

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Кафедра «Термообработки и физики металлов»
Публичное акционерное общество «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»

На правах рукописи

Ледер Михаил Оттович

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СПЛАВА VT18У С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КОМПЛЕКСА СЛУЖЕБНЫХ СВОЙСТВ

Специальность 2.6.1.

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Попов Артемий Александрович

Екатеринбург — 2021

*εἰ δ' ἄγε τοι λέξω πρῶθ' ἥλιον ἀρχήν,
ἔξ ὧν δῆλ' ἐγένοντο τὰ νῦν ἐσορῶμεν ἅπαντα,
γαῖά τε καὶ πόντος πολυκύμων ἠδ' ὑγρὸς ἀήρ
Τιτὰν ἠδ' αἰθήρ σφίγγων περὶ κύκλον ἅπαντα.*

Ἐμπεδοκλῆς. Περί φύσεως

*Скажем о первых и равных по древности мира основах,
В коих возникло всё то, что ныне мы зрим во вселенной:
Бурное море, земля, бременеющий влагою воздух,
Также эфирный Титан, облекающий вокруг Мирозданье.*

Ἐμπεδοκλ. Ο природе

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Титановые сплавы. Классификация	11
1.2 Химические эквиваленты	14
1.2.1 Традиционные химические эквиваленты	15
1.2.2 Отношение Zr/Si	17
1.2.3 Параметры правил фазовой стабильности Юм-Рóзери	18
1.3 Требования ОСТ к полуфабрикатам из сплава ВТ18у	20
1.4 Современные жаропрочные титановые сплавы	21
1.5 Псевдо- α -сплавы. Принципы легирования. Фазовый состав	24
1.6 Ползучесть в псевдо- α -сплавах. Влияние быстрых диффузоров	27
1.7 Легирование РЗМ	33
1.8 Жаростойкость	35
1.9 Постановка цели и задач исследования	41
2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Материал	43
2.2 Изготовление дисков для Главы 3	44
2.3 Изготовление прутков для Главы 4	46
2.4 Изготовление прутков для Главы 5	47
2.5 Химический состав	47
2.6 Механические свойства	48
2.7 Металлография	48
2.8 Электронно-микроскопический анализ	49
2.9 Испытания на жаростойкость	49
2.10 Статистический анализ серийной продукции	51
3 УТОЧНЕНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ И СОСТАВА СПЛАВА ВТ18У	54
3.1 Влияние легирования на выделение интерметаллидных фаз	54
3.2 К выбору режима термической обработки	60
3.3 КМС для опытных дисков	62
3.4 Оптимизация химического состава	67
3.5 Выводы по главе 3	76
4 ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТОИДНООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ СПЛАВА ТИПА ВТ18У	77

4.1	Испытания на разрыв при комнатной температуре	77
4.2	Испытания на разрыв при температуре 600 °С	78
4.3	Ударная вязкость КСU и КСТ	79
4.4	Жаропрочные свойства	80
4.5	Кривые ползучести	81
4.6	Сравнительный анализ свойств	82
4.7	Зависимость жаропрочных свойств от ХЭ	83
4.8	Комплексы механических свойств	84
4.9	Выводы по главе 4	85
5	ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕМ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ	86
5.1	Микроструктура, фазовый состав и механические свойства	87
5.1.1	Состояние после кристаллизации	87
5.1.2	Состояние после β -ковки	88
5.1.3	Состояние после прокатки	90
5.1.4	Исследование методом ионной микроскопии	93
5.1.5	Механические свойства прутков	95
5.2	Жаростойкость.	97
5.2.1	Сплав ВТ9	97
5.2.2	Сплав ВТ18у	100
5.2.3	Обсуждение результатов	101
5.3	Выводы по главе 5	103
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Механические свойства при комнатной температуре

$\sigma_{0,2}^{20}$	Условный предел текучести
$\sigma_{\text{в}}^{20}$	Временное сопротивление разрыву
δ^{20}	Относительное удлинение
ψ^{20}	Относительное сужение
KCU	Ударная вязкость (образец с концентратором типа U)
KCT	Ударная вязкость (образец с трещиной)
$\sigma_{\text{расч}}^{20}$	Расчётное временное сопротивление разрыву

Механические свойства при температуре 600 °C

$\sigma_{0,2}^{600}$	Условный предел текучести
$\sigma_{\text{в}}^{600}$	Временное сопротивление разрыву
δ^{600}	Относительное удлинение
ψ^{600}	Относительное сужение
δ_{100}^{600}	Общая пластическая деформация при 100-часовом испытании на ползучесть
τ_{σ}^{600}	Длительная прочность (в часах) при приложенном напряжении σ (МПа)
$\sigma_{\text{расч}}^T$	Расчётное временное сопротивление разрыву при температуре T (°C)
$\delta_{\text{расч}}^{600/100}$	Расчётная общая пластическая деформация при 100-часовом испытании на ползучесть

Интерметаллидные фазы

S ₁	(Ti,Zr) ₅ Si ₃
S ₂	(Ti,Zr) ₆ Si ₃
S ₃	(Ti,Zr) ₂ Si
α_2	Ti ₃ Al
γ	TiAl

Химические эквиваленты

T _{пп}	Температура полиморфного превращения
$\Delta, \Delta_{\text{масс}}$	Относительное среднеквадратичное отклонение радиусов элементов от «среднего атомного радиуса сплава», вычисленное через атомные доли или массовые проценты
VEC	Средняя концентрация валентных электронов
\bar{r}	«Средний атомный радиус» сплава
$\bar{\chi}$	«Средняя электроотрицательность» сплава
$\Delta\chi$	Среднеквадратичное отклонение электроотрицательности
[Si] _d	Отношение массовых процентов Zr/Si

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

В настоящее время увеличиваются скорости полёта летательных аппаратов и возрастает температура аэродинамического нагрева их узлов. Происходит переоценка требований к деталям из жаропрочных титановых сплавов и на первый план выходят показатели экономичности и ресурса. КПД двигателей должен расти, следовательно, масса вращающихся деталей должна снижаться, и как следствие нужны материалы с высокой удельной прочностью.

В современных двигателях доля деталей из титановых сплавов занимает около 30–40%. Однако их максимальная рабочая температура составляет 550 °С (длительно) и 600 °С (кратковременно), поэтому нужно «двигаться» в сторону горячих ступеней. Для этого необходимо либо разрабатывать новые жаропрочные сплавы, либо оптимизировать существующие. В настоящее время, в основном, работы ведутся в первом направлении, т. е. разрабатываются новые составы (на основе интерметаллидов Ti_3Al , $TiAl$, Ti_2AlNb). Реже, но всё-таки, появляются работы по усовершенствованию существующих жаропрочных титановых сплавов, например, микролегированием редкоземельными элементами. Экономически более выгодно доработать существующий сплав, так как в этом случае отсутствует необходимость первичной сертификации материала, изменения конструкторской документации на изделия и т. п.

Но в любом случае современный жаропрочный сплав на основе титана должен удовлетворять ряду требований. По крайней мере сплав должен обеспечивать необходимый минимум целого комплекса свойств:

- высокое сопротивление ползучести при рабочих температурах и заданных нагрузках;
- высокие значения вязкости разрушения и низкие скорости роста трещины;
- высокие значения кратковременной и длительной прочности во всем интервале рабочих температур;
- термическая стабильность, т. е. способность сохранять определенный комплекс свойств во всем диапазоне рабочих температур и в течение всего времени эксплуатации;
- высокое сопротивление усталости во всем диапазоне рабочих температур;
- приемлемые технологические свойства и в первую очередь пластичность, обеспечивающие возможность получения стабильно качественных деталей.

Степень разработанности темы. Детали из жаропрочного титанового псевдо- α -сплава ВТ18у применяются практически во всех российских самолетах, вертолетах и ракетах. Сплав является интересным как с технологической, так и с научной точек зрения. Жаропрочным сплавам на основе титана, в том числе и сплаву ВТ18у, посвящено много работ (работы Н. А. Ночовой с сотрудниками, ФГУП «ВИАМ»). В последние десятилетия результаты работ по псевдо- α -сплавам

(Ti6242Si, IMI834), выполненных зарубежными двигателестроительными компаниями Honeywell, Rolls Royce plc, General Electric AE, SNECMA Moteurs совместно с ведущими университетами и лабораториями мира, показывают, что, по крайней мере, сопротивление ползучести можно повысить снижением таких примесей как Fe, Ni и Cr. Также, как показывает и мировой, так и собственный опыт ВСМПО – комплекс механических свойств можно существенно изменять в ту или в иную сторону варьированием легирующих элементов в пределах марки сплава.

Целью данной работы является уточнение режима термической обработки полуфабрикатов и оптимизация химического состава сплава BT18y для обеспечения более высокого комплекса механических свойств при комнатной и повышенной температурах по сравнению с существующими на сегодняшний день.

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

1. Разработать интегральные характеристики механических свойств — комплексы механических свойств (КМС).
2. По результатам испытаний механических свойств на серийной продукции провести статистическое исследование влияния химических эквивалентов (факторов) на комплекс механических свойств (откликов) и выявить статистически значимые зависимости между факторами и откликами.
3. Уточнение режима термической обработки образцов для испытания механических свойств штамповок дисков из сплавов типа BT18y.
4. Исследовать влияние химических эквивалентов на механические свойства и КМС дисков из сплава BT18y и оптимизировать химический состав для получения более высокого уровня свойств по сравнению с сегодняшними.
5. Исследовать влияние примесей Fe, Ni и Cr на механические свойства прутков из сплава BT18y.
6. Исследовать влияние микролегирования гадолинием на служебные и механические свойства сплавов типа BT18y.

Научная новизна:

1. Впервые предложены численные *комплексы механических механических свойств*: низкотемпературный (для свойств при комнатной температуре), высокотемпературный (600 °C) и полный комплексы, которые являются средними арифметическими отношений фактически измеренных значений свойств к требуемым.
2. Впервые, для сплава BT18y, расчётное временное сопротивление разрыву при комнатной температуре и при 600 °C и полное удлинение при ползучести (при 600 °C) аппроксимирована зависимостью от химических эквивалентов теории Юм-Розери и эквивалента по кислороду.

3. Проведена оптимизация химического состава сплава на основе ограничений по химическим эквивалентам и связи их с комплексами механических свойств.
4. Впервые, для сплава BT18y, доказано улучшение жаропрочных свойств (общая пластическая деформация при ползучести и длительная прочность) и вязкостных характеристик КСУ и КСТ при увеличении величины химического эквивалента Si/[Fe], где [Fe] — эквивалент по железу.
5. Выполнено исследование влияния микролегирования сплава BT18y гадолинием (0,4 мас. %) на структуру и механические свойства прутков. Показано, что при микролегировании размер β -зерна уменьшается; возрастают и прочностные и пластические характеристики при комнатной температуре; существенно увеличиваются пластические характеристики при 600 °С; однако ударная вязкость КСТ уменьшается и несколько снижается длительная прочность; .

Теоретическая значимость:

1. Показаны закономерности влияния легирования на механические свойства сплава BT18y.
2. Предложены научные подходы к анализу формирования свойств.

Практическая значимость:

1. Предложен *химический состав* BT18y в рамках марки сплава и *режим термической обработки*, позволяющие получать более высокий комплекс механических свойств по сравнению с существующим на сегодняшний день.
2. Показано отрицательное влияние примесей Fe, Ni и Cr на ползучесть, длительную прочность и вязкость разрушения.
3. Показано, что введение гадолиния в сплав BT18y приводит к обеднению матрицы кислородом и оловом, что в свою очередь приводит к снижению прочности основы и её жаростойких свойств. Поэтому, несмотря на рост некоторых механических свойств, микролегирование гадолинием в количестве 0,4 мас. % нецелесообразно.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологической основой исследования послужили работы ведущих зарубежных и российских учёных в области жаропрочных титановых сплавов, отраслевые стандарты РФ и спецификации зарубежных компаний. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были использованы следующие методы исследования: статистический анализ, растровая электронная микроскопия, инструментальные методы измерения механических свойств, инструментальные методы определения химического состава.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние легирования основными элементами и микролегирования гадолинием на выделение интерметаллидных фаз в сплаве ВТ18у.
2. Зависимость комплексов механических свойств от химических эквивалентов и процедура оптимизации химического состава сплава ВТ18у.
3. Роль примесей Fe, Ni и Cr в формировании механических свойств прутков из сплава ВТ18у.
4. Результаты исследований влияния легирования гадолинием на жаростойкость сплавов ВТ9 и ВТ18у при температурах 600...800 °С.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного сертифицированного оборудования, аттестованного по международным стандартам; применением комплекса взаимодополняющих современных методов экспериментального и статистического исследования.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференциях:

1. Proceedings of AeroMat Conference & Exposition. May 7–10, 2018. Gaylord Palms Resort & Convention Center, Orlando FL.
2. Всероссийская научно-техническая конференция «Современные достижения в области создания перспективных легких сплавов и покрытий для авиационной и космической техники». 10.04.2021, г. Москва. ФГУП «ВИАМ».

Личный вклад. Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль автора – в самостоятельно выполненном анализе состояния вопроса по теме диссертации, формулировании цели и задач работы, проведении экспериментальных исследований, анализе и обобщении полученных данных, формировании выводов, полученных в результате выполнения работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор лично участвовал и руководил всеми этапами изготовления полуфабрикатов, испытаний механических свойств, лабораторных исследований и реализации численных методов на ЭВМ. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Публикации. Результаты диссертации отражены в **6** публикациях в журналах, входящих в перечень ВАК и **1** патенте.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 113 страницах, содержит 32 таблицы, 62 рисунка, 43 формулы. Список использованной литературы содержит 142 источника.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Для чистого титана характерна невысокая прочность ($\sigma_b^{20} \approx 250 \dots 450$ МПа) в сочетании с высокой пластичностью ($\delta^{20} = 50 \dots 60$ %, $\psi^{20} = 70 \dots 90$ %) и технологичностью при обработке давлением, включая холодную штамповку. В связи с невысокой плотностью ($\rho \approx 4,5$ г/см³) он обладает преимуществами перед многими материалами по удельным прочностным характеристикам. Титан обладает высокой коррозионной стойкостью как в агрессивных средах (щелочные, кислотные среды), так и в естественных (морская вода, морская атмосфера). Эффективность применения титана во многих назначениях можно значительно повысить легированием и методами термической обработки.

Титан имеет две аллотропические фазы: низкотемпературную α и высокотемпературную β . Температура полиморфного превращения (далее — T_m) чистого титана составляет 882 ± 2 °С [?]. α -титан имеет гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ, hcp), а β -Ti объемноцентрированную кубическую (ОЦК, bcc) (см. Рисунок 1). Согласно литературным данным [1], в

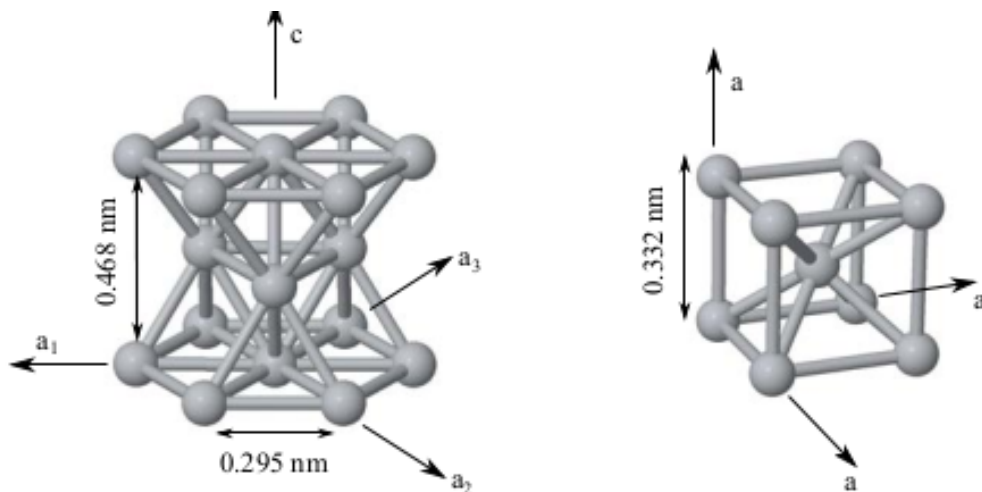


Рисунок 1 — Кристаллическая структура: слева — α -Ti (ГПУ) и справа β -Ti (ОЦК).

случае α -Ti параметры решетки составляют $a = 0,295$ нм и $c = 0,468$ нм, отношение $c/a = 1,587$ меньше идеального значения 1,633. Параметр решетки β -фазы составляет 0,332 нм [1]. Большое разнообразие свойств титановых сплавов зависит от присутствия, количества и морфологии этих двух фаз, которое связано с легированием, режимами деформации и термической обработки. Например, β -Ti обладает хорошей деформируемостью из-за большого количества систем скольжения, присутствующих в ОЦК-структуре. α -фазу отличает анизотропное механическое поведение, что является следствием кристаллографической анизотропии ГПУ-решетки. Так, например, модуль Юнга, перпендикулярный базисной плоскости, составляет 145 ГПа, в то время как он составляет лишь 100 ГПа, когда нагрузка прикладывается параллельно базисной плоскости [1].

1.1 Титановые сплавы. Классификация

Целенаправленное легирование титана различными химическими элементами и вместе с соответствующими режимами деформации и режимами термической обработки позволяют получать сплавы с требуемыми свойствами. Классификация легирующих элементов *обычно* основана на их влиянии на температуру полиморфного превращения ($T_{\text{пп}}$), как показано на Рисунке 2. Элементы Sn

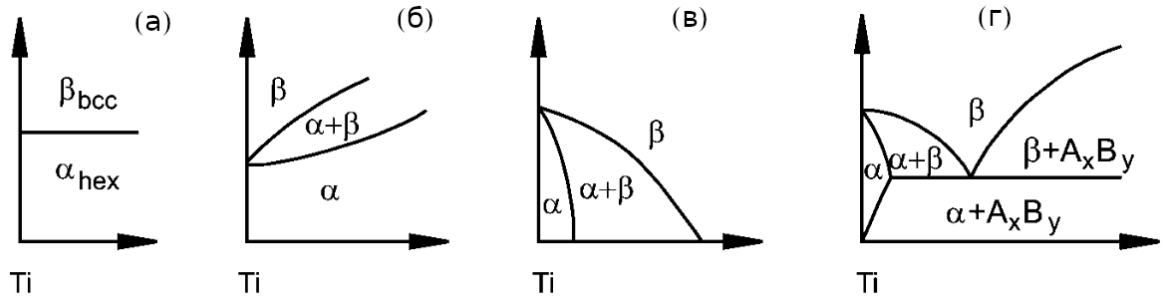


Рисунок 2 — Влияние легирующих элементов на фазовую диаграмму бинарных титановых сплавов [1] (слева направо): (а) нейтральные упрочнители (Zr, Sn); (б) α -стабилизаторы (Al, C, N, O); (в) изоморфные β -стабилизаторы (V, Nb, Mo, W); (г) эвтектоидные β -стабилизаторы (Fe, Cr, Mn, Si, Co, Ni, Cu).

и Zr относятся к так называемым *нейтральным упрочнителям* (см. Рисунок 2а), так как они слабо влияют на $T_{\text{пп}}$, но введение обоих этих элементов в количествах, используемых в промышленных сплавах, понижают $T_{\text{пп}}$ и поэтому логичнее относить их к β -стабилизаторам. Они увеличивают прочность как α , так и β -фазы в результате растворного упрочнения.

Элементы Al, O, N и C относятся α -стабилизаторами (Рисунок 2б), так как при легировании они расширяют область существования α -фазы.

Элементы Mo, V, Ta, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si и H (Рисунки 2в–2г) являются β -стабилизирующими элементами, снижающими $T_{\text{пп}}$, которые, в свою очередь, делятся на (см. Рисунок 2в) β -изоморфные (V, Nb, Mo, W, Ta) и (см. Рисунок 2г) β -эвтектоид-образующие (Fe, Cr, Mn, Si, Co, Ni, Cu) в зависимости от типа бинарной диаграммы состояния с титаном.

Легирующие элементы в титановых сплавах можно разделить также по их поведению в твердом растворе: на элементы внедрения (O, C, N, H) и элементы замещения (Al, V, Nb, Mo, W, Ta, Fe, Cr, Mn, Si, Co, Ni, Cu).

Основными в титановых сплавах являются диффузионное и сдвиговое (мартенситное) превращения [2]. Полиморфное превращение, контролируемое диффузией, происходит при малых скоростях охлаждения и реализуется по механизму зародышеобразования и последующего роста новых зёрен. При скоростях нагрева/охлаждения больше критической протекает бездиффузионное (мартенситное) превращение.

