хлорной кислоты (HClO₄, плотность 1,6 г/см³).

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

После окончания процесса электрополировки (или механической полировки) поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: 3мл плавиковой кислоты (HF) + 6мл азотной кислоты (HNO₃) + 141 мл дистиллированной воды (H₂O) или в более мягком растворе на основе глицерина: 5мл плавиковой кислоты (HF) + 45мл азотной кислоты (HNO₃) + 50мл глицерина. Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца, в среднем в течение 5–10сек, способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

Подготовку образцов к рентгеноструктурному анализу, а также наводороживанию проводили по стандартной методике [83, 86]. 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 (HNO₃).

Образцы для кратковременных испытаний на растяжение были подготовлены по ГОСТ 1497-84. Образцы для испытаний на ударную вязкость были подготовлены согласно ГОСТ 9454-78. Образцы для проведения испытаний на малоцикловую усталость подготавливали согласно ГОСТ 25.502-79.

2.2. Методы исследования

Наводороживающий отжиг проводили в среде молекулярного водорода в установке Сивертса до концентраций 0,6 и 0,8%² при температурах 750° и 850°С по следующей технологической схеме [33]:

- 1) нагрев в вакууме (при необходимости – выдержка при заданной температуре);
- 2) напуск водорода и выдержка;

² Здесь и далее по тексту концентрация водорода указана в массовых процентах.

3) охлаждение до комнатной температуры с печью или откат печи и обдув реторты вентилятором со скоростью 1 К/с.

Установка Сиверта (рис. 2.4) состоит из вакуумной системы 1, источника водорода (гидрида или баллона с молекулярным водородом под высоким давлением) 2, системы очистки водорода от газовых примесей 3, газового баллона 4, в котором путем контролируемого напуска водорода создается заданное его давление, и предварительно вакуумированной реторты с заготовкой 5, в которой происходит наводороживание.

Принцип действия установки Сиверта основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум [66]. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон. По достижении заданного давления в баллоне (рассчитывается исходя из требуемой конечной концентрации в образцах с учетом их массы) доступ водорода перекрывается, и баллон посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре.

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

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

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

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

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

$m_{\text{обр.}}^{\text{конечная}}$ – масса образца после наводороживания

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

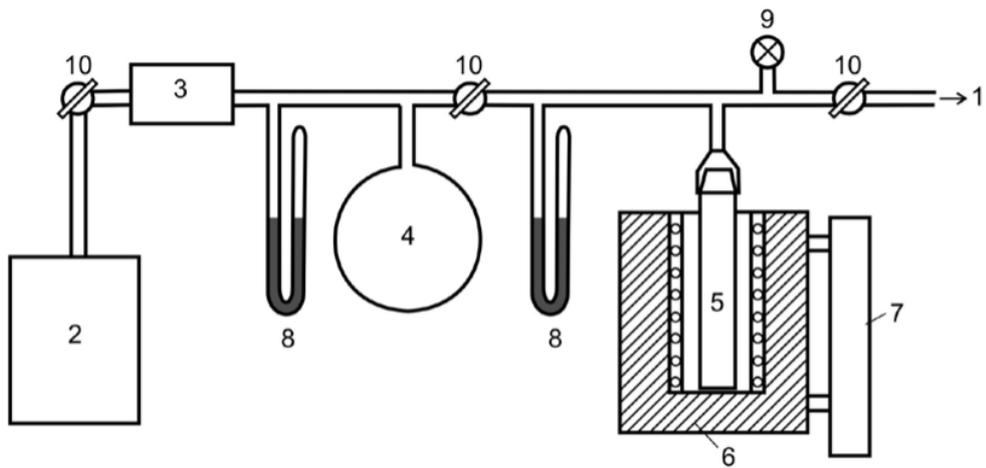


Рисунок 2.4 – Схема установки для наводороживания титановых сплавов в среде молекулярного водорода [33]: 1 – к вакуумной системе; 2 – источник водорода; 3 – система очистки водорода; 4 – газовый баллон; 5 – реторта с образцами; 6 – печь; 7 – устройство перемещения печи; 8 – ртутные манометры; 9 – датчик вакуумметра; 10 – вакуумные краны.

Концентрация водорода после вакуумного отжига определялась спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/РС1 и специализированным программным обеспечением [33].

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе АХЮ Observer.Alm (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 Pro3.6, который позволяет проводить количественную оценку различными методами. Измерение проводили по двум полям зрения.

Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре проводили на дифрактометре ДРОН-7 с квазифокусирующей схемой по Брэггу-Брентано при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА. в фильтрованном медном (CuK_α) излучении. Скорость съемки составляла 2 град./мин., скорость счета импульсов устанавливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000 имп./с.

По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный и количественный фазовый состав образцов в соответствии с методикой [87, 88]. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений – графическим методом по максимальному значению. По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз [88]. Также определяли полуширину дифракционных максимумов как отношение их интегральной интенсивности к высоте.

Анализ напряжений проводили с помощью метода « $\sin^2\psi$ » [89-93]. Основой этого метода является тот факт, что во всех кристаллитах образца межплоскостные расстояния d атомных плоскостей, одинаково ориентированных по отношению к действующим упругим напряжениям, изменяются одинаково. В свою очередь, изменение межплоскостных расстояний Δd_{HKL} приводит к смещению рентгеновских линий на угол $\Delta\theta_{HKL}$ в соответствии с соотношением (2.2):

$$\Delta d_{HKL} = d_{HKL} \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta_{HKL} \quad [89] \quad (2.2)$$

Рентгенографический метод позволяет определить величину напряжения σ_φ , которое действует в плоскости главных нормальных напряжений σ_1 и σ_2 и составляет с ними произвольный угол φ . При этом плоскость действия главных напряжений

совпадает с плоскостью исследуемого образца (рис. 2.5). Кроме того, существуют методики раздельного определения главных напряжений [89, 90].

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 20018-74.

Измерение твердости по методу Роквелла проводили на приборе BUEHLER Масromet 5100Т алмазным конусом с углом у вершины 120° и закруглением радиусом в 0,2 мм по шкале HRC с нагрузкой 150 кгс согласно ГОСТ 9013-59.

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

Для оценки уровня кратковременных механических свойств использовали следующие параметры: временное сопротивление разрыву (σ_B), предел текучести - 83 - ($\sigma_{0,2}$), относительное удлинение (δ) и относительное сужение (ψ) [94]. Для определения этой группы свойств использовали стандартные образцы.

Сопротивление многоциклового усталости определяли по ГОСТ 25.502-79 на испытательной машине UBM100, по схеме чистого изгиба с вращением, коэффициент асимметрии $R = -1$, частота нагружения $f = 50$ Гц, базовое число циклов 10^7 .

Испытания на ударную вязкость осуществляли по ГОСТ 9454-88 на образцах с U-образным вырезом на маятниковом копёре ПСВ-30.

Для количественного описания кристаллографической текстуры использовали метод обратных полюсных фигур (ОПФ), основанный на расчёте интегральных интенсивностей дифракционных максимумов α - и β -фаз [52]. ОПФ строили в области стандартных стереографических треугольников, при этом у каждого полюса N_{hkl} указывали расчётную полюсную плотность P_{hkl} (рис. 2.6), рассчитанную по формуле Морриса (2.3):

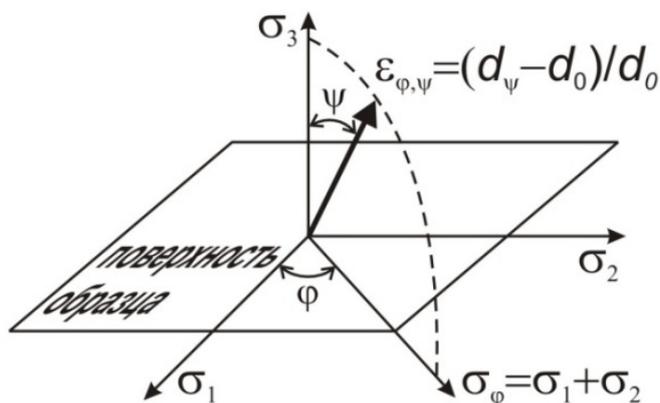


Рисунок 2.5 – Схема действия напряжений относительно поверхности образца для метода « $\sin^2\psi$ » [89-93], где:

φ – угол, определяющий ориентацию искомого суммарного напряжения;

$\sigma_\varphi = \sigma_1 + \sigma_2$ – напряжение, которое действует в плоскости нормальных напряжений (в плоскости образца) σ_1 и σ_2 ;

ψ – угол поворота (наклона) поверхности образца относительно симметричного положения при осуществлении несимметричной съемки;

d_0 – межплоскостное расстояние в ненапряженном образце;

$\varepsilon_{\varphi,\psi}$ – деформация в направлении, определяемом углами φ и ψ ;

d_ψ – межплоскостное расстояние в напряженном образце при съемке под углом ψ .

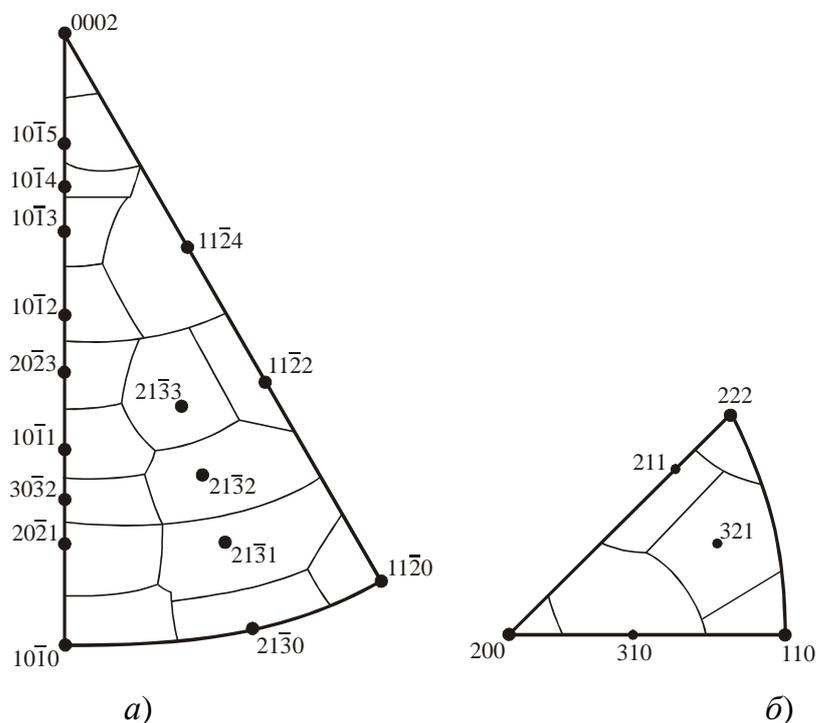


Рисунок 2.6 – Стандартные стереографические треугольники кристаллов с ГП решеткой ($c/a=1,6$) (a) и ОЦК решеткой (б), поделенные на области A_{hkl} [95]

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^{эм.}}{\sum_{\Delta} A_{hkl} \cdot \left(I_{hkl} / I_{hkl}^{эм.} \right)}, \quad (2.3)$$

где P_{hkl} – полюсная плотность рефлекса (hkl);

A_{hkl} – нормировочный множитель, определяемый долей площади стереографического треугольника вокруг нормали к $\{hkl\}$, ограниченной большими кругами, делящими угловые дистанции между соседними нормальными на стереографической проекции пополам ($\sum A_{hkl} = 1$);

I_{hkl} – интегральная интенсивность ($I_{hkl}^{эт}$ – то же, для эталона, не имеющего текстуры).

Расчет интенсивностей по формуле (2.3) исключает необходимость учета условий съемки [95].

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики [96]. Величины абсолютной и относительной ошибки опыта по основным методам исследования, рассчитанные с доверительной вероятностью $\alpha = 0,95$, приведены в таблице 2.3. В том случае, если ошибка метода определяется погрешностью прибора, то для него в таблице приведена абсолютная ошибка, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра – относительная.

Таблица 2.3 – Абсолютная и относительная ошибка опыта

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
Температура нагрева	t_n	5°C	–
Скорость охлаждения	v^o	–	7
Твердость	HRC	1 отн.ед.	–
Условный предел текучести	$\sigma_{0,2}$	10 МПа	–
Временное сопротивление разрыву	σ_B	10 МПа	–
Относительное удлинение	δ	–	5
Относительное сужение	φ	–	5
Период кристаллической решетки	$a_\alpha, c_\alpha, a_\beta$	2×10^{-4} нм	–
Объемная доля фаз	I_i	–	5
Полуширина дифракционного максимума	B_i	2×10^{-4} рад	–

Глава III. Влияние термической обработки на формирование фазового состава, структуры и механические свойства заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных различными методами 3D-печати

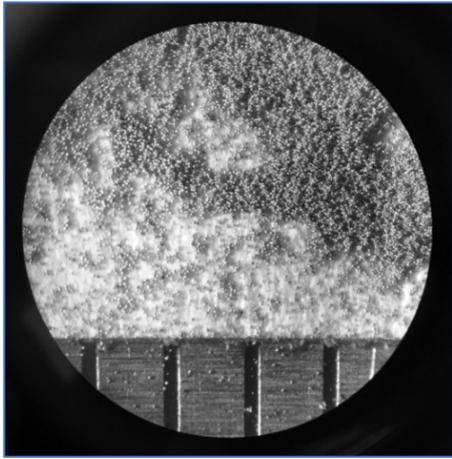
На настоящий момент аддитивные технологии находятся в состоянии активного освоения и внедрения. Процесс получения заготовок и изделий из металлических сплавов, в частности титановых, при помощи 3D-печати сопряжен с рядом проблем, которые нуждаются в детальном изучении.

Одна из главных задач при получении 3D-заготовок из титана и его сплавов – это подбор оптимальных режимов печати для получения однородного химического состава и монолитности готового изделия. Безусловным преимуществом 3D-печати является отсутствие необходимости дополнительной механической обработки для получения желаемой окончательной формы. Но при этом остро стоит вопрос получения регламентированной структуры с определенным уровнем механических свойств в 3D-заготовках, способных конкурировать с изделиями, получаемыми по традиционным промышленным технологиям.

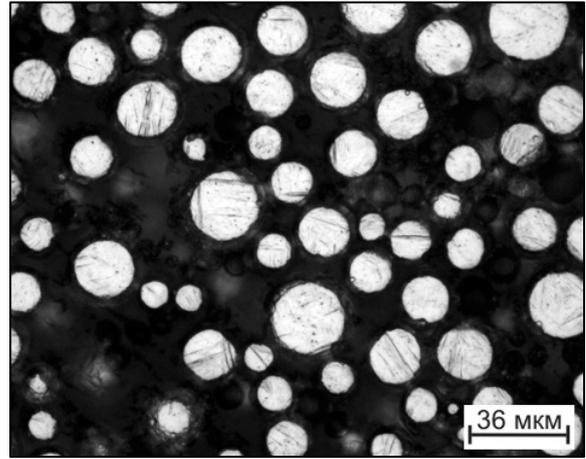
В данной главе будут описаны исследования по изучению влияния метода 3D-печати и различных режимов термической обработки на формирование структуры, фазового состава и комплекса механических свойств заготовок, полученных по аддитивным технологиям.

3.1 Структура и фазовый состав заготовок из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС)

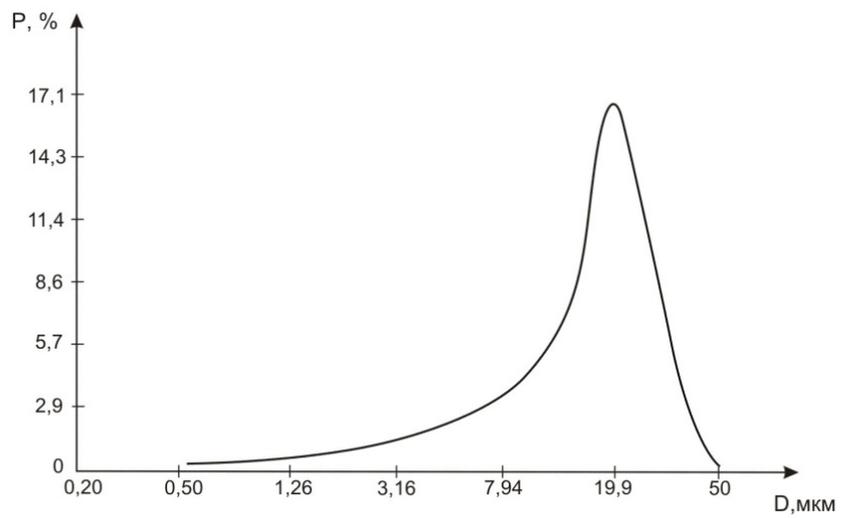
На первом этапе работы были проведены исследования порошка из титанового сплава Ti-6Al-4V производства фирмы Dentaaurum, использованного для печати образцов методом селективного лазерного сплавления (СЛС) (рис. 3.1 а) [97]. Химический состав порошка приведен в Главе II. Структура порошка представлена мартенситом, что обусловлено высокими скоростями его охлаждения при производстве (рис. 3.1 б). Порошок имел основную долю частиц размером 15-30 мкм при $d_{50} = 19,9$ мкм (рис. 3.1 в).



а)



б)



в)

Рисунок 3.1 – Внешний вид (а) и микроструктура (б) порошка из титанового сплава Ti-6Al-4V для печати по технологии СЛС и весовая доля частиц порошка в зависимости от размера (в)

Для проведения дальнейших исследований из титанового порошка на 3D-принтере ConceptLaser M2 Cusing были получены образцы для металлографического и рентгеноструктурного анализа, определения твердости и плотности, а также проведения механических испытаний на растяжение, ударную вязкость и многоцикловую усталость. Внешний вид образцов после окончания процесса печати показан на рисунке 3.2.

На следующем этапе работы была исследована структура образцов в исходном состоянии непосредственно после 3D-печати, а также измерена их твердость и плотность [97, 98].

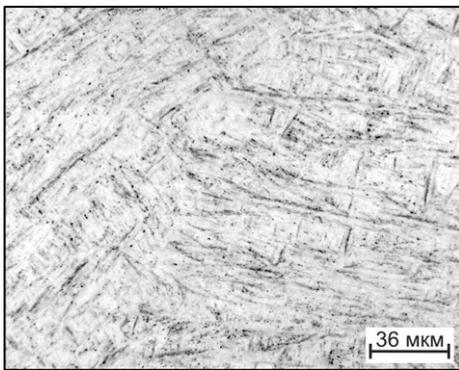
При помощи металлографического и рентгеноструктурного анализов было установлено, что структура образцов представлена мартенситом α' (рис. 3.3). Размер зерен составляет от 150 до 200 мкм. Образование мартенсита в 3D-образцах может быть обусловлено высокой скоростью отвода тепла от зоны сплавления гранул [10]. Отсутствие отражений от β -фазы подтверждает тот факт, что структура в основном представлена α' -мартенситом (рис. 3.3 в).

Далее была измерена твердость по всей длине 3D-образцов. Было установлено, что твердость образца колеблется от 35 до 38 ед. HRC. Такой разброс значений, по-видимому, связан с нестабильностью печати [10] и, возможно, разными условиями охлаждения слоев в процессе 3D-печати.

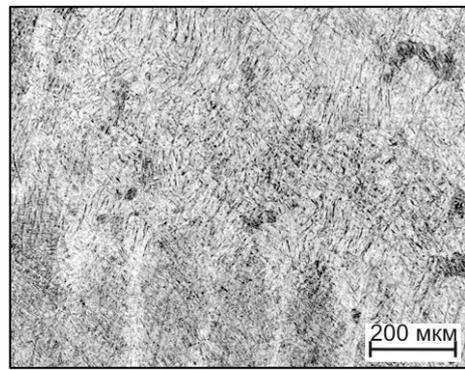
Методом гидростатического взвешивания была измерена плотность образцов в исходном состоянии после СЛС, которая составила 4,418-4,42 г/см³. Также была измерена плотность образцов, вырезанных из прутка сплава Ti-6Al-4V, полученного по традиционной промышленной технологии. Плотность деформированного полуфабриката составляла 4,44 г/см³. Таким образом, было обнаружено, что разница в значениях плотности составляет не более 0,5%. Тем не менее, учитывая опыт авторов [10, 11] и более низкие значения плотности, можно косвенно судить о наличии в образцах микропористости.



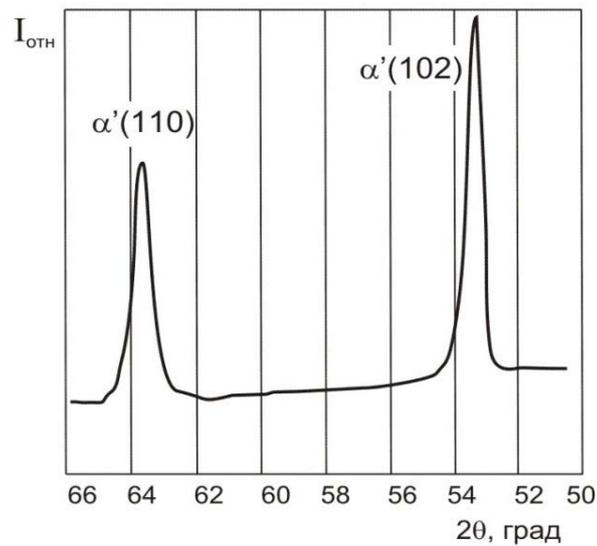
Рисунок 3.2 – Внешний вид образцов из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных по 3D-технологии СЛС



а)



б)



в)

Рисунок 3.3 – Микроструктура (а, б) и участок дифрактограммы (в) образцов из сплава Ti-6Al-4V в исходном состоянии после 3D-печати методом СЛС

3.2. Структура и фазовый состав заготовок из титанового сплава ВТ6, полученных методом прямого лазерного нанесения металла (ПЛНМ)

На следующем этапе работы были исследованы гранулы из титанового сплава ВТ6, которые были использованы для печати заготовок по методу послойного лазерного нанесения металла (рис. 3.4) [99]. Химический состав гранул приведен в Главе II. Для изготовления образцов были использованы гранулы сплава ВТ6 производства ОАО «ВИЛС» с размерами частиц:

- 2) 80+60 мкм (рис. 3.5 а);
- 3) 160+80 мкм (рис. 3.5 б);
- 4) -200+160 мкм (рис. 3.5 в).

В процессе работы была изучена структура гранул из сплава ВТ6 различной дисперсности для 3D-печати. Во всех случаях формируется структура, часто наблюдаемая в гранулах двухфазных титановых сплавах – мартенсит [31, 34]. Образование метастабильной фазы обусловлено высокими скоростями охлаждения гранул в процессе производства.

На принтере отечественного производства (в Институте лазерных и сварочных технологий) были получены заготовки, из которых вырезались образцы для металлографического и рентгеноструктурного анализа, определения твердости и плотности, а также проведения механических испытаний. Внешний вид исходных заготовок представлен на рисунке 3.6.

Для дальнейших исследований образцы из заготовок, полученных методом ПЛНМ, вырезались в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому в работе были приняты следующие обозначения внешних направлений для заготовок: НР – направление роста, НПР – направление продольного роста, ПН – поперечное направление [99, 100].