Наиболее распространена классификация сплавов по фазовому составу [1, 2, 3, 4]:

1. α -сплавы, структура которых представлена α -фазой.
2. Псевдо- α -сплавы, структура которых представлена α -фазой и небольшим количеством β -фазы и/или интерметаллидов (не более 5 %). Эти сплавы хорошо свариваются всеми видами сварки, термически не упрочняются их применяют в отожженном состоянии. Общие недостатки α - и псевдо- α -сплавов — сравнительно невысокая прочность и большая склонность к водородной хрупкости [5].
3. $(\alpha + \beta)$ -сплавы мартенситного класса, структура которых представлена α - и β -фазами. Сплавы этого типа могут также содержать небольшое количество интерметаллидов. Сплавы $(\alpha + \beta)$ -класса обладают широким диапазоном свойств, так как они включают в себя материалы, содержащие в отожженном состоянии примерно от 5 до 60 % β -фазы. Эти сплавы отличаются большим разнообразием структуры и свойств, благодаря возможности при легировании существенно изменять соотношение α - и β -фаз в отожженном состоянии, и благодаря применению не только отжига, но и закалки со старением. Значительное количество β -фазы обуславливает высокую технологическую пластичность $(\alpha + \beta)$ -сплавов и малую склонность к водородной хрупкости [6]. Хотя $(\alpha + \beta)$ -сплавы в отожженном состоянии обладают высокой прочностью при температурах, близких к комнатной, их временное сопротивление разрыву с повышением температуры снижается более интенсивно, чем у псевдо- α -сплавов, так что они оказываются менее жаропрочными. Высокие прочностные свойства $(\alpha + \beta)$ -сплавов в термически упрочненном состоянии сохраняются до сравнительно невысоких температур, так что дисперсионное твердение не может быть эффективно использовано для повышения жаропрочности $(\alpha + \beta)$ -сплавов. Механические свойства сплавов этого класса изменяются в довольно значительных пределах. Эти сплавы упрочняются путем закалки и старения, что позволяет получить в них высокопрочное состояние, но при пониженных характеристиках пластичности. Механические свойства сплавов $(\alpha + \beta)$ -класса очень чувствительны к типу и параметрам микроструктуры.
4. Некоторые авторы [7, 8] выделяют сплавы переходного класса, которые по структуре и протекающим в них превращениям занимают промежуточное состояние между двухфазными $(\alpha + \beta)$ - и псевдо- β -сплавами. В этих сплавах возможно образование ω -фазы.
5. Псевдо- β -сплавы со структурой, представленной одной β -фазой после закалки или нормализации из β -области. Структура этих сплавов характеризуется большим количеством β -фазы и небольшим количеством α -фазы. Эти сплавы в закаленном состоянии характеризуются высокой технологической пластичностью, хорошо обрабатываются давлением, обладают малой склонностью к водородной хрупкости. К недостаткам можно отнести: невысокую термическую стабильность; неудовлетворительную свариваемость, обусловленную ростом зерна в околошовной зоне; большой разброс механических свойств, вызванный химической неоднородностью (ликвацией) сплавов в связи

с высокой степенью их легирования и большой чувствительностью процесса старения к содержанию примесей внедрения.

6. β -сплавы, структура которых представлена термически стабильной β -фазой.

7. Сплавы на основе различных интерметаллидов титана.

Примеры сплавов разных классов, их средний химический состав, структурный алюминиевый эквивалент и молибденовый эквивалент приведены в Таблице 1.

Таблица 1 — Средний химический состав некоторых титановых сплавов разных классов. Приведены значения $[Al]_{стр}$ и $[Mo]_{стаб.}$.

Сплав	Средний хим. состав (мас. %)	$[Al]_{стр}$	$[Mo]_{стаб.}$
α -сплавы			
BT1-0	Нелегированный титан	0	0
BT-5	5,0Al	5	0
BT5-1	5,0Al-2,5Sn	5,8	0
Псевдо- α -сплавы			
OT4-0	0,8Al-0,8Mn	0,8	1,3
OT4-1	1,5Al-1,0Mn	1,5	1,7
OT4	3,5Al-1,5Mn	3,5	2,5
BT4	5,0Al-1,5Mn	5,0	2,5
Grade 9	3,0Al-2,5V	3,0	1,8
Ti 1100	6Al-2,75Sn-4Zr-0,4Mo-0,45Si	7,6	0,4
IMI834	5,5Al-4Sn-4Zr-0,5Mo-1Nb-0,4Si	7,5	0,8
BT18y	6,5Al-2,5Sn-4Zr-1Nb-0,7Mo-0,15Si	8,0	1,0
6242Si	6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,08Si	7,3	2,0
BT20	6Al-2Zr-1Mo-1V	6,3	1,7
TC5	5Al-2Zr-3Sn-2V	6,3	1,4
IMI829	5,6Al-3,5Sn-3Zr-1Nb	7,3	0,3
BT41	6Al-3Zr-4Sn-1Mo-1Nb-0,3Si-0,5W-0,1Fe	9	1,7
$(\alpha + \beta)$ -сплавы мартенситного класса			
BT6	6Al-4,5V	6,0	3,2
BT3-1	6Al-2,5Mo-2 Cr-0,3Si-0,5Fe	6,0	7,3
BT8	6,5Al-3,3Mo-0,3Si	6,5	3,3
BT9	6,5Al-3,3Mo-1,5Zr-0,25Si	6,8	3,3
BT14	4,5Al-3Mo-1V	4,5	3,7
BT16	2,5Al-5Mo-5V	2,5	8,6
BT23	5,5Al-2Mo-4,5V-1Cr-0,7Fe	5,5	8,9
BT25y	6,5Al-4Mo-4Zr- 2Sn-1V-1W-0,2Si	7,8	5,2
Продолжение на следующей странице			

Таблица 1 – продолжение Таблицы с предыдущей страницы

Сплав	Средний хим. состав (мас. %)	[Al] _{стр}	[Mo] _{стаб.}
Ti-662	6Al-6V-2Sn	6,7	4,3
Ti-6246	6Al-2Sn-4Zr-6Mo	7,3	6,0
(α + β)-сплавы переходного класса			
BT22	5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr	5,0	13,1
Ti-10-2-3	10V-2Fe-3Al	3,0	12,9
BT30	11Mo-6Sn-4Zr	0,7	15,3
VST 3553	3Al-5V-5Mo-3Cr	3,0	13,6
VST 55531	5Al-5V-5Mo-3Cr-1Zr	5,2	13,6
Псевдо-β-сплавы			
BT15	3Al-7 Mo- 11Cr	3,0	25,3
TC6	10Cr-4Mo-6V-3Al	3	25
15-3-3-3	15V-3Al-3Cr-3Sn	4,0	15,7
BT32	2,5Al-8,5Mo-8,5V-1,2Fe-1,2Cr	2,5	20,0
BetaC	8V-6Cr-4Mo-4Zr-3Al	3,7	19,7
Сплавы на основе интерметаллидов			
ВТИ-4	11Al-40Nb-1,0Mo-1,5Zr-1,5V-0,2Si		
ВИТ1	11Al-40Nb-0,5Mo-2,0Zr-1,0W-1,0Ta-0,2Si		
24-10-3-1	24Al-10Nb-3V-1Mo		
48-2-2	48Al-2Cr-2Nb (ат. %)		

Имеются классификации титановых сплавов и по другим признакам [2]: по структуре и свойствам в закаленном состоянии [7]; по способности упрочнения при старении; по стабильности β-фазы при закалке [9]; по уровню прочности; по назначению; по температуре эксплуатации; по способу производства (литейные и деформируемые).

1.2 Химические эквиваленты

Для комплексного анализа влияния всего набора легирующих элементов на фазовый состав и механические свойства используются интегральные характеристики химического состава — химические эквиваленты (ХЭ). В общем, ХЭ можно разделить на четыре группы:

1. Традиционные эквиваленты, используемые в металловедении титановых сплавов [10] (структурные и прочностные по Al и Mo), рассчитываемые из фактического химического состава и ХЭ, определяемые нормативной документацией на сплав BT18y.

2. Параметры, исторически восходящие к правилам Юм-Розери, определяющие способность химического элемента растворяться в металле с образованием твёрдого раствора: суммарное относительное различие атомных радиусов элементов сплава Δ , разница по электроотрицательности $\Delta\chi$ и средняя концентрация валентных электронов VEC (отличается от так называемой электронной концентрации e/a) [11, 12, 13, 14].
3. Два параметра \overline{Vo} и \overline{Md} так называемой « d »-электронной теории, разработанной Morinaga [15, 16] в 80-х годах прошлого столетия на основе квантовохимических расчетов небольших кластеров, воспроизводящих локальное расположение легирующих элементов в сплаве. Эта теория успешно используется для разработки и анализа свойств сплавов на основе Ni, Ti, Al и Mg. Так как $\overline{Vo} - \overline{Md}$ -карты применяются для описания стабильности β -фазы и $\beta \rightarrow \omega$ -превращения, поэтому в настоящей работе они рассматриваться не будут.
4. Составляющие свободной энергии Гиббса: энтальпийный и энтропийный слагаемые, соотношение между которыми определяет стабильность той или иной фазы. Эти ХЭ в настоящее время также успешно используются для разработки и классификации новых перспективных НЕА высокоэнтропийных (от *англ.* **High-Entropy Alloys**) сплавов [11, 17]. Рассматриваемые в настоящей работе псевдо- α -сплавы не относятся к группе НЕА, поэтому эти ХЭ здесь также рассматриваться не будет.

1.2.1 Традиционные химические эквиваленты

Для **комплексного** сопоставления разных химических составов в работе используются традиционные химические эквиваленты.

Rosenberg [18, с. 151] при разработке жаропрочных псевдо- α -титановых сплавов ввёл понятие эквивалента α -стабилизаторов и нейтральных упрочнителей по алюминию. За основную характеристику жаропрочности он выбрал *термическую стабильность*. За критерий термической стабильности Rosenberg принял удлинение не менее 10 % и поперечное сужение не менее 20 %, сохраненные образцами после их выдержки под напряжением 246 МПа при температуре 540 °С [2]. Если эти условия принять за критерий термической стабильности, то двойные сплавы Ti-Al теряют термическую стабильность в интервале концентраций от 8 до 9 мас. % алюминия. При дополнительном легировании сплавов Ti-Al оловом и цирконием содержание алюминия, при котором термическая стабильность становится неудовлетворительной, смещается к меньшим концентрациям, причём действие 1 мас. % Al эквивалентно действию 3 мас. % Sn и 6 мас. % Zr. Кислород в десять раз эффективнее, чем алюминий уменьшает термическую стабильность. Позднее в работе [19] влияние углерода и удвоенного содержания азота на условия образования α_2 -фазы в количествах, снижающих термическую стабильность псевдо- α -сплавов, было предложено приравнять к действию кислорода. Относительно влияния кремния на выделение α_2 -фазы нет общего

мнения. В работах [20, с. 563; 71] действие кремния выражено через алюминиевый эквивалент, как 4 мас. % Si. Таким образом, структурный эквивалент по алюминию, отражающий склонность сплава к выделению в сплавах α_2 -фазы (Ti_3Al), можно представить в следующем виде [21, 22]:

$$[Al]_{стр} = Al + \frac{Sn}{3} + \frac{Zr}{6} + 4 \cdot Si + 10 \cdot (O + C + 2N). \quad (1)$$

При $[Al]_{стр} > 9\%$ сплавы теряют термическую стабильность.

Прочностной эквивалент по алюминию [10]

$$[Al]_{пр} = Al + \frac{Sn}{2} + \frac{Zr}{3} + 3,3 \cdot Si + 20 \cdot O + 12 \cdot C + 33 \cdot N. \quad (2)$$

За основу оценки прочностного эквивалента по Al была взята эффективность растворного упрочнения от введения 1 мас. % α -стабилизаторов и *нейтральных упрочнителей* Zr и Sn. Повышение временного сопротивления титановых сплавов при введении 1 мас. % легирующего элемента в промышленные сплавы составляет: Al – 60, Sn – 30, Zr – 20, Si – 200, O – 1250, N – 2000 и C – 700 МПа/мас. % [10].

Наиболее сильное упрочняющее влияние на титан оказывают азот, затем кислород и углерод. В пределах, допускаемыми техническими условиями на сплавы, их действие можно считать аддитивным. Для суммарной оценки влияния этих элементов вводится *кислородный эквивалент*, выражаемый как (мас. %) [23]

$$[O]_{экр} = O + 0,66 \cdot C + 2 \cdot N. \quad (3)$$

Описание многокомпонентных титановых сплавов предполагает, что действие всех β -стабилизаторов можно выразить эквивалентным содержанием молибдена, при котором количество β -фазы, её стабильность, способность к превращениям в двойном сплаве системы Ti-Mo будут такими же, как и в рассматриваемом сплаве:

$$[Mo]_{экр} = \sum_i \frac{C''_{Mo}}{C''_i} \times C_i, \quad (4)$$

где C''_{Mo} и C''_i — вторая критическая концентрация молибдена и i -го легирующего β -стабилизатора [23]; C_i **массовый** процент содержания элемента. Суммирование проводится по всем легирующим β -элементам. Эквиваленты по молибдену [10, 2, 24]

$$[Mo]_{стаб.} = Mo + \frac{Nb}{3,3} + \frac{V}{1,4} + \frac{Cr}{0,6} + \frac{Fe}{0,4}, \quad (5)$$

$$[Mo]_{пр} = Mo + \frac{Nb}{3,3} + \frac{V}{1,7} + \frac{Cr}{0,8} + \frac{Fe}{0,7}. \quad (6)$$

Для сплава VT18y с учётом только основных легирующих β -стабилизаторов Mo и Nb прочностной молибденовый эквивалент и эквивалент стабилизации равны и поэтому можно записать

$$[\text{Mo}]_{\text{экв}} = \text{Mo} + \frac{\text{Nb}}{3,3}. \quad (7)$$

Кроме того, ОСТ 1 900013-81 на диски из сплава VT18y требует ограничение суммы ниобия и молибдена

$$\text{NM} = \text{Nb} + \text{Mo} \in [0,9; 2,1] \text{ мас. \%}. \quad (8)$$

Итак, структурные и прочностные эквиваленты являются интегральными параметрами, характеризующими влияние легирующих элементов на структуру, фазовый состав и прочность титановых сплавов. Структурный эквивалент по алюминию [25] (за рубежом его называют коэффициентом термостабильности $K_{\text{ТС}}$ [26]) характеризует суммарное влияние α -стабилизаторов и нейтральных упрочнителей на фазовый состав сплавов — условие образования интерметаллида Ti_3Al (α_2 -фазы), которое приводит к резкому снижению пластичности и термической стабильности сплавов. Считается, что эта фаза не образуется, если структурный эквивалент по алюминию не превышает 9 мас. %. Структурный эквивалент по молибдену характеризует суммарное влияние β -стабилизирующих элементов на фазовый состав сплавов (количество β -фазы, ее стабильность, способность к фазовым превращениям). Прочностные эквиваленты по алюминию и молибдену характеризуют суммарное влияние легирующих элементов на прочностные характеристики титановых сплавов. Прочностные эквиваленты целесообразно применять для α -, псевдо- α - и ($\alpha + \beta$)-сплавов, для которых влияние легирующих элементов на прочность можно считать линейным и аддитивным. Для псевдо- β - и β -сплавов эффект растворного упрочнения ослабляется с увеличением содержания легирующих элементов, и линейный закон упрочнения сменяется на параболический, так что при большом содержании легирующих элементов β - и псевдо- β -сплавов к растворному упрочнению снижается [2, 10]. Дальнейшее упрочнение этих сплавов достигается дисперсионным твердением при закалке и последующей низкотемпературной термической обработке.

1.2.2 Отношение Zr/Si

Цирконий, являясь химическим аналогом титана, не должен оказывать заметного влияния на выделение силицидов, но на практике в титановых сплавах его атомы играют заметную роль [23]. Легирование титановых сплавов цирконием сдвигает растворимость кремния к меньшим концентрациям. Так, например, введение 3 мас. % циркония в тройную систему Ti — Zr — Si уменьшает растворимость кремния с 0,40 мас. % до 0,15 мас. % при одновременном повышении эвтектоидной температуры с 860 °C до 940 °C [27].

В сплавах системы Ti — Zr — Si преимущественно выделяются силициды типа $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$ (S_1). Растворимость циркония в S_1 -силициде составляет 9 ат. %. При увеличении длительности

термической обработки за счёт развития превращения $\beta \rightarrow \alpha$ силицид обогащается атомами циркония и трансформируется в силицид $(\text{Ti,Zr})_6\text{Si}_3$ (S_2). При повышенном содержании циркония в сплаве возможно образования силицида типа $(\text{Ti,Zr})_2\text{Si}$ (S_3) с тетрагональной решёткой.

При образовании силицидов происходит объёмное сжатие решётки, которое негативно сказывается на *механической стабильности* материала. Подробно о понятии «механической стабильности» как универсальной мере сопротивления материала переходу в хрупкое состояние металла см. в обзоре [28]. Величина внутренних растягивающих напряжений зависит от соотношения кремния и металлов, образующих силицид, т. е. от отношения Ti/Si и Zr/Si . Так как увеличение содержания циркония приводит к росту вероятности формирования силицидов $S_{1, 2, 3}$, для анализа, наряду с традиционными ХЭ (1)-(8), в диссертационной работе использовалось отношение содержания циркония к содержанию кремния (мас. %)

$$[\text{Si}]_d = \frac{\text{Zr}}{\text{Si}}. \quad (9)$$

Несмотря на то, что и цирконий, и кремний содержатся также и в матрице, соотношение $[\text{Si}]_d$, по нашему мнению, всё же характеризует склонность образования силицидов $S_{1, 2, 3}$ в сплаве. Для марочного состава сплава ВТ18у значение $[\text{Si}]_d$ лежит в диапазоне 14...45.

Добавление в титан кремния до 0,5 мас. % приводит к повышению прочности (примерно 50 МПа на каждые 0,1 мас. %), но *его* присутствие снижает пластичность. Не ясно какой механизм (растворное упрочнение или образование дисилицида титана TiSi_2) приводит к повышению прочности и соответствующему снижению пластичности. Возможно работают оба механизма. Значительное влияние кремний оказывает на ударную вязкость, снижая её. Но при этом он оказывает положительное влияние на величину деформации ползучести. Например, в сплаве 6242Si при концентрации кремния 0,09-0,11 мас. % величина деформации ползучести имеет минимум. В сплавах без циркония минимальная деформация ползучести наблюдается при содержании 0,30-0,40 мас. % кремния. То есть для улучшения сопротивления ползучести величину $[\text{Si}]_d$ следует увеличивать. Вышеуказанное подтверждает необходимость введения в рассмотрение *нового* химического эквивалента $[\text{Si}]_d$, определяемого формулой (9).

1.2.3 Параметры правил фазовой стабильности Юм-Розери

В качестве дополнительных критериев, связанных с химическим составом сплава, были использованы параметры, исторически восходящие к правилам фазовой стабильности Юм-Розери [11]. Относительное различие атомных радиусов элементов сплава (суммирование ведётся по всем элементам сплава):

$$\Delta = 100 \times \sqrt{\sum_i x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (10)$$

где «средний радиус сплава» \bar{r} вычисляется как среднее атомное взвешенное атомных радиусов r_i (здесь x_i – атомные доли содержания каждого элемента в сплаве)

$$\bar{r} = \sum_i x_i r_i. \quad (11)$$

Заметим, что значения атомных радиусов в разных литературных источниках сильно отличаются [29, 11, 23]. В Таблице 4 (см. стр. 42) приведены радиусы из [11] и [23]. В настоящей работе для вычислений использовались значения из работы [11].

Среднеквадратичное отклонение электроотрицательностей $\Delta\chi$ по Полингу¹ вычисляется как (суммирование ведётся по всем элементам сплава)

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{\chi})^2}, \quad (12)$$

$$\bar{\chi} = \sum_i x_i \chi_i. \quad (13)$$

Другим параметром является концентрация валентных электронов, VEC (от *англ.* Valence Electron Concentration), которая оказалась полезной для определения фазовой стабильности интерметаллических соединений (суммирование ведётся по всем элементам сплава)

$$VEC = \sum_i x_i (VEC)_i. \quad (14)$$

Валентные электроны определяют поведение химического элемента в химических реакциях, то есть они участвуют в образовании химической связи и завершают электронный слой атомов, участвующих в ней. Чем меньше валентных электронов имеет элемент, тем легче он отдаёт эти электроны (проявляет свойства восстановителя) в реакциях с другими элементами. И наоборот, чем больше валентных электронов содержится в атоме химического элемента, тем легче он принимает электроны (проявляет свойства окислителя) в химических реакциях при прочих равных условиях. Параметр VEC, как было показано для большого количества сплавов, несёт более полезную информацию, чем электронная концентрация e/a [30, 12]. Величина e/a является параметром в правилах Юм-Розери, а VEC является ключевым для определения уровня Ферми в валентной зоне. Выбор между e/a и VEC зависит от задействованного механизма стабильности [13]. Согласно работам Mizutani *et al.* [13, 14], величину e/a трудно использовать в качестве универсального параметра при разработке новых сплавов, поскольку её значение не может быть однозначно присвоено переходному металлу, так как оно зависит от локального окружения. При описании сплавов переходных металлов более однозначной характеристикой является VEC.

¹Электроотрицательность χ — фундаментальное химическое свойство атома, количественная характеристика способности атома в химическом соединении смещать к себе общие электронные пары, то есть способность атомов притягивать к себе электроны других атомов

Значения параметров, необходимых для вычисления вышеприведённых химических эквивалентов приведены в Таблице 4 на странице 42.

1.3 Требования ОСТ к полуфабрикатам из сплава ВТ18у

Прежде чем перейти к обзору современных жаропрочных титановых сплавов, приведём требования, предъявляемые к полуфабрикатам из сплава ВТ18у. В Таблице 2 приведены требования ОСТ 1 90197 (штамповки дисков) и ОСТ 1 90006 (катаные прутки) для механических свойств, испытания которых проводится при комнатной температуре. В Таблице 3 приведены требования ОСТ 1 90197 (штамповки дисков) и ОСТ 1 90006 (катаные прутки) приведены требования к механическим свойствам, испытываемых при температуре 600 °С. В Таблицах 2 и 3 красным цветом приведены *минимальные* целевые значения механических свойств в дальнейшем используемые в диссертационной работе для оптимизации химического состава. В настоящей работе принято требование (рекомендовано ФГУП «ВИАМ») — общая пластическая деформация при ползучести через 100 часов δ_{100}^{600} не должна превышать 0,2 % (испытание проводится при напряжении 12 кгс/мм² (120 МПа) и температуре 600 °С). Например, максимальное значение для остаточной деформации при ползучести по стандарту одной из зарубежных двигателестроительных фирм для псевдо- α -сплава 6242Si (480 °С, 380 МПа, 100 часов) составляет 0,2 %.

Таблица 2 — Требуемые значения *низкотемпературных* свойств (комнатная температура).

ОСТ	σ_B^{20} , МПа	δ^{20} , %	ψ^{20} , %	КСУ, Дж/см ²	КСТ, Дж/см ²
90197 1,2 вес. кат.	910...1110	7	15	23	8
90197 3 вес. кат.	880...1080	6	14	23	8
90006 $\varnothing 18...25$ мм	911...1080	10	25	23	7
90006 $\varnothing 25...40$ мм	880...1080	10	25	23	7

Таблица 3 — Требуемые значения *высокотемпературных* свойств (600 °С).