Рисунок 3.4 - Внешний вид гранул из титанового сплава ВТ6 для печати по технологии ПЛНМ (160+80 мкм)

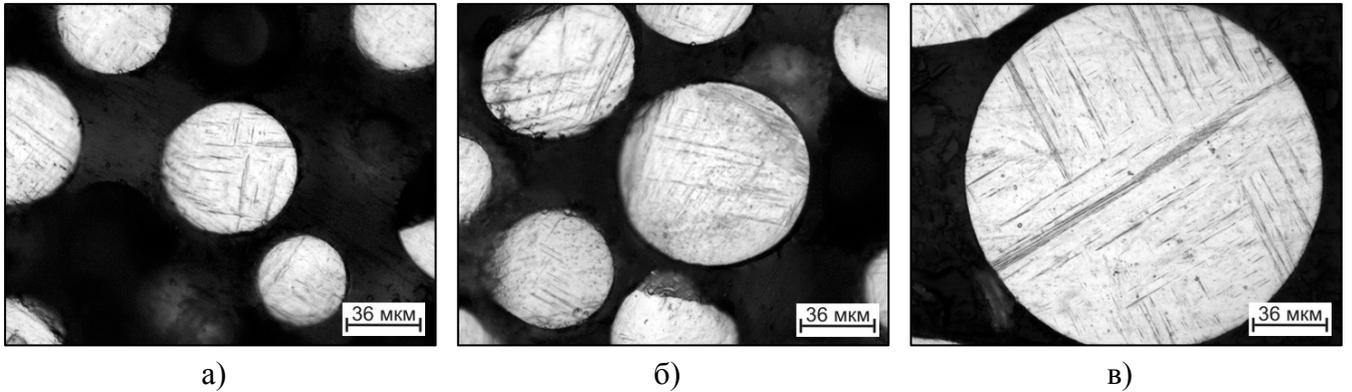


Рисунок 3.5 – Микроструктура гранул из титанового сплава ВТ6 для 3D-печати по технологии ПЛНМ с размером частиц: 80+60 мкм (а) 160+80 мкм (б) -200+160 мкм (в)

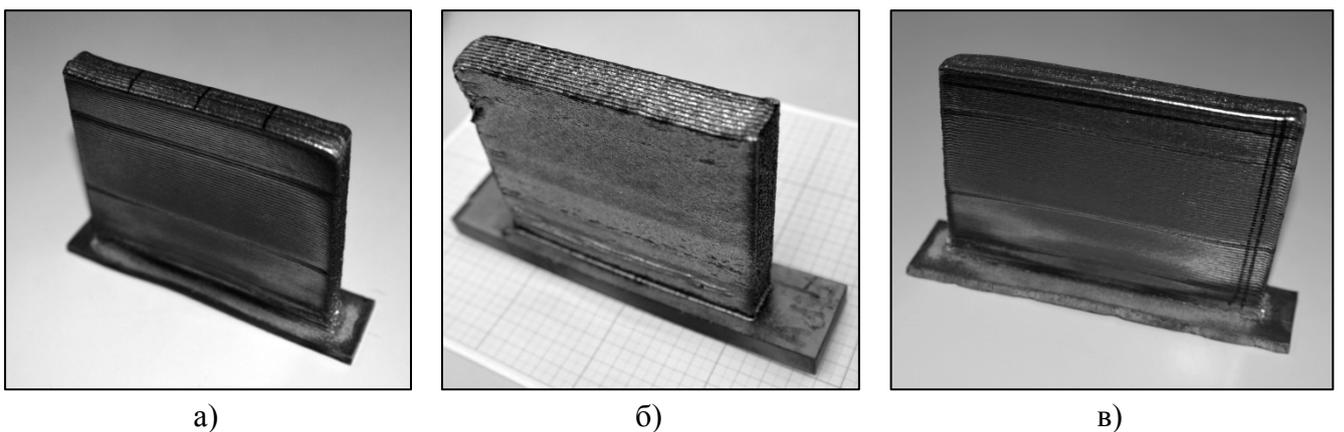


Рисунок 3.6 – Внешний вид заготовок, полученные из гранул титанового сплава ВТ6 с размером частиц: 80+60 мкм (а) 160+80 мкм (б) -200+160 мкм (в)

На рисунке 3.7 представлена схема вырезки образцов из полученных заготовок, а также условно принятые направления.

На следующем этапе работы была изучена микроструктура, измерена твердость и плотность образцов, вырезанных из заготовок, полученных при помощи технологии ПЛНМ [99].

Образцы, полученные по технологии ПЛНМ из гранул размером 80+60 мкм, имеют неравновесную ($\alpha+\beta$)-структуру, что, по-видимому, обусловлено меньшей скоростью отвода тепла в процессе 3D-печати (рис. 3.8 а, б) по сравнению с технологией СЛС (рис. 3.3 а, б). Структура представлена пластинчатой α -фазой и небольшим количеством β -фазы, что подтверждает и рентгеноструктурный анализ (рис. 3.8 в). В направлении продольного роста заготовки структура образцов несколько отличается: четко просматривается наличие α -«оторочки» по границе исходных β -зерен, внутри которых структура близка к «Видманштеттовой» (рис. 3.8 б). Размер исходного β -зерна в направлении роста заготовки составлял 200-250 мкм и пластин α -фазы – $l = 4-15$ мкм, $d = 1-1,5$ мкм, где l – средняя длина пластин, b – ширина. Размер β -зерна не соответствует размеру исходных гранул, что свидетельствует о том, что идет практически полное их расплавление и формируемое β -зерно может включать в себя несколько гранул.

Измерение твердости в исходном состоянии после 3D-печати показало существенное отличие ее значений в зависимости от направления – 37 ед. HRC в направлении роста (НР) и 32 ед. HRC в направлении продольного роста (НПР). Это позволило предположить наличие кристаллографической текстуры и, следовательно, анизотропии свойств.

Методом гидростатического взвешивания была измерена плотность образцов, полученных из порошка размером 80+60 мкм. Она составила 4,42 г/см³, что фактически идентично плотности образцов, полученных методом СЛС. Она практически не отличается от плотности деформированных полуфабрикатов из сплава ВТ6, полученных по традиционной промышленной технологии.

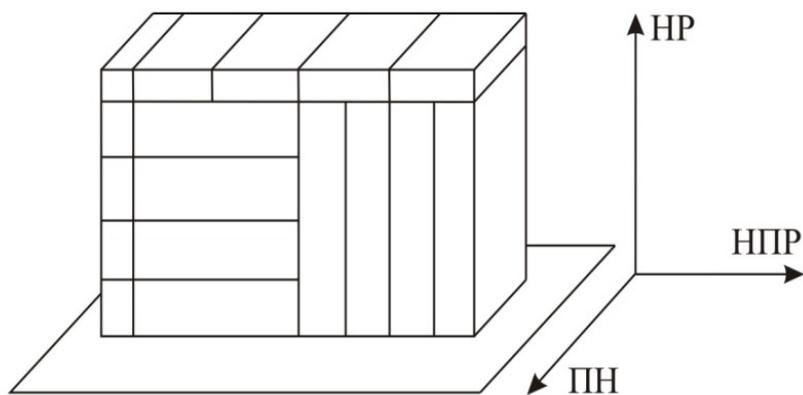
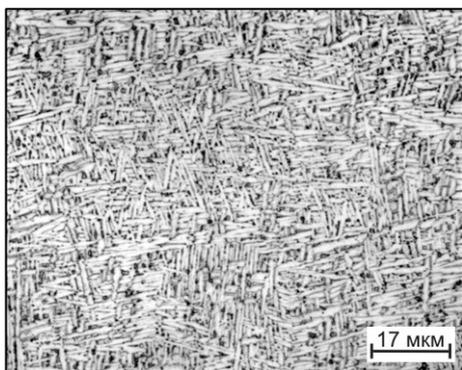
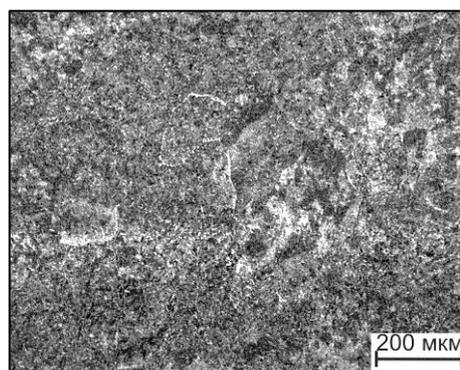


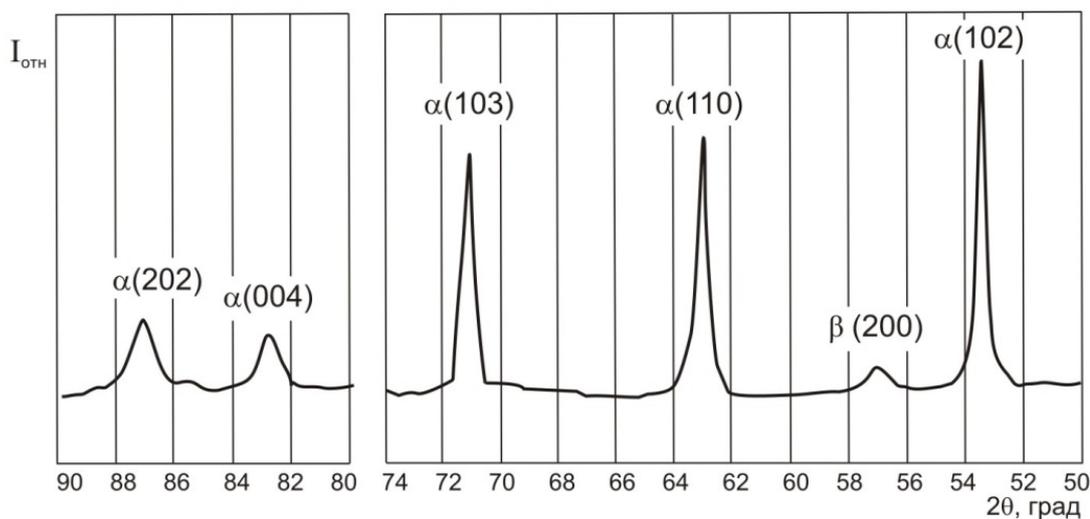
Рисунок 3.7 – Схема вырезки образцов из заготовок, полученных методом ПЛНМ и условное обозначение направлений



а)



б)



в)

Рисунок 3.8 – Микроструктура образцов, вырезанных из заготовки, выращенной из гранул дисперсностью 80+60 мкм в направлении роста (а) и в направлении продольного роста (б) и участок дифрактограммы (в)

Образцы, вырезанные из заготовки, полученной при использовании более крупных гранул (80+60 мкм и 160+80 мкм) также имеют неравновесную ($\alpha+\beta$)-структуру, что подтверждает рентгеноструктурный анализ (рис. 3.9, 3.10). Причем толщина α -пластин составляет 0,2-0,5 мкм, что в 3 раза меньше, чем у образцов, полученных из более дисперсного порошка. По-видимому, это связано с увеличением мощности лазерного луча, что необходимо для сплавления более крупных гранул, и, соответственно, увеличением скорости отвода тепла. Размер зерна в данных образцах колеблется от 50 до 200 мкм для гранул дисперсностью 160+80 мкм и от 80 до 250 мкм для гранул размером -200+160 мкм. Размеры зерна в данном случае соизмеримы с размером гранул.

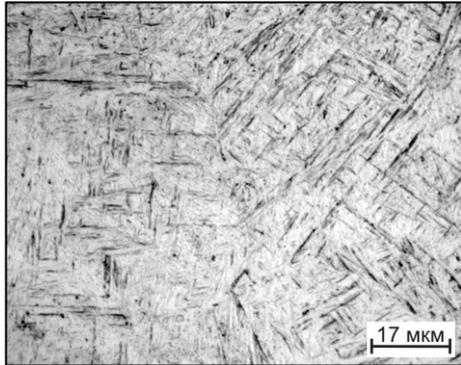
Твердость образцов, полученных из гранул дисперсностью 160+80 мкм, составила около 38 ед. HRC. Плотность образцов $4,41 \text{ г/см}^3$, что достаточно близко к показателю плотности образцов, полученных методом СЛС.

Твердость образцов, полученных из гранул дисперсностью -200+160 мкм, составила около 39 ед. HRC в двух направлениях. Плотность образцов составила $4,39 \text{ г/см}^3$, что на 1,1% меньше, чем у деформированного полуфабриката.

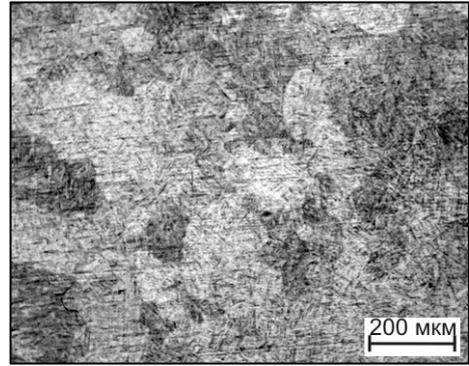
В связи с изменением плотности образцов был проведен послойный анализ микроструктуры и в некоторых сечениях были обнаружены поры со средним размером 40 мкм (рис. 3.11 а).

Размер пор в образцах, полученных из порошка размером -200+160 мкм, достигал 1 мм (рис. 3.11 б). В данных образцах поры можно было зафиксировать невооруженным глазом. Внутри пор четко выявляются нерасплавленные частицы порошка, наблюдается оплавление границ пор. Образование пор может быть связано с большим разбросом в размере частиц порошка. При сплавлении более крупные частицы из нового и предыдущего слоя не успевают полностью расплавиться и образовать однородную жидкую ванну за счет нехватки тепловой энергии, в результате чего образуются полости с нерасплавленными более мелкими гранулами внутри.

Вследствие обнаружения пор в заготовках, полученных методом ПЛНМ из гранул размерами 160+80 мкм и -200+160 мкм, дальнейшее исследование не проводилось.



а)



б)

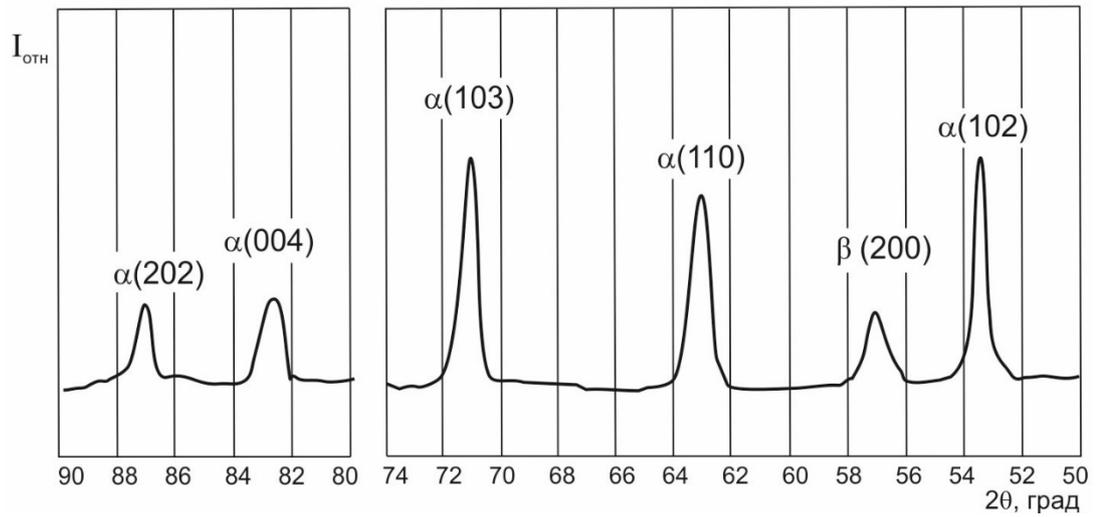


Рисунок 3.9 – Микроструктура образцов, вырезанных из заготовки выращенной из порошка дисперсностью 160+80 мкм в направлении роста (а) и в направлении продольного роста (б) и участок дифрактограммы (в)

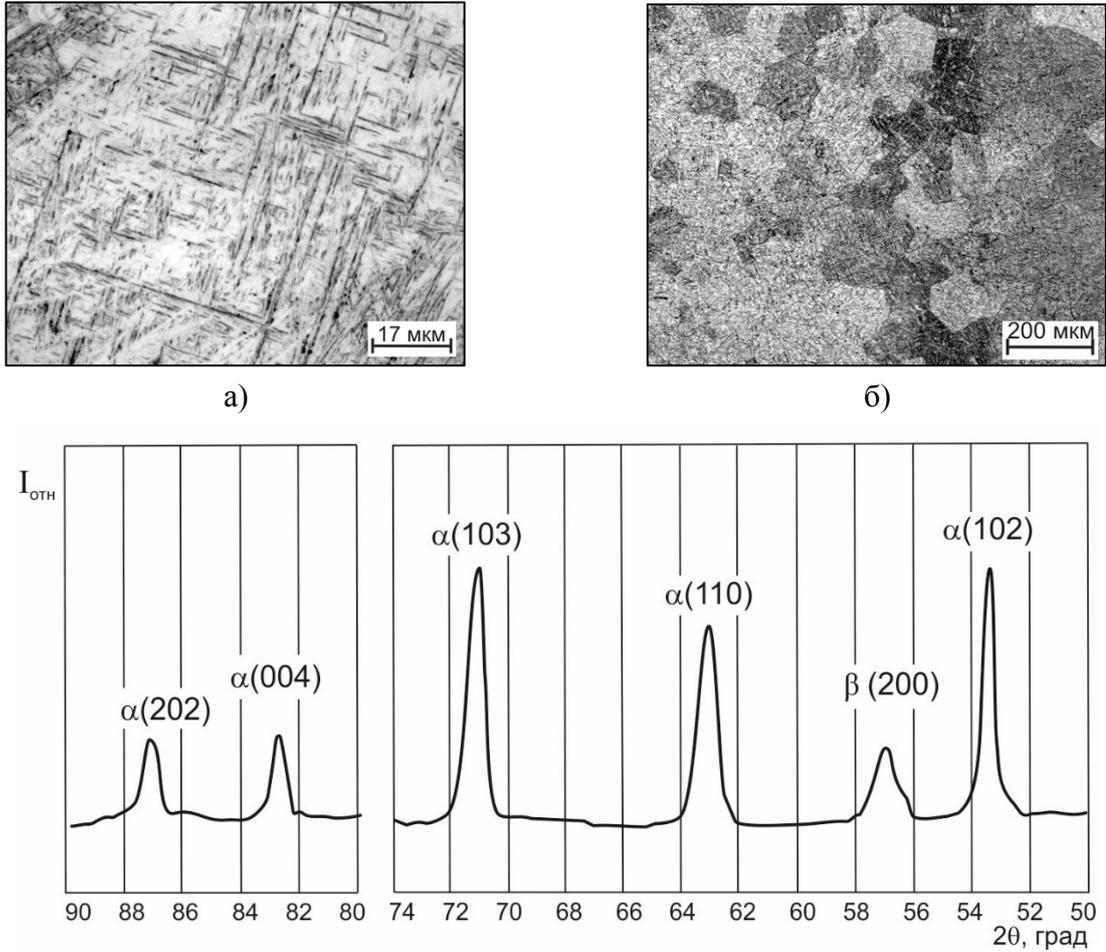


Рисунок 3.10 – Микроструктура образцов, вырезанных из заготовки выращенной из порошка дисперсностью -200+160 мкм в направлении роста (а) и в направлении продольного роста (б) и участок дифрактограммы (в)

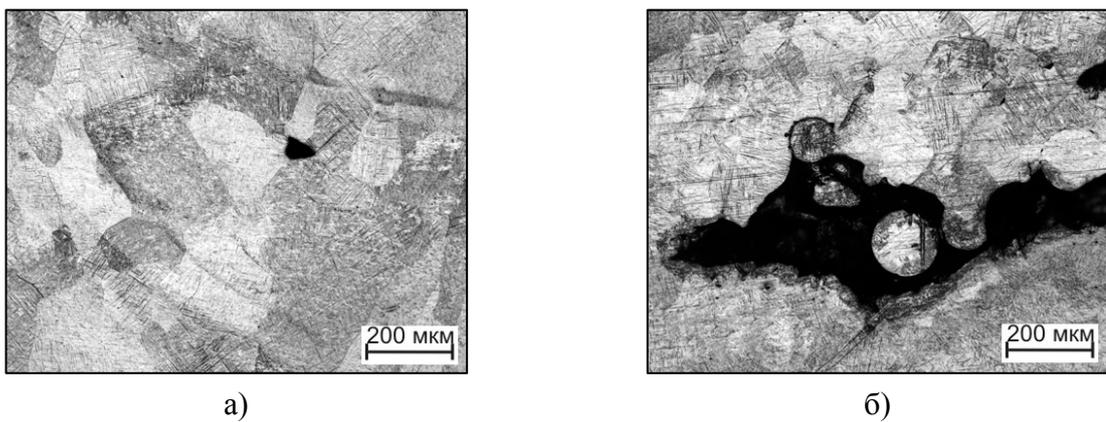


Рисунок 3.11 – Поры заготовки выращенной из порошка дисперсностью 160+80 мкм (а) и -200+160 мкм (б)

3.3. Влияние термической обработки на формирование структуры и свойства 3D-заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и ВТ6

Исследования 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V в исходном состоянии показали, что в них формируется метастабильная структура и необходимо проведение отжига для приведения ее в равновесную. Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние различных режимов термической обработки на формирование структуры, фазового состава и свойств в образцах из сплава Ti-6Al-4V, полученных при помощи 3D-метода селективного лазерного сплавления и прямого лазерного нанесения материала [97].

Отжиг проводили в вакууме, чтобы не допустить окисления. Согласно производственной инструкции [101] деформированные полуфабрикаты из сплава ВТ6 (Ti-6Al-4V) обычно подвергают отжигу при температурах 700°-850°С с последующим охлаждением на воздухе. Для исследований было выбрано две температуры 820° и 850°С.

Структура образцов, полученных методом СЛС, после вакуумного отжига представлена равновесной ($\alpha+\beta$)-структурой. Причем α -фаза имеет пластинчатую морфологию ($l = 15$ мкм, $b = 2$ мкм), которая «наследуется» от исходной пластинчатой морфологии мартенсита, и небольшим количеством β -фазы (рис. 3.12). Следует отметить, что после отжига при температуре 850°С в структуре образцов чётко выявляется α -«оторочка» (рис. 3.12 а). Возникновение α -«оторочки» в структуре обусловлено тем, что границы являются наиболее дефектными местами и, следовательно, предпочтительными местами зарождения, причём с повышением температуры их роль в процессе зарождения повышается [78]. Отжиг при 820°С приводит к формированию более однородной структуры, « α -оторочка» также присутствует, но ее размер соизмерим с размером α -пластин в теле зерна ($l = 14$ мкм, $b = 1,5$ мкм), поэтому она чётко в структуре не выявляется (рис. 3.12 б). Незначительные отличия в структуре после отжига не оказывают влияния на твёрдости 3D-образцов, среднее значение которой составляет 35 ед. HRC.

Необходимо отметить, что если после 3D-печати в образце формируется неоднородная метастабильная структура со значениями твердости от 35 до 38 ед. HRC,

то проведение отжига способствует стабилизации структуры и изменение твердости по длине заготовки не превышает ± 1 ед. HRC.

С целью уменьшения размера α -пластин был опробован режим двухступенчатого вакуумного отжига. Вначале образцы нагревали до температуры 550°C , выдерживали в течение 3 часа, а затем поднимали температуру до 820°C и выдерживали 2 часа. Это позволило немного уменьшить размер частиц α -фазы ($l = 12$ мкм, $b = 1$ мкм) (рис. 3.12 в). Это обусловлено тем, что размер структурных составляющих при распаде метастабильных фаз в первую очередь зависит от соотношения скорости зарождения частиц и скорости их роста, которые определяются температурой. Первая ступень отжига (550°C) обеспечивает зарождение большего количества частиц α -фазы, а последующее повышение температуры до 820°C хоть и приводит к их росту, но вследствие большего количества α -частиц происходит торможение движения межфазных границ, что и приводит к измельчению структуры. Однако использование двухступенчатого режима не привело к существенному изменению структуры.

Методом гидростатического взвешивания была измерена плотность СЛС-образцов в отожженном состоянии. Она не изменилась по сравнению с исходным состоянием и составила $4,42$ г/см³.

На следующем этапе работы были проведены механические испытания 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V. Результаты механических испытаний на растяжение, удар и многоцикловую усталость представлены в таблице 3.1.

Анализ полученных результатов показывает, что образцы в исходном состоянии имеют прочность на уровне 1130 МПа, что объясняется их мартенситной структурой. Вакуумный отжиг при температуре 820°C приводит к снижению предела прочности до 990 МПа. Данные значения сопоставимы со значениями прочности для полуфабриката из сплава Ti-6Al-4V ($900 - 1050$ МПа) в отожженном состоянии, полученного по традиционной технологии [102].

Значения предела прочности, относительного удлинения и ударной вязкости, полученные после испытания двух образцов, отличаются не значительно. А значения относительного сужения для двух испытанных образцов после вакуумного отжига отличается почти в два раза.