ОСТ	σ_B^{600} , МПа	δ_{100}^{600} , %	τ_{265}^{600} , ч	τ_{275}^{600} , ч	τ_{295}^{600} , ч
90197	560			100	50
90006	560		100	50	

1.4 Современные жаропрочные титановые сплавы

Дадим несколько определений.

Жаропрочность – способность сплавов выдерживать механические нагрузки при высоких температурах в течение определенного длительного времени. Под жаропрочностью также понимают напряжение, вызывающее заданную деформацию, не приводящую к разрушению, которое способен выдержать металлический материал в конструкции при определенной температуре за заданный отрезок времени. **Ползучесть** – явление непрерывной деформации под действием постоянного напряжения. **Длительная прочность** – сопротивление материала разрушению при длительном воздействии нагрузки и температуры. Длительная прочность, кратковременная прочность при повышенных температурах и ползучесть – основные характеристики термостабильности и жаропрочности. Если учитываются время и напряжение, то характеристика называется пределом длительной прочности; если время, напряжение и деформация – пределом ползучести. Предел ползучести – это условное растягивающее напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенное время достигают заданной величины [31]. Предел длительной прочности характеризует условное напряжение, под действием которого материал при заданной температуре разрушается через определенный промежуток времени. **Жаростойкость** характеризует сопротивление металлов и сплавов газовой коррозии при высоких температурах.

Еще сравнительно недавно основным критерием при разработке жаропрочных сплавов была величина кратковременной и длительной прочности при определенной температуре. В настоящее время можно сформулировать целый комплекс требований к жаропрочным титановым сплавам, по крайней мере, для деталей авиационных двигателей. В зависимости от условий работы обращается внимание на то или иное определяющее свойство, величина которого должна быть максимальной, однако сплав должен обеспечивать необходимый минимум и по другим свойствам, как указано ниже [32]:

1. Высокая кратковременная прочность во всем интервале рабочих температур.
2. Удовлетворительные пластические свойства при комнатной температуре.
3. Термическая стабильность. Сплав должен сохранять свои пластические свойства после длительного воздействия высоких температур и напряжений: сплав не должен охрупчиваться в течение времени, сопоставимом с временем эксплуатации детали. Максимальные требования: сплав не должен охрупчиваться после воздействия температур и напряжений в условиях, заданных конструктором.
4. Высокое сопротивление усталости при комнатной и повышенных температурах. Предел выносливости гладких образцов при комнатной температуре должен составлять не менее 45 % предела прочности, а при 400 °С не менее 50 % предела прочности при

соответствующих температурах. Эта характеристика особенно важна для деталей, подверженных вибрациям в процессе работы, как, например, лопатки компрессоров.

5. Высокое сопротивление ползучести.
6. Длительная прочность с некоторым запасом должна превышать требуемое ОСТ значение.

В настоящее время можно выделить несколько направлений в разработке жаропрочных титановых сплавов, основные из которых: сплавы на основе упрочнения твердого раствора и сплавы на основе упорядоченных фаз.

Псевдо- α -сплавы. Разрабатываются на базе низкотемпературной α -модификации титана. О них более подробно речь пойдет ниже.

α_2 -сплавы на основе интерметаллида Ti_3Al типа «альфа-2», «супер-альфа-2» деформируются в горячем состоянии, но только с малыми степенями деформации и скоростями. Типичными представителями этой группы являются сплавы СТ5, ВТИ-2 (Россия), Ti-24-10-3-1 (США), TD-2 (Китай).

(орто+ β)-сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb : ВТИ-4, ВИТ1 [33].

γ -сплавы. Создаются на основе γ -алюминиды титана $TiAl$. Современные γ -сплавы содержат кроме алюминия другие легирующие компоненты (Nb, Cr, Mo, Zr, W). На сегодняшний день одним из наиболее инновационных разработок являются так называемые гамма-сплавы 3-его поколения типа TNM-B1 (Ti – 43,5Al – 4Nb – 1Mo – 0,1B), содержащие помимо алюминия ниобий, молибден и бор [34]. Сплавы на основе $TiAl$ в настоящее время считаются наиболее перспективными с точки зрения предельных рабочих температур. Они обладают высокими характеристиками жаропрочности, но имеют крайне низкую пластичность при комнатной температуре. Основные усилия их разработчиков и технологов направлены на повышение пластичности и рабочих температур (температур хрупко-вязкого разрушения). К этой группе относятся такие сплавы как АВВ (Швеция), 48-1-1S (Япония), 48-1S (ФРГ), 48-2-2 (США), 45-4-4BS (Англия) [34].

В настоящее время разрабатываются сплавы, которые условно обозначаются как **β -сплавы на основе интерметаллидов** ($TiCr_2$, Ti_3Si , Ti_5Si_3 , и др.) не содержащие алюминия: Ti – 16Cr – 4Zr – 0.35Si, Ti – 25Cr – 4Zr – 0.35Si, Ti – 40Cr – 4Zr – 0.35Si, Ti – 12Nb – 3Cr – 4Zr – 3.5Si [35].

Несмотря на использование различных систем легирования сплавов и формирования в них различных типов структур, на сегодняшний день не удалось получить для «гамма»-, «альфа-2»- и «супер-альфа-2»-сплавах достаточный и сбалансированный уровень прочностных, пластических

и жаропрочных свойств сплавов. Сплавы данных типов не обладают необходимой технологичностью для получения высококачественных деформированных полуфабрикатов – штамповок, прутков и листов; имеют низкие характеристики ударной вязкости и вязкости разрушения, что в целом ограничивает их использование [33]. Таким образом, несмотря на многочисленные исследования, полученный уровень механических свойств современных «гамма»-, «альфа-2»- и «супер-альфа-2»-сплавов не удовлетворяет требованиям конструкторов.

«Классические» традиционные жаропрочные титановые сплавы применяются для изготовления кожухов, дисков и лопаток вентилятора, компрессоров низкого и высокого давлений (КНД и КВД). При рабочих температурах до 550 °С могут применяться ($\alpha + \beta$)-титановые сплавы, при возможном кратковременном разогреве деталей до 600 °С применяются только псевдо- α -сплавы. Авторы работы [36] подразделяют сплавы на следующие группы по температуре эксплуатации:

1. Сплавы для изготовления деталей вентилятора и КНД (рабочие температуры до 300-350 °С) — ВТ6, ВТ22, Ti64, Ti-17, 6242Si, Ti-811, Ti6246, IMI318;
2. Сплавы для изготовления деталей КНД, КВД (рабочие температуры до 450-500 °С — ВТ8-1, ВТ9, 6242, 6242Si, Ti-811, IMI829, IMI834;
3. Сплавы для изготовления деталей КВД (рабочие температуры до 550 °С) — ВТ25у, IMI829, IMI834;
4. Сплавы для изготовления деталей КВД (рабочие температуры до 600 °С) — ВТ18у, IMI829, IMI834.

Место расположения различных титановых в современном двигателе сплавов показано на Рисунке 3.

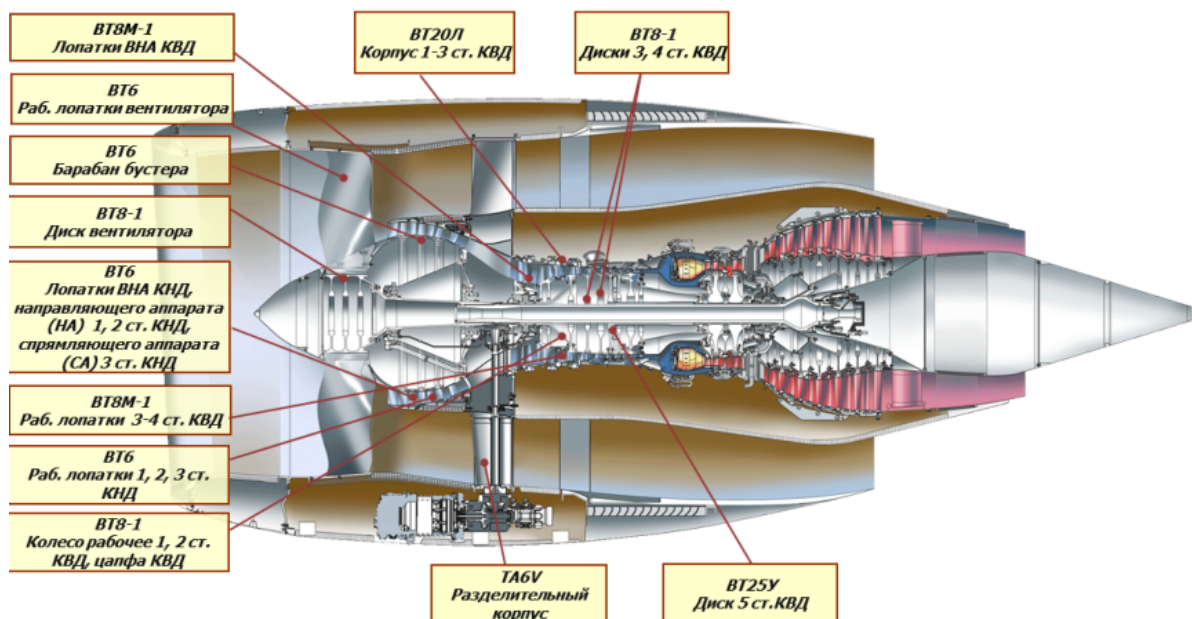


Рисунок 3 — Место расположения титановых сплавов в современном двигателе. С разрешения ОДК-Авиадвигатель.

1.5 Псевдо- α -сплавы. Принципы легирования. Фазовый состав

Псевдо- α -сплавы интенсивно начали изучаться с 1975 года, когда Seagle *et al* [37] сообщили, что добавление небольшого количества кремния Si ($\sim 0,1$ мас. %) улучшает сопротивление ползучести традиционных титановых сплавов.

Современные жаропрочные титановые псевдо- α -сплавы создаются на базе низкотемпературной α -модификации титана, имеющей ГПУ решетку, обладающую лучшим сопротивлением воздействию среды и нагрузок при повышенных температурах. В силу этого основным легирующим элементом этих сплавов является α -стабилизирующий элемент — алюминий, повышающий температуру полиморфного превращения ($T_{\text{пп}}$). При легировании также используются цирконий и олово, незначительно влияющие на $T_{\text{пп}}$ и фазовый состав сплава, но существенно влияющие на прочность основы при повышенных температурах. Поскольку возможности легирования перечисленными элементами ограничены в силу возможной потери термической стабильности, для прочностных и жаростойких свойств также в состав сплавов в небольшом количестве (1–2 мас. %) вводятся элементы, понижающие температуру полиморфного превращения (изоморфные β -стабилизаторы: Mo, Nb, W, Ta) [32, 38]. Кроме того, легирование этими элементами повышает технологическую пластичность.

Принципы легирования жаропрочных титановых псевдо- α -сплавов сводятся к следующим положениям [7, 10, 39, 40]:

1. Основа — многокомпонентные α -растворы, легированные α -стабилизаторами и нейтральными упрочнителями. При этом целесообразно стремиться к возможно большему содержанию этих элементов, но для обеспечения достаточной термической стабильности их содержание должно соответствовать условию $[Al]_{\text{стр}} \leq 9 \%$.
2. Легирование тугоплавкими изоморфными β -стабилизаторами (Mo, Nb, W, Ta) в интервале концентраций, в котором повышаются силы связи при рабочих температурах, а снижение $T_{\text{пп}}$ невелико.
3. Легирование кремнием, который блокирует дислокации и препятствует их переползанию и поперечному скольжению. Его содержание не должно существенно превышать предел растворимости в α -фазе, так как силициды, заметно не повышая жаропрочность, сильно снижают пластичность и технологичность сплавов.
4. Состав матричного раствора должен быть подобран таким образом, чтобы диффузионная подвижность атомов была по возможности минимальной и процессы, приводящие к укрупнению дисперсных фаз, протекали с наименьшей скоростью.

Алюминий, являясь α -стабилизатором, повышает $T_{\text{пп}}$, прочностные свойства и сопротивление ползучести, одновременно снижая плотность сплава. Его оптимальное содержание в сплаве не

должно превышать 6,7 мас. %. При бóльшем содержании алюминия сплав теряет стабильность из-за образования частиц интерметаллида Ti_3Al (α_2 -фаза), которые охрупчивают сплав (потеря термостабильности).

Цирконий несколько снижает $T_{пп}$, но увеличивает прочность при комнатной и повышенной температурах. Его использование в количествах больших, чем 5-6 мас. % приводит к потере пластичности и сопротивления ползучести.

Олово — упрочнитель твердого раствора, дополняющий алюминий и позволяющий получать высокую прочность при повышенных температурах с несколько меньшей потерей термостабильности и пластичности, чем в случае введения избыточного количества алюминия. Оптимальное содержание олова – 2...4 мас. %.

Молибден обеспечивает высокую прочность и длительную прочность при повышенных температурах, обеспечивает возможность повышения прочности и жаропрочности при низкотемпературной ступени отжига сплава, повышает температуру рекристаллизации сплава. Вместе с тем, молибден снижает $T_{пп}$, а при его содержании выше 0,6-0,7 мас. % он вызывает понижение сопротивления ползучести. Молибден, кроме того, сдерживает возможное образование упорядоченной α_2 -фазы, что позволяет максимально повышать содержания алюминия.

Ниобий повышает сопротивление окислению сплава при высокотемпературных выдержках, если его количество не превышает пределов растворимости в α -фазе и не способствует образованию β -фазы совместно с другими β -стабилизаторами. Обычно его количество не превышает 1 мас. %.

Кремний является элементом, отношение к которому крайне противоречиво. По одним данным [26], кремний является важнейшим элементом в жаропрочных титановых сплавах, поскольку увеличивает прочность сплавов при всех температурах и оказывает значительное влияние на их сопротивление ползучести. В другом источнике [41], авторы установили, что при содержании в титановом сплаве циркония в количестве 4 мас. % минимальная деформация при испытаниях на ползучесть обнаруживается при содержании кремния в сплаве не более 0,1 мас. %. Несколько групп исследователей [42, 37, 43, 44, 45] предположили, что кремний диффундирует к ядрам дислокаций, блокируя их, что увеличивает сопротивление ползучести по механизму твердо-растворного упрочнения. Другие же авторы [46, 47] доказали, что уменьшение общей деформации при ползучести зависит от выделения силицидов. Некоторые исследователи предложили компромисс и аргументировали его состоятельность: поведение псевдо- α -сплавов при легировании кремнием это результат комбинации обоих вышеупомянутых механизмов [48]. Несмотря на то, что дискуссия по этому вопросу до сих пор открыта, ясно, что медленная миграция кремния в титане играет

ключевую роль в формировании комплекса высокотемпературных механических свойств псевдо- α -сплавов [1, 42]. С увеличением содержания кремния (до 0,5 мас. %) в чистом титане происходит увеличение его прочности (порядка 50 МПа на каждые 0,1 мас. % Si). Дальнейшее увеличение его содержания ведёт к менее интенсивному повышению прочности. Пластичность при изгибе достаточно высокая для сплавов, содержащих до 0,5 мас. % кремния. При увеличении его содержания она постепенно снижается. Значительное влияние кремний оказывает на ударную вязкость. Повышение содержания кремния в сплавах Ti – Si от 0,1 до 0,75 мас. % сопровождается снижением KCU от 1,4 до 0,15 Дж/см².

Элементы внедрения такие как O, N, H и C повышают прочностные механические свойства титана и его сплавов, но отрицательно влияют на пластические характеристики [49, 50, 51].

В общем, при разработке таких сплавов важно учитывать как алюминиевый эквивалент, повышение которого, как известно, снижает пластичность титановых сплавов, так и молибденовый. На Рисунке 4 представлена диаграмма в координатах $[Mo]_{пр} - [Al]_{пр}$. На диаграмму нанесены основные жаропрочные сплавы, применяемые в настоящее время. Из всего перечня сплавов только три, предназначенные для кратковременной работы при температуре 600 °С, используются на практике. Это сплавы: Ti-1100, IMI834, BT18y. Каждый из этих сплавов имеет свои преимущества и недостатки [41, 52, 53]. Так, сплав Ti-1100 имеет бóльшую термостабильность, чем два других сплава, но, вместе с тем, меньшую жаропрочность. Жаростойкость при 760 °С у сплава Ti-1100 выше, чем у IMI834 [54]. Кроме того, сплав Ti-1100 достаточно сложен в технологическом отношении. Сплав BT18y имеет более высокие характеристики прочности, жаропрочности, но отличается меньшей термостабильностью из-за большего содержания алюминия. Третий сплав — IMI834 — является компромиссом между первыми двумя. Следует также заметить, что все сплавы, предназначенные для кратковременной работы при температуре до 600 °С (IMI834, BT18y, Ti-1100), содержат предельно возможное количество α -стабилизаторов и нейтральных упрочнителей, обеспечивающих их относительную термостабильность. Дальнейшее увеличение их количества в сплаве неизбежно приведет к появлению нестабильности, а уменьшение их количества вызовет падение жаропрочных свойств.

Все попытки получить лучшую комбинацию свойств за счет изменения состава к успеху не приводят. Приобретая что-нибудь в одном комплексе свойств, мы тут же теряем в другом. Таким образом, **считается**, что на сегодняшний день определен оптимальный круг легирующих элементов и их содержание в сплаве, обеспечивающий получение относительно высокого уровня эксплуатационных характеристик при повышенных температурах. К таким элементам относятся: Al, Zr, Sn, Mo, Nb, Si и элементы внедрения C, O и N. В этом списке каждый элемент выполняет свои функции, которые были рассмотрены выше.

Разработанные к настоящему времени составы сплавов до недавнего времени считались вполне удовлетворительными. Однако, в настоящее время увеличиваются скорости полёта летательных аппаратов и возрастает температура аэродинамического нагрева их узлов. Происходит переоценка требований к деталям из жаропрочных титановых сплавов, и на первый план выходят

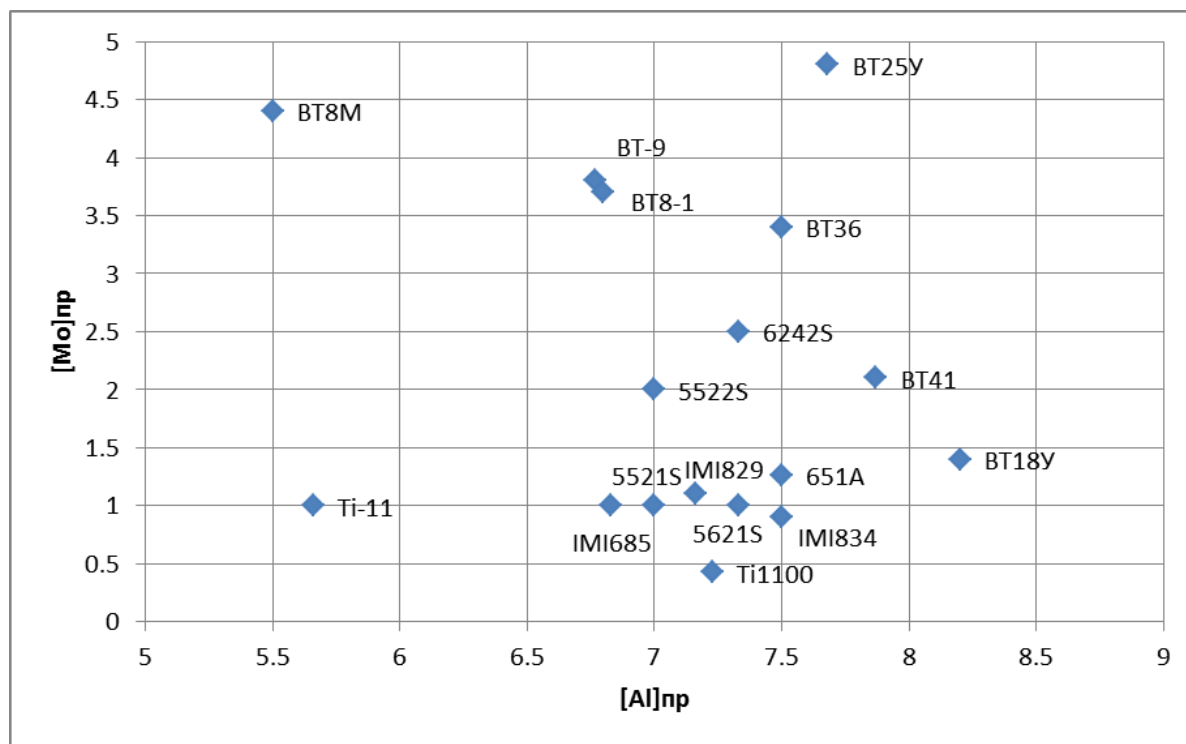


Рисунок 4 — Диаграмма, характеризующая взаиморасположение жаропрочных титановых сплавов в зависимости от прочностного алюминиевого и молибденового эквивалентов [41].

показатели экономичности и ресурса, а последний в подавляющей степени определяется интенсивностью взаимодействия с окружающей средой, т. е. скоростью окисления (жаростойкостью).

1.6 Ползучесть в псевдо- α -сплавах. Влияние быстрых диффузоров

Как говорилось выше, ползучесть металла является одной из основных характеристик жаропрочности, поэтому ей уделяется много внимания. При ползучести сплавов обычно наблюдаются три стадии: 1) неустановившаяся ползучесть, 2) установившаяся ползучесть и 3) разрушение [55]. Во время неустановившейся ползучести скорость деформации сначала высока, а затем со временем замедляется. Во время установившейся ползучести скорость деформации достигает минимума и становится почти постоянной. Разрушение происходит на последней стадии, когда скорость деформации экспоненциально увеличивается со временем.

Существует несколько механизмов ползучести, к наиболее важным из которых для титановых сплавов следует отнести: (1) диффузионную ползучесть и (2) ползучесть, обусловленную подвижностью дислокаций. Оба механизма контролируются температурой и диффузией. Первый механизм заключается в миграции атома с одной грани зерна к другому зерну, что приводит к деформации зерна. Это может происходить в объеме (ползучесть по Набарро-Херрингу) (см. Рисунок 5а) или вдоль границы зерен (ползучесть по Коблу) (см. Рисунок 5б). Эти два процесса обычно наблюдаются в области малых напряжений. Второй механизм связан с движением дислокаций. Дислокации могут двигаться вдоль плоскости скольжения, пока не встретят препят-

ствии, например, растворенный атом или дисперсное выделение. Однако, если атомы в нижней части полуплоскости удаляются, дислокация может подняться на другую плоскость скольжения и преодолеть препятствие, как схематично показано на Рисунке 5в [42].

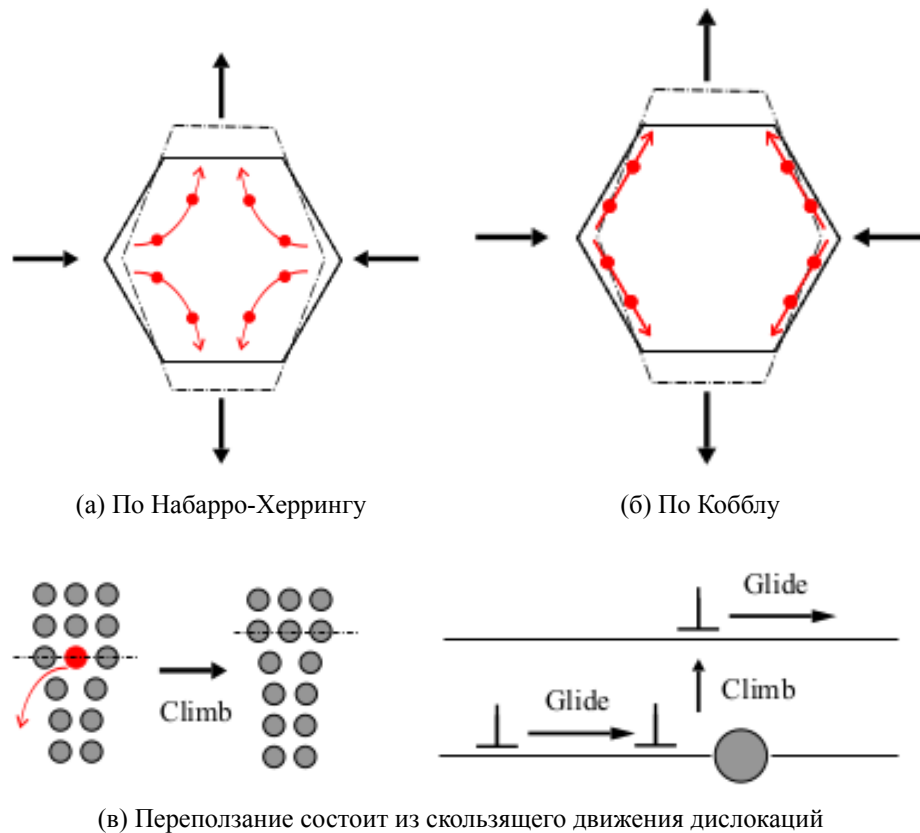


Рисунок 5 — Схематическое изображение механизмов ползучести: в диффузионном механизме деформация зерна происходит из-за диффузии атомов (а) в объеме (ползучесть по Набарро-Херрингу); (б) или по границе зерен (ползучесть по Кобблу); (в) ползучесть при переползании состоит из скользящего движения дислокаций [42].

В случае псевдо- α -сплавов последний механизм определяет ползучесть этих сплавов [56, 57]. Это подтверждается ПЭМ-анализом механизма ползучести в псевдо- α -сплавах [56, 58]. На Рисунке 6 показана дислокация $a - 1/3[11\bar{2}0]$, закрепленная порогом (обозначена буквой «j») на винтовом сегменте в α -фазе во время ползучести сплава 6242Si [56]. В псевдо- α -сплавах движение дислокаций, в основном, происходит внутри α -зерен [56]. В своих работах Es-Souni сосредоточился на изучении неустановившейся ползучести сплавов 6242Si и Ti-834 [59, 60]. Он сообщил, что размер зерен и морфология α - и β -фаз играют ключевую роль в неустановившейся ползучести. Сопротивление неустановившейся ползучести увеличивается при изменении морфологии от глобулярной к морфологии корзиночного переплетения; и от крупного к мелкому зерну. Также показано [59, 60], что присутствие силицидов увеличивает сопротивление ползучести за счет закрепления дислокаций. Установившееся ползучесть зависит от размера и морфологии β -зерна, а также от легирующих элементов, термической обработки и времени старения [37, 43, 61, 62].

На улучшение *установившейся* ползучести псевдо- α -сплавов влияют три основных фактора: легирование кремнием [37, 43], пластинчатая морфология [61] и уменьшение α -зерна [37, 43, 61].

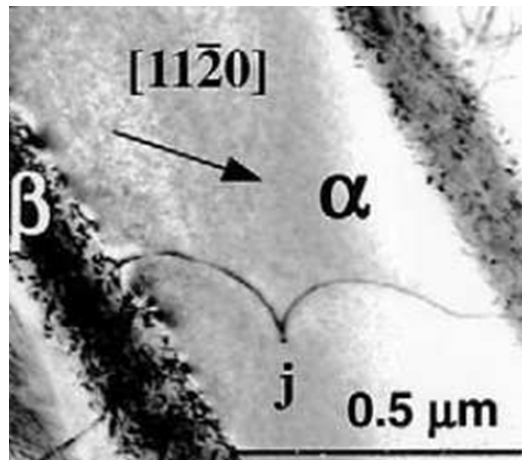
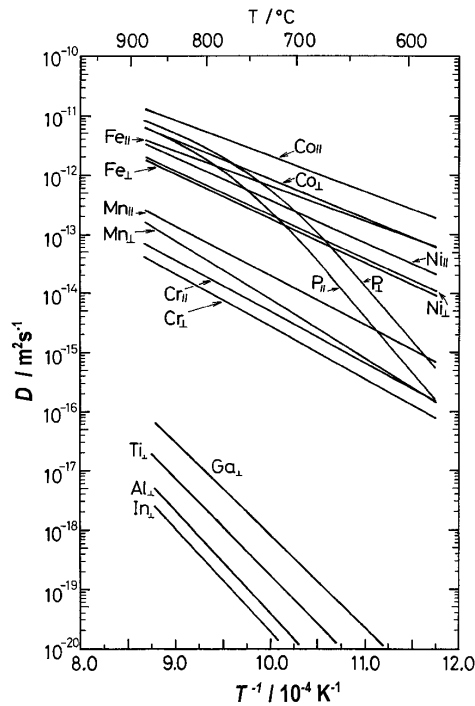


Рисунок 6 — ПЭМ-изображение порога (помечено буквой «j») сегментов винтовой дислокации в α -фазе при ползучести сплава 6242Si [56].

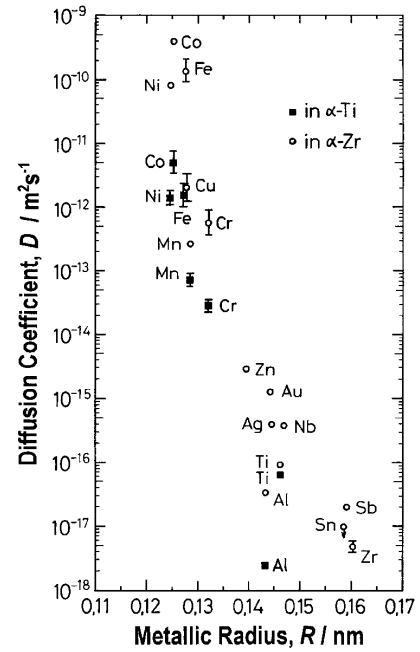
Титан, цирконий и гафний известны как «открытые» металлы из-за необычно большого отношения ионных радиусов к атомным по сравнению с другими ГПУ металлами (Mg, Zn, Cd) [63, 64, 65]. Как следствие, некоторые металлические примесные атомы с относительно небольшими атомными радиусами растворяются в открытых металлах межузельно [56, 66] и аномально быстро диффундируют за счет прямого межузельного механизма или, возможно, какого-либо другого связанного с межузельным механизмом. На Рисунке 7а представлена температурная зависимость коэффициентов самодиффузии и диффузии некоторых элементов в α -титане. Такие быстро диффундирующие примеси как Co, Ni и Fe сильно ускоряют самодиффузию в матричном материале, особенно в низкотемпературном диапазоне ниже $T_{\text{пп}}$. Свойства ползучести Ti-сплавов снижаются из-за присутствия таких элементов [61, 67, 66, 68, 69, 58].

Hoод в ряде работ [70, 71] продемонстрировал явную корреляцию между размерами атома и коэффициентом диффузии примеси в Pb в α -Zr. Подобная корреляция имеет место и для диффузии в α -Ti. На Рисунке 7 показана зависимость коэффициентов самодиффузии и диффузии в α -титане при 1100 K от металлического радиуса [72]. Детали расчетов радиусов можно найти в [72, 73, 74, 75]. Как видно из Рисунка 7, Co, Ni и Fe имеют коэффициент диффузии на 5 порядков больше, раз больше, чем коэффициент самодиффузии [76, 77, 78].

Как хорошо известно, взаимодействие растворенных веществ и вакансий тесно связано со свойствами ползучести сплавов. Ну *et al* [79] проанализировали взаимосвязь между энергией связи пар «растворенное вещество-вакансия» и свойствами ползучести Ti, используя квантовые *ab initio* расчеты. Они показали, что вещества, которые притягиваются вакансией, улучшают сопротивление ползучести.



(а) Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии и диффузии в α -титане [72].



(б) Зависимость коэффициентов самодиффузии и диффузии в зависимости от металлического радиуса при 1100 К в α -Ti and α -Zr. [72]

Рисунок 7 — Зависимость коэффициентов диффузии от температуры и атомного радиуса.

Они предположили, что вакансии можно рассматривать как атомы замещения с наибольшей разницей в размерах и большим упругим взаимодействием с дислокациями. Вакансии притягиваются к дислокациям и «растворяются» в ней. Следовательно, вакансия может заставить атом растворенного вещества перемещаться в дислокацию, способствуя твёрдорастворному или дисперсионному упрочнению. В работе [79] проведено сравнение рассчитанной энергии взаимодействия растворенного вещества с вакансией (см. Рисунок 8) и экспериментальной информации о высокотемпературной ползучести. Несмотря на то, что механизмы, с помощью которых растворенные вещества влияют на свойства ползучести сплавов, очень сложны, авторы [79] нашли простую взаимосвязь между взаимодействием растворенного вещества с вакансией и свойствами ползучести при высоких температурах. Те растворенные вещества, которые притягивают вакансию, увеличивают сопротивление ползучести, в то время как вещества отталкивающие вакансии не оказывают положительного влияния на сопротивление ползучести псевдо- α -сплавов. Взаимодействие растворенных примесей и вакансий может быть одним из важных факторов, связанных со свойствами ползучести в α -Ti. Несмотря на то, что хром также притягивает вакансии, его влияние на свойства ползучести не были обнаружены [80, 61]. В частности, это противоречит требованию одной из фирм для сплава 6242Si — ограничивать содержание хрома до минимальных пределов (порядка нескольких десятков ppm). Стандарт этой фирмы вводит эквивалент по железу, который выражается как

$$[\text{Fe}] = \text{Fe} + \text{Cr} + 6 \cdot \text{Ni}, \quad (15)$$

т. е. влияние хрома на сопротивление ползучести по эффективности приравнивается железу. Однако, не смотря на то что, коэффициент диффузии в титане максимален у кобальта, исследованию диффузии кобальта посвящено мало работ, среди которых можно выделить статью Nakajima *et al* [77]. Также в диапазоне температур 600...900 °C имеет место аномально резкий рост коэффициента диффузии фосфора, что также находит отражения в литературе [81].

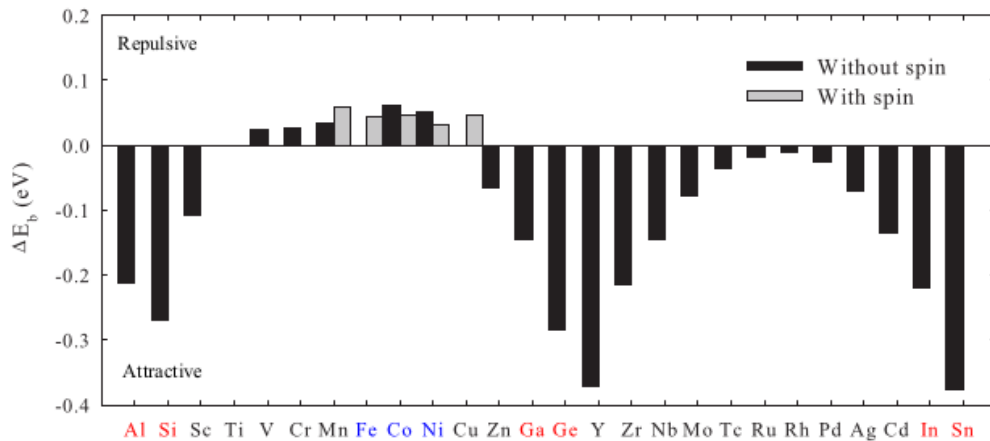


Рисунок 8 — Энергии связи пары растворенное вещество-вакансия в α -Ti оценены с помощью расчетов *ab initio* [79]: **синие метки** идентифицируют быстрые диффузоры.

Как показано на Рисунке 9, небольшие добавки Fe и Ni значительно увеличивают деформацию ползучести в псевдо- α -сплавах, таких как бета-отожженный 6242Si [69]. Russo *et al* [69] рекомендуют ограничивать уровень Fe до 0,05 мас. % и уровень Ni до 0,01 мас. % из-за их негативного влияния на поведение ползучести при высоких температурах. Исследователи до сих пор обсуждают причину такого поведения. В своей работе Thiehsen *et al* сообщили о тенденции Fe и Ni к сегрегации в β -фазе [61]. Выше говорилось, что Co, Ni и Fe могут растворяться не только как заме-

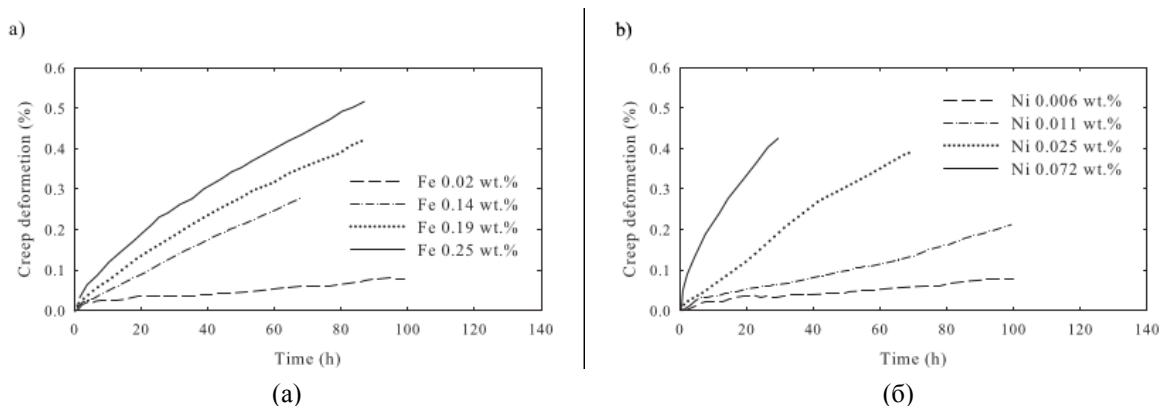


Рисунок 9 — Эффект влияния (а) Fe (при содержании 0.006-0.008 мас. % Ni) и (б) Ni (при содержании 0.02-0.03 мас. % Fe) на деформацию при ползучести сплава 6242Si (после β -отжига) [69]. В обоих случаях условия испытания: 566 °C, 172 МПа.

щающие, но и как межузельные атомы в α -Ti [56, 66]. Эта двойственность экспериментально подтверждена работой Yoshida *et al* [82]. Они проанализировали высокотемпературные (472...850 °C)

мёссбауэровские спектры Fe в α -Ti в процессе легирования ^{57}Co [82]. Их результаты показывают, что замещающие и межузельные атомы Fe находятся в равновесном состоянии. Из-за этого двойственного поведения они могут образовывать пары «атом-вакансия», уменьшающие энергетический барьер самодиффузии и, следовательно, должны иметь отрицательное влияние на свойства ползучести. Это предположение основано на том факте, что очень незначительное добавление этих элементов значительно ускоряет самодиффузию [64]. Более высокие коэффициенты самодиффузии приводят к большей подвижности дислокаций, увеличивая скорость деформации [41]. Это также подтверждается работой Gollapudi *et al* [83], которые оценили скорость перестановки (перегруппировки) дислокаций во время устойчивой ползучести в Ti834, содержащем высокие и низкие концентрации Fe и Ni. Их результаты при 873 К, 923 К и 973 К для различных приложенных напряжений обобщены на Рисунке 10. Скорость перегруппировки выше в случае бóльшего содержания Ni и Fe [83], что указывает на бóльшую подвижность дислокаций. Ускорение самодиффузии связано с механизмом диффузии этих элементов [84, 85, 86, 87, 88]. Быстрая диффузионная миграция самих диффузоров и усиление самодиффузии значительно влияет на ползучесть псевдо- α -сплавов. Следовательно, глубокое понимание механизма диффузии этих элементов в α -Ti требуется для разработки псевдо- α -сплавов с повышенными свойствами ползучести. Анализ различных механизмов ускорения диффузии можно найти в обзорах [72, 42].

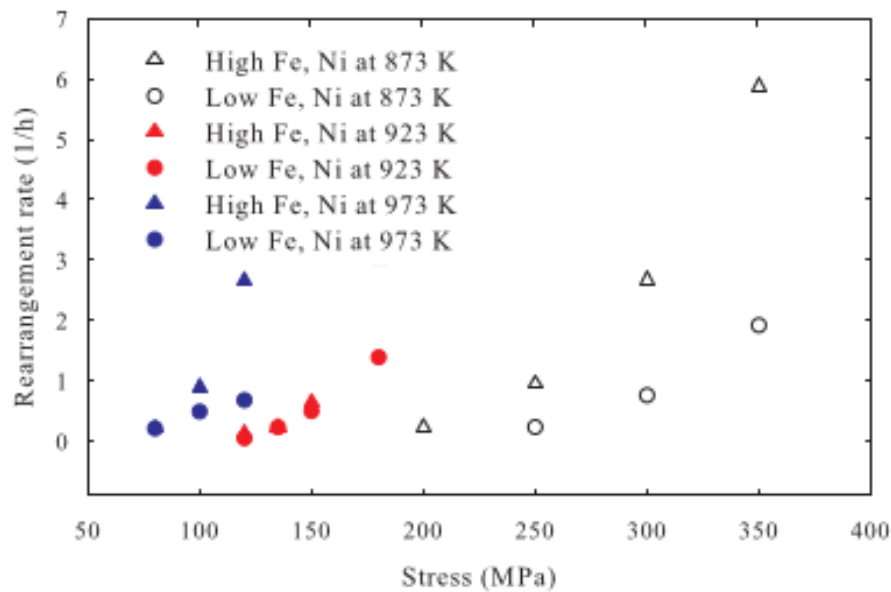


Рисунок 10 — Скорость перераспределения дислокаций во время стационарной стадии ползучести в сплаве Ti834, содержащем высокие (треугольники) и низкие (кружки) концентрации Fe и Ni при температурах 873 К (белые), 923 К (красные) и 973 К (голубые) [83].

1.7 Легирование РЗМ

Редкоземельные элементы (*аббр.* РЗМ, РЗЭ, TR, REE, REM) — группа из 17 элементов (см. Рисунок 11), включающая скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La) и *лантаноиды* (церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu). Ред-

21 Sc Scandium 44.956																	
39 Y Yttrium 88.906																	
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967			

Рисунок 11 — Группа редкоземельных элементов.

коземельные элементы, как отмечается в литературе [89], являются *перспективными* для микролегирования титановых сплавов. Они являются ярко выраженными гомофильными элементами (т. е. понижающими свободную энергию границ зерен поликристаллического сплава, неравномерно распределенные по объему металла и концентрированные преимущественно по границам зерен); при незначительном их количестве в сплаве концентрация их на границе может быть большой [89].

Взаимодействие титана с РЗМ, а именно с лантаном, церием, неодимом, гадолинием, иттрием и скандием было исследовано Савицким Е. М. и Бурхановым Г. С. [90]. Расчетные бинарные диаграммы Ti-РЗМ (за исключением диаграммы с прометием Ti-Pm) можно найти на сайте CRCT (Centre for Research in Computational Thermochemistry) [91].

В общем, бинарные диаграммы титана с РЗМ можно разделить на несколько групп по поведению сплавов при кристаллизации и в твердом состоянии. Так, при кристаллизации можно выделить группы:

1. Перитектика (Eu).
2. Экстремум (Sc).
3. Эвтектика (Y, Tm, Er, Lu).
4. Монотектика (Dy, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb).

В твердом состоянии по влиянию на $T_{пп}$ РЗМ можно разделить на три группы:

1. β -стабилизаторы (Sc, Y, Dy).
2. α -стабилизаторы (La, Er, Nd, Ce, Pr, Sm, Gd, Tm, Lu, Tb).
3. Yb не влияет на $T_{пп}$.

Для Eu и Ho диаграмм не было найдено, хотя, например, изучалась тройная система Al – Ho – Ti [92].

Как известно, наиболее стабильными являются те химические соединения, которые имеют максимальные отрицательные значения изобарного потенциала их образования. РЗМ — модификаторы, образующие тугоплавкие оксиды с высокой температурой плавления, которые служат центрами кристаллизации. РЗМ являются также очень сильными раскислителями для титановых сплавов [93, 89, 94]. Сродство к кислороду и отрицательные значения параметра изобарного потенциала образования окислов ($-\Delta H$) РЗМ велики: для Y_2O_3 равно 1758 Дж/моль, для Gd_2O_3 равно 1790 Дж/моль и для Dy_2O_3 равно 1935 Дж/моль. У титана этот параметр ($-\Delta H$) в два раза меньше и его значение для образования диоксида титана TiO_2 составляет 916 Дж/моль. Сродство к кислороду у РЗМ в два раза выше, чем у титана, что обеспечивает эффективное уменьшение кислорода на границах, что очень важно для повышения эксплуатационной надежности работы сплава [95].