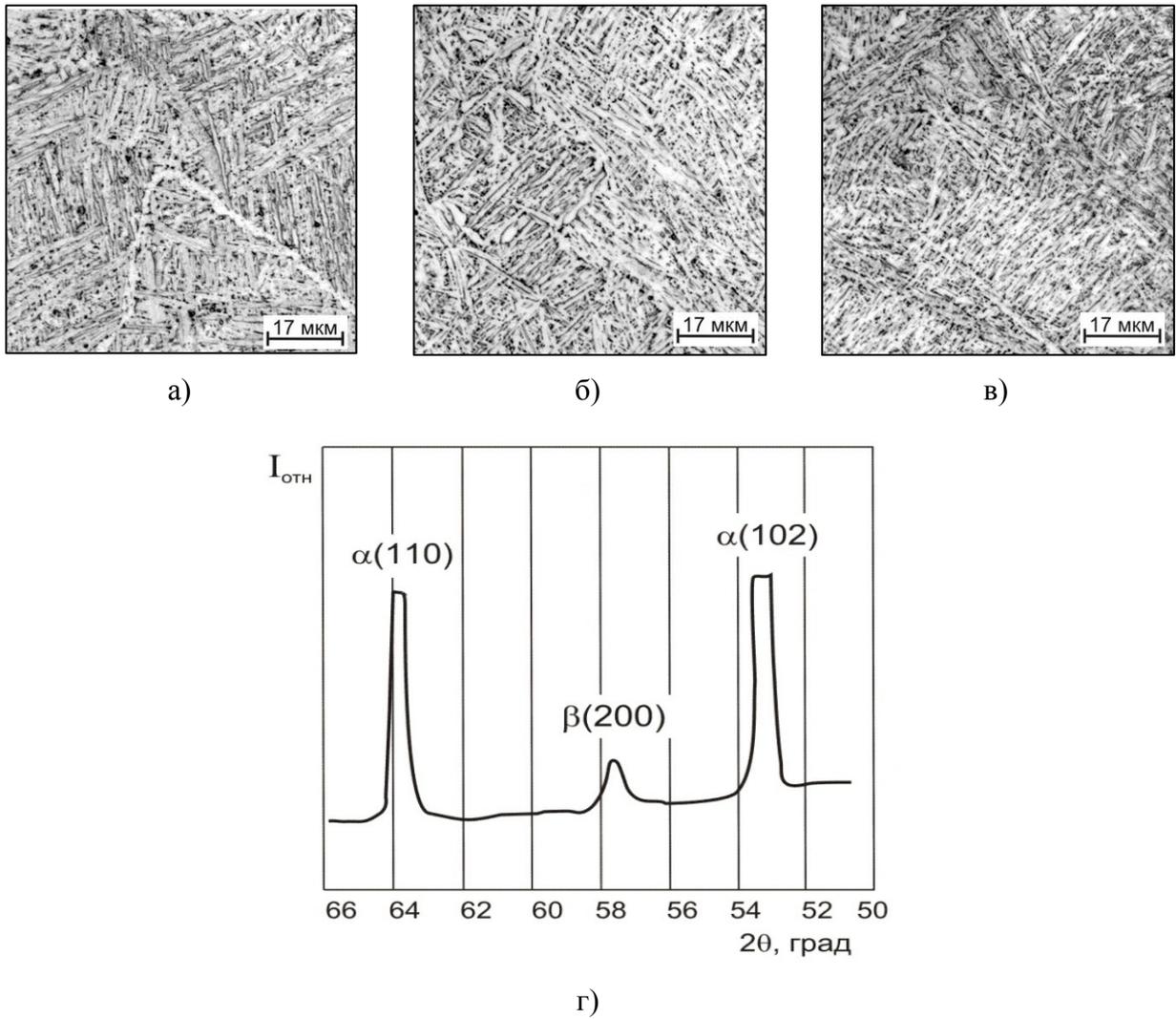


Рисунок 3.12 – Микроструктура образцов, полученных методом СЛС из сплава Ti-6Al-4V после вакуумного отжига при температурах 850°C (а), 820°C (б) и ступенчатого отжига 550°C + 820°C (в) и участок дифрактограммы (г)

Таблица 3.1 – Механические свойства образцов, полученных методом СЛС

№ режима	Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, МДж/м ²	Количество циклов до разрушения при $\sigma = 400$ МПа, N
1	Исходное после СЛС-печати	1130	1040	11	25	0,29	$7,0 \times 10^6 - 7,5 \times 10^6$
		1130	1040	11	35	0,23	
2	Отожженное в вакууме 820°C, выдержка в течение 2 часов	985	885	16	62	0,45	$1,35 \times 10^5 - 1,5 \times 10^6$
		990	890	12	35	0,47	

Проведённый анализ структуры образцов в месте излома не выявил существенной разницы (рис. 3.13). По-видимому, такое различие в значениях относительного сужения можно связать с несовершенством 3D-печати.

Известно, что предел выносливости отождённых деформированных полуфабрикатов из сплава Ti-6Al-4V должен составлять не менее 400 МПа [58, 103]. Поэтому для испытаний на многоцикловую усталость было выбрано значение напряжения 400 МПа. Образцы в исходном состоянии, т.е. после 3D-печати без отжига, разрушались при этом напряжении после $7,0-7,5 \times 10^6$ циклов.

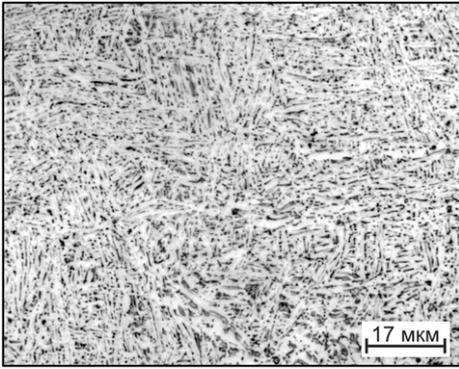
Установлено, что у образцов, которые после обработки имели сильное отличие в значениях относительного сужения, наблюдается и большой разброс в количестве циклов до разрушения. Например, после вакуумного отжига образцы выдерживали от $1,35 \times 10^5$ до $1,5 \times 10^6$ циклов.

На следующем этапе работы было исследовано влияние отжига на формирование структуры, фазового состава и механические свойства образцов из сплава ВТ6, полученных при помощи прямого лазерного нанесения материала из гранул размером от 60 до 80 мкм. Для проведения термической обработки были выбраны три режима вакуумного отжига:

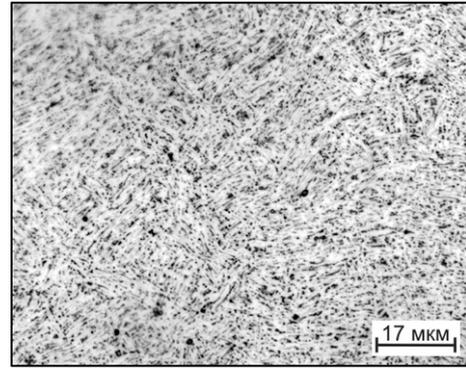
- 1) 820°C, выдержка 2 часа, охлаждение на воздухе;
- 2) 850°C, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе;
- 3) двойной отжиг: 950°C, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе + 750°C, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе.

Отжиг при 820°C не приводит к принципиальным изменениям в структуре. В направлении роста сохраняется структура «корзиночного плетения» при незначительном росте размеров пластин α -фазы ($l = 6-20$ мкм, $d = 1-2$ мкм) (рис. 3.14 а). Твердость после термической обработки во всех направлениях составляет 37 ед. HRC.

Увеличение температуры отжига до 850°C приводит к незначительному росту структурных составляющих (рис. 3.15 а, б). Причем в направлении продольного роста наблюдается ярко выраженная α -«оторочка» (рис. 3.15 б), в то время как при более низкотемпературном отжиге ее размер сопоставим в размером частиц α -фазы (рис. 3.14 б). Твердость после вакуумного отжига выравнивается и составляет 37 ед. HRC.

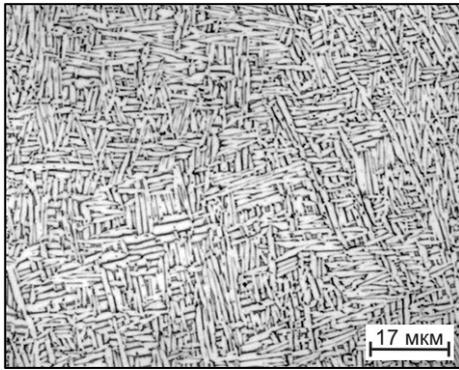


а)

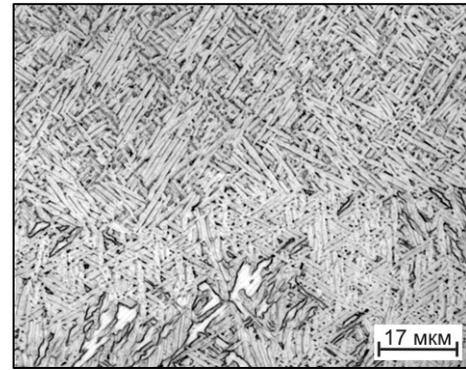


б)

Рисунок 3.13 – Микроструктура места излома механических образцов, полученных методом СЛС, после вакуумного отжига

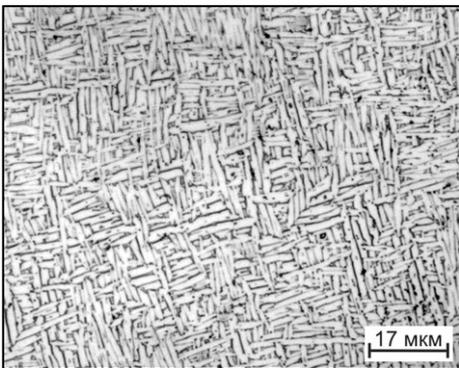


а)

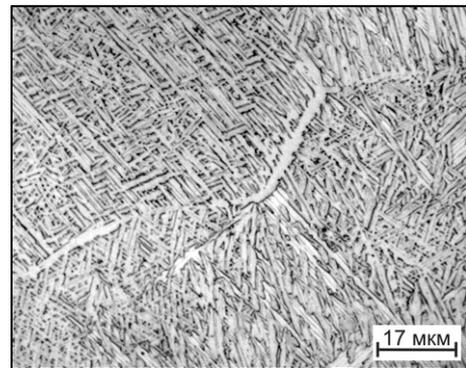


б)

Рисунок 3.14 – Микроструктура 3D-образцов из порошка фракцией 80+60 мкм после вакуумного отжига 820°C в (а) направлении роста и (б) направлении продольного роста



а)



б)

Рисунок 3.15 – Микроструктура 3D-образцов из порошка фракцией 80+60 мкм после вакуумного отжига 850°C в (а) направлении роста и (б) направлении продольного роста

Двойной вакуумный отжиг приводит к значительному росту частиц α -фазы, в том числе в направлении продольного роста четко просматривается α -«оторочка» (рис. 3.16). Твердость после двойного вакуумного отжига составляет 36 ед. HRC.

Плотность образцов после проведения термической обработки не изменилась и составила 4,42 г/см³.

На следующем этапе работы были проведены механические испытания образцов из сплава ВТ6, полученные методом ПЛНМ из порошка фракцией от 60 до 80 мкм в исходном состоянии и после вакуумного отжига при 820°C. Данная температура была выбрана, как самая оптимальная [99].

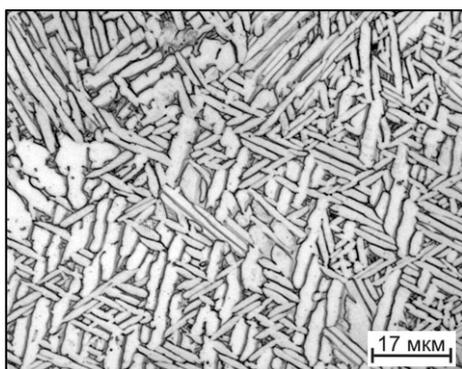
Результаты испытаний в исходном состоянии показали высокую анизотропию свойств в двух направлениях: в направлении продольного роста предел прочности существенно выше, чем в направлении роста заготовки (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Механические свойства образцов, полученных методом ПЛНМ

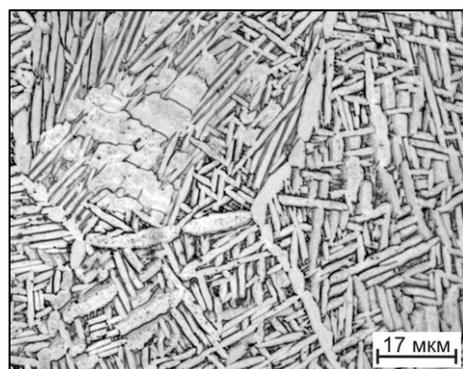
Направление вырезки образцов	Состояние	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Направление роста (НР)	Исходное после ПЛНМ-печати	1030	980	18	46
Направление продольного роста (НПР)		1100	1035	11	29
Направление роста (НР)	Отожженное в вакууме 820°C, выдержка в течение 2 часов	990	930	19	52
Направление продольного роста (НПР)		1060	1018	14	34

Вакуумный отжиг при 820°C приводит к некоторому снижению значений прочности в НР и в НПР и к увеличению пластических характеристик. Это обусловлено снятием внутренних напряжений и некоторым увеличением размера структурных составляющих, но наблюдается сохранение анизотропии свойств в двух перпендикулярных направлениях.

Разница свойств в зависимости от направления, по-видимому, связана с формированием кристаллографической текстуры в заготовках.



а)



б)

Рисунок 3.16 – Микроструктура 3D-образцов из порошка фракцией 80+60 мкм после двойного вакуумного отжига: 950°C, 1 час, в-х + 750°C, 1 час, в-х, в (а) направлении роста и (б) направлении продольного роста

Выводы по Главе III

1. В процессе работы была изучена структура порошка из сплава Ti-6Al-4V и гранул из сплава ВТ6 различной дисперсности для 3D-печати. Во всех случаях формируется структура, часто наблюдаемая в гранулах двухфазных титановых сплавах – мартенсит.

2. Исследовано влияние метода 3D-печати на формирование структуры в заготовках из $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов. Показано, что при получении заготовок методом СЛС, формируется метастабильная мартенситная структура. Метод ПЛНМ приводит к формированию двухфазной $(\alpha+\beta)$ -структуры.

3. Было установлено, что твердость образцов, полученных при помощи метода СЛС, колеблется от 35 до 38 ед. HRC по длине образца. Такой разброс значений, по-видимому, связан с нестабильностью печати. Измерение твердости в исходном состоянии образцов, полученных методом ПЛНМ, показало существенное отличие ее значений в зависимости от направления – 37 ед. HRC в направлении роста (НР) и 32 ед. HRC в направлении продольного роста (НПР). Это позволило предположить наличие кристаллографической текстуры и, следовательно, анизотропии свойств.

4. Структура образцов, полученных методом СЛС, после вакуумного отжига представлена равновесной $(\alpha+\beta)$ -структурой. Причем α -фаза имеет пластинчатую морфологию, которую она наследует от исходной морфологии мартенсита.

5. Плотность образцов, полученных при помощи технологии СЛС, практически не отличается от плотности деформированного полуфабриката и составляет $4,42 \text{ г/см}^3$. Металлографические исследования образцов, полученных при помощи метода ПЛНМ из гранул размером $160+80 \text{ мкм}$ и $-200+160 \text{ мкм}$, показали наличие пор в заготовках, что подтверждается пониженными значениями плотности ($4,41 \text{ г/см}^3$ и $4,39 \text{ г/см}^3$ соответственно).

6. Установлено, что по уровню прочности, пластичности и ударной вязкости образцы, полученные методом СЛС, после проведения термической обработки не уступают деформированным полуфабрикатам, полученным по традиционным технологиям. Значения относительного сужения для двух одинаковых образцов могут отличаться в два раза, что может быть обусловлено микропористостью. При испытаниях

на многоцикловую усталость при напряжении 400 МПа у данных образцов наблюдается разброс в количестве циклов до разрушения.

7. Показано, что для образцов, полученных ПЛНМ-методом, характерна анизотропия свойств в двух взаимно перпендикулярных направлениях, которая сохраняется и после проведения термической обработки. Это может быть связано с формированием кристаллографической текстуры в заготовках.

Глава IV. Влияние термоводородной обработки на формирование структуры и механические свойства заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных при помощи 3D-печати

Одним из основных направлений исследований в научной школе под руководством академика Ильина А.А. является термоводородная обработка (ТВО) сплавов на основе титана. На протяжении многих лет в научных работах она показывает возможность использования водорода как временного легирующего элемента в титановых сплавах для преобразования структуры и получения уникального комплекса механических свойств без изменения агрегатного состояния изделия, его формы и размеров [33, 74].

Механизм управления структурой и фазовым составом в титановых сплавах основан на варьировании содержания водорода, температуры наводороживания, времени выдержки и температуры вакуумного отжига.

К настоящему времени проведено большое количество исследований и достаточно полно изучено влияние термоводородной обработки на механизм фазовых превращений, формирование структуры и механические свойства полуфабрикатов из титанового сплава Ti-6Al-4V/VT6, в частности, фасонных отливок [104].

3D-заготовки, полученные из титанового сплава Ti-6Al-4V/VT6 при помощи различных методов аддитивного производства (СЛС и ПЛНМ), необходимо подвергать дополнительной обработке для формирования более равновесной структуры. Проведение стандартной термической обработки в вакууме позволяет получить равновесную структуру, при этом наблюдается снижение уровня прочности (табл. 3.1, 3.2), но данный вид термической обработки не позволяет варьировать структурой, а соответственно комплексом механических свойств.

На следующем этапе работы было исследовано влияние обратимого легирования водородом на протекание фазовых и структурных превращений в заготовках, полученных различными методами аддитивного производства.

4.1. Влияние наводороживающего и вакуумного отжига на формирование структуры заготовок из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных методом 3D-печати

Проведенные ранее исследования показали [33, 74, 79], для того чтобы для полного преобразования микроструктуры из пластинчатой в дисперсную с помощью ТВО, необходимо чтобы сплав перед проведением вакуумного отжига находился в однофазном β -состоянии или, в зависимости от того, к какому классу он относится, возможно присутствие в небольшом количестве мартенсита или эвтектоида. В структуре должна отсутствовать первичная α -фаза, т.к. преимущественно будет происходить ее рост, а не зарождение новых частиц, что может привести к формированию в структуре как крупных, так и дисперсных пластин.

Для того чтобы полностью преобразовать структуру необходимо обеспечить завершение протекания $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения под действием водорода, т.е. наводороживающий отжиг необходимо заканчивать в β -области; и, во-вторых, предотвратить протекание в процессе охлаждения после наводороживания диффузионного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, т.е. необходимо введение такого количества водорода, которое позволило бы понизить диффузионную подвижность атомов легирующих компонентов так, чтобы реализуемая в установке Сиверта скорость охлаждения 1 К/с оказалась бы выше первой критической.

Для определения оптимальной концентрации водорода, которая необходима для получения однофазного состояния, было исследовано влияние концентрации вводимого водорода на фазовый состав и структуру образцов, полученных из титанового сплава Ti-6Al-4V при помощи метода СЛС. На основании вышеизложенного наводороживающий отжиг 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V проводили до концентраций 0,6% и 0,8% H.

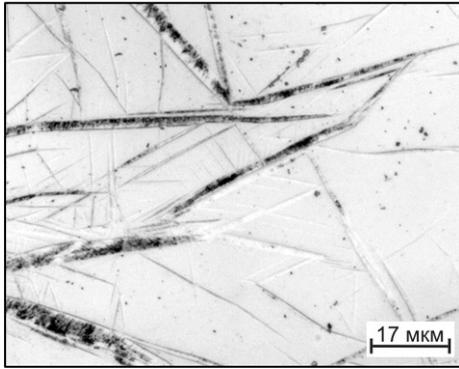
Температура полиморфного превращения сплава Ti-6Al-4V, определенная методом пробных закалок [83], составила 980°C. При выборе температур наводороживающего отжига учитывали тот факт, что водород, являясь β -стабилизатором, сильно понижает температуру полиморфного превращения [33], и что для преобразования структуры в титановых сплавах необходимо его введение не менее 0,5% [104, 105].

Для проведения исследования было выбрано две температуры наводороживающего отжига, отвечающих разным фазовым областям: β - и $(\alpha+\beta)$. Если наводороживание заканчивается в β -области, то водород будет равномерно распределяться по всему объему высокотемпературной фазы. Если же наводороживание заканчивается в двухфазной области, то вследствие его различной растворимости в ГП- и ОЦК-решетках, он будет в основном находиться в β -фазе (ОЦК-решетка).

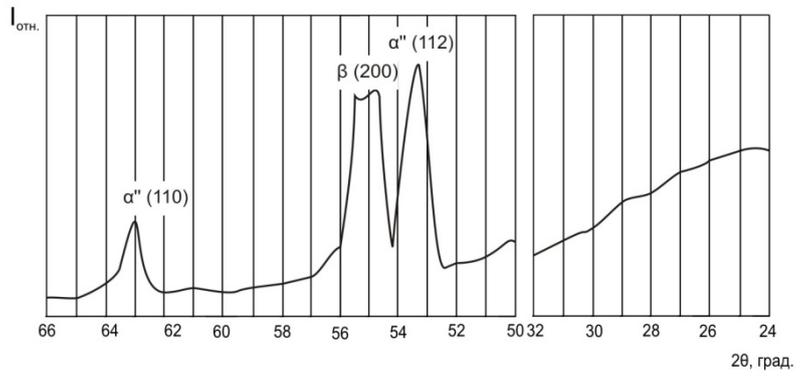
Наводороживающий отжиг СЛС-образцов из сплава Ti-6Al-4V до концентрации 0,6% по массе проводили при двух температурах: 850°C, что соответствовало β -области, и 750°C, что соответствовало $(\alpha+\beta)$ -области после завершения процесса. Для приведения системы в равновесное состояние перед наводороживающим отжигом в $(\alpha+\beta)$ -области проводили вакуумный отжиг в одном цикле. Для этого образцы вначале нагревали в вакууме до температуры 820°C, выдерживали в течении 2 часов, затем понижали температуру до 750°C и начинали процесс наводороживания. После завершения поглощения водорода, образцы выдерживали при температуре наводороживающего отжига при равновесном давлении водорода в течении 3 часов для завершения диффузионных процессов. Охлаждение до комнатной температуры проводили со скоростью 1 К/с.

Введение в 3D-образцы 0,6% водорода при температуре 850°C и последующее охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с приводит к формированию $(\alpha''+\beta)$ -структуры (рис. 4.1 а, б).

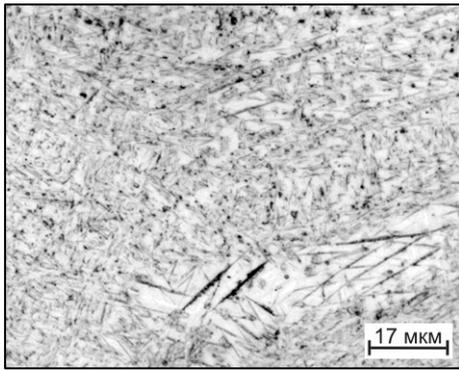
Наводороживание в двухфазной области приводит к формированию трёхфазной $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структуры (рис. 4.1 в, г). Ранее это явление было обнаружено авторами работ [106, 107]. Под действием водорода происходит перераспределения легирующих элементов, в первую очередь алюминия, между β - и α -фазами и обогащение последней алюминием, что создает условия для протекания в ней процессов упорядочения [105, 106]. Это подтверждается появлением на дифрактограммах сверхструктурных рефлексов, характерных для α_2 -фазы (рис. 4.1 г). Так же следует отметить, что в структуре отчетливо видны участки с мартенситной структурой, что косвенно подтверждает возможность существования химической неоднородности порошка (рис 4.1 в).



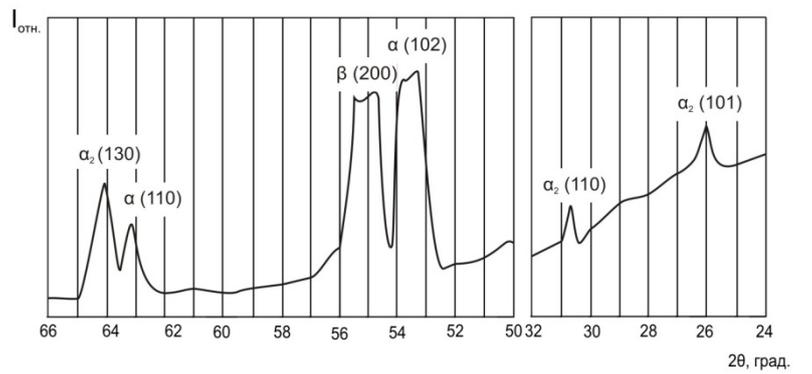
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.1 – Микроструктура (а, в) и участки дифрактограмм (б, г) 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при температурах 850° (а, б) и 750° (в, г) до концентрации 0,6% водорода

Окончательной операцией термоводородной обработки является вакуумный отжиг. Он необходим не только для преобразования структуры, но, в первую очередь, для снижения содержания водорода в сплаве до безопасных концентраций. Для проведения вакуумного отжига было выбрано несколько режимов: 1) при температуре 820°C, выдержка 4 часа; 2) при температуре 625°C, выдержка 8 часов; 3) при температуре 550°C, выдержка 3 часа, нагрев до 820°C, выдержка 4 часа.

Время выдержки для каждого режима обеспечивает удаление водорода до безопасных концентраций [108]. После вакуумного отжига на всех образцах контролировалось содержание водорода, которое не превышало 0,006% по массе.