Для сплавов, легированных кислородом, эффект улучшения при введении РЗМ будет более значительным; он частично уменьшит негативное влияние кислорода на эксплуатационные характеристики сплава [96].

РЗМ образуют тугоплавкие соединения с легкоплавкими примесями, улучшают структуру окисной пленки, что очень важно для высокопрочных, а особенно, для жаропрочных конструкционных титановых сплавов. Кроме того, РЗМ, увеличивая поверхностное натяжение и создавая тонкие обволакивающие пленки на поверхности растущей фазы, тормозят рост последней. Эффективное влияние оказывают РЗМ на процесс сварки и качество сварных швов, как в результате модифицирующего действия их, так и в результате уменьшения концентрации кислорода на границах и в приграничных зонах.

В работе [89] было показано, что при введении Dy и Y на листах толщиной 2 мм в сплаве BT15 наблюдалось улучшение механических свойств, причем в большей мере, чем на прутках. Это можно объяснить тем, что обладая большим сродством к кислороду, чем титан, РЗМ может способствовать образованию на поверхности листового материала более устойчивой окисной пленки, затрудняющей проникновение кислорода вглубь металла [89, 97]. После нагрева при 750 °C/1 ч, окисляемость, оцениваемая по привесу металла на единицу площади, для сплава BT15 соответствует 0,85 мг/см², BT15 с 0,5 мас. % Dy – 0,47 мг/см², BT15 с 0,02 мас. % Y – 0,53 мг/см², а для сплава BT15 с 0,1 мас. % Y – 0,48 мг/см². Следовательно, РЗЭ в указанных количествах уменьшают окисляемость сплава BT15 в 1,5-2 раза. При введении в сплав BT15 0,02 мас. % Gd и 0,1 мас. % Dy относительное удлинение листов в отожженном состоянии повышается с 12 до 22 %, а при введении 0,02-0,1 мас. % Y – до 20-23 %, т. е. достигается почти двукратное увеличение пластичности. Вероятнее всего такой факт резкого увеличения пластичности может быть объяснен тем, что редкоземельные металлы связывают кислород и азот, освобождая тем самым решетку от элементов внедрения [95]. Как отмечает автор [95], это может послужить **основой и фундаментом** создания повышенной стойкости (жаростойкости) титановых сплавов к окислению.

Несмотря на обширные **фундаментальные исследования** в области микролегирования титановых сплавов редкоземельными металлами, проведенные ФГУП «ВИАМ» [96, 97, 95, 98, 99, 100], всё же не было обнаружено их негативного влияния на свойства сплавов из-за формирования во время кристаллизации нерастворимых при последующей термо-механической обработке оксидов РЗМ (см. Рисунок 12 [101]) с высокой температурой плавления (и соединений с другими элементами).

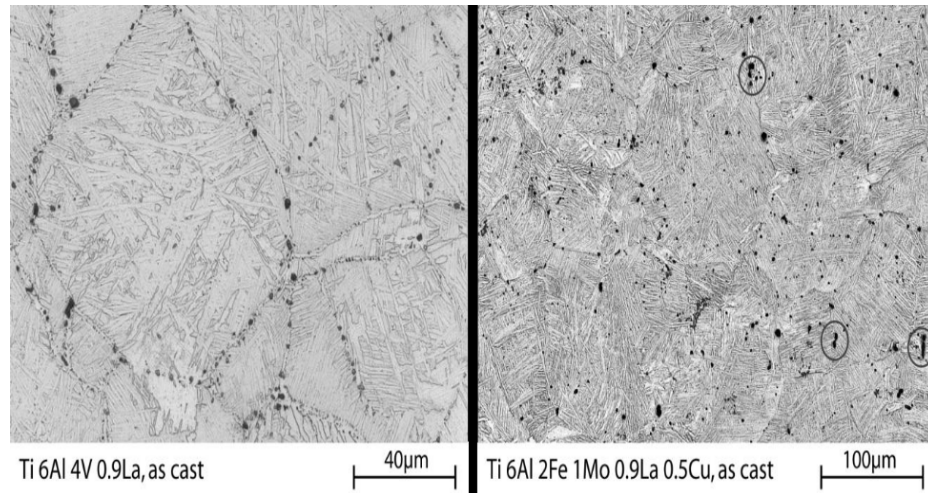


Рисунок 12 — Распределение частиц в двух различных сплавах, содержащих лантан. Слева: Ti-6Al-4V-0,9La, частицы в основном расположены по границам зёрен. Справа: Ti-6Al-2Fe-1Mo-0,9La-0,5Cu, частицы на границе зерен сравнительно большие (круги) и внутри зерен находятся дополнительные мелкие частицы [101].

В зарубежной литературе давно обсуждаются преимущества и недостатки этого явления [102, 103, 104, 105]. Отмечается высокая степень модифицирования литого зерна при микролегировании РЗМ. На ВСМПО эксперимент по освоению изготовления горячекатаных прутков из сплава Ti-6Al-4V-0,08Gd не продемонстрировал положительных результатов: в основном металле прутков присутствие гадолиния обнаружено не было, однако в порах, образовавшихся при прокатке, он был обнаружен совместно с повышенным содержанием кислорода. На Рисунке 13 показан участок фазовой диаграммы Gd-O [107]. Температура плавления гадолиния составляет 1586 °C, а соединения Gd₂O₃ 2420 °C, и энтальпия образования составляет минус 1790 Дж/моль. Это говорит о том, что при микролегировании чистым гадолинием (или порошкообразным гадолинием, покрытым оксидной плёнкой), после вакуумно-дугового переплава весь гадолиний будет входить в состав частиц окислов.

1.8 Жаростойкость

В работе [108] была исследована окисляемость и диффузия газов в металл при нагреве на воздухе титановых сплавов с различным фазовым составом. Были исследованы титановые сплавы

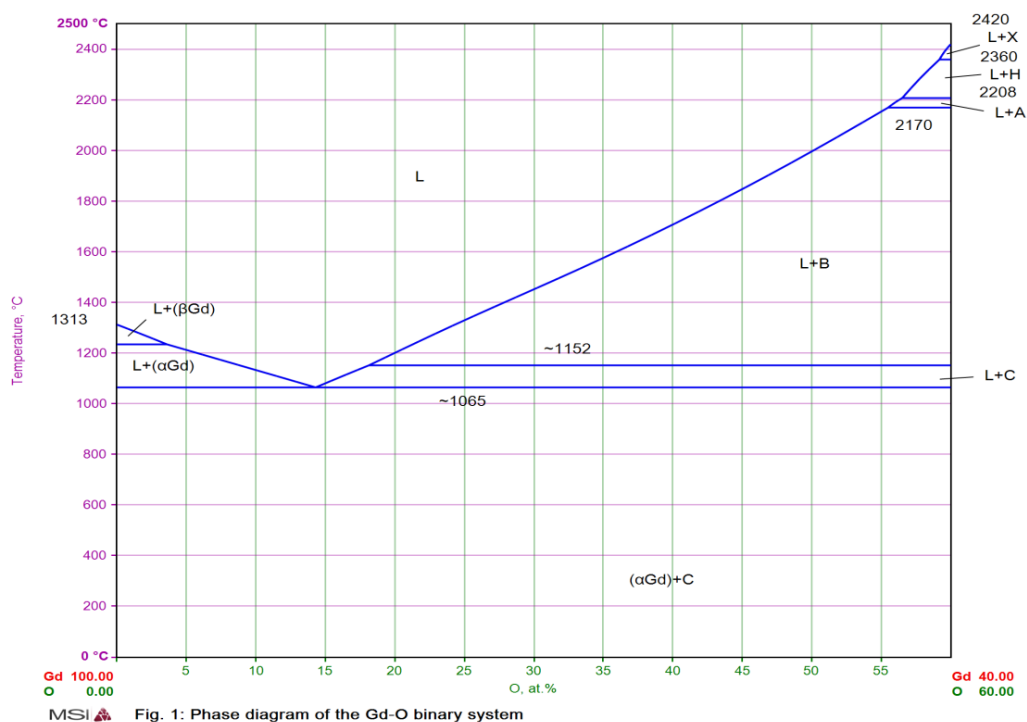


Рисунок 13 — Диаграмма Gd – O [106].

BT14, BT16, BT15 ($\alpha + \beta$)-класса, у которых в отожженном состоянии структура состоит из α -фазы и соответственно из 10, 20 и 80 % β -фазы.

Образцы нагревали в электрической печи со свободной циркуляцией воздуха при температурах 700...1100 °C в течение различного времени. Изменение микротвердости от поверхности вглубь металла на образцах этих сплавов после нагрева при различных температурах приведено на Рисунке 14. Имеется тенденция к увеличению глубины проникновения газов в металл по мере возрастания в сплаве количества β -фазы. Глубина газонасыщенного слоя и его твердость несколько увеличиваются по мере повышения содержания в сплаве β -стабилизирующих элементов. При оценке окисляемости различных титановых сплавов [109] при нагреве на воздухе приходится учитывать и тот факт, что диффузия газов в металл может носить в некоторых случаях избирательный характер. Избирательный характер диффузии наиболее резко проявляется у β -титана, который, как правило, имеет крупнозернистую структуру. Диффузия газов идет предпочтительно по границам зерен, которые на микрофотографии проявляются в виде белых игл первичной α -фазы. На Рисунках 15 и 16 приведена микроструктура поверхности сплавов BT1-1, BT14, BT16 и BT15, на которых виден характер диффузии газов в металл после нагрева в ($\alpha + \beta$)- и β -областях.

При нагреве сплавов в β -области идет избирательная диффузия по границам крупного β -зерна. При этом имеется тенденция к увеличению не равномерности диффузии по мере легирования β -фазы стабилизирующими ее элементами, т. е. от сплава BT1-1 к сплаву BT15.

Следует указать на три наиболее обоснованные теории жаростойкости в зависимости от предполагаемого механизма действия легирующей добавки:

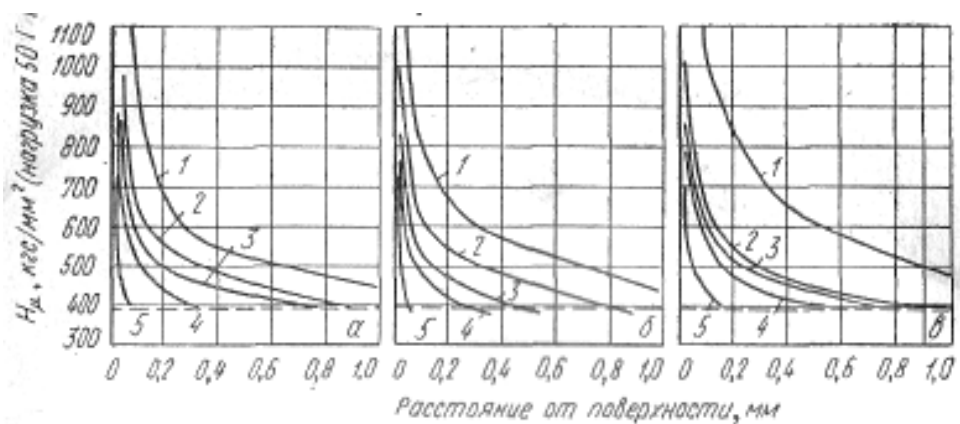


Рисунок 14 — Изменение микротвердости от поверхности вглубь образцов сплавов в зависимости от температуры нагрева в течение 4 ч: VT14 (а); VT16 (б); VT15 (в); 1100 °С (1); 1000 °С (2); 900 °С (3); 800 °С (4); 700 °С (5) [108].

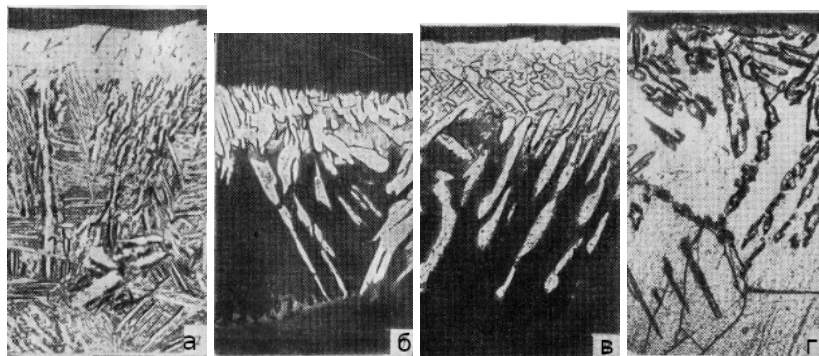


Рисунок 15 — Микроструктура поверхностных слоёв сплавов после нагрева в β-области при 1000 °С в течение 2 ч. х300: VT1-1 (а); VT14 (б); VT16 (в); VT15 (г) [108].

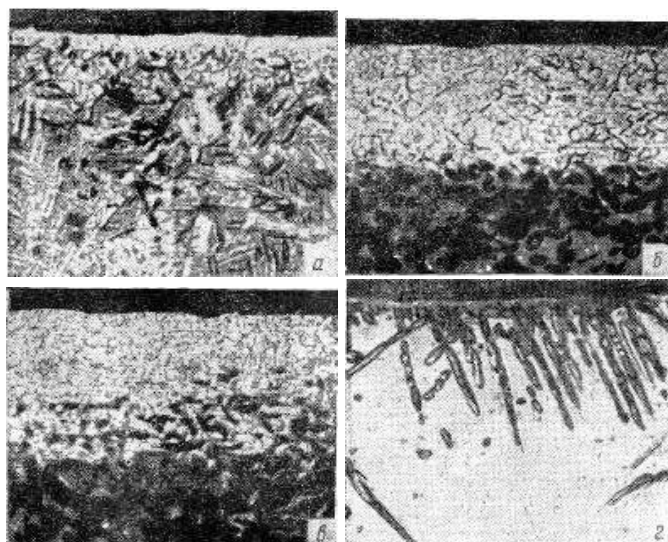


Рисунок 16 — Микроструктура поверхностных слоёв сплавов после нагрева в α + β-области при 800 °С в течение 2 ч. х600: VT1-1 (а); VT14 (б); VT15 (в) [108].

- ионы легирующего компонента входят в решётку окисла основного металла, уменьшая его дефектность и соответственно скорость диффузии в решётке;
- легирующий компонент образует на поверхности сплава свой защитный окисел, препятствующий окислению основного металла;
- легирующий компонент с основным металлом образует двойные окислы, обладающие повышенными защитными свойствами.

При выборе легирующих элементов в процессе разработки новых композиций титановых сплавов руководствуются: стремлением получить сплавы с высокими значениями прочностных характеристик в определенных условиях (для криогенных, нормальных и высоких температур); стремлением создать сплавы коррозионно-стойкие в растворах кислот, щелочей и других агрессивных средах; необходимостью иметь сплавы жаропрочные и жаростойкие при температурах до 600...700 °С.

К сожалению, принципы рационального легирования для повышения ресурса жаропрочности титановых сплавов и одновременно жаростойкости не совпадают. Так, в титан вводят олово, ванадий, молибден для получения сплавов с высокой жаропрочностью. Указанные элементы при их определенной концентрации в сплавах способны вызывать появление значительного окисления при температурах более 700 °С.

В процессе окисления титановых сплавов, легированных **алюминием** наблюдается насыщение подокисленных слоев кислородом, так же отмечается повышение концентрации алюминия в этих слоях и уменьшение концентрации титана. По результатам различных работ выявлялось, что алюминий образует собственный окисел Al_2O_3 , при этом он формируется чаще всего «островками», а не сплошным фронтом, тем не менее всё равно замедляет окисление за счет сокращения фронта диффузии кислорода. Другое действие алюминия — растворение в α -титане и сокращение периода решетки последнего, что так же замедляет процессы окисления.

Кислород, являясь эффективным α -стабилизатором, повышает температуру полиморфного превращения титана $\alpha \leftrightarrow \beta$, т. е. повышает температуру «разрыхления» кристаллической решетки титана, при которой происходит ослабление межатомных связей, увеличение подвижности атомов и неизбежное ускорение диффузии кислорода в титане.

В титановых сплавах, легированных 5 мас.% **олова** наблюдается снижение коррозионной стойкости ввиду возможности образования ряда интерметаллидов титан-олово, которые испытывая превращения (образование и распад метастабильных фаз), способствуют более быстрому проникновению кислорода вглубь металла.

Влияние **циркония** так же считается отрицательным, в основном ввиду того, что цирконий, как элемент замещения, имеет больший ионный радиус, чем титан и тем самым разрыхляет пленку окисла, формирующуюся на поверхности.

При легировании **редкоземельными металлами** (гадолиний, иттрий и другие) формируются тонкие, плотные оксиды на их основе на границе металл-окалина, тем самым значительно повышая характеристику жаростойкости. В процессе окисления происходит обеднение приповерхностного слоя по редкоземельному элементу и образование своего окисного слоя или образование дисперсных окислов этих элементов ввиду их большего сродства к кислороду, чем у титана.

Легирование **кремнием** оказывает положительный эффект на жаростойкость титановых сплавов. Кремний формирует в поверхностных слоях защитный слой из силицидов, обладающих значительной жаростойкостью.

Ниобий так же повышает жаростойкость титановых сплавов за счёт усиления межатомных связей в титане, тем самым повышая энергетический барьер взаимодействия кислорода с материалом.

Упрочняющие окислы влияют на жаростойкость металлов, находясь в исходном или расширенном виде в окалине, образующейся на композиции при ее окислении. Иногда они присутствуют на границе материал-окалина и препятствуют стоку катионных вакансий из окалины в материал, способствуют скоплению вакансий, возникновению микрополостей на границе раздела материал-окалина и росту окалины внутрь, что приводит к образованию двухслойной окалины. Основными механизмами попадания упрочняющих окислов в окалину, образующуюся на дисперсно-упрочненных материалах, являются следующие:

- рост окалины внутрь окисляющегося материала в результате диффузии кислорода через окалину по анионным вакансиям;
- растворение упрочняющих окислов в металлической матрице и диффузия этих элементов из твердого раствора матрицы в окалину;
- оба указанные выше механизма одновременно.

Механизм попадания упрочняющих окислов в окалину существенно зависит от природы окислов – их стабильности против растворения – и с уменьшением последней (с повышением температуры) может изменяться. Механизмы уличшения жаростойкости металлической матрицы упрочняющими ее окислами:

- барьерный эффект фазовых окислов в окалине, затрудняющих протекание в окалине диффузионных процессов из-за уменьшения эффективного поперечного сечения потока диффузии;
- облегчение скопления вакансий и образование микрополостей на границе раздела материал-окалина, также уменьшающих эффективное поперечное сечение потока диффузии и усиливающих барьерный эффект;
- изменение степени дефектности окалины растворенными в ней катионами упрочняющих окислов;

- заполнение катионных вакансий в окалине растворенными в ней катионами упрочняющих окислов.

Другим методом повышения жаростойкости материалов является нанесение на поверхность специальных покрытий. Термодиффузионный метод позволяет получать поверхностный слой сплава в результате диффузии атомов наносимого элемента в основной металл при высоких температурах и тем самым существенно понизить расход легирующих элементов при повышении жаростойкости металла.

Диффузионное насыщение поверхности металлов производят из твердой фазы (при непосредственном контакте твердых защитных элементов с поверхностью насыщаемого металла), паровой фазы (при переносе защитных элементов в виде паров), газообразной фазы (при взаимодействии газовой фазы, содержащей наносимый элемент в виде химического соединения, с поверхностью насыщаемого металла) и жидкой фазы (при взаимодействии расплава соли, содержащей наносимый элемент, с поверхностью насыщаемого металла или при непосредственном контакте с нею расплавленного наносимого металла). Для получения термодиффузионного покрытия необходимо, чтобы скорость взаимодействия поверхности с насыщающей средой была больше скорости диффузии насыщенного элемента вглубь.

В работе [95] было проведено исследование изменения микроструктуры поверхностных слоев сплавов VT38 и Ti – Mo – Nb – Al – Si после различных температурно-временных параметров термоэкспозиции, а также влияние микролегирования сплава VT38 гадолинием. В частности, автор [95] делает ряд важных выводов:

1. Показано, что наличие в составе сплава VT38 гадолиния, затормаживает процесс окисления матрицы сплава из-за образования оксидов гадолиния, модификация которых изменяется в процессе термоэкспозиции. Так, в исходном состоянии по данным МРСА в составе оксида гадолиния находится 12,1 % кислорода, при термоэкспозиции 700 °С, 500 ч. – 16,6 % кислорода. Состав оксидов меняется из-за большего сродства кислорода к Gd, чем к Ti.
2. Показано, что сплав VT38 с 0,2 % Gd обладает более высоким уровнем механических свойств по сравнению со всеми серийными жаропрочными листовыми титановыми сплавами, применяемыми в настоящее время.
3. Установлено, что наиболее эффективное модифицирующее действие, выраженное измельчением структурных составляющих как на стадии изготовления слитка, так и при деформации, оказывает введение Gd в количестве 0,2 %. Однако более высокие содержания гадолиния в сплаве авторы не анализировали.

1.9 Постановка цели и задач исследования

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является оптимизация режимов термической обработки полуфабрикатов и химического состава сплава ВТ18у для обеспечения более высокого комплекса механических свойств при комнатной и повышенной температурах по сравнению с существующими на сегодняшний день.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать интегральные характеристики механических свойств — комплексы механических свойств (КМС).
2. По результатам испытаний механических свойств на серийной продукции провести статистическое исследование влияния химических эквивалентов (факторов) на комплекс механических свойств (откликов) и выявить статистически значимые зависимости между факторами и откликами.
3. Уточнение режима термической обработки образцов для испытания механических свойств штамповок дисков из сплавов типа ВТ18у.
4. Исследовать влияние химических эквивалентов на механические свойства и КМС дисков из сплава ВТ18у и оптимизировать химический состав для получения более высокого уровня свойств по сравнению с сегодняшними.
5. Исследовать влияние примесей Fe, Ni и Cr на механические свойства прутков из сплава ВТ18у.
6. Исследовать влияние микролегирования гадолинием на выделение интерметаллидных фаз, механические свойства и жаростойкость свойства сплавов типа ВТ18у.