Проведённые структурные исследования показали, что образцы, наводороженные при температуре 850°C, т.е. в β -области, после вакуумного отжига имеют $(\alpha+\beta)$ -структуру. Так как после наводороживающего отжига в структуре присутствует мартенсит, то при вакуумном отжиге, как и в случае отжига образцов без водорода, α -фаза наследует его пластинчатую морфологию, но не наблюдается образование « α -оторочки» (рис. 4.2). При ступенчатом и низкотемпературном вакуумном отжиге (625°C) наблюдается измельчение структуры. Благодаря более низкой диффузионной подвижности основных легирующих элементов при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении процессы зарождения новых частиц α -фазы преобладают над процессами их роста, что приводит к формированию более дисперсной структуры ($l = 5-9$ мкм, $b = 0,3 - 0,5$ мкм) (рис. 4.2 б, в) по сравнению со структурой после вакуумного отжига при 820°C ($l = 15-17$ мкм, $b = 1,5-2$ мкм) (рис. 4.2 а). Измельчение структуры с понижением температуры приводит к увеличению твёрдости от 34 ед. HRC после вакуумного отжига при 820°C до 39 ед. HRC после вакуумного отжига при 625°C.

Одноступенчатый отжиг при 820°C и ступенчатый вакуумный отжиг образцов, наводороженных при 750°C, т.е. в $(\alpha+\beta)$ - области, приводит к формированию равновесной $(\alpha+\beta)$ -структуры (рис. 4.3 а, б, рис. 4.4 а) со средним размером α -пластин: $l = 8-12$ мкм, $b = 1,5-2$ мкм.

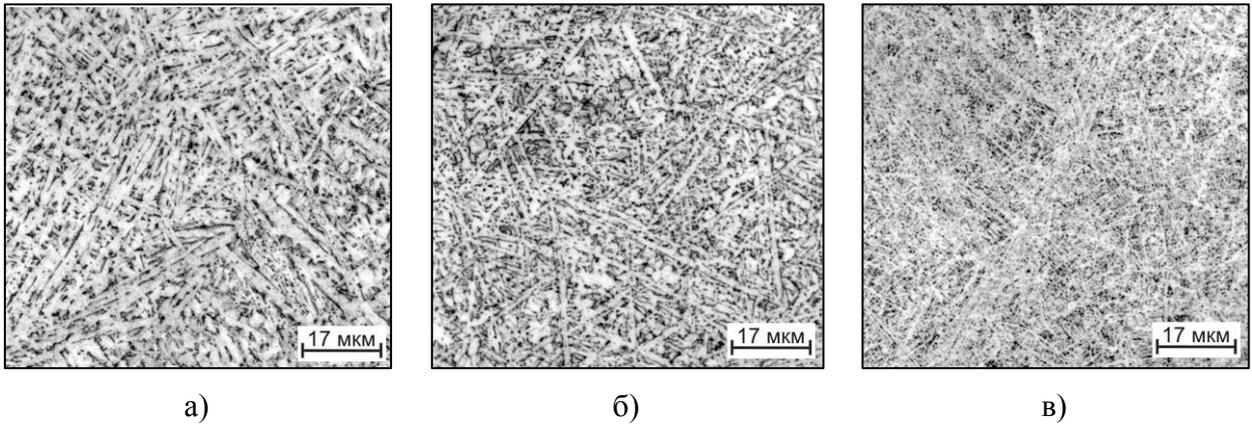


Рисунок 4.2 – Микроструктура 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при 850°C и последующего вакуумного отжига при температурах 820° (а), 550°+820° (б) и 625° (в)

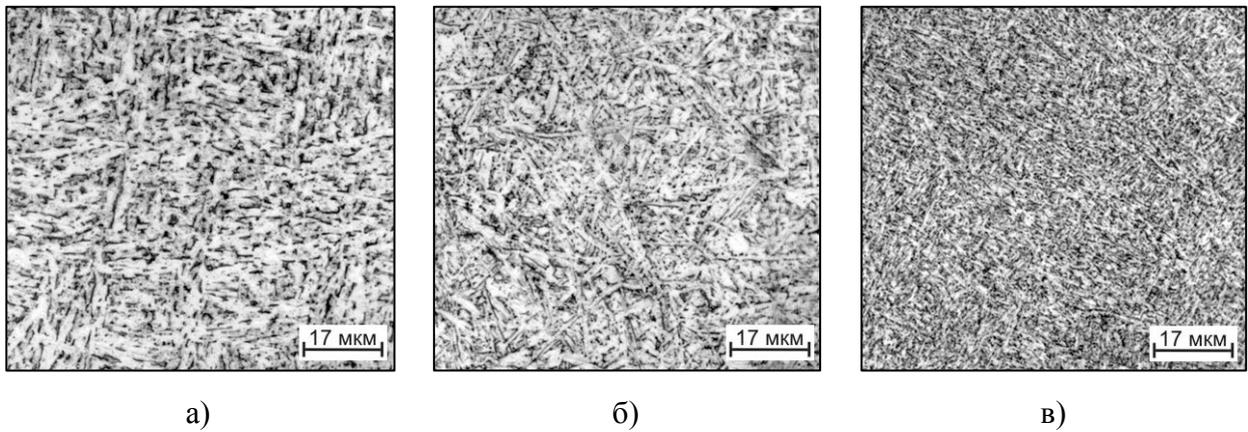


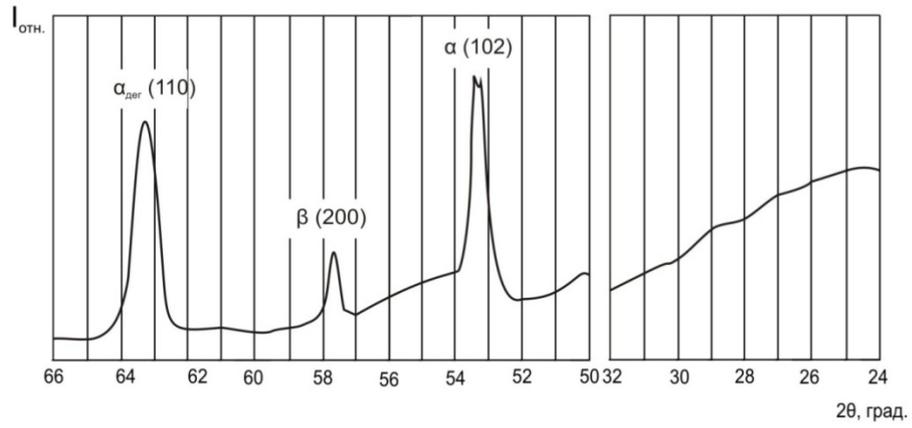
Рисунок 4.3 – Микроструктура 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при 750°C и последующего вакуумного отжига при температурах: 820° (а), 550°+820° (б) и 625° (в)

После низкотемпературного вакуумного отжига при 625°C формируется трёхфазная ($\alpha_{\text{дег}}+\beta+\alpha_2$)-структура, о чём свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа.

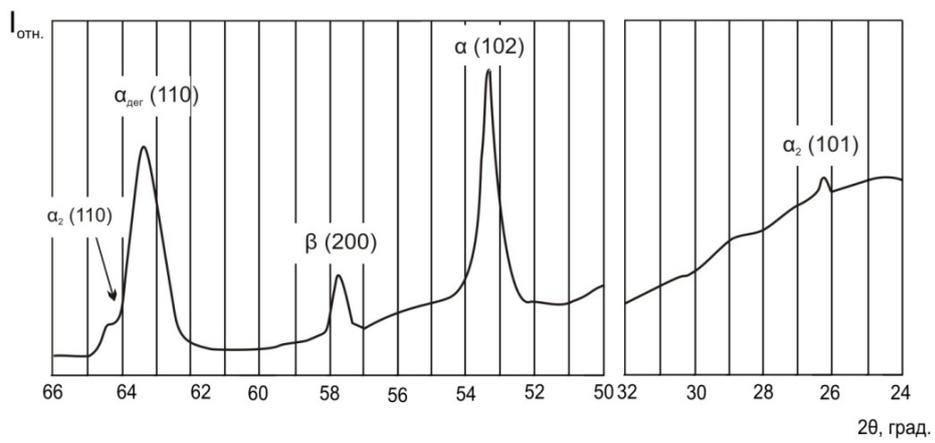
На дифрактограммах присутствуют отражения от α - и α_2 -фаз (рис. 4.4 б). Проведённые ранее нами исследования показали [109], что трёхфазная ($\alpha_{\text{дег}}+\beta+\alpha_2$)-структура имеет высокую термическую стабильность до 600°C. Структура, формирующаяся при предварительном наводороживании в ($\alpha+\beta$)-области, существенно отличается от всех рассмотренных выше: в ней отсутствует α -«оторочка» и крупные пластины α -фазы.

Дисперсность структурных составляющих увеличивается с понижением температуры вакуумного отжига. Однако это практически не сказывается на значениях твёрдости, которая составляет 34 – 35 ед. HRC. Невысокая твёрдость 3D-образцов с дисперсной структурой ($l = 4-6$ мкм, $b = 1-1,5$ мкм) обусловлена тем, что вследствие перераспределения алюминия в процессе наводороживающего отжига в ($\alpha+\beta$)-области и средоточения его в частицах первичной α -фазы, происходит обеднение им матрицы (β -фазы). Образующаяся при дегазации из обеднённой алюминием β -фазы α -фаза имеет пониженное содержание алюминия, что наблюдалось авторами в других работах [106-108, 110]. Таким образом, с одной стороны диспергация структуры должна приводить к увеличению твёрдости, с другой стороны, имеет место твёрдорастворное разупрочнение. Этим объясняются невысокие значения твёрдости.

Проведенные исследования показали, что наводороживающий отжиг в β -области до 0,6% Н не позволяет преобразовать пластинчатую структуру вследствие присутствия в ней α'' -мартенсита. Поэтому на следующем этапе работы 3D-образцы, полученные по методу СЛС, наводороживали до концентрации 0,8% Н по массе при температуре 850°C, что соответствовало окончанию процесса наводороживания в β -области. Введение в образцы 0,8% водорода при температуре 850°C и последующее охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с приводит к формированию практически однородной β -структуры по сравнению с наводороживанием до 0,6% Н (рис. 4.5).

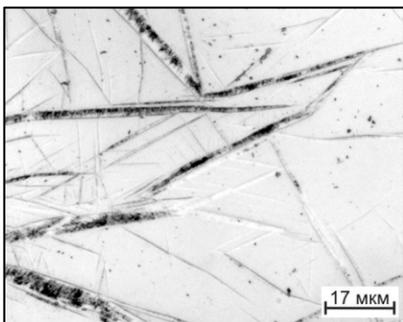


а)

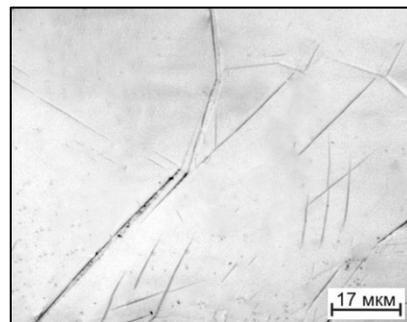


б)

Рисунок 4.4 – Участки дифрактограмм 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при 750°C и последующего вакуумного отжига при температурах 550°+820° (а) и 625° (б)



а)



б)

Рисунок 4.5 – Микроструктура СЛС-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при температуре 850°C до концентрации 0,6% (а) и 0,8% (б) водорода

Вакуумный отжиг после наводороживания до концентрации 0,8% Н, когда в структуре практически отсутствует мартенсит, позволяет получить более однородную дисперсную структуру, причем степень дисперсности увеличивается значительно выше по сравнению с наводороживающим отжигом до 0,6% Н (Рис. 4.6).

Низкотемпературный отжиг 625°C позволяет получить очень дисперсную ($\alpha+\beta$)-структуру (рис. 4.6 в), а повышение температуры отжига до 820°C – близкую глобулярной (рис. 4.6 г).

На следующем этапе работы было исследовано формирование фазового состава и структуры в образцах, полученных методом МЛНМ. Для этого образцы наводороживали до концентрации 0,8% Н по массе при температуре 850°C, что соответствовало окончанию процесса наводороживания в β -области. Введение в образцы 0,8% водорода при температуре 850°C и последующее охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с в структуре сохраняется β -фаза, образуется мартенсит α'' , а по границам зерен - гидрид (рис. 4.7), о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа.

Образование гидрида, образующегося по эвтектоидной реакции, по-видимому, связано с формированием более дефектных границ β -зерен. В процессе 3D-печати по методу ПЛНМ, по сравнению с методом СЛС, в процессе наводороживания водород скапливается в наиболее дефектных местах, то есть по границам β -зерен, а в процессе охлаждения протекает $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiH}_2$ -превращение вследствие пересыщения микрообъемов β -фазы водородом вблизи границ выше предельной растворимости. Вследствие большого объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiH}_2$ по границам зерен наблюдалось образование микротрещин (рис. 4.7). Таким образом, проведенные исследования показали, что вследствие формирования более «дефектных» границ зерен при 3D-печати ПЛНМ-методом использование термоводородной обработки для преобразования структуры невозможно, вследствие протекания в процессе охлаждения после наводороживания эвтектоидного превращения и выделения гидрида по границам зерен.

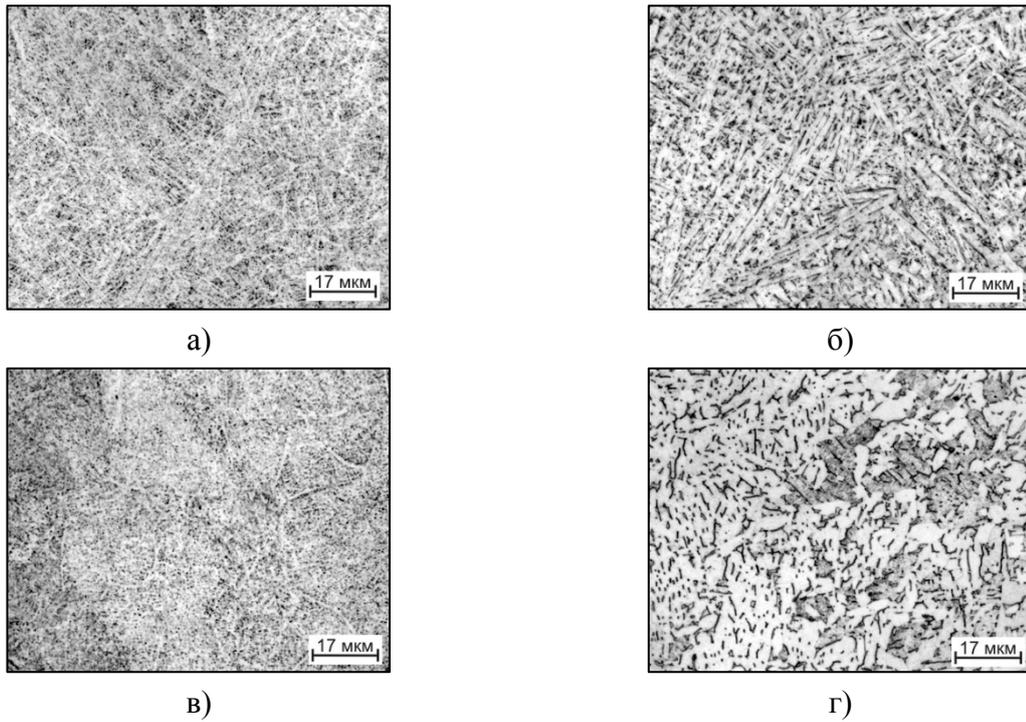


Рисунок 4.6 – Микроструктура СЛС-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при 850°C до концентрации 0,6%Н (а, б) и 0,8%Н (в, г) и последующего вакуумного отжига при температурах 625°C (а, в) и 820°C (б, г)

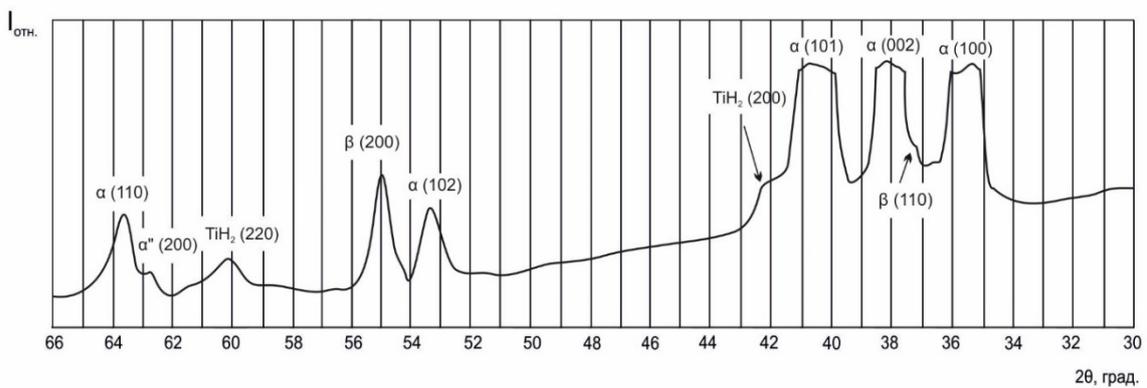
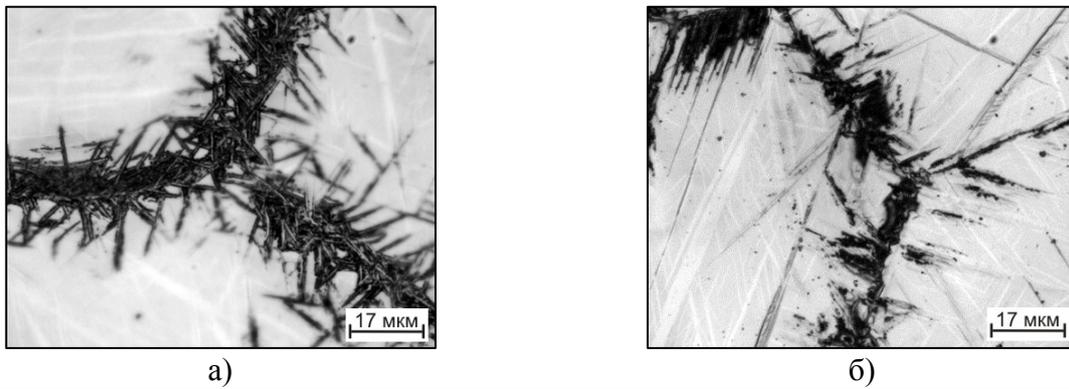


Рисунок 4.7 - Микроструктура ПЛНМ-образцов из сплава VT6 после наводороживающего отжига при температуре 850°C до концентрации 0,8% (а, б) водорода и участок дифрактограммы (в)

4.2. Влияние термоводородной обработки на механические свойства заготовок, полученных методом СЛС

На следующем этапе работы были проведены механические испытания 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после термоводородной обработки. Режимы обработки и результаты кратковременных испытаний на растяжение, удар и малоцикловую усталость представлены в таблице 4.1.

Введение 0,6% водорода в β -области и последующий низкотемпературный вакуумный отжиг позволили повысить значения прочности до 1110 – 1120 МПа, но с более высокими показателями пластичности (табл. 4.1).

Несмотря на то, что термоводородная обработка, включающая наводороживающий отжиг в $(\alpha+\beta)$ -области и низкотемпературный ВО, приводит к формированию более дисперсной структуры (рис. 4.8 б), полученные значения прочности примерно на 100 МПа ниже по сравнению с образцами после наводороживания в β -области. Это обусловлено тем, что в процессе наводороживающего отжига формируется $(\beta+\alpha_2)$ -структура. При этом матрица (β -фаза) обедняется алюминием и образующаяся при последующем вакуумном отжиге α -фаза также будет обеднена алюминием. Таким образом, твердорастворное разупрочнение β -фазы и α -фазы, образующейся в процессе дегазации, играет более существенную роль по сравнению со структурным упрочнением.

Повышение температуры вакуумного отжига до 820°C после наводороживающего отжига при 750°C приводит к интенсификации процессов диффузии, протеканию выравнивающей диффузии и формированию равновесной $(\alpha+\beta)$ -структуры, идентичной сформированной после наводороживающего отжига в β -области с вакуумным отжигом 820°C и просто после отжига (рис. 4.9). Это обуславливает и получение значений прочности примерно на том же уровне (табл. 4.1).

Вакуумный отжиг при 820°C после наводороживания в β -области приводит к снижению уровня прочности до 935 – 940 МПа, и, соответственно, повышению пластичности. Полученные значения механических свойств идентичны значениям, полученным на образцах после отжига с исходным состоянием водорода. Это связано с аналогичностью структуры, сформированной после ТВО и отжига, что обусловлено наследованием α -фазой пластинчатой структуры мартенсита (рис. 4.9).

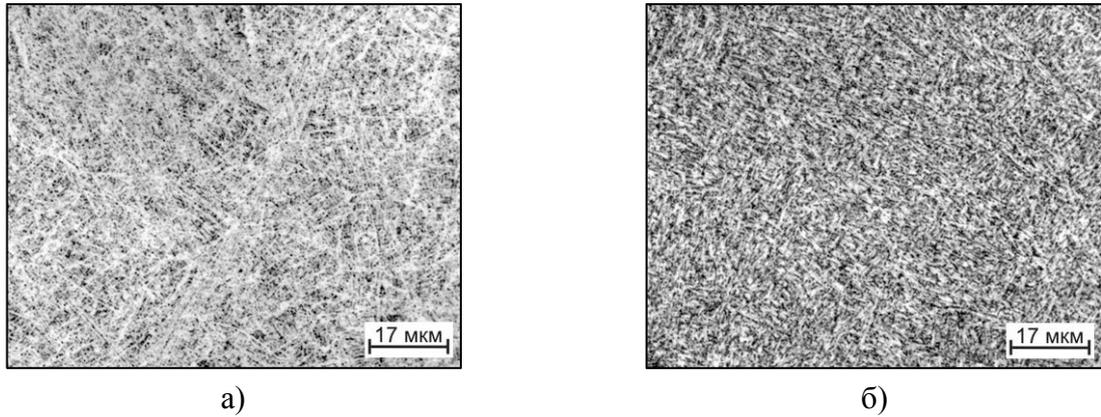


Рисунок 4.8 – Микроструктура 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при 850°C (а) и 750°C (б) и последующего вакуумного отжига при температуре 625°C

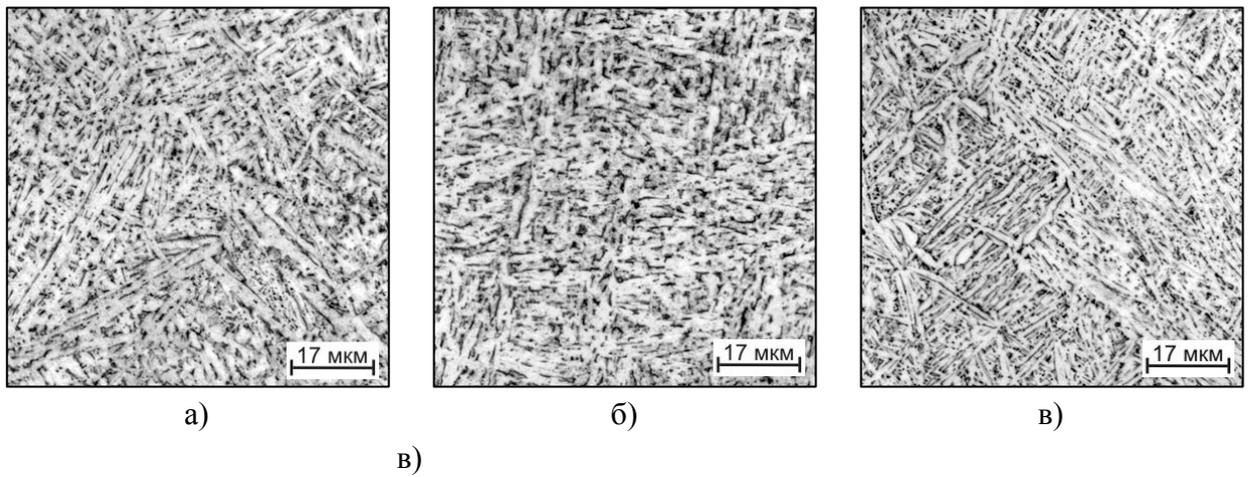


Рисунок 4.9 – Микроструктура 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при 850°C (а) и 750°C (б) и последующего вакуумного отжига при температуре 820°C, и после вакуумного отжига с исходным содержанием водорода при температуре 820°C (в)

При термоводородной обработке, включающей в себя наводороживание образцов до концентрации 0,8% и вакуумный отжиг, в результате большей дисперсности структурных составляющих (рис. 4.10 а, б) наблюдается увеличение прочностных и пластических характеристик 3D-образцы (табл. 4.1).

Необходимо также отметить, что использование термоводородной обработки позволяет не только преобразовать структуру 3D-образцов, но и устранить микродефекты, связанные с несовершенством 3D-печати, о чем свидетельствует отсутствие разброса в значениях относительного сужения образцов после испытаний на растяжение.

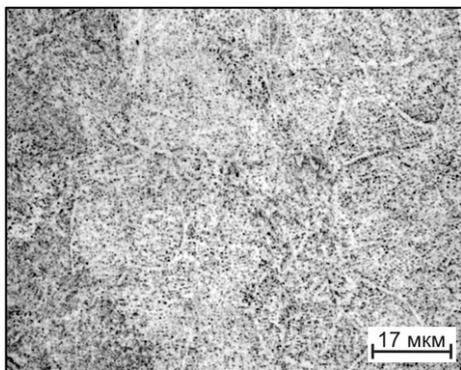
На более ранних этапах исследования было установлено, что образцы в исходном состоянии, т.е. после 3D-печати без отжига, разрушались при напряжении 400 МПа после $7,0-7,5 \times 10^6$ циклов. Также ранее обнаружено, что у образцов в отожженном состоянии, которые имели сильные отличия в значениях относительного сужения, наблюдается разброс в количестве циклов до разрушения, отличающихся на порядок. Такие образцы выдерживали от $1,35 \times 10^5$ до $1,5 \times 10^6$ циклов (табл. 4.1).

Проведенные испытания на многоцикловую усталость показали, что все образцы выдержали 10^7 циклов при напряжении 400 МПа. Это, по-видимому, связано с тем, что в процессе ТВО происходит не только диспергация структурных составляющих. Большой объемный эффект $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения под действием водорода [30] приводит к возникновению межфазных напряжений, инициирующих в процессе наводороживающего и вакуумного отжигов при повышенных температурах в β -фазе микропластическую деформацию. В результате микропористость исчезает. Подобное явление было описано в работе [111].

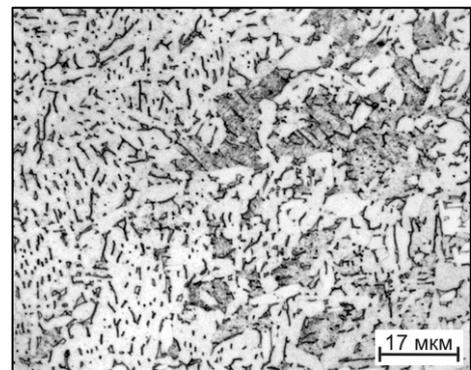
Таблица 4.1 – Механические свойства 3D-образцов, полученных методом СЛС, после различных режимов обработки

№ режима	Режим обработки	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	КСУ, МДж/м ²	Количество циклов до разрушения, $\sigma = 400$ МПа
1	ВО*: 820°C, $\tau_B = 2$ часа, охлаждение с печью	985	885	16	62	0,45	1,35×10 ⁵ – 1,5×10 ⁶
		990	890	12	35	0,47	
2	НО*: 850°C, C _H = 0,6%Н ВО*: 820°C, $\tau_B = 4$ часа, охлаждение с печью	935	905	14	55	0,76	10 ⁷ ↑
		940	895	13	58	0,71	
3	НО*: 850°C, C _H = 0,6%Н ВО*: 625°C, $\tau_B = 8$ часов, охлаждение с печью	1115	1050	14	51	0,32	10 ⁷ ↑
		1120	1050	12	49	0,34	
4	НО*: 750°C, C _H = 0,6% ВО*: 820°C, $\tau_B = 4$ часа, охлаждение с печью	930	910	20	67	0,64	10 ⁷ ↑
		930	910	18	67	0,61	
5	НО*: 750°C, C _H = 0,6% ВО*: 625°C, $\tau_B = 8$ часов, охлаждение с печью	1020	1090	15	53	0,31	10 ⁷ ↑
		990	980	15	51	0,31	
6	НО*: 850°C, C _H = 0,8%Н ВО*: 820°C, $\tau_B = 4$ часа, охлаждение с печью	945	915	18	64	0,76	10 ⁷ ↑
		960	920	17	61	0,71	
7	НО*: 850°C, C _H = 0,8%Н ВО*: 625°C, $\tau_B = 8$ часов, охлаждение с печью	1210	1165	14	51	0,32	10 ⁷ ↑
		1220	1160	12	50	0,34	

* ВО – вакуумный отжиг
НО – наводороживающий отжиг



а)



б)

Рисунок 4.10 – Микроструктура 3D-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при 850°C до концентрации 0,8%Н и последующего вакуумного отжига при температурах 625°C (а) и 820°C (б)

Выводы по Главе IV

1. Исследовано влияние температурно-концентрационных параметров наводороживающего отжига на формирование фазового состава и структуры образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных при помощи СЛС.
2. Установлено, что наводороживание в двухфазной области до концентрации 0,6% приводит к формированию трёхфазной ($\alpha+\alpha_2+\beta$)-структуры.
3. Введение в образцы 0,6% и 0,8% водорода при температуре 850°C и последующее охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с приводит к формированию практически однородной β -структуры, причем можно отметить, что при увеличении содержания водорода количество α' -мартенсита уменьшается.
4. Установлено, что для достижения наиболее дисперсной структуры в образцах, полученных методом СЛС, оптимальным является режим ТВО с наводороживанием при 850°C до концентрации водорода 0,8% Н по массе и последующий вакуумный отжиг при 820°C.
5. Обнаружено, что при охлаждении со скоростью 1 К/с образцов, вырезанных из заготовки, полученной методом ПЛНМ, после НО до концентрации 0,8% по границам зерен протекает эвтектоидное превращение с образованием гидрида. Это, по-видимому, связано с формированием в процессе ПЛНМ более дефектных границ зерен по сравнению с методом СЛС, и неравномерное распределение водорода по границам и телу зерна β -фазы.
6. Введение 0,6% водорода в β -области и последующий низкотемпературный вакуумный отжиг позволили повысить значения прочности до 1110 – 1120 МПа, и получить более высокие показатели пластичности в отличие от характеристик, полученных у просто отожжённых образцов.
7. Термоводородная обработка, включающая наводороживающий отжиг в ($\alpha+\beta$)-области и низкотемпературный вакуумный отжиг, обеспечивает значения прочности примерно на 100 МПа ниже по сравнению с образцами после наводороживания в β -области. Это обусловлено тем, что в процессе наводороживающего отжига формируется ($\beta+\alpha_2$)-структура.

8. Вакуумный отжиг при 820°C после наводороживающего отжига при 750°C приводит к формированию равновесной ($\alpha+\beta$)-структуры и получению значений прочности примерно на том же уровне, что и после наводороживающего отжига в β -области с вакуумным отжигом 820°C и просто после вакуумного отжига при 820°C.

9. Вакуумный отжиг при 820°C после наводороживания в β -области приводит к снижению уровня прочности до 935 – 940 МПа, и, соответственно, повышению пластичности. Полученные значения механических свойств аналогичны значениям, полученным на образцах после отжига с исходным состоянием водорода за счёт формирования аналогичной пластинчатой структуры α -фазы.

10. Термоводородная обработка, включающая в себя наводороживание образцов до концентрации 0,8% и вакуумный отжиг, в результате большей дисперсности структурных составляющих, приводит к увеличению прочностных и пластических характеристик 3D-образцов.

11. Проведенные испытания на многоцикловую усталость показали, что все образцы после термоводородной обработки выдержали 10^7 циклов при напряжении 400 МПа. Это, по-видимому, связано с тем, что в процессе ТВО происходит не только диспергация структурных составляющих, но и исчезновение микропористости за счет возникновения межфазных напряжений, инициирующих в процессе наводороживающего и вакуумного отжигов при повышенных температурах в β -фазе микропластическую деформацию.

Глава V. Формирование текстуры и остаточных напряжений в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных различными методами 3D-печати

Необходимость изучения текстуры деформированных полуфабрикатов из титановых сплавов диктуется свойственной им ярко выраженной анизотропией механических свойств, которая в значительной степени определяется кристаллографической текстурой и имеет наиболее выраженный характер в металлах с ГП решеткой, поэтому кристаллографическую текстуру всегда необходимо учитывать при изготовлении изделий из титановых сплавов.

В Главе III при изучении механических свойств образцов, полученных различными методами 3D-печати, была обнаружена их анизотропия, что дает возможность предположить наличие кристаллографической текстуры.

Кроме того, ранее было показано, что использование термоводородной обработки для получения различных фазовых и структурных состояний позволяет не только управлять механическими свойствами, но и влиять на формирование кристаллографической текстуры полуфабрикатов из титановых сплавов [33].

Наличие анизотропии и разброса значений механических свойств, в том числе при испытаниях на многоцикловую усталость, также может быть связано с особенностью формирования остаточных напряжений в заготовках в процессе их печати.

Поэтому на следующем этапе работы было изучено формирование текстуры и внутренних напряжений в заготовках, полученных различными методами 3D-печати в исходном состоянии и после обработки.

5.1. Формирование текстуры в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V и VT6, полученных различными методами 3D-печати

5.1.1. Формирование текстуры в заготовках из сплава VT6, полученных методом ПЛНМ

В Главе III при изучении механического поведения образцов, полученных методом ПЛНМ, была обнаружена высокая анизотропия их свойств.

Известно [86], что анизотропия свойств часто напрямую связана с наличием кристаллографической текстуры. Поэтому на следующем этапе работы была изучена кристаллографическая текстура в образцах, полученных из сплава VT6 методом ПЛНМ. Изучение текстуры проводили используя метод обратных полюсных фигур (ОПФ). Построение ОПФ проводилось для трех взаимно перпендикулярных плоскостей, расположенных в направлении роста (НР), направлении продольного роста (НПР) и поперечном направлении (ПН) (рис. 3.7).

В металлах и сплавах с полиморфным превращением в твердом состоянии зарождение низкотемпературной фазы происходит сдвиговым путем [78]. Дальнейший рост образовавшихся зародышей может происходить как сдвиговым путем (при закалке) или по диффузионному механизму (при отжиге). Сдвиговой механизм зарождения обуславливает наличие ориентационных соотношений между β - и α -фазами [53].

При получении деформированных полуфабрикатов из титановых сплавов традиционными способами тип и интенсивность текстуры определяются схемой, степенью и температурой деформации и последующего отжига. Поэтому в деформированных полуфабрикатах, помимо текстуры ($\beta \rightarrow \alpha$)-превращения присутствует текстура деформации и текстура динамической рекристаллизации как α -, так и β -фазы [112, 113].

Так как изделия, получаемые по аддитивным технологиям, не подвергаются деформационным воздействиям, поэтому для них возможно формирование только ($\beta \rightarrow \alpha$)-текстуры превращения. Когда образуются преимущественно те ориентировки α -фазы, которые связаны с исходной β -фазой ориентационными соотношениями Бюргерса [114].

В направлении роста наблюдается повышенная плотность плоскостей $\{100\}$ и $\{111\}$ β -фазы, из которых в соответствии с ориентационными соотношениями Бюргерса, образуются плоскости, α -фазы $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}0\}$ и $\{21\bar{3}0\}$ соответственно (рис. 5.1 а).

На обратных полюсных фигурах в направлении продольного роста, кроме повышенной плотности плоскостей $\{100\}_\beta$, наблюдается повышение полюсной плотности семейства плоскостей $\{110\}_\beta$, из которых образуются плоскости базиса $(0001)_\alpha$ и пирамиды $\{10\bar{1}1\}_\alpha$ (рис. 5.1 б). В поперечном направлении наблюдаются высокие значения полюсной плотности семейства плоскостей $\{112\}_\beta$ и, соответственно, плоскостей $\{10\bar{1}3\}_\alpha$ и $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ (рис. 5.1 в).

Анализ ОПФ показал, что в направлении продольного роста наблюдается повышенная полюсная плотность базисных плоскостей $(0001)_\alpha$. Этим обусловлены более высокие значения прочности в направлении продольного роста по сравнению с НР (табл. 3.2.).

Процесс 3D-печати предполагает хотя бы частичное расплавление частиц [1], поэтому для обоснования образующихся при ПЛНМ преимущественных ориентировок β -фазы, была изучена текстура литого образца, вырезанного из слитка сплава ВТ6, полученного методом двойного вакуумно-дугового переплава по промышленной технологии. Схема вырезки образца показана на рисунке 5.2. Проведенный анализ показал, что текстура β -фазы, формирующаяся в процессе затвердевания расплава, близка к текстуре β -фазы в 3D-заготовке.

В процессе охлаждения слитка до комнатной температуры происходит ($\beta \rightarrow \alpha$)-превращение, что приводит к формированию текстуры превращения α -фазы, которая также идентична кристаллографической текстуре α -фазе в образцах, изготовленных методом ПЛНМ. (Рис. 5.3).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что в процессе прямого лазерного нанесения материала происходит практически полное расплавление гранул и последующее их затвердевание.

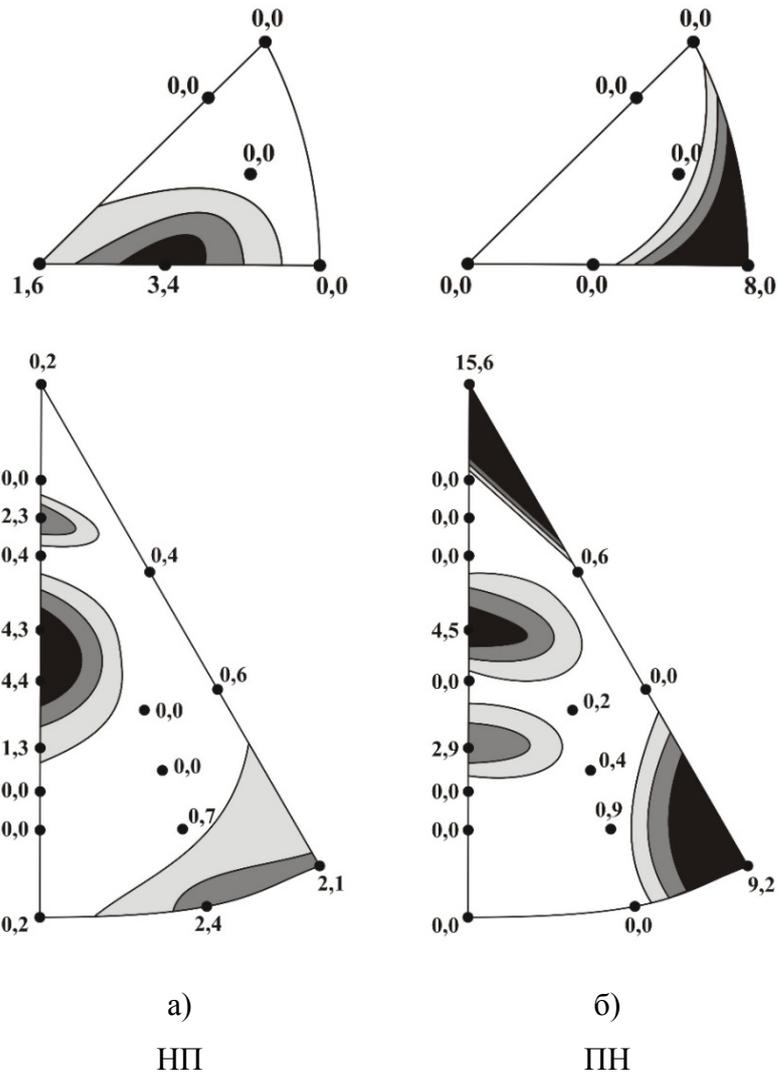


Рисунок 5.3 – ОПФ слитка из сплава VT6

5.1.2. Формирование текстуры в заготовках из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС

На следующем этапе работы было изучено формирование кристаллографической текстуры в образцах, полученных методом СЛС.

Обозначение и расположение направлений внешней системы координат было выбрано такое же, как для заготовки, полученной методом ПЛНМ (рис. 5.4).

Судить о наличии анизотропии свойств в заготовках, полученных методом СЛС, мы могли лишь косвенно, опираясь на разницу в значениях твердости, измеренной с взаимно перпендикулярных сторон образца (38 ед. HRC в направлении роста и 35 ед. HRC в направлении продольного роста). Невозможность оценить наличие анизотропии механических свойств связано с особенностью изготовления образцов методом СЛС. Все образцы, полученные для механических испытаний, были выращены вдоль направления роста 3D-образцов (рис. 3.2).

На следующем этапе работы были построены и проанализированы ОПФ для образцов, полученных методом СЛС в исходном состоянии (рис. 5.5). Проведенный ранее металлографический и рентгеноструктурный анализы показали, что структура 3D-образцов представлена α' -мартенситом (см. Главу III).

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что текстура, формирующаяся в образцах, полученных селективным лазерным сплавлением отличается от текстуры образцов, полученных методом ПЛНМ. Если в образцах, полученных методом ПЛНМ, повышенная полюсная плотность базисных плоскостей $(0001)_\alpha$ наблюдается в направлении продольного роста, то в образцах, полученных методом СЛС – в направлении роста. Таким образом, можно предположить, что именно в направлении роста образцы должны иметь максимальные значения прочности (табл. 3.1).

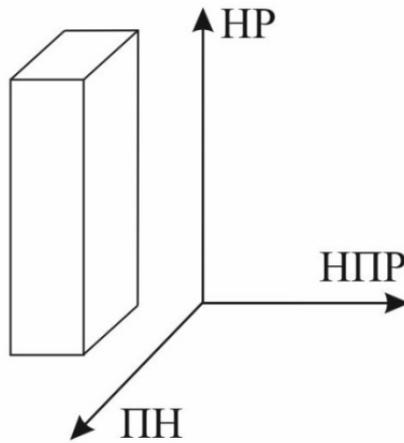


Рисунок 5.4 – Установленное обозначение направлений в образцах, полученных методом СЛС

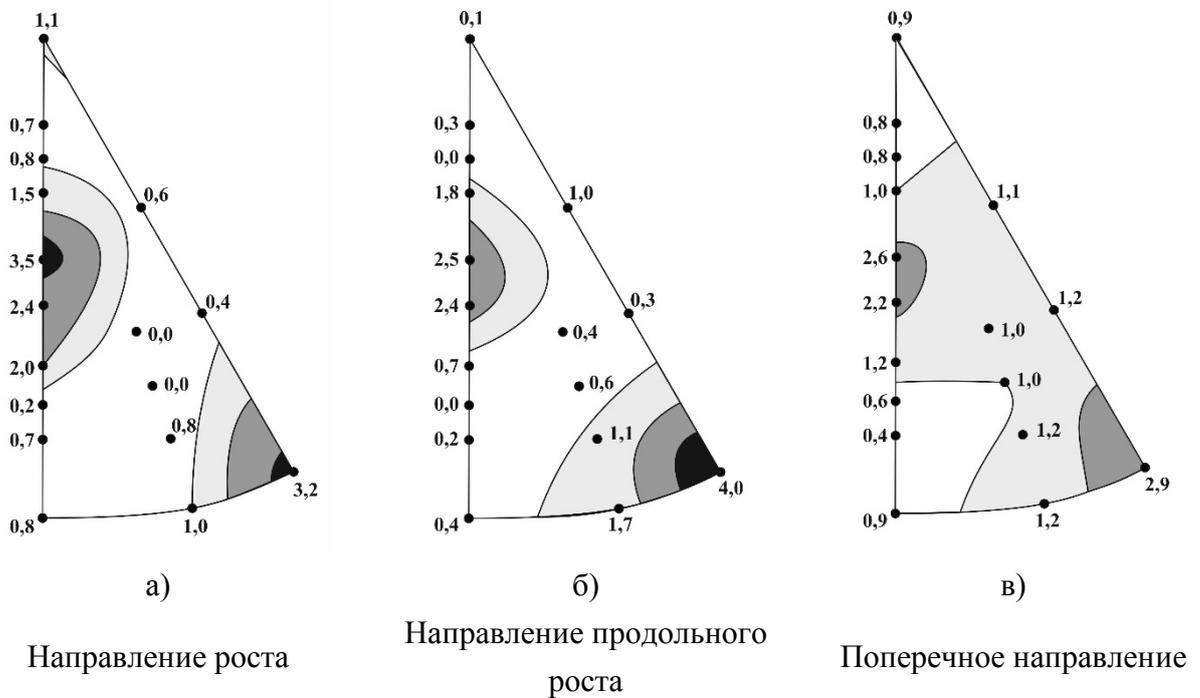


Рисунок 5.5 – ОПФ образцов, полученных методом СЛС, из порошка сплава Ti-6Al-4V после 3D-печати

5.2. Формирование текстуры в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V и ВТ6, полученных различными методами 3D-печати после термической и термоводородной обработки

На следующем этапе работы было изучено влияние термической обработки, а также обратимого легирования водородом на текстуру образцов, полученных при помощи различных методов 3D-печати.

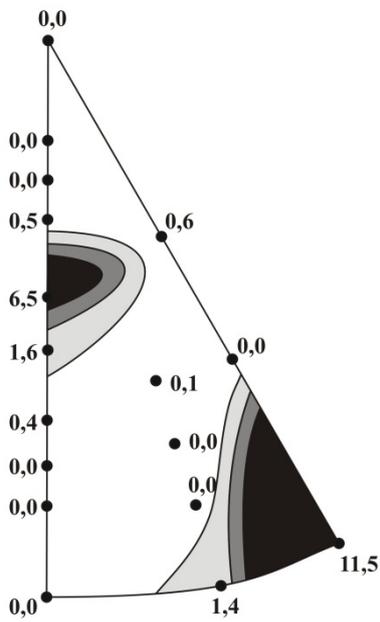
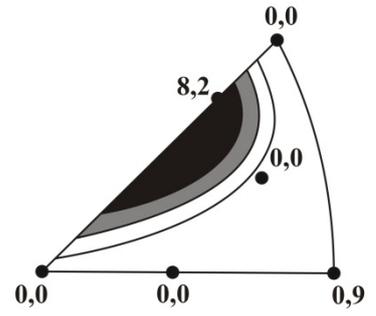
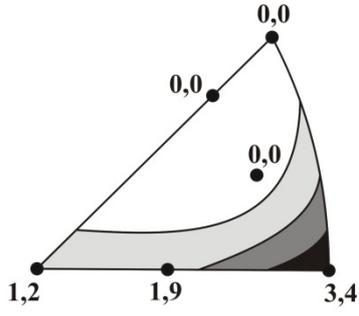
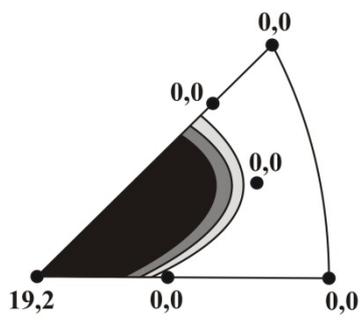
Анализ ОПФ образцов, вырезанных из заготовки, полученной методом ПЛНМ, показал, что после проведения вакуумного отжига при температуре 820°C характер текстуры β - и α -фаз принципиально не изменяется, и ее основные компоненты сохраняются (рис. 5.6).

Однако, наблюдается некоторое увеличение полюсной плотности $\{100\}$ β -фазы в направлении роста и ее снижение в направлении продольного роста, что, по-видимому, связано с протеканием в ней процессов рекристаллизации.

Анализ проведенных ранее механических испытаний показал, что проведение вакуумный отжиг приводит к некоторому снижению прочностных и увеличению пластических характеристик, однако анизотропия свойств в двух перпендикулярных направлениях сохраняется.

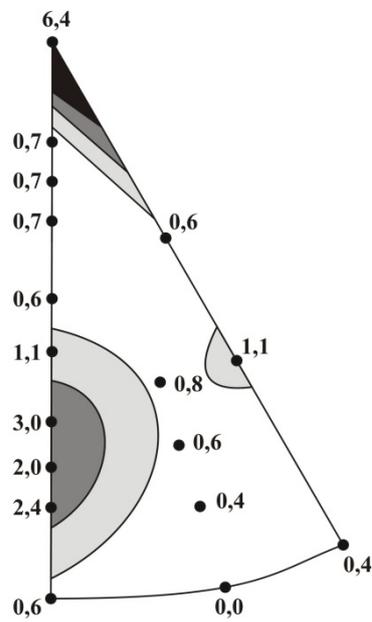
Проведение вакуумного отжига образцов, полученных методом СЛС, приводит к формированию равновесной ($\alpha+\beta$)-структуры с платинчатой морфологией α -фазы, которую та наследует от исходного мартенсита. Термическая обработка 3D-образцов, полученных при помощи технологии СЛС, приводит к формированию текстуры статической рекристаллизации β -фазы с основными ориентировками $\{100\}_\beta$ и $\{110\}_\beta$, расположенными в направлении роста и продольном направлении роста (рис. 5.7). А образующиеся ориентировки α -фазы соответствуют текстуре ($\beta\rightarrow\alpha$)-превращения. Из семейства плоскостей $\{110\}_\beta$ образуются плоскости базиса $(0001)_\alpha$ и пирамиды $\{10\bar{1}1\}_\alpha$, а из плоскостей $\{100\}_\beta$ - $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\alpha$.