Минимальные целевые требования к уровню механических свойств, принимаемые в настоящей диссертационной работе, приведены в Таблице 6 и Таблице 5.

Таблица 4 — Параметры электронных моделей: молекулярная масса **M**; концентрация валентных электронов **VEC**; электроотрицательность по Полингу χ и атомный радиус **r**.

	Al	Zr	Sn	Nb	Mo	Si	O	C	Cr	Gd	Fe	Ni	Ti
M , а.е.м.	26,980	91,220	118,710	92,910	95,940	28,090	16,00	12,010	52,000	157,250	55,850	58,690	47,870
VEC	3	4	4	5	6	4	6	4	6	3	8	10	4
χ	1,610	1,330	1,960	1,600	2,160	1,900	3,44	2,550	1,660	1,200	1,830	1,910	1,540
r , Å [11]	1,432	1,603	1,620	1,429	1,363	1,153	0,73	0,773	1,249	1,801	1,241	1,246	1,462
r , Å [23]	1,43	1,60	1,58	1,47	1,40				1,28		1,27		1,45

Таблица 5 — Целевые значения *низкотемпературных* свойств (комнатная температура).

	σ_B^{20} , МПа	δ^{20} , %	ψ^{20} , %	КСУ, Дж/см ²	КСТ, Дж/см ²
Цель	1000	10	15	30	10

Таблица 6 — Целевые значения *высокотемпературных* свойств (600 °С).

	σ_B^{600} , МПа	δ_{100}^{600} , %	τ_{293}^{600} , ч
Цель	600	0,145	60

2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал

Материалом исследования служили титановые сплавы ВТ18у и ВТ9 экспериментальных составов. Весь материал был изготовлен из слитков массой 20 кг и диаметром 190 мм, выплавленных методом двойного вакуумно-дугового переплава с расходуемым электродом без режима выведения усадочной раковины. Всего было выплавлено двадцать слитков различных химических составов, которые приведены в Таблицах 7, 9, 10, 12. Из полученных слитков для проведения исследований были изготовлены несколько видов полуфабрикатов:

- Штамповки типа «ДИСК» из сплава ВТ18у разных составов (восемь составов, см. Таблицу 7), свойства которых исследовались в Главе 3. В рамках Главы были проведены две работы:
 1. Исследовано влияние легирования и режимов термической обработки на выделение интерметаллидных фаз в сплаве ВТ18у. Химический состав сплавов (два состава) для данной части работы показан в Таблице 9.
 2. Проведена оптимизация режима термической обработки образцов перед испытанием механических свойств и химического состава сплава ВТ18у с целью повышения уровня механических свойств. Химический состав сплавов (восемь составов) для данной части работы представлен в Таблицах 7 и 8.
- Прутки из сплава ВТ18у разных составов с серийным (три состава) и пониженным содержанием примесей Fe, Ni, Cr (три состава), которые исследовались в Главе 4. Было проведено исследование влияние наличия этих примесей на механические свойства сплавов. Химический состав сплавов представлен в Таблице 10.
- Прутки (химический состав представлен в Таблице 12) из сплавов ВТ9 (один состав) и ВТ18у (один состав) и их аналоги с дополнительным легированием 0,4 мас. % Gd (по одному составу), исследованиям которых посвящена Глава 5:
 1. В первой части этой главы изучалась микроструктура слитков, заготовок под прокатку и катаных прутков из сплавов ВТ18у и ВТ18у+0,4 Gd и механические свойства прутков сплава ВТ18у.
 2. Во второй части изучалась жаростойкость сплавов ВТ9 и ВТ18у и их аналогов, дополнительно легированными 0,4 мас. % Gd.

2.2 Изготовление дисков для Главы 3

Были изготовлены штамповки типа «ДИСК» (см. Рисунок 17) разных целевых химических составов:

1. Химический состав сплавов **1-8**, из которых были изготовлены диски для проведения выбора режима термической обработки и оптимизации химического состава, представлен в Таблице 7 (мас. %) и Таблице 8 (ат. %).
2. Химический состав сплавов **9** и **10** из раздела 3.1 «Влияние легирования на выделение интерметаллидных фаз» показан в Таблице 9.

Таблица 7 — Химический состав (мас. %) опытных сплавов дисков Главы 3.

№	Al	Zr	Sn	Nb	Mo	Si	O	C
1	6,61	4,30	2,89	1,36	0,86	0,17	0,158	0,050
2	6,57	4,39	2,78	1,29	0,83	0,19	0,156	0,050
3	6,96	4,30	2,80	1,32	0,81	0,21	0,156	0,050
4	6,78	4,31	2,78	1,32	0,83	0,22	0,158	0,050
5	7,26	4,58	2,85	1,29	0,87	0,12	0,116	0,050
6	6,91	4,69	2,78	1,14	0,71	0,17	0,134	0,010
7	6,74	4,22	3,83	1,26	0,84	0,19	0,111	0,048
8	7,17	5,14	3,11	1,27	0,87	0,26	0,140	0,050
Сред.	6,88	4,49	2,98	1,28	0,83	0,19	0,140	0,045

Деформацию дисков сплавов **1-8** осуществляли при температурах β -области с последующим охлаждением на воздухе. Схема вырезки образцов для проведения механических испытаний показана на Рисунке 17. Образцы были термически обработаны по режиму: первая ступень (940 °С; 1 час; воздух) и вторая ступень (620 °С; 4 часа; воздух). Все результаты испытаний в каждой зоне усреднялись. Для анализа влияния химического состава на механические свойства значения механических свойств были взяты как среднее по зонам 1, 2 и 5, где скорость охлаждения минимальна (см. Рисунок 17).

Материалом исследования влияния легирования на выделение интерметаллидных фаз служили два опытных сплава системы Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Mo-Si, с исходной пластинчатой структурой. Химический состав исследуемых сплавов **9** и **10** представлен в Таблице 9. Исследования выполняли методами оптической, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, рентгеновской дифрактометрии и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Микродюрметрические измерения проводили с помощью

Таблица 8 — Химический состав (ат. %) опытных сплавов дисков Главы 3.

№	Al	Zr	Sn	Nb	Mo	Si	O	C
1	11,6	2,24	1,15	0,69	0,43	0,29	0,47	0,198
2	11,5	2,28	1,11	0,65	0,41	0,32	0,46	0,198
3	12,2	2,23	1,11	0,67	0,40	0,35	0,46	0,197
4	11,9	2,24	1,10	0,67	0,41	0,37	0,47	0,197
5	12,7	2,38	1,13	0,65	0,43	0,20	0,34	0,197
6	12,1	2,44	1,11	0,58	0,35	0,29	0,40	0,039
7	11,9	2,21	1,54	0,64	0,42	0,32	0,33	0,191
8	12,6	2,68	1,24	0,65	0,43	0,44	0,42	0,198

Таблица 9 — Химический состав экспериментальных сплавов (мас. %). Раздел 3.1 «Влияние легирования на выделение интерметаллидных фаз».

№	Al	Zr	Sn	Nb	Mo	Si	T _{пш} , °C	[Al] _{стр}
9	6,62	4,02	2,84	1,19	0,67	0,19	1016	9,4
10	6,87	4,81	3,25	1,19	0,86	0,28	1062	9,9

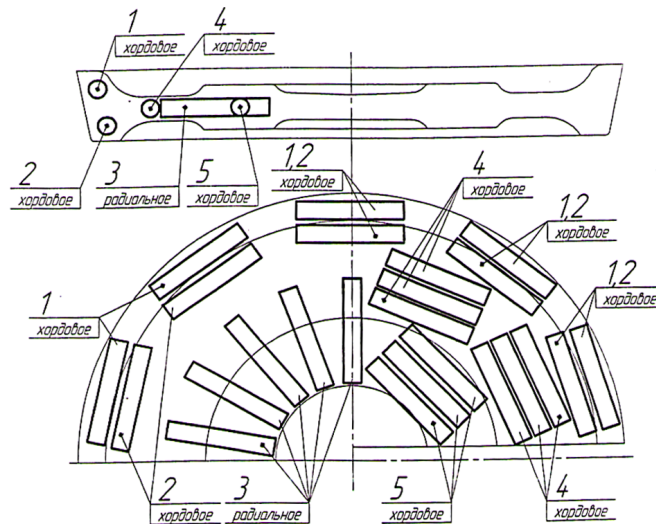


Рисунок 17 — Схема вырезки образцов для механических испытаний.

прибора MHTXCSM INSTRUMENTS по методике Оливера и Фарра. При этом использовали следующие условия съемки: индентор — алмазная пирамидка, скорость нагружения 18 Н/мин, максимальная нагрузка 9 Н, время выдержки 15 с, скорость снятия нагрузки 18 Н/мин.

2.3 Изготовление прутков для Главы 4

Были выбраны три целевых химических состава сплава ВТ18у, условно обозначенные как **ХС-1**, **ХС-2** и **ХС-3**. Химический состав слитков сплавов **11-16**, из которых были изготовлены прутки Главы 4 приведён в Таблице 10. Составы **11**, **13** и **15** выплавлялись с использованием серийных титановой губки и лигатур. Составы **12**, **14** и **16** выплавлялись с использованием специальных шихтовых материалов.

Таблица 10 — Целевые химические составы сплавов и средние химические составы опытных прутков (мас. %). Глава 4.

№	Al	Zr	Sn	Nb	Mo	Si	Fe	Ni	Cr	[Fe]	Si/[Fe]
ХС-1	7,0	3,5	2,6	1,1	0,7	0,13					
11	7,05	3,72	2,51	1,16	0,70	0,10	0,029	0,008	0,007	0,084	1,19
12	6,84	3,73	2,71	1,16	0,70	0,12	0,021	0,002	0,001	0,034	3,53
ХС-2	6,5	4,2	2,5	0,8	0,7	0,16					
13	6,83	4,28	2,56	0,96	0,70	0,15	0,035	0,018	0,013	0,156	0,96
14	6,38	4,41	2,58	0,84	0,71	0,14	0,021	0,001	0,001	0,028	5,00
ХС-3	7,0	4,0	2,6	1,1	0,7	0,16					
15	6,82	4,42	2,53	1,02	0,70	0,15	0,028	0,015	0,010	0,128	1,17
16	7,01	4,32	2,61	1,16	0,71	0,16	0,026	0,003	0,002	0,046	3,48

Для обеспечения в слитках пониженного содержания Fe, Ni и Cr использовалась титановая губка марок ТГ-ЭК, полученная на АВИСМА по специальной технологии с использованием биметаллической реторты с отбором губки из центральной части крицы. Также использовали лигатуры производства АО «Уралредмет» с пониженным содержанием этих элементов.

Последующую деформацию слитков проводили по стандартной технологии, которая включала в себя комбинацию β -деформации на заготовку диаметром 50 мм и прокатку в $(\alpha+\beta)$ -области на пруток диаметром 22 мм. Перед проведением испытаний механических свойств прутки были термообработаны по трехступенчатому режиму, представленному в Таблице 11.

Таблица 11 — Режим термической обработки прутков.

Первая ступень	Вторая ступень (отжиг)	Третья ступень (старение)
$T_{\text{пл}}+40$ °С, 1 час, воздух	$T_{\text{пл}}-80$ °С, 1 час, воздух	620 °С, 4 часа, воздух

2.4 Изготовление прутков для Главы 5

Химический состав сплавов **17** (BT9), **18** (BT9+Gd), **19** (BT18y) и **20** (BT18y+Gd), которые исследовались в Главе 5 представлен в Таблице 12.

Таблица 12 — Химический состав исследуемых сплавов (мас. %). Глава 5 «Микролегирование гадолинием».

№	Сплав	Al	Mo	Zr	Sn	Nb	Si	Gd
17	BT9	6,75	3,62	1,56	–	–	0,29	–
18	BT9 + Gd	6,78	3,64	1,67	–	–	0,30	0,4
19	BT18y	6,52	0,72	4,17	2,43	0,92	0,13	–
20	BT18y + Gd	6,59	0,72	4,14	2,54	0,96	0,13	0,4

Последующую деформацию слитков проводили по следующей технологии:

1. β -деформация на заготовку под прокатку диаметром 50 мм (сплавы BT9 и BT18y).
2. Прокатка прутка с началом деформации в β -области с окончанием в $(\alpha+\beta)$ -области. Диаметр окончательного прутка — 22 мм. Сплавы BT9 и BT18y.
3. Прокатка на пруток диаметром 22 мм в $(\alpha + \beta)$ -области (сплав BT18y).

Для первой части работы (исследование микроструктуры и механических свойств прутков из сплава BT18y) перед проведением испытаний механических свойств прутки были термообработаны по трехступенчатому режиму (см. Таблицу 11).

Для второй части работы (исследование жаростойкости сплавов BT9 и BT18y):

1. Прутки сплавов BT9 и BT9+Gd были термически обработаны в β -области.
2. Прутки сплавов BT18y и BT18y+Gd были термически обработаны как в β -области, так и в $(\alpha + \beta)$ -области.

2.5 Химический состав

Содержание элементов определяли следующими методами:

Al, Zr, V — атомной адсорбции или титрометрическим;

Sn, Mo — атомной эмиссии или атомной адсорбции;

Nb, Fe, Ni, Cr, Gd — атомной эмиссии;

Si — атомной эмиссии или фотометрическим;

C — инфракрасно-адсорбционным;

N — титрометрическим;

O — восстановительного плавления;

H — плавления.

2.6 Механические свойства

Механические испытания проводили при комнатной и повышенной температурах по следующим стандартам:

на растяжение при комнатной температуре — ГОСТ 1497-84;

на ударную вязкость при комнатной температуре (КСУ и КСТ) — ГОСТ 9454-78;

на растяжение при повышенной температуре (600 °С) — ГОСТ 9651-84;

на длительную прочность (600 °С) — ГОСТ 10145-81;

на ползучесть (600 °С) — ГОСТ 3248-81.

Общая пластическая деформация при ползучести измерялась при напряжении 12 кгс/мм² (118 МПа) через 100 часов.

Приложенное напряжение при испытаниях на длительную прочность составляло 30 кгс/мм² (295 МПа). При испытаниях на дисках (Глава 3) образцы снимались после 50-ти часов испытания. При испытаниях на прутках (Глава 4) образцы испытывались до разрушения.

2.7 Металлография

Металлографический анализ осуществляли с использованием комплекса «Leica DC150». Для травления микрошлифов использовали реактивы следующих составов:

- 1 часть HF + 1 часть HNO₃ + 2 части глицерина;
- 3 мл HF + 3 мл HCl + 5 мл HNO₃ + 190 мл воды.

Первый травитель позволяет хорошо выявить как границы зерен, так и внутризёренную структуру титановых сплавов. Второй травитель хорошо выявляет границы зерен на образцах, закаленных в воде.

2.8 Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопический анализ тонкой структуры и микродифракционные исследования проводили на микроскопе JEOL–200С при ускоряющих напряжениях 125 и 200 кВ, соответственно, и с увеличениями 10000...59000. Приготовление фольг для электронно-микроскопического исследования включало в себя следующие операции:

1. Вырезка на электроэрозионном станке из массивных образцов пластин толщиной $0,2 \times 0,3$ мм. Во избежание разогрева образцов процесс резки проводился в воде.
2. Предварительное утонение пластин проводилось на корундовой бумаге до толщины 0,1 мм.
3. Окончательное утонение проводилось посредством электрополировки.

Электрополировку сплавов осуществляли в два этапа: первоначально в хлорно-уксусном электролите (хлорная кислота – 100 мл, уксусный ангидрид – 500 мл) при напряжении 30...50 В с охлаждением ванны проточной водой, не допуская разогрева электролита выше 20...30 °С; второй этап полировки проводили в электролите (метиловый спирт – 300 мл, бутиловый спирт – 180 мл, хлорная кислота – 30 мл). Для вторичной полировки применяли термостат, температура электролита поддерживалась не выше 50 °С ниже нуля, для охлаждения применяли жидкий азот. При электрополировке фольг при пониженных температурах учитывали, что температура начала мартенситного превращения лежит ниже минус 100 °С. Электрополировку проводили в открытом пинцете по всей поверхности фольги.

Расчет электронограмм проводили по методикам, изложенным в [110, 111, 112]. В качестве справочного материала использовали как стандартные справочники [113], так и данные оригинальных работ различных авторов [114, 115]. Кроме того, на основании сведений о структурном типе анализируемой фазы и ее параметрах высчитывали возможные межплоскостные расстояния и индексы интерференции для некоторых силицидных фаз. При этом не учитывали запрещающего действия структурного фактора для конкретных решеток, так как считали его ослабленным при длинах волн электронно-микроскопического исследования.

2.9 Испытания на жаростойкость

Материалом исследования служили полученные по промышленной технологии на ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» 20 кг слитки из жаропрочных титановых сплавов (Таблица 12). Слитки были изготовлены методом двойного вакуумного переплава с последующей деформацией ковкой и прокаткой в прутки диаметром 22 мм.

Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили с помощью микроскопа Carl ZEISS CrossBeam AURIGA. В случае определения химического

состава с помощью приставки для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (РСМА) IE 350 X-MAX-80 использовали пониженное напряжение на пушке 8 кВ для того, чтобы область взаимодействия электронов зонда с мишенью была не более 0,3 мкм.

Кинетику окисления сплавов при изотермической выдержке в интервале температур 600...800 °С изучали термогравиметрическим методом на приборе «Netzsch STA 449C Jupiter» с чувствительностью весов 0,1 мкг. При измерениях образец (3,5 × 3,5 × 3,5) вместе с тиглем был нагрет со скоростью 20°/мин от 30 °С до заданной температуры (600, 700, 750, 800 °С) и выдержан в окислительной среде (воздух) **до 48 часов**.

Для анализа микроструктуры газонасыщенного слоя образцы (10 × 10 × 10) были с каждой поверхности отшлифованы, отполированы, затем подвергнуты изотермической обработке при заданных температурах (600...800 °С) в электрических печах (среда — воздух) с охлаждением на воздухе, залиты в эпоксидную смолу, и приготовлены шлифы.

Испытания на жаростойкость осуществляли как прямыми термогравиметрическими методами, так и металлографическим на поперечных шлифах. Термогравиметрия (ТГ) — это метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. ТГ исследования проводили на синхронном термическом анализаторе «Netzsch STA 449 C Jupiter», состоящего из весов непрерывного взвешивания (термовесов), печи, которую помещают образец; приборов, регистрирующих температуру (термопары); программного регулятора температуры. Зависимость изменения массы образцов от времени выдержки определяли при постоянной температуре печи в интервале 600...800 °С. Запись изменения массы проводилась непрерывно. Время выдержки — **до 24 часов**.

Перед измерением образец взвешивают. Чтобы обеспечить высокую достоверность измерений точность начального определения веса должна быть не менее 0,1 мг и максимально возможную область контакта между исследуемым образцом и дном тигля (чем больше область контакта, тем сильнее и точнее сигнал, фиксируемый анализатором) и обеспечить как можно более равномерное распределение исследуемого материала по тиглю или подложке [116]. Как правило, масса исследуемого образца из титановых сплавов лежит в пределах 100...200 мг.

Исследование структуры, фазового и химического состава титановых сплавов после испытаний на жаростойкость проводили с использованием растрового электронного микроскопа «Jeol JSM 6490 LV» с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа «Oxford Inca».

Выдержку образцов при испытаниях на жаростойкость титановых сплавов осуществляли в электрических печах при температурах 600...800 °С с последующим охлаждением на воздухе. Предварительно на образцах в двух взаимно перпендикулярных направлениях готовили металлографические шлифы, а последующее шлифование и полирование образца проводили после заливки на установке «SitoPress Struers» в эпоксидную смолу.

2.10 Статистический анализ серийной продукции

В качестве одной из **методик исследования** использовался корреляционный статистический анализ для выявления факторов (химических элементов и их эквивалентов), влияющих на **отклики** — серийно испытываемые механические свойства продукции из сплава ВТ18у (катаные прутки и штамповки дисков).

В литературе часто можно встретить выражения «*комплекс свойств*» и «*комплекс механических свойств*». Эти выражения носят *качественный* характер. Поэтому, в диссертационной работе, **впервые** в отечественной литературе введена *количественная* характеристика понятия «*комплекса механических свойств*» (в дальнейшем — **КМС**).

Для статистического анализа использовались значения следующих серийно испытываемых механических свойств:

диски σ_B^{20} , ψ^{20} , КСУ.

прутки σ_B^{20} , ψ^{20} , σ_B^{600} , ψ^{600} , КСУ.

Из этих величин составлены следующие выражения для КМС:

$$L_{\text{сер}} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\sigma_B^{20}}{\sigma_B^{20}(\text{min})} + \frac{\psi^{20}}{\psi^{20}(\text{min})} + \frac{\text{КСУ}}{\text{КСУ}(\text{min})} \right), \quad (16)$$

$$H_{\text{сер}} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\sigma_B^{600}}{\sigma_B^{600}(\text{min})} + \frac{\delta^{600}}{\delta^{600}(\text{min})} + \frac{\psi^{600}}{\psi^{600}(\text{min})} \right), \quad (17)$$

$$F_{\text{сер}} = \frac{L + H}{2}, \quad (18)$$

которые характеризуют низкотемпературный $L_{\text{сер}}$, высокотемпературный $H_{\text{сер}}$ и полный $F_{\text{сер}}$ комплексы механических свойств, соответственно. Нижний индекс «сер» означает, что КМС рассчитаны для серийной продукции. В знаменателях стоят минимальные значения требуемых стандартом соответствующих свойств, взятые из Таблиц 2 и 3 (см. стр. 20). В выражения для комплексов не включены значения предела текучести, так как серийные испытания проводились без использования тензометра. В них также не входит значение относительного удлинения, так как при исследовании опытных дисков, оказалось, что точность измерения этой величины не позволяет считать достоверным получаемое среднее значение (ошибка измерения превышает среднее значение). Кроме того, само измерение относительного сужения для достаточно хрупких материалов с $\delta \leq 10\%$ имеет большую погрешность, зависящую от оператора.