На следующем этапе работы были построены ОПФ для образцов, полученных при помощи метода СЛС, после наводороживающего отжига до концентрации 0,8 масс. % водорода при температуре 850°C и последующей дегазации. Введение в 3D-образцы



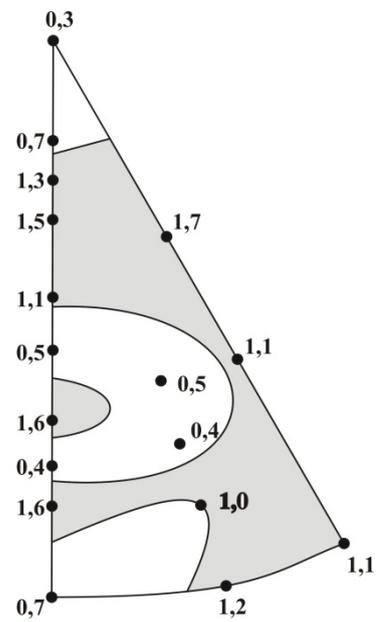
а)

Направление роста



б)

Направление продольного
роста



в)

Поперечное направление

Рисунок 5.6 – ОПФ образцов из сплава ВТ6, полученных методом ПЛНМ, после проведения термической обработки

0,8% водорода при температуре 850°C и последующее охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с приводит к формированию β -структуры с незначительным количеством α' -мартенсита (рис. 5.8).

После завершения процесса насыщения образцов водородом в β -области повышенную полюсную плотность в направлении роста имеет плоскость $\{100\}_\beta$. А в НПР и ПН помимо плоскости $\{100\}_\beta$ повышенную полюсную плотность имеют плоскости $\{110\}_\beta$, что соответствует текстуре динамической рекристаллизации β -фазы (рис. 5.9 а-в) [112].

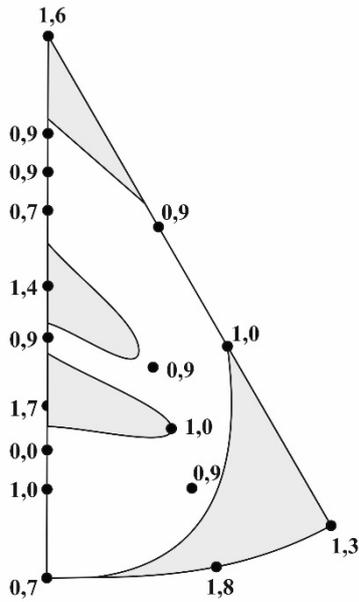
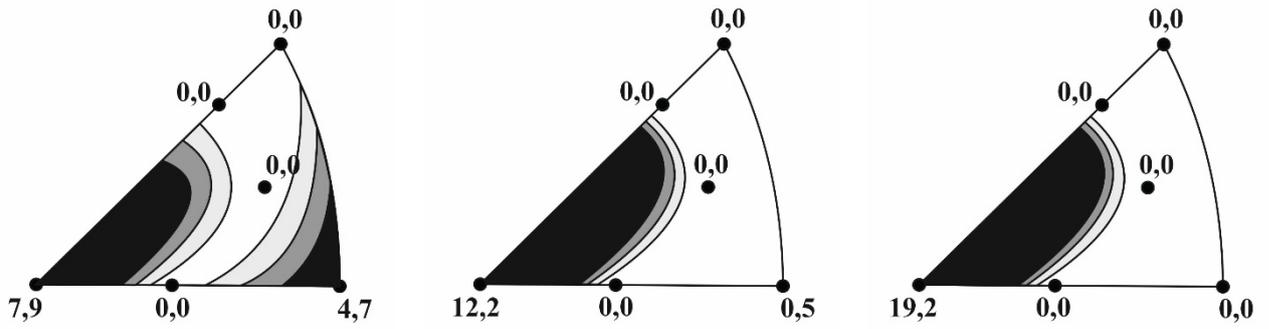
Проведение вакуумного отжига при температуре 820°C не приводит к принципиальному изменению распределения полюсной плотности плоскостей β -фазы, а образующаяся α -фаза связана ориентационными соотношениями с β -фазой: из плоскостей $\{100\}$ β -фазы, образуются плоскости $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\alpha$ α -фазы, а из плоскости $\{110\}$ β -фазы - плоскость базиса $(0001)_\alpha$ и пирамиды $\{10\bar{1}1\}_\alpha$ α -фазы (рис. 5.9 г-е).

Таким образом, проведенные исследования показали, что термоводородная обработка приводит к изменению текстуры α -фазы. Если при СЛС и последующем отжиге базисные плоскости $(0001)_\alpha$ преимущественно располагаются вдоль направления роста, то после ТВО эти плоскости располагаются вдоль направления поперечного роста и поперечного направления.

Повышенная полюсная плотность базисных плоскостей в НПР и ПН позволяет предположить изменение анизотропии механических свойств: повышение прочностных характеристик в этих направлениях.

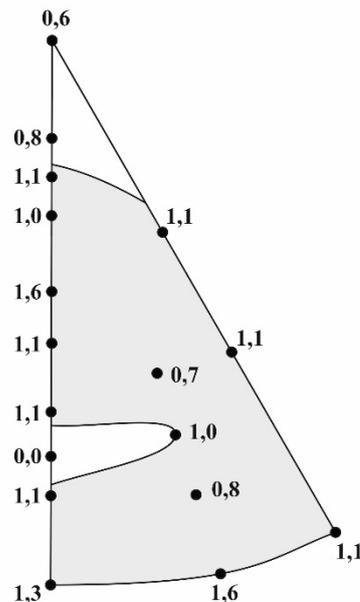
Анализ обратных полюсных фигур образцов после термоводородной обработки с наводороживанием в $(\alpha+\beta)$ -области с последующим вакуумным отжигом приводит к формированию практически идентичной текстуры как β -, так и α -фазы (рис. 5.10).

В направлении роста основным компонентом текстуры β -фазы также остается $\{100\}$, из которого образуются плоскости $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\alpha$. В направлении продольного роста и поперечном направлении кроме $\{100\}_\beta$ наблюдается повышенная полюсная плотность семейства плоскостей $\{110\}_\beta$ и $\{112\}_\beta$ из которых формируются плоскости базиса $(0001)_\alpha$, пирамиды $\{10\bar{1}1\}_\alpha$ и призмы $\{11\bar{2}0\}_\alpha$.



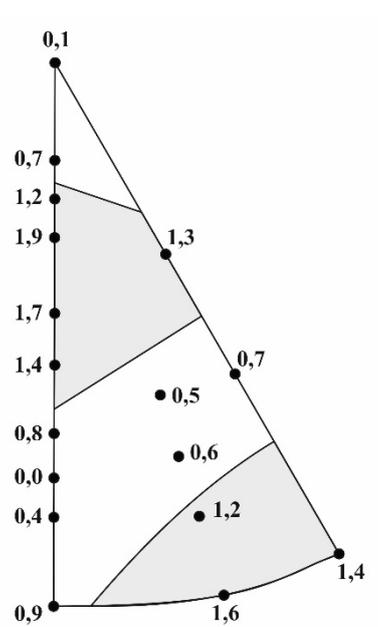
а)

Направление роста



б)

Направление продольного
роста



в)

Поперечное направление

Рисунок 5.7 – Текстура образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС, после вакуумного отжига при 820°C

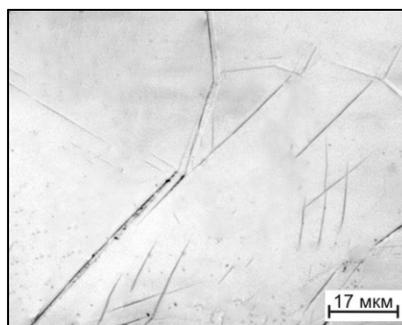


Рисунок 5.8 – Микроструктура СЛС-образцов из сплава Ti-6Al-4V после наводороживающего отжига при температуре 850°C до концентрации 0,8% водорода

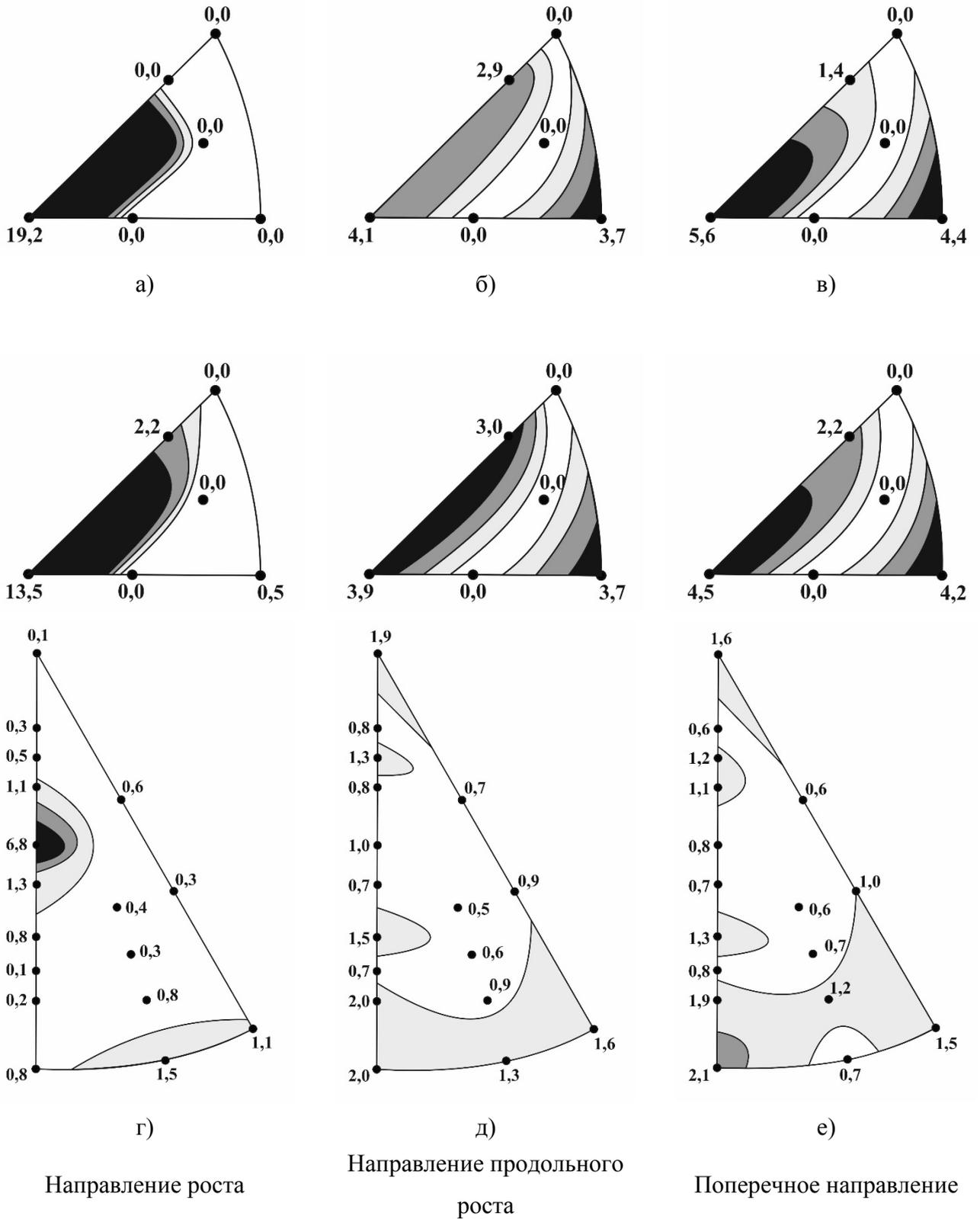


Рисунок 5.9 – Текстура образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС, после проведения наводороживающего отжига до концентрации 0,8% Н при температуре 850°С (а, б, в) и последующего вакуумного отжига при температуре 820°С (г, д, е)

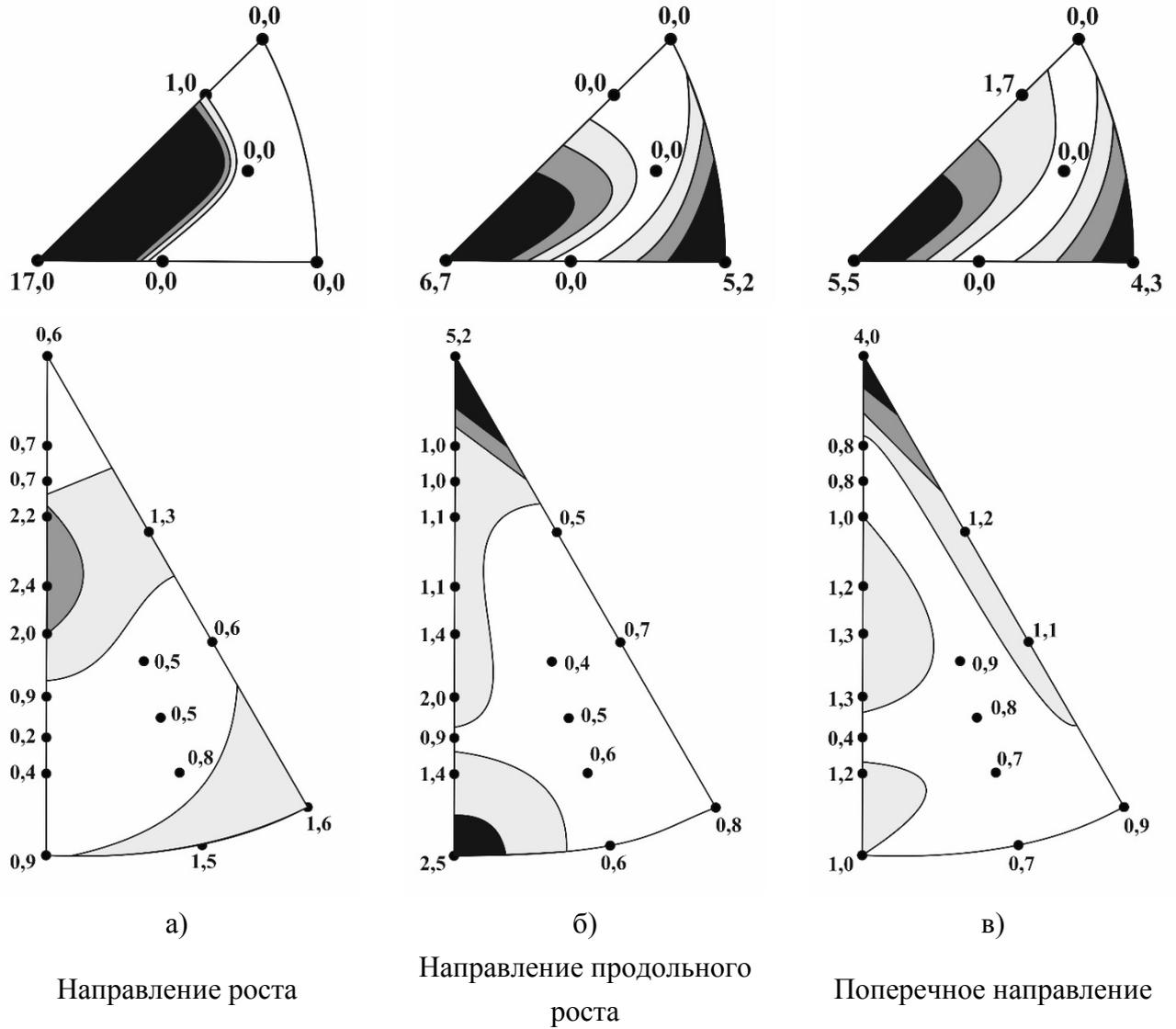


Рисунок 5.10 – Текстура образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС, после проведения наводороживающего отжига до концентрации 0,8% Н при температуре 750°C с последующим вакуумным отжигом при температуре 820°C

5.3. Влияние термической обработки на формирование остаточных напряжений в заготовках из сплавов Ti-6Al-4V и ВТ6, полученных различными методами 3D-печати

Напряжения в материале принято различать в зависимости от размеров объема, в котором они уравниваются. Согласно классификации Давиденкова Н.Н. [115] выделяют макронапряжения – уравниваются в объеме всего или значительной части изделия; микронапряжения – действуют в пределах зерен или отдельных структурных составляющих материала; ультранапряжения – ограничены объемом одной или нескольких элементарных ячеек кристаллической структуры. Макронапряжения ориентированы в соответствии с геометрией изделия, микронапряжения – в соответствии с ориентацией структурных составляющих при наличии их геометрической текстуры, а ультранапряжения - в соответствии с кристаллографической ориентировкой (кристаллографической текстурой).

При использовании аддитивных технологий, когда изделие формируется послойно, в материале могут возникать напряжения, уравнивающиеся в объеме одного или нескольких слоев. В этом случае их уровень и ориентировка в меньшей степени зависят от конечной геометрии изделия и определяются химическим составом материала и режимами 3D-печати (мощностью и локальностью нагрева, скоростью и схемой сканирования источника нагрева и т.п.).

Такие напряжения целесообразно выделять в отдельную группу, которую условно можно назвать мезонапряжениями, которые могли бы в классификации Давиденкова Н.Н. занимать промежуточную позицию между макро- и микронапряжениями.

Соотношение между этими видами напряжений логично проиллюстрировать на условной схеме (рис. 5.11). Макронапряжения, определяемые условиями нагрева и охлаждения изделия, которые во многом зависят от конкретной геометрии изделия, достаточно плавно изменяются вдоль одной из координат. Они определяют возможные поводки изделия и релаксируют при его разрезании на образцы для исследования структуры и свойств. Мезонапряжения представляют собой гармоники I-ого порядка, частота которых соответствует частоте чередования слоев наплавленного материала (в направлении роста изделия в процессе 3D-печати) или периоду сканирования источника нагрева – в направлении продольного роста и поперечном направлении (рис. 5.12).

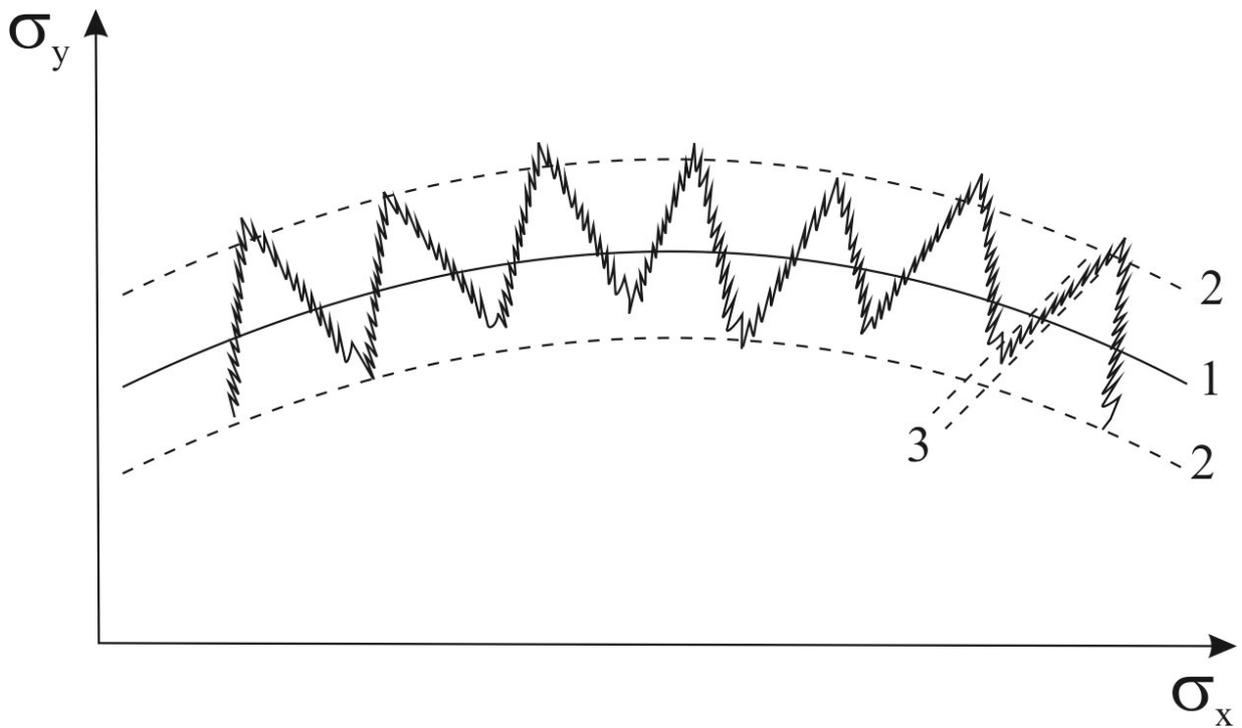


Рисунок 5.11 – Условная схема формирования напряжений в изделиях, полученных методами 3D-печати:

- 1 – макронапряжения;
- 2 – мезонапряжения;
- 3 - микронапряжения

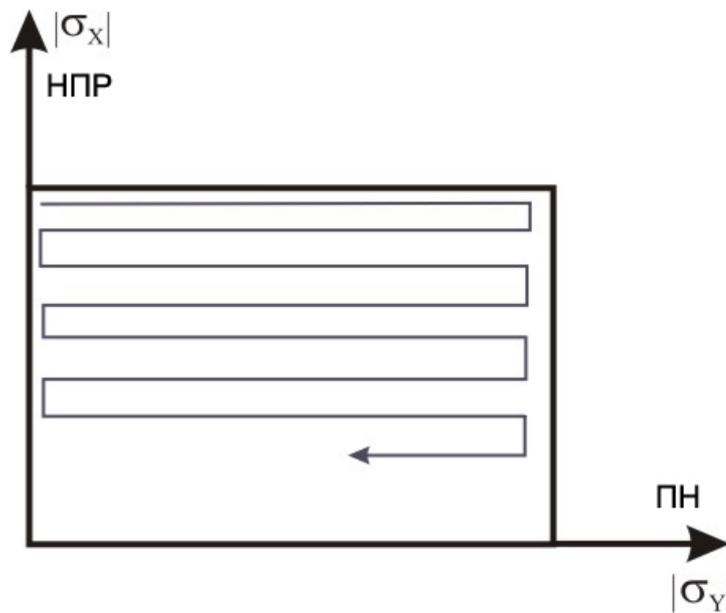


Рисунок 5.12 – Схема сканирования лазерным лучом и вырачивания слоев при 3D-печати:

σ_x и σ_y напряжения в плоскости роста изделия.

Можно предположить, что данные напряжения будут определять места зарождения и направления распространения микротрещин при разрушении материала при статических, динамических и усталостных нагрузках. Часть этих трещин под действием макронапряжений будет сливаться в магистральную трещину, распространение которой приводит к разрушению изделий.

Микронапряжения проявляются как гармоники II-ого порядка (рис. 5.11). Они оказывают влияние на условия образования и движения дислокаций, а соответственно, на пластичность материала.

Необходимо отметить, что мезо- и микронапряжения не релаксируют в процессе разрезки изделия на образцы, так как они уравниваются в объемах, имеющих размеры образца. Поэтому они будут характеризовать именно сам материал, имеющий определенный химический состав и структуру, полученные по определенной технологии.

Изучать мезонапряжения возможно методами рентгеноструктурного анализа, в частности методом “ $\sin^2\psi$ ”, если локальность информативного объема материала (размеры области облучения рентгеновским излучением, дифрагирующим на атомах исследуемого вещества) не превышают размеров области уравнивающей мезонапряжения.

Рентгеноструктурный метод позволяет определить величину напряжения σ_φ , которое действует в плоскости главных нормальных напряжений σ_1 и σ_2 и составляет с ними угол φ . При этом плоскость действия главных напряжений совпадает с плоскостью поверхности исследуемого образца (рис. 5.13.).

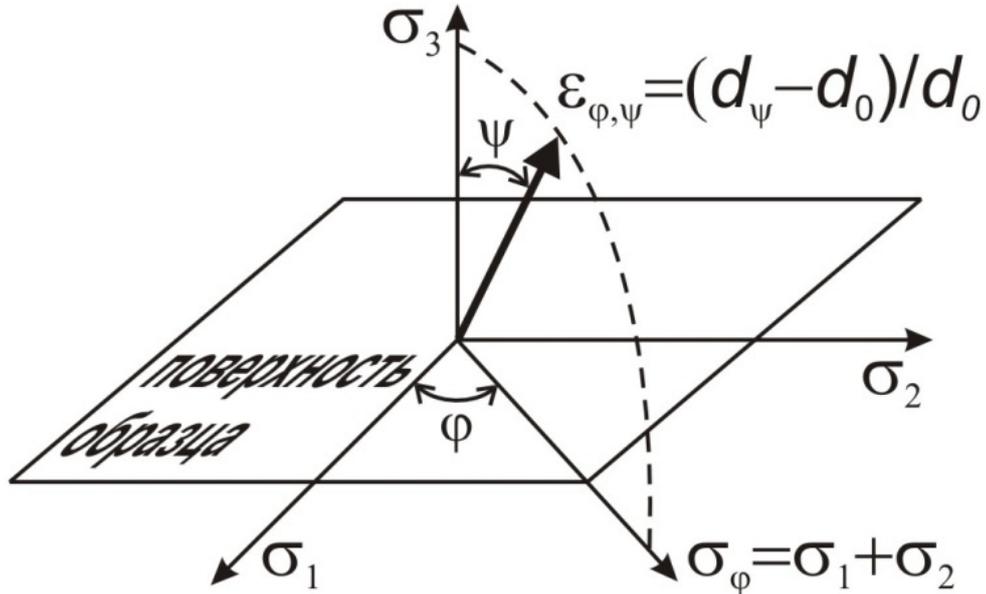


Рисунок 5.13 – Схема действия напряжений относительно поверхности образца для метода « $\sin^2 \psi$ », где

φ – угол, определяющий ориентацию искомого суммарного напряжения;

$\sigma_\varphi = \sigma_1 + \sigma_2$ – напряжение, которое действует в плоскости нормальных напряжений (в плоскости образца) σ_1 и σ_2 ;

ψ – угол поворота (наклона) поверхности образца относительно симметричного положения при осуществлении несимметричной съемки;

d_0 – межплоскостное расстояние в ненапряженном образце;

$\varepsilon_{\varphi, \psi}$ – деформация в направлении, определяемом углами φ и ψ ;

d_ψ – межплоскостное расстояние в напряженном образце при съемке под углом ψ .

Особенность построения «слоев» при получении заготовок 3D-печатью методами СЛС и ПЛНМ позволяет рассматривать механизм формирования напряжений в них, как при локальной лазерной сварке плавлением, а затем воспользоваться методом математической статистики («аддитивного сложение величин») для оценки остаточных напряжений. Рассмотрим особенности формирования напряжений в титановых сплавах при 3D-печати.

При попадании на поверхность материала лазерный луч частично рассеивается (поглощается) поверхностью, а частично отражается. Энергия лазера, затрачиваемая на сплавление частиц порошка во время 3D-печати, подчиняется экспоненциальной зависимости Бугера-Ламберта (5.1) [89]:

$$I(x) = I_0(1-R)e^{-ax} \quad (5.1)$$

где $I(x)$ - интенсивность лазерного излучения, проникающего в материал на глубину x ;

I_0 - интенсивность падающего лазерного излучения на поверхность материала;

R - коэффициент отражения;

a - коэффициент поглощения.

При этом кванты света лазерного излучения поглощаются в материале валентными электронами, что приводит к увеличению частоты их тепловых колебаний и фононов кристаллической решетки, то есть происходит переход излучения в теплоту вещества. Скорость перехода (нагрева), исходя из соотношения (5.1), сильно зависит от коэффициента поглощения, который для металлов имеет порядок величины $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ [89, 90]. С ростом температуры материала поверхностные слои расплавляются, а в переходных зонах происходит изменение его свойств, а также протекание диффузионных и фазовых процессов, приводящих, в частности, к формированию метастабильных структур и сложного напряженно-деформированного состояния. Необходимо отметить несколько особенностей лазерного сплавления титана и его сплавов:

- Высокая химическая активность титана в жидкофазном состоянии;

- Склонность к росту зерна с повышением температуры;
- Склонность к накоплению газов в области сплавления и охрупчиванию зоны термического влияния;
- Важным фактором также является «повторяемость» размера (однодисперсность) и химического состава сплавляемых (отсутствия ликваций) частиц.

Режимы сплавления частиц (получения слоев) при 3D-печати выбирают исходя из обеспечения следующих условий: создания благоприятной микроструктуры, кристаллографической текстуры, предотвращения поволоков и обеспечения заданных свойств изделия.

В настоящей работе использовался следующий режим селективного лазерного сплавления:

Высокая скорость сканирования 7 м/с и диаметр пятна в фокусе равный 50 мкм позволяют эффективно отводить тепло от локальной области сплавления и уменьшают вероятность насыщения области расплавления газами. Наравне с этим, подбор частиц, с диаметром не более 50 мкм с выверенным химическим составом, позволяет обеспечить высокоточное и равномерное распределение исходного материала. В свою очередь мощность волоконного лазера в 400 Вт и скоростью объемного построения в 10 см³/ч обеспечивают достаточное энергетическое воздействие для полного сплавления исходного материала и снижение вероятности возникновения пор и непроплавов.

Формирование макронапряжений в изделиях, полученных при помощи различных методов аддитивного производства, носят необычный характер за счет особенностей сканирования поверхности изделия лазерным лучом (рис. 5.12). Заготовку можно сравнить со сплошным сварным швом, в котором формируется структура, характерная закаленному состоянию. Следует отметить, что параллельно с этим происходит размытие «классических зон» сварного соединения, а именно – сварного шва (СШ), зоны термического влияния (ЗТВ) и основного металла (ОМ). Это обусловлено температурно-временными условиями процесса выращивания изделия. Энергия лазерного луча имеет высокую плотность по сравнению с другими методами сплавления, и в частности, в несколько тысяч раз превышает плотность энергии при дуговой сварке. В связи с этим происходит очень интенсивный локальный разогрев материала с последующим образованием зоны расплавления. Площадь зоны проплавления очень мала, что в совокупности с высокой концентрацией энергии в луче

приводит к формированию относительно узкой зоны термического влияния. Вследствие усадки расплавленного металла и термического расширения/сжатия в прилегающих областях, не претерпевших расплавления, возникают значительные локальные упругие деформации, которые не исчезают после полного завершения цикла и снятия температурных деформаций, что приводит к формированию остаточных напряжений, величина которых зависит от энергетического режима 3D-печати, условий теплоотвода и от химического состава сплава.

В зависимости от того, как ориентированы оси действия напряжений относительно продольного направления движения луча, различают продольные и поперечные напряжения в плоскости роста (рис. 5.12). Известно, что в зоне расплавления при сварке продольные и поперечные напряжения являются растягивающими, но отличаются по величине. В первом приближении их можно соотнести с главными нормальными напряжениями, действующими в поверхностном слое при плоско-напряженном состоянии (σ_x и σ_y соответственно). Рентгеновский метод позволяет определить как сумму главных напряжений в поверхностном слое ($\sigma_\varphi = \sigma_1 + \sigma_2$), так и каждую компоненту в отдельности, что и было проделано для образцов, вырезанных из изделий, полученных методами СЛС и ПЛНМ до и после проведения дополнительной термической обработки.

Анализ напряжений проводили с помощью метода « $\sin^2\psi$ ». Основой этого метода является тот факт, что во всех кристаллитах изделия межплоскостные расстояния d атомных плоскостей, одинаково ориентированных по отношению к действующим упругим напряжениям, изменяются одинаково. В свою очередь, изменение межплоскостных расстояний Δd_{HKL} приводит к смещению рентгеновских линий на угол $\Delta\theta_{HKL}$ в соответствии с соотношением (5.2) [89]:

$$\Delta d_{HKL} = d_{HKL} \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta_{HKL} \quad (5.2)$$

Рентгеноструктурный метод позволяет определить величину напряжения σ_φ , которое действует в плоскости главных нормальных напряжений σ_1 и σ_2 и составляет с ними произвольный угол φ . При этом плоскость действия главных напряжений

совпадает с плоскостью исследуемого образца (рис. 5.12.). Кроме того, существуют методики раздельного определения главных напряжений.

Изменение межплоскостного расстояния d_{HKL} для семейства кристаллографических плоскостей (HKL) определяет деформацию (5.3) [89]:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \cdot \sin^2 \psi + \varepsilon_{\perp}. \quad (5.3)$$

где E, ν — константы упругости материала;

ε_{\perp} — деформация в направлении нормали к поверхности.

Для тонкого поверхностного слоя (~ 20 мкм), участвующего в формировании дифрагированного пучка, имеет место плоско-напряженное состояние, т. е. можно принять $\sigma_3=0$. Деформация в направлении нормали к поверхности ε_{\perp} определяется через коэффициент Пуассона только главными нормальными напряжениями σ_1 и σ_2 (5.4) [89]:

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2). \quad (5.4)$$

Из соотношения (5.4) следует, что для определения суммы главных напряжений ($\sigma_1 + \sigma_2$) достаточно измерить деформацию вдоль нормали к поверхности (ε_{\perp}), а для определения напряжений в заданном направлении необходимо измерить $\varepsilon_{\varphi,\psi}$ при нескольких значениях угла ψ (рис. 5.12.).

По результатам рентгеновской съемки при разных углах ψ строится графическая зависимость в координатах « $\varepsilon_{\varphi,\psi} - \sin^2 \psi$ ». Тангенс угла наклона получившейся прямой определяет величину напряжений исходя из соотношения (5.5) [89]:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{d_0(1+\nu)} \cdot \frac{d_{\varphi,\psi 2} - d_{\varphi,\psi 1}}{\sin^2 \psi_2 - \sin^2 \psi_1}, \quad (5.5)$$

где d_0 — межплоскостное расстояние в ненапряженном образце.

Однако получение образца, в котором отсутствуют напряжения, всегда связано с определенными трудностями в оценке такого состояния и необходимостью выполнения

дополнительных технологических операций. Поэтому считается возможным для большинства задач заменить величину d_0 на значение межплоскостного расстояния при съемке под углом θ к поверхности образца (d_{\perp}). В этом случае нормаль к поверхности образца совпадает с нормалью к системе отражающих плоскостей. В этом случае сложно говорить о знаке мезонапряжений. Этим методом можно оценить их величину по модулю.

В данной работе определяли межплоскостные расстояния для рефлекса (200), (004) и (202) α -фазы в заготовках, полученных различными методами аддитивного производства из ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов. Съемку проводили в интервале углов $2\theta=70^{\circ}\dots90^{\circ}$ при четырех значениях угла ψ (0° , -10° , -30° , -50°).

При расчетах учитывали анизотропию упругих констант, входящих в расчетную формулу (5.5), которые вычисляли через элементарные модули податливости. Для направления нормали к плоскости образца значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона составили, соответственно, 110 ГПа и 0,33 [89].

По результатам экспериментов были определены распределения напряжений в плоскости роста (НПР-ПН). Следует отметить что напряжения σ_x и σ_y имеют незначительный разброс (рис. 5.14, 5.15) (до 80 МПа) и в среднем не превышают 350 МПа.

Как показали проведенные исследования основные изменения в напряженном состоянии происходят вдоль направления роста. Установлено, что в исходном состоянии в образцах, полученных селективным лазерным сплавлением, действующие вдоль направления роста (НР) напряжения σ_z достигают значений до 600 МПа, в тоже время в образцах, полученных посредством метода ПЛНМ – значений, приближающихся к пределу текучести, которые составляют 950 МПа. Это объясняет появление трещин и поводок заготовок, полученных методом ПЛНМ.

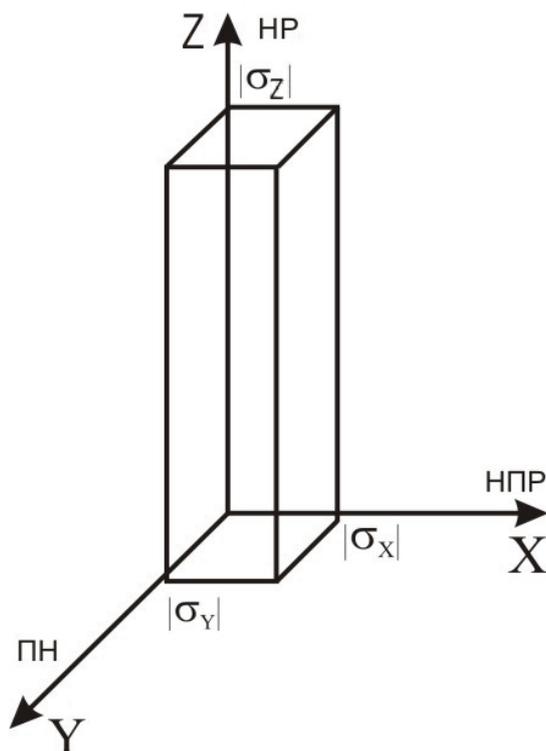


Рисунок 5.14 – Схема определения напряжений в образцах, полученных методами АТ: σ_x и σ_y напряжения в плоскости образца; σ_z напряжения в направлении роста образца

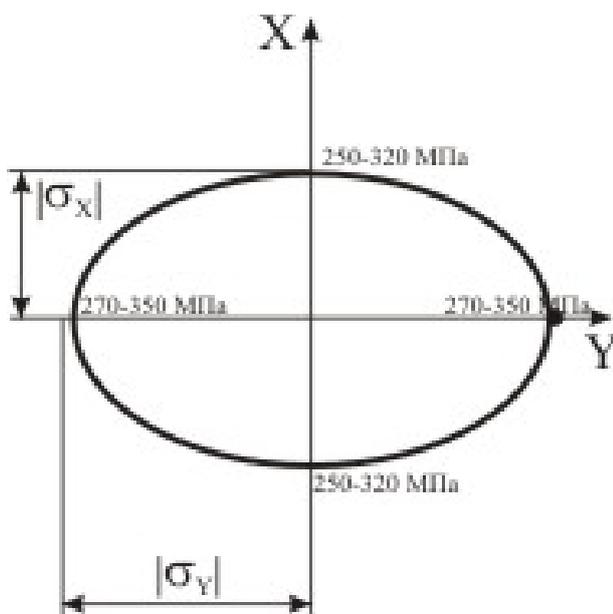


Рисунок 5.15 – Эпюра распределения напряжений в образцах, полученных методом селективного лазерного сплавления: σ_x и σ_y напряжения в плоскости НПР-ПН образца

Так как уровень напряжений σ_z более, чем в два раза превосходит σ_x и σ_y , то в дальнейших исследованиях определяли напряжения в направлении роста (НР). Наиболее распространенным видом термической обработки для снятия напряжения является отжиг. Поэтому на следующем этапе изучали остаточные напряжения после отжига. Для метода СЛС использовалось два режима вакуумного отжига: нагрев до 820°C и 850°C с выдержкой в течение 2 часов с последующим охлаждением с печью, а для ПЛНМ метода – нагрев до 820°C, выдержка 2 часа и охлаждение в печи.

После проведения отжига при 820°C образцов, полученных СЛС, остаточные напряжения уменьшились более, чем вдвое и не превышали 300 МПа. Повышение температуры вакуумного отжига до 850°C приводит к более значительному снятию напряжений до значений около 200 МПа. Вакуумный отжиг ПЛНМ-образцов приводит к уменьшению уровня напряжений на треть, до 600 МПа.

Отметим, что заготовки, полученные при помощи метода ПЛНМ, обладают рядом существенных недостатков, в том числе анизотропией свойств в различных направлениях, наличием пор, высокими остаточными напряжениями и низкими физико-механическими свойствами. Проведенный вакуумный отжиг не привел к значительному снижению напряжений.

На следующем этапе работы проводилось исследование остаточных напряжений после дополнительной термоводородной обработки на образцах, полученных при помощи метода селективного лазерного сплавления (таблица 5.1).

Образцы исследовали после ТВО, проведенной по двум схемам:

- наводороживающий отжиг (НО) в β -области (850°C) с последующим вакуумным отжигом при различных температурах;

- наводороживающий отжиг (НО) в $(\alpha+\beta)$ -области (750°C) с последующим вакуумным отжигом при различных температурах;

Окончательный вакуумный отжиг проводили по режимам, представленным в таблице 5.1. При высокотемпературном вакуумном отжиге (820°C, 4 часа, печь) после наводороживающего отжига (НО) в β -области происходит снижение остаточных напряжений на 14% по сравнению с исходным состоянием, в то время как, при охлаждении из $(\alpha+\beta)$ -области – на 21%, но при этом комплексные физико-механические свойства первого режима наиболее близки к характеристикам деформированных полуфабрикатов из промышленных титановых сплавов.

Таблица 5.1 – Распределение остаточных деформаций и напряжений в направлении роста образцов, полученных методом селективного лазерного сплавления.

Техно- логия	Режим обработки		Деформация в крисаллографических направлениях НКЛ			Напряже- ния в НР, σ_z , МПа
			(200)	(004)	(202)	
СЛС	Исходное состояние		0,006	0,007	0,004	590
	ВО 820°C, 2 часа, охл. с печью		0,003	0,003	0,003	300
	ВО 850°C, 2 часа, охл. с печью		0,002	0,002		200
	НО 850°C, 30 мин, напуск 0,58%, 3 часа		0,007	0,004	-----	580
	НО 850°C, 30 мин, напуск 0,6% Н, 3 часа	ВО 820°C, 4 часа, печь	0,005	-----	0,005	520
		ВО 625°C, 8 часов, печь	0,004	0,002	0,003	320
		ВО 550°C, 3 часа, + 650°C, 2 часа, + 750°C, 1 час, + 820°C, 1 час, печь	0,004	0,003	0,004	400
	НО 750°C, 30 мин, напуск 0,6% Н, 3 часа		0,006	0,005	0,006	610
	НО 750°C, 30 мин, напуск 0,6% Н, 3 часа	ВО 820°C, 4 часа, печь	0,004	0,004	0,004	430
		ВО 625°C, 8 часов, печь	0,005	0,007	0,006	610

Термоводородная обработка, включающая наводороживание при 850°C и низкотемпературный вакуумный отжиг при 625°C, с выдержкой в течении 8 часов и последующим охлаждением с печью позволяет снизить остаточные напряжения до 300-350 МПа. После наводороживающего отжига в двухфазной области и низкотемпературного вакуумного отжига напряжения в образце релаксируют менее эффективно.

Последующее исследование четырёхступенчатого вакуумного отжига включающего: нагрев и выдержку в течении трех часов при температуре 550°C с повышением температуры до 650°C и выдержкой 2 часа и последующими двумя степенями нагрева до 750°C и 820°C и выдержкой по часу и охлаждением в печи позволили зафиксировать уровень остаточных напряжений для образцов, наводороженных в β -области, на уровне 400 МПа в среднем и для образцов с наводороживающим отжигом из $(\alpha+\beta)$ -области (750°C) на уровне 650 МПа.

Таким образом, селективное лазерное сплавление является более предпочтительным методом 3D-печати в сравнении с прямым лазерным нанесением металла, поскольку обеспечивает формирование более однородной структуры материала, меньшую анизотропию свойств, отсутствие газовой пористости, высокие усталостные характеристики и меньший уровень остаточных напряжений, а вместе с тем высокую пластичность и вязкость изделия.

В результате проведенных исследований, показано что наиболее полная релаксация напряжений происходит после термоводородной обработки с наводороживанием в β -области и низкоотемпературным вакуумным отжигом. Образование большого количества центров зарождения α -фазы, по-видимому, обуславливает более интенсивную релаксацию напряжений.

В тоже время в образцах после различных режимов вакуумного отжига, предварительно подвергнутых преобразованию структуры (НО) в двухфазной $(\alpha+\beta)$ -области, образуется α_2 фаза, которая, по-видимому, и приводит затруднению процессов релаксации напряжений.

Выводы по Главе V

1. Установлено, что текстура β -фазы в ПЛНМ-заготовке аналогична текстуре литого образца, вырезанного из слитка сплава ВТ6, полученного по промышленной технологии вакуумно-дуговым переплавом. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в процессе прямого лазерного нанесения материала происходит практически полное расплавление гранул и последующее их затвердевание.

2. Показано, что для образцов из сплава ВТ6, полученных методом ПЛНМ, характерна анизотропия механических свойств, которая сохраняется и после проведения термической обработки, что связано с формированием кристаллографической текстуры. Анализ ОПФ показал, что в направлении продольного роста наблюдается повышенная полюсная плотность базисных плоскостей $(0001)_\alpha$, а в направлении роста – плоскостей $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\alpha$. Это обуславливает более высокие значения прочности в НР по сравнению с НПР.

3. Установлено, что текстура, формирующаяся в образцах, полученных методом СЛС, отличается от текстуры образцов, полученных методом ПЛНМ: повышенная полюсная плотность базисных плоскостей $(0001)_\alpha$ наблюдается в направлении роста.

4. Вакуумный отжиг 3D-образцов, полученных при помощи технологии СЛС, приводит к формированию текстуры статической рекристаллизации β -фазы с основными ориентировками $\{100\}_\beta$ и $\{110\}_\beta$, расположенными в направлении роста и продольном направлении роста. А образующиеся ориентировки α -фазы соответствуют текстуре $(\beta \rightarrow \alpha)$ -превращения.

5. После проведения вакуумного отжига наводороженных образцов при температуре 820°C в направлении роста основным компонентом текстуры β -фазы является плоскость $\{100\}$, из которой образуются плоскости $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\alpha$ α -фазы. В направлении продольного роста и поперечном направлении кроме плоскостей $\{100\}_\beta$ наблюдается повышение полюсной плотности семейства плоскостей $\{110\}_\beta$, из которой образуются плоскости базиса (0001) α -фазы. Повышенная полюсная плотность базисных плоскостей в НПР и НП позволяет предположить наличие анизотропии механических свойств, повышение прочностных характеристик в НПР и НП.

6. Исследовано влияние термоводородной обработки на формирование текстуры в образцах, полученных методом селективного лазерного сплавления. Установлено, что если после СЛС и вакуумного отжига базисные плоскости (0001) α -фазы преимущественно располагаются вдоль направления роста, то после ТВО – вдоль направления поперечного роста, что позволяет предположить изменение анизотропии свойств.

7. Методом $\sin^2\psi$ проведен анализ напряжений, формирующихся в образцах из сплавов Ti-6Al-4V и ВТ6 после 3D-печати и различных видов обработки. Установлено, что в плоскости роста (НПР-ПН) напряжения σ_x и σ_y имеют незначительный разброс и в среднем не превышают 350 МПа. Показано, что основные изменения в напряженном состоянии происходят вдоль направления роста (НР) образцов. После 3D-печати методом СЛС напряжения σ_z составляют около 600 МПа, в то же время в образцах, полученных методом ПЛНМ, значения σ_z достигают 950 МПа, которые близки к пределу текучести сплава ВТ6. После отжига при 820°C остаточные напряжения уменьшаются до 300 МПа в СЛС-образцах, а в ПЛНМ-образцах до 600 МПа.

8. Исследовано влияние температурно-концентрационных режимов термоводородной обработки на изменение остаточных напряжений в образцах, полученных методом СЛС. Установлено, что вакуумный отжиг при 820°C приводит к снижению остаточных напряжений на 14% по сравнению с исходным состоянием, если наводороживающий отжиг заканчивается в β -области, и на 21% – если наводороживающий отжиг заканчивается в $(\alpha+\beta)$ -области. Снижение температуры вакуумного отжига до 625°C приводит к уменьшению напряжений до 300-350 МПа после наводороживания в β -области, и практически не изменяет их в образцах, предварительно наводороженных в $(\alpha+\beta)$ -области.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Проведенные металлографические и рентгеноструктурные исследования заготовок из сплава Ti-6Al-4V и ВТ6 показали, что в исходном состоянии образцы, полученные методом селективного лазерного сплавления (СЛС), имеют мартенситную α' -структуру, а образцы, полученные прямым лазерным нанесением металла (ПЛНМ) – неравновесную пластинчатую $(\alpha+\beta)$ -структуру. Таким образом, установлено, что при СЛС скорость охлаждения объемов металла, подвергнутых воздействию лазерного излучения, выше, чем при ПЛНМ.

2. Показано, что последующий вакуумный отжиг в интервале температур 800-850°C практически не приводит к изменению структуры образцов, полученных методом ПЛНМ, и способствует формированию равновесной $(\alpha+\beta)$ -структуры образцов, полученных методом СЛС. Установлено, что образующаяся α -фаза наследует пластинчатую морфологию α' -мартенсита.

3. Проведенные исследования по влиянию содержания водорода на формирование структуры и фазового состава образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЛС, показали, что введение в сплав 0,6 масс. % водорода приводит к формированию двухфазной $(\beta+\alpha'')$ -структуры, в которой содержится не менее 30% мартенсита. При последующем вакуумном отжиге процесс $\alpha''\rightarrow\alpha$ -перехода преобладает над процессом зарождения α -фазы из β , что приводит к формированию пластинчатой структуры, которая практически не отличается от структуры отожденных образцов, не подвергнутых ТВО. Показано, что увеличение содержания водорода в сплаве до 0,8 масс. % позволяет получить после охлаждения до комнатной температуры почти однофазную β -структуру (содержащую не более 5% α'' -мартенсита). При последующей дегазации протекает $\beta\rightarrow\alpha$ -превращение с преобладанием процесса зарождения α -фазы, что позволяет сформировать мелко дисперсную $(\alpha+\beta)$ -структуру.