Результаты статистического анализа. Исходные данные были взяты за период 2015-2019 гг. для дисков одного шифра (61 плавка) и другого (56 плавков), изготавливаемых по ОСТ 1 90197 и катаных прутков диаметром 16-24 мм (75 плавков) по ОСТ 1 90006.

В статистическом анализе комплексные химические эквиваленты использовались в качестве **факторов** ($[Al]_{стр}$, $[Al]_{пр}$, $[Mo]_{экр}$, NM, $[Si]_d$, Δ , \bar{r} , $\Delta\chi$, $\bar{\chi}$, VEC), выражения для которых приведены в Главе 3 (п. 1.2, формулы (1), (2), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13) и (14), соответственно), а в качестве **откликов** использовались вышеприведённые значения отдельных механических свойств и КМС (16)-(18.).

Для проведения статистического анализа использовалось программное обеспечение STATISTICA фирмы StatSoft. Для установления статистической значимости влияния факторов на отклики: в случае нормального распределения в исследуемых группах использовали t-критерий; в случае ненормального распределения анализ проводили с помощью U-критерия Манна-Уитни [117]. В Таблице 13 стрелками показаны статистически значимые тенденции, выяв-

Таблица 13 — Статистически значимые общие тенденции для серийной продукции.

	$[Al]_{стр}$	$[Al]_{пр}$	Δ	$[Si]_d$	NM
σ_B^{20}		↑	↑	↓	↑
ψ^{20}	↓		↓	↑	
KCU	↓	↓	↓	↑	
$L_{сер}$	↓	↓	↓	↓	
ψ^{600}			↓	↑	↑
σ_B^{600}	↑	↑	↑	↓	↑
$H_{сер}$	↓	↓	↓	↓	
$F_{сер}$	↓	↓	↓	↓	

ленные при анализе механических свойств серийной продукции.

Стрелка вверх ↑ означает, что свойство растет при росте соответствующего химического эквивалента. Стрелка вниз ↓ означает, что свойство уменьшается при росте соответствующего химического эквивалента. Пустая клетка означает, что статистически значимой зависимости не обнаружено. В Таблице 14 приведены коэффициенты корреляции r . Красным выделены достаточно сильные корреляции с $|r| \geq 0,60$. **Наиболее значимая корреляция** механических свойств

Таблица 14 — Коэффициенты корреляции r для серийной продукции.

	$[Al]_{стр}$	$[Al]_{пр}$	Δ	$[Si]_d$	NM
σ_B^{20}	0,28	0,67	0,73	-0,42	0,34
ψ^{20}	-0,30	-0,72	-0,71	0,49	-0,12
KCU	-0,64	-0,60	-0,63	0,50	-0,07
$L_{сер}$	-0,64	-0,46	-0,72	0,61	-0,10
ψ^{600}	-0,21	-0,73	-0,80	0,90	-0,10
σ_B^{600}	0,67	0,68	0,74	-0,54	0,36
$H_{сер}$	-0,23	-0,20	-0,61	0,72	-0,15
$F_{сер}$	-0,45	-0,45	-0,63	0,89	-0,04

и КМС была обнаружена для параметра Δ , который определяется формулой (10). Также значительные корреляции найдены между свойствами и $[Al]_{пр}$ (что вполне закономерно) и отношением $[Si]_d = Zr/Si$.

Интересно, что статистически значимой зависимости свойств от молибденового эквивалента $[Mo]_{эКВ}$ (см. формулу (7)) обнаружено не было, в то время как была обнаружена зависимость (хотя и слабая) прочности при комнатной и повышенной температурах от суммы ниобия и молибдена (см. формулу(8)).

Корреляции от других ХЭ здесь не приведены, так как в дальнейшем будет показано какие из них важны для оптимизации наиболее часто используемого в настоящее химического состава сплава ВТ18у.

В общем, как и следовало ожидать, при увеличении степени легирования увеличивается прочность (σ_b^{20} и σ_b^{600}) при снижении пластичности (ψ^{20} и ψ^{600}) и вязкости разрушения (КСУ и КСТ). Сделать вывод о влиянии ХЭ на длительную прочность для серийных испытаний не представляется возможным, так как серийные испытания проводятся до требуемого порога выдержки 50 часов, а не до полного разрушения. Испытания на ползучесть на серийной продукции не проводятся.

Таким образом, на основе корреляционного статистического анализа были выявлены основные факторы, влияющие на комплексы механических свойств (КМС). В последующем понятия КМС будут расширены на большее количество механических испытаний и будет показана эффективность их использования как инструмента для анализа интегральных характеристик механических свойств в зависимости от тех или иных технологических факторов, например, от химического состава.

3 УТОЧНЕНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ И СОСТАВА СПЛАВА ВТ18У

В третьей главе исследовали влияние режимов термической обработки и колебаний химического состава в пределах марки сплава ВТ18У на механические свойства, КМС, микроструктуру и выделение интерметаллидных фаз в штамповке типа «ДИСК» (см. Рисунок 17).

Исследовано влияние варьирования легирующих элементов на процессы выделения третьих фаз двух разных химических составов, которые приведены в Таблице 9 на стр. 45. Рассмотрены типы выделяющихся силицидных частиц, а также их влияние на выделение α_2 -фазы. Показано, что при старении происходит выделение силицидных частиц типа $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$ (S_1), которые в процессе выдержки обогащаются атомами циркония и трансформируются в силициды $(\text{Ti,Zr})_6\text{Si}_3$ (S_2) и $(\text{Zr,Ti})_2\text{Si}$ (S_3). На основании проведённых исследований выбран режим *первой ступени* термообработки. Используя восемь сплавов из Таблицы 7 (стр. 44), был определён режим *второй ступени* термической обработки дисков, обеспечивающий наилучшие механических значения свойств по всем плавкам. Таким образом, основании проведённых работ выбран оптимальный двухступенчатый режим термической обработки дисков.

Далее был проведен анализ влияния вариации химического состава в более широком диапазоне изменения содержания легирующих элементов, чем при анализе серийной продукции, на *расширенный* комплекс механических свойств сплавов типа ВТ18у (дополнительно проводили испытания КСТ, длительной прочности, ползучести и усталости). В Таблице 7 приведен химический состав исследуемых сплавов в массовых процентах. В Таблице 8 приведен химический состав исследуемых сплавов в атомных процентах.

На основании ограничений по химическим эквивалентам (ХЭ) и комплексам механических свойств (КМС) с помощью процедуры оптимизации был определён химический состав сплава ВТ18у, позволяющий получать продукцию с повышенными значениями как КМС, так и отдельных механических свойств.

3.1 Влияние легирования на выделение интерметаллидных фаз

Известно [118, 119], что для получения хороших служебных свойств псевдо α -сплавы титана после термомеханической обработки в β -области, желательно подвергать двухступенчатой обработке. На первой ступени сплавы рекомендуется нагревать в двухфазную область до температуры на $120 \dots 80$ °С ниже температуры полиморфного превращения ($T_{\text{пт}}$), а на второй – подвергать старению. При этом одну из главных ролей в формировании конечного комплекса механических свойств полуфабрикатов играют морфология основных фаз сплава — α и β , формируемых на первой ступени обработки, соотношение их объемных долей и химическая однородность твердых растворов. Кроме того, в сплавах данного класса возможно выделение алюминидов, а также

силицидов различных типов [120, 121]. От количества и распределения последних свойства материалов могут существенно изменяться. В связи с этим исследовалось влияние легирования на выделение интерметаллидных фаз при различных режимах термической обработки.

На основании значений $T_{пп}$ ($A_{с3}$), определенной методом ДСК, выбраны следующие параметры первой ступени обработки: температуры нагрева составили 900, 940 °С (в двухфазной области) и 1100 °С (в однофазной β -области), время изотермической выдержки 1 ч. с последующим охлаждением на воздухе. Старение сплавов проводили при температурах 500...750 °С с шагом 50 °С и выдержками 10 и 25 ч.

Установлено, что в результате обработки при 900 °С происходит формирование структуры корзиночного плетения: внутренний объем β -зерен разделен α -пластинами. В каждой колонии α -пластины имеют одинаковое пространственное расположение и разделены тонкими прослойками β -фазы (Рисунок 18а). Повышение температуры нагрева сплава до 940 °С способствует протеканию процесса глобуляризации α -фазы (Рисунок 18б). По сечению полуфабриката отмечается увеличение толщины пластин в α -колониях, при этом в отдельных его областях встречаются и близкие к глобулярным частицы α -фазы. После обработки сплава в β -области (при 1100 °С) происходит формирование тонкопластинчатой структуры (Рисунок 18в). Для сплава **10** микроструктуры аналогичны. В результате электронно-микроскопического исследования сплавов в структуре

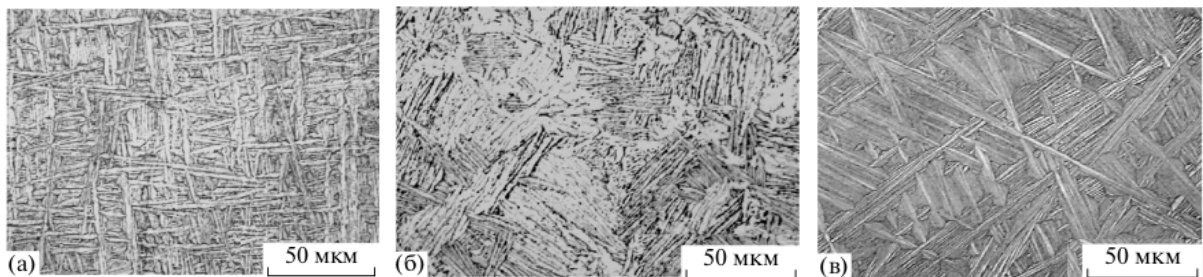


Рисунок 18 — Микроструктура сплава **9** после нагрева на 900 °С (а), 940 °С (б), 1100 °С (в), выдержки 1 ч и последующего охлаждения на воздухе.

было обнаружено присутствие дислокационных сеток, свидетельствующих о протекании в сплаве процессов полигонизации (Рисунки 19а, 19б). В отдельных областях на межфазных α/β -границах обнаружены глобулярные частицы размером $\sim 0,13$ мкм (Рисунок 19в), микродифракционный анализ которых (Рисунок 19г) позволил отнести их к силицидным частицам типа $S_2 - (Ti,Zr)_6Si_3$, что согласуется с литературными данными [122, 123]. Такие частицы преимущественно наблюдали после обработки при 900 °С. При температуре обработки 940 °С их было крайне мало, а после нагрева на 1100 °С их не обнаружили. Характерной особенностью сплавов, термообработанных в β -области, явилось формирование в их структуре большого количества дефектов упаковки (Рисунок 20). По нашему мнению последнее свидетельствует об уменьшении энергии дефектов упаковки после растворения в β -твердом растворе всех интерметаллидных (силицидов и алюминидов) фаз.

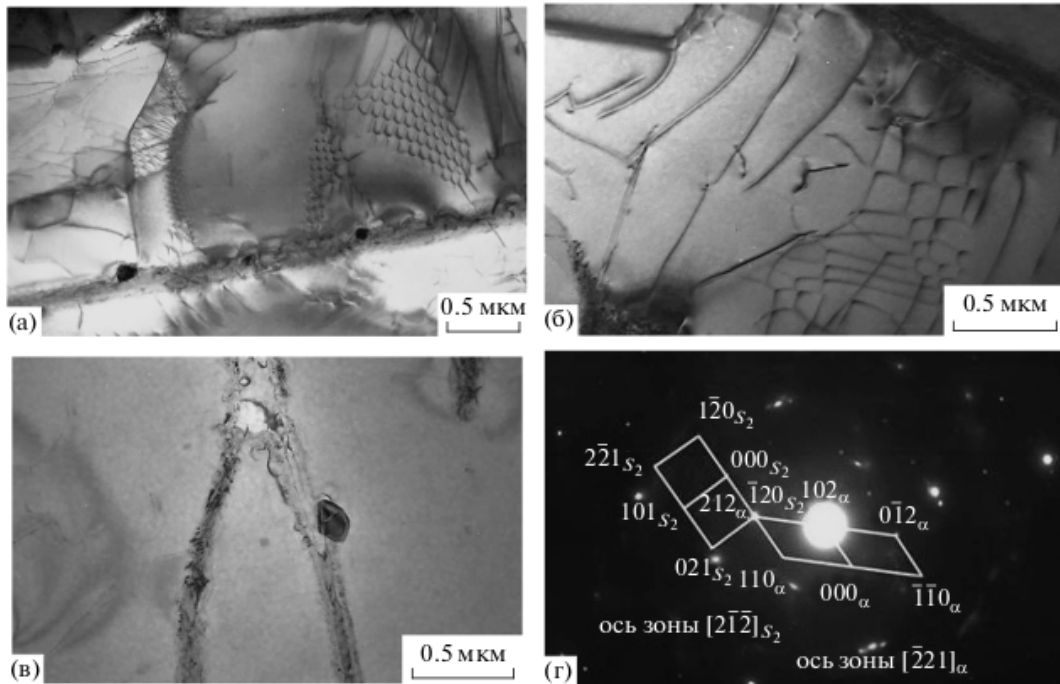


Рисунок 19 — Светлопольные изображения микроструктуры сплава 9 после обработки при 900 °С (а, в), 940 °С (б), г — электронограмма с «в».

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа в ходе старения сплава, предварительно обработанного в двухфазной области, имеет место закономерное уменьшение периода решётки β -фазы и возрастание отношения c/a α -фазы. Для примера на Рисунке 21 представлены данные об изменении периодов решетки для сплава 9 после отжига при 940 °С и последующего старения.

В случае старения при 500 °С появления частиц вторичной α -фазы, а также частиц интерметаллидных фаз в структуре обнаружено не было. Так как незначительное уменьшение периода решетки β -фазы при этом происходит и, следовательно, β -твердый раствор обогащается молибденом и ниобием, это позволяет считать, что распад β -твердого раствора осуществляется не путем зарождения и роста новой фазы, а за счет роста объемной доли первичной α -фазы. При этом происходит ее обогащение алюминием, а, возможно, и цирконием и оловом, что сопровождается ростом c/a α -твердого раствора.

В соответствии с данными просвечивающей электронной микроскопии повышение температуры старения до 600 °С сопровождается появлением на межфазных α/β -границах раздела силицидных частиц зачастую эллипсоидальной, реже округлой формы с размерами до 0,3 мкм (Рисунок 22). Расшифровка микродифракционных картин позволяет отнести данные частицы к силицидам типа S_1 — $(Ti,Zr)_5Si_3$ [122, 123]. На всех электронограммах после старения сплава 9 в течение 25 часов помимо α -, β -, S_1 -системы рефлексов наблюдались слабые рефлексы α_2 -фазы. Вследствие выделения в структуре сплава 9 частиц этих фаз период кристаллической решетки β -фазы уменьшается более значительно, а также увеличивается отношение c/a для α -фазы (см. Рисунок 21).

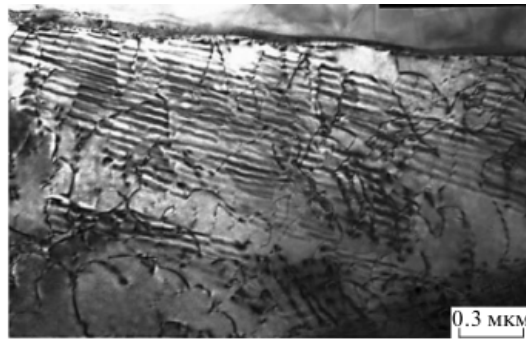


Рисунок 20 — Светлопольное изображение микроструктуры сплава **9** после обработки при 1100 °С.

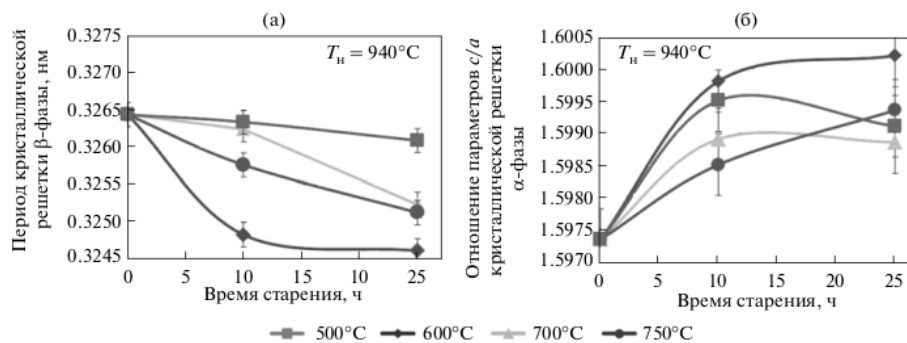


Рисунок 21 — Период кристаллической решетки β -фазы (а) и отношение c/a параметров кристаллической решетки α -фазы (б) сплава **9** после обработки при 940 °С в течение 1 ч и последующего старения при различных температурах.

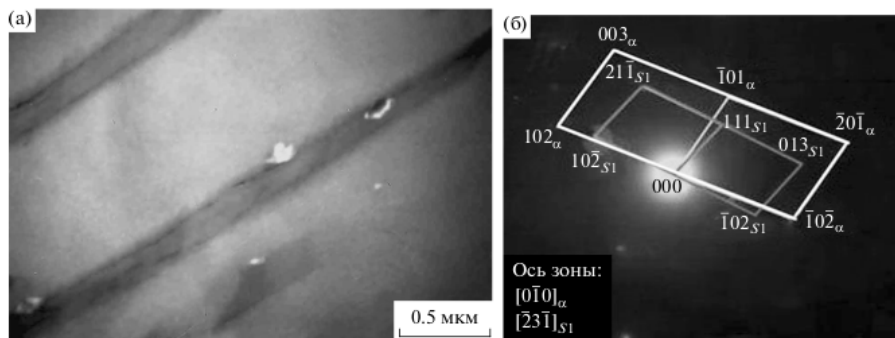


Рисунок 22 — Темнопольное изображение выделений силицидов S_1 на межфазных α/β -границах и электронограмма.

Более высокие температуры старения 700...750 °С сплава **9**, подвергнутого предварительно нагреву в $(\alpha + \beta)$ -области, всё больше активизируют процессы выделения третьих фаз. Так, в структуре сплава происходит выделение дисперсных α_2 -частиц, объемная доля которых значительно возрастает как с увеличением температуры, так и времени выдержки. Вместе с этим растет и их средний размер (Рисунок 23а). Кроме того, продолжается выделение и рост силицидных частиц (Рисунок 23б), размер которых достигает 0,3 мкм. Расшифровка электронограмм показывает, что при данной термической обработке формируются силициды $S_2 - (Ti,Zr)_6Si_3$, которые имеют гексагональную решетку с параметрами $a = 0,700$ нм, $c = 0,360$ нм (пространственная групп-

па $P6/mmm$). По нашему мнению, с увеличением температуры старения и времени выдержки происходит обогащение атомами циркония силицида S_1 и его трансформация в S_2 .

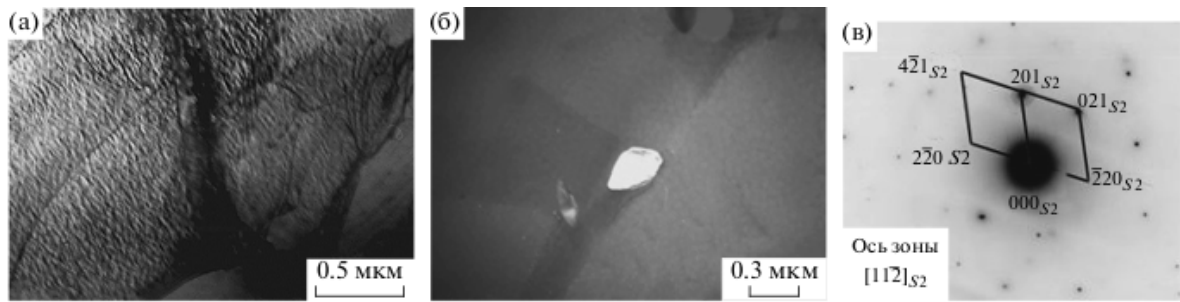


Рисунок 23 — Темнопольные изображения выделений α_2 -фазы (а), и выделений силицида S_2 в рефлексе (201) (б), в — электронограмма, соответствующая рис. «б».

Выявленное при рентгеноструктурных исследованиях более интенсивное понижение периода кристаллической решетки β -фазы (Рисунок 24а), а также сохраняющаяся тенденция к увеличению отношения c/a параметров решетки α -фазы (Рисунок 24б) свидетельствуют о более интенсивном распаде β -твердого раствора и проявлении всё большего эффекта дисперсионного твердения при высокотемпературной обработке по сравнению с обработками сплава **9** с температур двухфазной области.

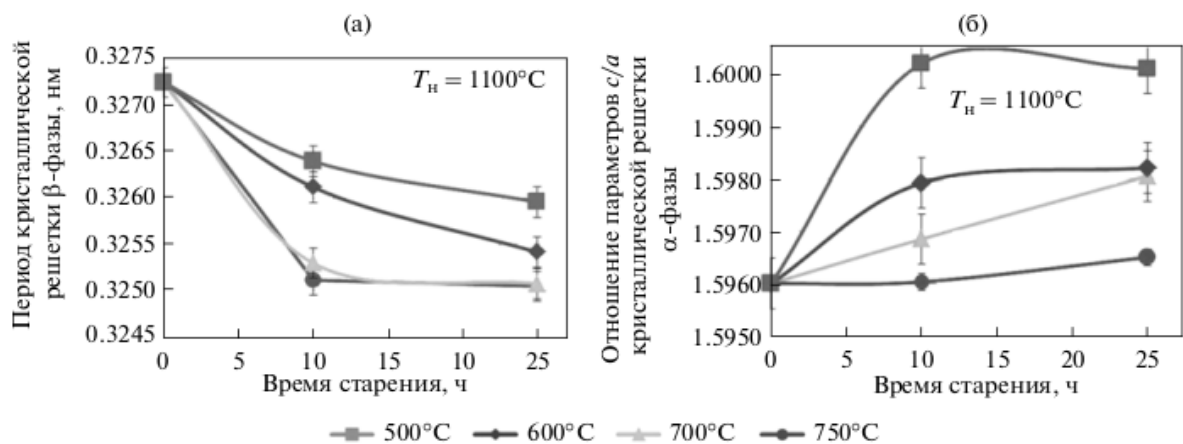


Рисунок 24 — Изменение периодов кристаллических решеток фаз сплава **9** после высокотемпературной обработки при 1100°C с охлаждением на воздухе и последующего старения при различных температурах: а — период кристаллической решетки β -фазы; б — отношение c/a параметров кристаллической решетки α -фазы.