4. Установлено, что в структуре образцов, полученных методом ПЛНМ, границы исходных β -зерен имеют более высокую степень дефектности по сравнению с методом СЛС, что подтверждается протеканием вблизи них эвтектоидного $\beta\rightarrow\alpha+\text{TiH}_2$ -превращения в процессе охлаждения после наводороживающего отжига, что свидетельствует о преимущественном расположении водорода вблизи границ исходных зерен β -фазы. Подобного явления при наводороживании образцов, полученных методом СЛС, не наблюдалось.

5. Проведенные механические испытания образцов, вырезанных из заготовок, полученных методом СЛС, показали, что отжиг при температуре 820°C позволяет получить значения прочности на уровне 990 МПа и относительного удлинения 16%. Установлено, что значения относительного сужения колеблются от 35 до 62%, что, возможно, связано с нестабильностью метода СЛС. Показана возможность управления процессом структурообразования с помощью ТВО, которая позволяет изменять значения предела прочности от 945 до 1220 МПа при сохранении относительного удлинения на достаточно высоком уровне (от 18 до 12%, соответственно). Кроме того, ТВО позволяет стабилизировать структуру и существенно уменьшить разброс значений относительного сужения (3-5 единиц).

6. Создание с помощью ТВО мелкодисперсной или близкой к глобулярной структуры позволяет существенно повысить усталостную прочность образцов. Если в отожженном состоянии образцы выдерживали от $1,35 \cdot 10^5$ до $1,5 \cdot 10^6$ циклов до разрушения при напряжении 400 МПа, то после ТВО все образцы выстояли 10^7 циклов и были сняты без разрушения.

7. Проведенные механические испытания образцов из сплава ВТ6, полученных методом ПЛНМ, показали, что в двух взаимно перпендикулярных направлениях значения прочности отличаются на 70 МПа. Установлено, что анизотропия свойств связана с формированием кристаллографической текстуры: в направлении продольного роста наблюдается повышенная полюсная плотность базисных плоскостей $(0001)_\alpha$, а в направлении роста – плоскостей $\{10\bar{1}2\}_\alpha$ и $\{11\bar{2}0\}_\alpha$. Показано, что формирование такой текстуры обусловлено ориентационными соотношениями Бюргерса.

8. Исследовано влияние термоводородной обработки на формирование текстуры в образцах, полученных методом селективного лазерного сплавления. Установлено, что если после СЛС и вакуумного отжига базисные плоскости (0001) α -фазы преимущественно располагаются вдоль направления роста, то после ТВО – вдоль направления поперечного роста, что позволяет предположить изменение анизотропии свойств.

9. Методом $\sin^2\psi$ проведен анализ напряжений, формирующихся в образцах из сплавов Ti-6Al-4V и ВТ6 после 3D-печати и различных видов обработки. Установлено, что в плоскости роста (НПР-ПН) напряжения σ_x и σ_y имеют незначительный разброс и в среднем не превышают 350 МПа. Показано, что основные изменения в напряженном состоянии происходят вдоль направления роста (НР)

образцов. После 3D-печати методом СЛС напряжения σ_z составляют около 600 МПа, в то же время в образцах, полученных методом ПЛНМ, значения σ_z достигают 950 МПа, которые близки к пределу текучести сплава ВТ6. После отжига при 820°C остаточные напряжения уменьшаются до 300 МПа в СЛС-образцах, а в ПЛНМ-образцах до 600 МПа.

10. Исследовано влияние температурно-концентрационных режимов термоводородной обработки на изменение остаточных напряжений в образцах, полученных методом СЛС. Установлено, что вакуумный отжиг при 820°C приводит к снижению остаточных напряжений на 14% по сравнению с исходным состоянием, если наводороживающий отжиг заканчивается в β -области, и на 21% – если наводороживающий отжиг заканчивается в $(\alpha+\beta)$ -области. Снижение температуры вакуумного отжига до 625°C приводит к уменьшению напряжений до 300-350 МПа после наводороживания в β -области, и практически не изменяет их в образцах, предварительно наводороженных в $(\alpha+\beta)$ -области.

11. На основании проведенных исследований разработана технология термоводородной обработки заготовок из сплава Ti-6Al-4V, включающая наводороживающий отжиг до 0,8-0,85 масс.% водорода, охлаждение со скоростью 1 К/с до комнатной температуры и последующий вакуумный отжиг при 625-800°C. Разработанная технология позволяет преобразовать пластинчатую структуру в мелкодисперсную, до полутора раз повысить прочность без заметной потери пластичности и существенно повысить устойчивость к знакопеременным нагрузкам.

Список литературы

1. Зленко, М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.А. Зленко, М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // пособие для инженеров. – М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. - 220 с.
2. ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения – Москва: Стандартиформ, 2018. – 12 с.
3. ГОСТ Р 57589-2017 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 2. Материалы для аддитивных технологических процессов. Общие требования. – Москва: Стандартиформ, 2017. – 12 с.
4. ГОСТ Р 58418-2019 Аддитивные технологии. Металлические порошки и проволоки. Виды дефектов. Классификация, термины и определения/ - Москва: Стандартиформ, 2019. – 12 с.
5. Сироткин, О.С. Современное состояние и перспективы развития аддитивных технологий / О.С. Сироткин // Авиационная промышленность. - 2015. - № 2. - С. 22- 25.
6. Шишковский, И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 424 с. — ISBN: 978-5-9221-1122-5.
7. Wu, X. 3D-печать титановых сплавов, контроль качества полученной продукции и исходного порошка / X. Wu, J. Mei, R. Boyer, J. Williams // Технология легких сплавов. – 2016. - №2. – С. 15-18.
8. 3-D Printing Manufacturing Process is Here; Independent global forum for the Unmanned Aircraft Systems community, UAS Vision [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.uasvision.com>.
9. Литунов, С.Н. Обзор и анализ аддитивных технологий, часть 1 / С.Н. Литунов, В.С. Слободенюк, Д.В. Мельников // Омский научный вестник. – 2016. – № 1 (145). – С. 12-17.
10. Геров, М.В. Исследование усталостной прочности сплава Ti-6Al-4V, полученного методом селективного лазерного плавления / М.В. Геров, Е.Ю.

Владиславская, В.Ф. Терентьев и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2016. - №5 – С. 14-20.

11. Назарова, Т.И. Микроструктура и механические свойства на растяжение сплава ВТ6, полученного методом селективного лазерного плавления / Т.И. Назарова, В.М. Имаев, Р.М. Имаев и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т.58. - №6 – С. 25-29.

12. Полькин, И.С. Получение деталей из титана с «тейлор»-структурой и свойствами / И.С. Полькин, Н.Г. Бурого, И.С. Никитин // Титан. – 2012. – № 4(38). – С. 37–41.

13. Gong X., Lydon J., Cooper K. et al. Characterization of Ti— 6Al-4V powder in electron beam melting additive manufacturing // Int. J. Powder Metall. 2015. V. 51. N 1. P. 25-34.

14. Thijs L., Verhaeghe F., Craeghs T., et al. // Acta Mater. - 2010.-V. 58.-P. 3303-3312.

15. Qiu C., Adkins N.J.E., and Attallah M.M . //Mater. Sci. Eng. A. - 2013.-V. 578.-P. 230-239.

16. Vrancken B., Thijs L., Kruth J.-P., and Humbeeck J.V. //J. Alloys Compounds. - 2012.- V. 541.-P. 177-185.

17. Simonelli M., Tse Y.Y., and Tuck C. // Mater. Sci. Eng. A. - 2014. - V. 616. - P. 1-11.

18. Edwards P. and Ramulu M. // Mater. Sci. Eng. A. - 2014. - V. 598. - P. 327-337.

19. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав. Структура. Свойства. Справочник. / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин - ВИЛС-МАТИ, М., 2009. - 520 с.

20. I. Yadroitsev, I. Smurov, Selective laser melting technology: from the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape, Physics Procedia, 5, 2010.

21. I. Yadroitsev, L. Thivillon, Ph. Bertrand, I. Smurov. Strategy of manufacturing components with designed internal structure by selective laser melting of metallic powder, Applied Surface Science, 254, 2007.

22. G. M. Martinov, A. B. Ljubimov, A. S. Grigoriev, L. I. Martinova. Multifunction numerical control solution for hybrid mechanic and laser machine tool//Procedia CIRP: Fifth Cirp Conference on High Performance Cutting 2012. T. 1, 2012.

23. Сироткин, О.С. Современное состояние и перспективы развития аддитивных технологий / О.С. Сироткин // *Авиационная промышленность*. – 2015. - № 2 - С. 22-25.
24. Григорьев, С.Н. Перспективы развития инновационного аддитивного производства в России и за рубежом/ С.Н. Григорьев // *Инновации*. - №10 (180). – 2013. – С. 76-82
25. Дудихин, Д.В. Способы получения сферических порошков для аддитивных лазерных технологий / Д.В. Дудихин, А.А. Сапрыкин // *MASTER'S JOURNAL*. 2016. №1 - С. 51-55.
26. Анциферов, В.Н. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др.; М.: Металлургия, 1987. - 792 с.
27. Устинов, В. С. Порошковая металлургия титана / В.С. Устинов, Ю.Г. Олесов, В. А. Дрозденко. - М.: Металлургия, 1981. - 210 с.
28. Method of production of metal and ceramic powders by plasma atomization: pat. US № 5707419 / P.G. Tsantrizos [et. al.]. Заявл. 15.08.1997; опубли. 13.01.1998.
29. Boulos M. Plasma power can make better powders // *Metal Powder Report*. - 2004. - Vol. 59, iss. 5. - P. 16-21.
30. ASTM F2924 – 14. Standard Specification for Additive Manufacturing Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium with Powder Bed Fusion.
31. Глазунов, С.Г. Порошковая металлургия титановых сплавов / С.Г. Глазунов, К.М. Борзцовская - М.: Металлургия, 1989. - 135 с.
32. Осокин, Е.Н. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. - Электрон. дан. (5 Мб). - Красноярск: ИПК СФУ, 2008.
33. Ильин, А.А. Водородная технология титановых сплавов / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов - М.: «МИСИС», 2002 - 392 с.
34. Силаев, А.Ф. Диспергирование жидких металлов и сплавов / А.Ф. Силаев, Б.Д. Фишман. – М.: Металлургия, 1983. – 144 с.
35. Pietsch W. New Production Technologies for Metal and Alloy Powders // *Proceedins of the International Powder Metallurgy Conference, Florence, Italy, June 20-25*. - 1982. - P. 739— 754.

36. Mohs R., Sibum Я. Powder Metallurgical Production of Titanium Alloy Ti-A16-V4 Parts II Powder Metallurgy International. — 1984. — V. 16, № 4. - P. 163-166.
37. Pietsch W., Stephan H., Feuerstein, e. a. Some new Results of the atomization of Reactive and Refractory Metals with the EBRD process // Proceedings of the International Powder Metal-lurgy Conference, Florence, Italy, June 20-25. —1982. - p. 755—760.
38. Donachie M.J., Donachie S. Superalloys: A Technical Guide, 2 nd Ed. - ASM International, 2002. - 438 p.
39. Fngelo H. C., Subramanian R. Powder Metalurge: Science, technology and application. - New Dehli, 2009.
40. Hohmann M., Brooks G., Spiegelhauer C. Production methods and applications for high-quality metal powders and sprayformed products. Produk- tionsmethoden und Anwendungen fur qualitativ hochwertige Metallpulver und spruhkompaktierte Halbzeuge. Stahl und Eisen. - 2005.
41. Tsantrizos P. G. et. al. Method of production of metal and ceramic powders by plasma atomization. Pat. US № 5707419, дата выдачи: 13 янв. 1998.
42. Компания Raymor. Интернет-сайт компании Raymor. URL: www.raymor.com.
43. Ahsan M.N. et. al. A comparatine study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti-6Al-4V powders // Materials Science and Engineering. - 2011. - P. 7648-7657.
44. Ahsan M.N. et. al. A comparison of laser additive manufacturing using gas and plasma-atomized Ti-6Al-4V powders // Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping. - London: Taylor & Francis Group, 2012.
45. Порошковая металлургия титановых сплавов: Пер. с англ. / Под ред. Ф.Х.Фроуса и Дж.Е.Смугерески — М.: Металлургия. — 1985. — 262 с.
46. Boulos M. Plasma power can make better powders. Metal Powder Report. 2004. - Vol. 59. - Issue 5. - P. 16-21.
47. Donachie M.J., Donachie S. Superalloys: A Technical Guide, 2 nd Ed. - ASM International, 2002. - 438 p.
48. Fngelo H. C., Subramanian R. Powder Metalurge: Science, technology and application. - New Dehli, 2009.

49. Бочвар, Г.А. Структура гранул титановых сплавов / Г.А. Бочвар // Технология легких сплавов. – 2016. – №2. – С. 66-70.
50. Бочвар, Г.А. Влияние скорости фазовой перекристаллизации на формирование структуры титановых сплавов / Г.А. Бочвар // Технология легких сплавов. – 1992. – № 10. – С. 12-14.
51. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов / Е.В. Колингз - Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1988. – 223 с.
52. Бородкина, М.М. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов / М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор – М.: Metallurgia, 1981. – 270 с.
53. Вишняков, Я.Д. Теория образования текстур в металлах и сплавах / Я.Д. Вишняков, А.А. Бабарэко, С.А. Владимиров, Эгиз И.В. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
54. Вассерман, Г. Текстуры металлических материалов / Г. Вассерман, И. Гревен – М.: Metallurgia, 1969. – 654 с.
55. Смирнов, В.С. Текстурирование металлов при прокатке / В.С. Смирнов, В.Д. Дурнев – М.: Metallurgia, 1971. – 254 с.;
56. Адамеску, Р.А. Формирование текстуры при холодной прокатке титанового сплава BT35/ Р.А. Адамеску, А.И. Антипов, С.В. Гребенкин // ФММ – 1994 - т. 77 - с. 156-158.
57. Колачев, Б.А. Физико-механические свойства легких конструкционных сплавов / Б.А. Колачев, С.Я. Бецофен, Л.А. Бунин, В.А. Володин – М.: Metallurgia, 1995. – 288 с.
58. Дроздовский, Б.А. Трещиностойкость титановых сплавов / Б.А. Дроздовский, Л.В. Проходцева, Н.А. Новосильцева – М.: Metallurgia, 1983. – 192 с.
59. Harrigan M., Sommer A. // Tit. Sci. and Techn, №2, 1992.
60. Sommer A., Кригер М., Фудзисиро, Айлон Д. Развитие текстуры в ($\alpha+\beta$)-титановых сплавах / В кн.: Титан. Металловедение и технология, Труды III межд. конф. по титану, 1976. – М.: ВИЛС, 1978, Т. III - с. 87-93.
61. Wanhill R. J. H. // Acta Met., №9, 1993.
62. Талалаев, В.Д. Перспективные направления водородной технологии титановых сплавов / В.Д. Талалаев, Б.А. Колачев, Ю.Б. Егорова и др // Авиационная промышленность – 1991 - №1 - с. 27-30.

63. Колачев, Б.А. Водородная технология титановых сплавов / Б.А. Колачев, В.Д. Талалаев // Титан – 1993 - №1 - с.43-46.
64. Керр В.Р и др. Использование водорода в качестве легирующего элемента // Титан-80: Наука, технология, применение. Труды IV Международной конференции по титану. Япония, Киото: Пер. с англ. М.: ОНТИ ВИЛС, 1981. т.4 - с. 216-236.
65. Колачев, Б.А. Механические свойства титана и его сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова - М.: Metallurgy, 1974.
66. Ливанов, В.А. Водород в титане / В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Б.А. Колачев – М.: Metallurgy, 1962. – 246 с.
67. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т.2 / Под общ. редакцией акад. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
68. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев – М.: Metallurgy, 1985. – 216 с.
69. San-Martin, Manchester F.D. The Ti-H System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987, V. 8, №1. – P. 30–42.
70. Гидридные системы: Справочник // Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. – М.: Metallurgy, 1992. – 352 с.
71. Ильин, А.А. Фазовые равновесия в водородсодержащих многокомпонентных системах на основе титана / А.А. Ильин, А.М. Мамонов // Титан. – 1993. - №3. - с. 25-33.
72. Назимов, О.П. Влияние водорода на структуру и физические свойства α -сплавов титана / О.П. Назимов, А.А. Ильин, А.В. Мальков, Л.П. Звонова // Физ.-хим. Механика материалов. 1979 - Т.15 - №3 - с. 24-30.
73. Ильин, А.А. Исследование температурной зависимости химического состава и свойств α - и β -фаз титанового сплава VT23 / А.А. Ильин, В.М. Майстров, В.В. Засыпкин // Metallofizika – 1986 - Т.8 - № 6 - С.118-119.
74. Ильин, А.А. Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах, легированных водородом / А.А. Ильин // Изв. вузов. Цветная металлургия – 1987 - №1 - с. 96-101.

75. Колачев, Б.А. О термоводородной обработке титановых сплавов / Б.А. Колачев, А.А. Ильин // Термическая, химико-термическая и лазерная обработка сталей и титановых сплавов. – Пермь: ППИ – 1989 - с. 97-101.
76. Цвиккер, У. Титан и его сплавы / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
77. 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.
78. Ильин, А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах / А.А. Ильин – М.: Наука, 1994. – 304 с.
79. Ильин, А.А. Влияние водорода на распределение легирующих элементов между α - и β -фазами в титановом сплаве ВТ23 / А.А. Ильин, Ю.В. Михайлов, В.К. Носов, В.М. Майстров // Физико-химическая механика материалов (ФХММ) – 1987 - №1. – С. 112–114.
80. Ильин, А.А. О влиянии водорода на диффузионную подвижность атомов металлической подрешетки α -фазы титановых сплавов / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, В.К. Носов, А.М. Майстров // Металлы (РАН). – 1994. - №5. – С. 99–103.
81. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах: В 2 ч.: Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 808 с.
82. Попов, А.А. Теория превращений в твердом состоянии / А.А. Попов – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. – 168 с.
83. 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.
84. Вашуль, Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Х. Вашуль - Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
85. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению / М. Беккерт, Х. Клемм - Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
86. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 1994. – 328 с.

87. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.
88. Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. – 1975. – 39 с.
89. Моисеев, В.Н. Сварные соединения титановых сплавов / В.Н. Моисеев, Ф.Р. Куликов, Ю.Г. Кириллов, Л.В. Шолохова, Ю.В. Васькин – М.: Металлургия, 1979. – 248 с.
90. Золоторевский, Б.Б. Остаточные напряжения и деформации в сварных соединениях титанового сплава ВТ6 / Б.Б. Золоторевский, Т.Г. Шубладзе, А.Ф. Тихонова // Сварочное производство. – 1982. - №1. – С. 23–25.
91. Винокуров, В.А. Сварные конструкции / В.А. Винокуров - Москва, 1982. – 354 с.
92. Гуревич, С.М. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / С.М. Гуревич, В.Н. Замков, Я.Ю. Компан, Н.А. Кушниренко, Г.К. Харченко, В.Е. Блащук, В.Б. Волков, С.Д. Загребенюк, В.П. Прилуцкий, В.К. Сабокарь - Киев: Наукова Думка. – 297 с.
93. Грабин, В.Ф., Основы металловедения и термической обработки сварных соединений из титановых сплавов / В.Ф. Грабин – Киев: Наукова Думка, 1975. – 261 с.
94. Золоторевский, В.С. Механические свойства материалов: Учебник для вузов. 2-е изд. / В.С. Золоторевский – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
95. Burgers W.G. The process of transition of the cubic bodycentered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium // Physica, 1934, Vol. 1, p. 561-575.
96. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Т.1 / Н. Джонсон, Ф. Лион. - Методы обработки данных. М. Мир, 1980. – 512 с.
97. Скворцова, С.В. Структура и свойства образцов из сплава Ti-6Al-4V, полученных 3D-печатью / С.В. Скворцова, М.А. Герман, В.С. Спектор // Металлы. - 2019. - №5. - С 26-37.
98. Скворцова, С.В. Структура и свойства полуфабрикатов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных при помощи аддитивных технологий / С.В. Скворцова, М.А. Герман, Ф.В. Макаров // Гагаринские чтения – 2017: XLIII Международная

молодежная научная конференция: Сборник тезисов докладов: М.; Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017. – Ст. 234.

99. Скворцова, С.В. Формирование структуры и текстуры в образцах из сплава Ti-6Al-4V, полученных по аддитивным технологиям / С.В. Скворцова, М.А. Герман, Грушин И.А., В.С. Спектор // Титан. - 2019. - №1. - С. 15-21.

100. Смирнова, Е.А. Структура и свойства образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных при помощи 3D-технологии прямого нанесения металла / Е.А. Смирнова, М.А. Герман, Д.В. Фисенкова // Международная молодежная научная конференция «XLV Гагаринские чтения 2019», М., МАИ, 2018г, с. 924.

101. Производственная инструкция ПИ 1.2.587-02 (Взамен инструкции 685-76, ПИ 1.2А.475-97 и ПИ 1.2А.477-97) Термическая обработка полуфабрикатов и деталей из титановых сплавов – Москва, 2002. – 28 с.

102. ГОСТ 26492-85. Прутки катаные из титана и титановых сплавов. Технические условия – Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985. – 30 с.

103. Ильин, А.А. Закономерности формирования различных типов структур в титановых сплавах при изотермической обработке / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.А. Филатов, Ю.А. Попова, И.М. Куделина // Титан. - 2009. - №2(24). - с. 30-34.

104. Ильин, А.А. Влияние термоводородной обработки на структуру и свойства отливок из титановых сплавов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Мамонов и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. - №5. – С. 10-13.

105. Ильин, А.А. Влияние термической обработки и легирования водородом на структуру и деформируемость титановых сплавов при нормальной температуре / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, В.К. Носов, С.В. Скворцова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. - №5. – С. 17- 21.

106. Ильин, А.А. Управление структурой титановых сплавов методом термоводородной обработки / А.А. Ильин, С.В., Скворцова, А.М. Мамонов // Физико-химическая механика материалов - №3. – 2008. – с. 28-34.

107. Скворцова, С.В. Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановом сплаве ВТ6 / С.В. Скворцова, П.В. Панин, Н.А. Ночовная, И.А. Грушин, Н.Г. Митропольская // Технология легких сплавов. –2011. – №4. – с. 35-40.

108. Колачев, Б.А. Вакуумный отжиг титановых конструкций Текст. / Б.А. Колачев, В.В. Садков, В.Д. Тапалаев и др. ИМ: Metallurgy, 1991. - 224 с.

109. Ильин, А.А. Влияние термоводородной обработки на структуру и свойства отливок из титановых сплавов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Мамонов, Г.В. Гуртовая (Пермякова), Д.А. Курников // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2002. - №5 - с. 10-13.

110. Ильин, А.А. Взаимосвязь структуры и комплекса механических свойств в титановом сплаве ВТ6 / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, В.С. Спектор, И.М. Куделина, Е.И. Орешко // Титан. - 2011. - №1(31). - с. 26-29.

111. Skvortsova S.V., Kollerov M.Y., Mamonov A.M., Gurtovaya G.V. and Ovchinnikov A.V. Application of Hydrogen Technologies for Increasing the Operating Characteristic of Stem of Hip Implant Made of Titanium Alloy, Procured By Mold Castings - International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR) - ISSN 0976-2612, Online ISSN 2278-599X - Vol-7, Issue-4, 2016, pp1586-1592

112. Скворцова, С.В. Сравнительный анализ деформируемости псевдо β-титановых сплавов при комнатной температуре / Скворцова С.В., Грушин И.А., Володин А.В., Юдаев С.В., Нейман А.П. // Титан – 2016 - №3 – с. 29 – 35

113. Ильин, А.А. Влияние параметров термической и термомеханической обработки на текстуробразование в листовых полуфабрикатах из титановых сплавов / Ильин А.А, Скворцова С.В., Дзунович Д.А., Панин П.В., Шалин А.В. // Технология машиностроения - №8 - 2012 – с. 8-12

114. Ноткин, А.Б. Анализ составных электронограмм от объемноцентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной фаз/ А.Б. Ноткин, Л.М. Утевский, П.В. Терентьева, М.П. Усиков // Заводская лаборатория, №8, 1973.

115. Давиденков, Н.Н. Избранные труды : В 2-х т. / Н.Н. Давиденков ; АН УССР, Ин-т проблем прочности. – Киев : Наукова думка, 1981. - Т. 2. Механические свойства материалов и методы измерения деформаций. – 655 с. – Список печат. работ Н.Н. Давиденкова: с. 644–652.