При исследовании сплава **10** с бóльшим содержанием кремния (0,28 мас.%) и циркония (4,81 мас. %), состаренного при 750°C , нами было обнаружено, что в этом сплаве происходит трансформация частиц S_1 как в силициды S_2 , так и в силициды S_3 с тетрагональной решеткой с параметрами $a = 0,65$ нм, $c = 0,52$ нм. На дифрактограммах в области малых углов чётко фиксируются отражения, характерные для этих типов частиц (Рисунок 25). Эти результаты находятся

в хорошем соответствии с данными работы [124], где также наблюдали образование силицидов с тетрагональной решеткой.

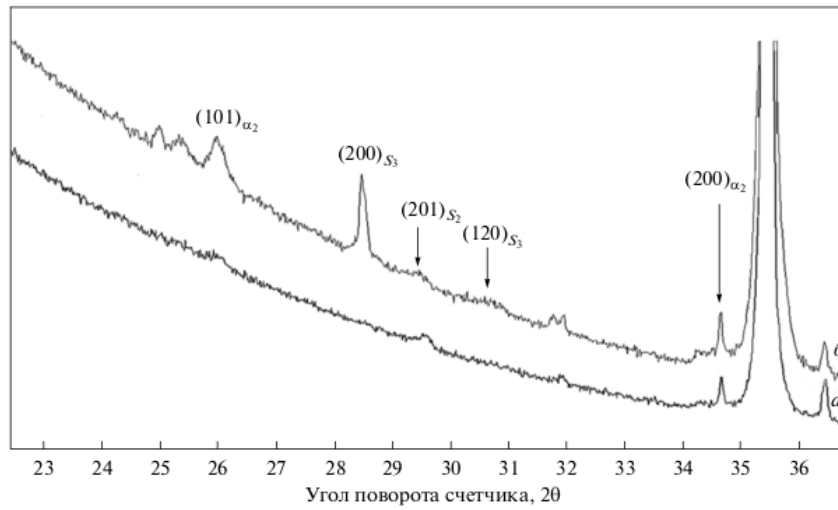


Рисунок 25 — Участки дифрактограмм сплавов, подвергнутых высокотемпературной обработке в β -области с охлаждением на воздухе и последующему старению при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 25 часов: а — сплав **9**; б — сплав **10**.

Микрорентгеноспектральный анализ тонких фольг (Рисунок 26, Таблица 15) показал, что частицы, содержащиеся в них, значительно обогащены цирконием (26-30 мас. %) и кремнием (6,6–7,6 мас. %) по сравнению с микрообластями α -матрицы и β -прослойками, что дает право отнести данные частицы к силицидам, содержащим повышенное количество циркония.

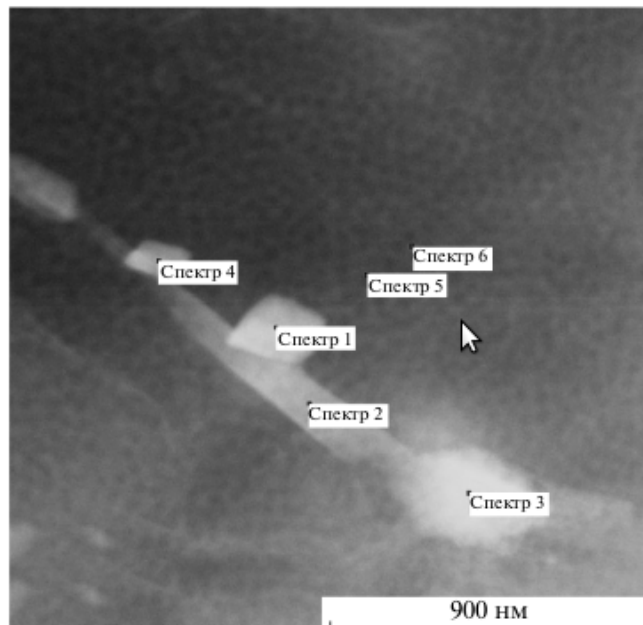


Рисунок 26 — Области определения химического состава исследуемого сплава **9**, подвергнутого высокотемпературной обработке при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, последующему старению при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч.

Исследование сплава **10** с повышенным содержанием как α -стабилизаторов (Al), так и нейтральных упрочнителей (Zr, Sn) показало, что после обработок, аналогичных вышеописанным, процессы распада протекают более интенсивно, способствуя формированию более высокого комплекса прочностных свойств при удовлетворительных характеристиках пластичности и вязкости.

Таблица 15 — Химический состав областей 1–6 исследуемого сплава **9**, подвергнутого высокотемпературной обработке при 1100 °С, последующему старению при 700 °С в течение 10 ч; мас. %.

Место съёмки	Ti	Al	Zr	Si	Mo	Sn	Nb
Спектр 1	53,8	3,9	30,1	7,6	0,2	3,6	0,8
Спектр 2	76,6	5,1	3,5	0,02	7,9	3,8	3,1
Спектр 3	69,5	3,7	4,3	0,00	14,6	2,8	5,1
Спектр 4	56,8	4,0	26,1	6,6	1,5	3,1	1,9
Спектр 5	83,5	7,55	3,8	0,15	0,6	3,2	1,2
Спектр 6	82,2	7,6	3,6	0,50	1,3	3,4	1,4

Такую тенденцию можно визуальнo проанализировать с помощью, например, данных рентгеноструктурного фазового анализа. На Рисунке 25 показано, что повышенное содержания Al, Sn и Zr в сплаве **10** способствует увеличению интегральной интенсивности дифракционных линий, характерных для интерметаллидных фаз (алюминидов и силицидов), что свидетельствует о формировании в сплаве их большей объёмной доли. В свою очередь, большая объёмная доля дисперсных частиц вызывает рост микродюрометрических характеристик сплава. Так, например, твёрдость сплава **10** с повышенным содержанием алюминия, олова и циркония после старения при 700 °С в течение 25 ч составляет 440 HV, в то время как в сплаве **9** после аналогичных обработок она не превышает 400 HV. Кроме того, присутствие в сплаве частиц третьих фаз хорошо фиксируется при электронно-микроскопическом исследовании данного сплава.

3.2 К выбору режима термической обработки

Как следует из выводов по предыдущему разделу, первую ступень термической обработки следует вести в пределах 900...940 °С. Сам механизм образования упрочняющих механических фаз и их последующий распад при старении ничего не говорит о будущих значениях КМС. Так как рабочая температура сплава ВТ18у кратковременно может достигать 600 °С, то выбор второй ступени следует вести от температуры выше 600 °С — для исследования была выбрана температура 620 °С. Было проведено исследование влияния термической обработки на механические свойства сплавов (см. Таблицу 7). Перед испытанием механических свойств образцы были обработаны по нескольким режимам термической обработки, которые представлены в Таблице 16. Варьировались первая ступень и вторая ступень. Для определения (по всем 8-ми сплавам) «независимого от химического состава» отличия двух режимов термообработки (условно) TO_i от TO_j был введен

безразмерный показатель – сумма отношений разности значений каждого испытанного механического свойства \mathcal{P} при ТО_i и ТО_j к целевому значению (см. Таблицы 5 и 6)

$$\Delta\mathcal{P}_{i,j} = \left(\frac{1}{8} \cdot \sum_{\text{сплавы}=1}^8 \frac{\mathcal{P}_i - \mathcal{P}_j}{\mathcal{P}_{\text{цель}}} \right) \times 100\%, \quad (19)$$

где индексы «i» и «j» обозначают режимы термообработки ТО_i и ТО_j , соответственно. Величина $\Delta\mathcal{P}_{i,j}$ показывает насколько механическое свойство \mathcal{P}_i для ТО_i отличается такового для ТО_j . Так, если $\Delta\mathcal{P}_{i,j} > 0$, то для данного свойства \mathcal{P} режим ТО_i «лучше» ТО_j . Чем больше отклонение в положительную или отрицательную сторону от нуля, тем существеннее разница между двумя режимами термообработки для данного свойства \mathcal{P} . Проведёнными испытаниями механических свойств и расчётами по формуле (19) показано, что режим термической обработки 4, обозначенный в Таблице 16 как **Рек.**, по всем характеристикам превосходит другие испробованные режимы, так как для него **все** значения $\Delta\mathcal{P}_{i,j}$ *одного знака* и существенно отличаются по модулю от таковых для других режимов термообработки. В Таблице 17 в качестве примера показаны знаки величины $\mathcal{P}_{i,j}$ для $\mathcal{P} = \sigma_{\text{в}}^{20}$; для рекомендованного режима (№4) они выделены **красным** цветом. Для остальных исследуемых свойств имеют место аналогичные результаты.

Таким образом, для достижения высокого уровня прочностных, пластических и жаропрочных свойств рекомендуется режим термической обработки, обозначенный в Таблице 16 как **Рек.**

Таблица 16 — Режимы термической обработки дисков.

Режим	Первая ступень	Вторая ступень
1	900 °С, 1 час, воздух	
2	900 °С, 1 час, воздух	620 °С, 4 часа, воздух
3	940 °С, 1 час, воздух	
4, Рек.	940 °С, 1 час, воздух	620 °С, 4 часа, воздух

Таблица 17 — Таблица $\mathcal{P}_{i,j}$ для свойства $\mathcal{P} = \sigma_{\text{в}}^{20}$.

j, i	1	2	3	4
1	0	+ 3,2 %	- 5,3 %	+ 7,1 %
2		0	- 2,1 %	+ 3,1 %
3			0	+ 5,6 %
4				0

3.3 КМС для опытных дисков

Для *расширенного* анализа КМС для опытных дисков были использованы следующие выражения для низкотемпературного (L), высокотемпературного (H) и полного (F) комплексов механических свойств:

$$L = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\sigma_B^{20}}{(\sigma_B^{20})_{\text{цел}}} + \frac{\psi^{20}}{(\psi^{20})_{\text{цел}}} + \frac{\text{КСУ}}{(\text{КСУ})_{\text{цел}}} + \frac{\text{КСТ}}{(\text{КСТ})_{\text{цел}}} \right), \quad (20)$$

$$H = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\sigma_B^{600}}{(\sigma_B^{600})_{\text{цел}}} + \frac{\delta^{600}}{(\delta^{600})_{\text{цел}}} + \frac{\psi^{600}}{(\psi^{600})_{\text{цел}}} + \frac{(\delta_{100}^{600})_{\text{цел}}}{\delta_{100}^{600}} \right), \quad (21)$$

$$F = \frac{L + H}{2}, \quad (22)$$

где δ_{100}^{600} – общая деформация при ползучести за 100 часов (при напряжении 12 кгс/мм² (118 МПа) и температуре 600 °С). В формулах (20)–(22) **красным** цветом выделены целевые значения свойств (см. Таблицы 5 и 6 на стр. 42). Выражения (20)–(21) получены сокращением размерности пространства откликов, т. е. методом исключения некоторых слагаемых в выражениях для КМС, содержащих все значения испытанных свойств. Для сокращения размерности использовался корреляционный анализ [117]. Так как статистически явной корреляции между значениями КСТ и КСУ не было выявлено, поэтому эти обе характеристики вязкости разрушения включены в выражение (20) для L. Значения δ^{20} в расчет не включены из-за высокой погрешности их определения как это показано на Рисунке 27. Корреляции не было выявлено на данных по δ^{600} и ψ^{600} , поэтому

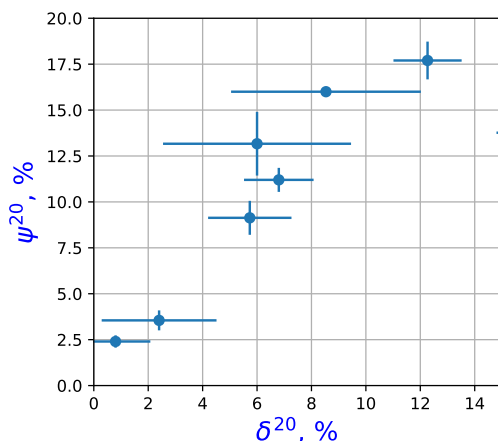


Рисунок 27 — Значения относительного удлинения и сужения при комнатной температуре. Показаны **полные** ошибки измерения (случайные и систематические).

оба параметра включены в выражение (21) для H. Как и в случае с анализом серийной продукции, в выражения для комплексов не включены значения предела текучести $\sigma_{0,2}^{20}$ и $\sigma_{0,2}^{600}$, так как испытания проводились без использования тензометрического датчика. Все результаты по длительной прочности (50 часов) и усталости удовлетворяли требованиям ОСТ 1 90197-89 и по достижении

требуемых значений испытания останавливались, поэтому они не включены в выражения (20)-(21).

На Рисунке 28 показаны положения плавков в плоскости низкотемпературного и высокотемпературного КМС. Можно выделить четыре группы плавков:

1. «Самая плохая» плавка **4** с самым низким значением $L \approx 0,6$ и $H \approx 1$.
2. «Плохие»: плавки со значениями $L < 1$ (**3, 8 и 2**).
3. Плавки **7 и 1** с высокими высокотемпературными свойствами и удовлетворительными низкотемпературными ($L \approx 1$).
4. «Хорошие»: плавки **6 и 5**, лежащие в квадранте с $L > 1$ и $H > 1$.

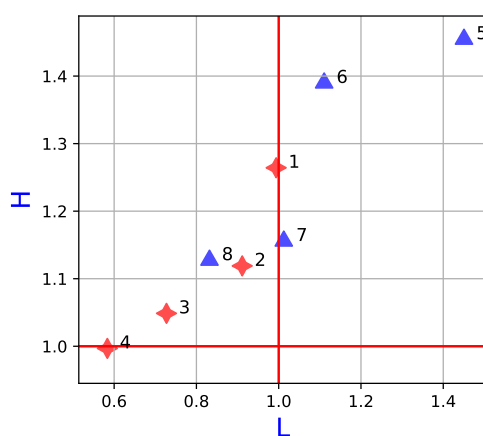


Рисунок 28 — Положение плавков в плоскости низкотемпературного L и высокотемпературного H комплексов механических свойств.

Зависимость Δ от массовых процентов

В результате статистического анализа серийной продукции было показано, что наиболее существенная связь механических свойств и КМС наблюдается от ХЭ — относительной разницы атомных размеров в сплаве Δ . Параметр Δ (см. формулу (10)) вычисляется с использованием атомных долей, поэтому он неудобен для промышленного применения, где используются массовые проценты содержания легирующих элементов. С большой точностью Δ можно аппроксимировать выражением через массовые проценты $\Delta_{\text{масс}}$ (коэффициент детерминации множественной линейной регрессии $R^2 = 1,0$; см. Рисунок 29а)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{масс}} = & 1,2137 + 0,0129 \cdot \text{Al} + 0,0934 \cdot \text{Zr} + 0,0944 \cdot \text{Sn} - \\ & - 0,0183 \cdot \text{Nb} + 0,1897 \cdot \text{Mo} + 1,5810 \cdot \text{Si}. \end{aligned} \quad (23)$$

В среднем по химическому составу всех сплавов (см. нижнюю строчку Таблицы 7) значимость

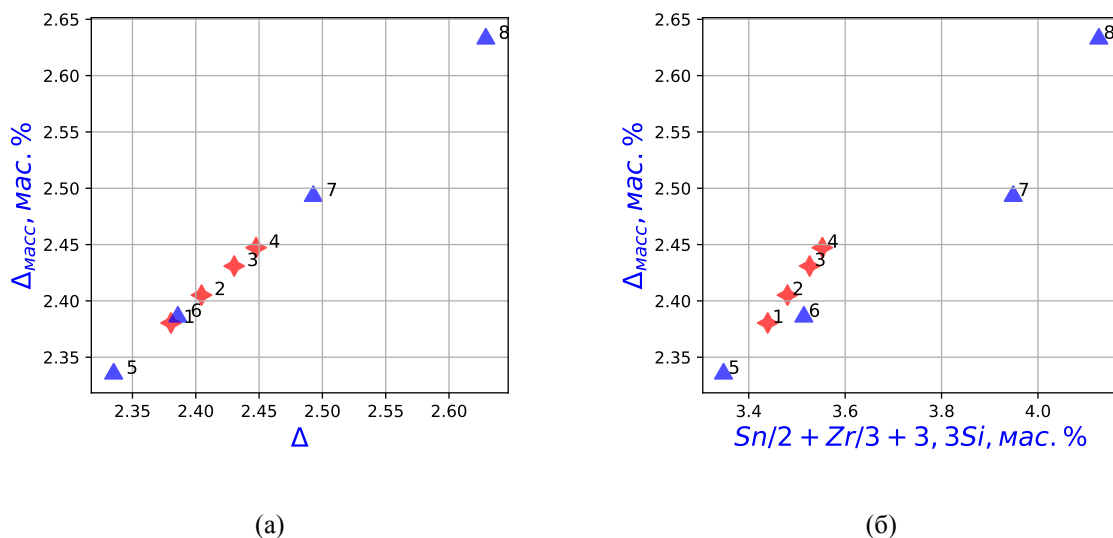


Рисунок 29 — Связь параметра $\Delta_{\text{масс}}$ от Δ (а) и от «части» прочностного алюминиевого эквивалента $\text{Sn}/2 + \text{Zr}/3 + 3,3 \cdot \text{Si}$ (б).

каждого слагаемого в (23) можно расположить в следующем порядке (полная значимость всех элементов принята за 100 %):

Zr	Si	Sn	Nb	Mo	Al
33 %	24 %	22 %	2 %	12 %	7 %

Таким образом, 79 % вклада в $\Delta_{\text{масс}}$ можно описать содержанием Zr, Si и Sn. Так как коэффициент детерминации аппроксимации (23) равен 1, в дальнейшем будет использоваться как обозначение Δ , так и обозначение $\Delta_{\text{масс}}$. Интересный факт: параметр $\Delta_{\text{масс}}$ хорошо коррелирует с «частью» прочностного алюминиевого эквивалента $\text{Sn}/2 + \text{Zr}/3 + 3,3 \cdot \text{Si}$, содержащего только Zr, Si и Sn (см. Рисунок 29б). Сплав 8 лежит «далеко» от других сплавов из-за самого высокого содержания Zr и Si. Сплав 7 выделяется из-за самого большого содержания олова Sn (см. Таблицу 7).

Зависимость КМС от Δ

При статистическом анализе серийной продукции была выявлена наиболее значительная корреляционная зависимость (среди других) механических свойств и КМС от относительной разницы в атомном размере Δ , которая определяется выражением (10). Были построены зависимости некоторых механических свойств и полного КМС F от Δ . Результаты показаны на Рисунках 30, 31, 32 и 33. По временному сопротивлению разрыву $\sigma_{\text{в}}^{20}$ и $\sigma_{\text{в}}^{600}$ сплавы можно **условно** разделить на две группы:

Группа I. Сплавы с повышенной прочностью ($\sigma_B^{20} > 1080$ МПа и $\sigma_B^{600} > 715$ МПа): **1, 2, 3 и 4** (в дальнейшем выделены **красным цветом**). Заметим, что значения прочности для этих сплавов не удовлетворяет требованиям Таблицы 2, так как и для штамповок дисков, так и катаных прутков есть ограничение сверху по σ_B^{20} .

Группа II. Сплавы с пониженной прочностью ($\sigma_B^{20} < 1080$ МПа и $\sigma_B^{600} < 715$ МПа): **5, 6, 7 и 8** (в дальнейшем выделены **синим цветом**).

Уровень $\sigma_B^{600} = 715$ МПа выбран условно. Как и следовало ожидать, из результатов статистического анализа серийной продукции (см. Таблицу 13), прочностные характеристики растут с увеличением значения Δ , в то время как вязко-пластические характеристики снижаются. Низкотемпературный L, высокотемпературный H и полный F КМС также снижаются с увеличением Δ . Большие значения F для наилучших плавок **5 и 6**, как можно видеть, обусловлены хорошими вязко-пластическими свойствами, но прочность этих двух плавок имеет наименьшие значения.

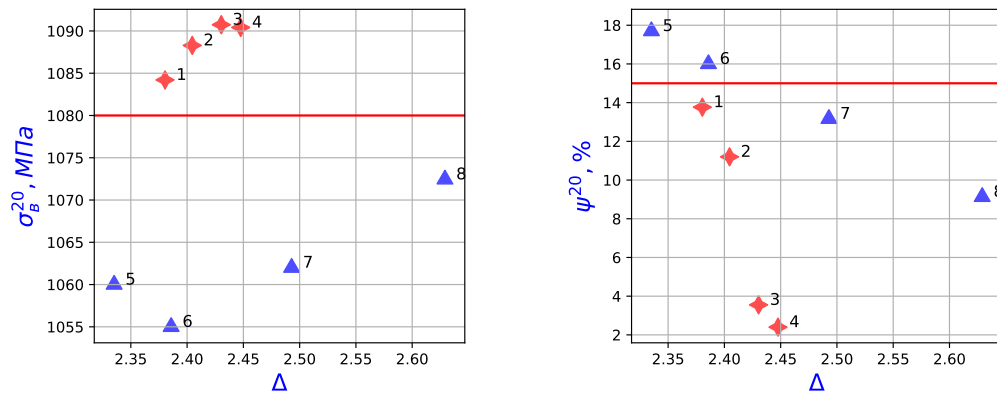


Рисунок 30 — Зависимость временного сопротивления разрыву и относительного сужения при комнатной температуре от параметра Δ .

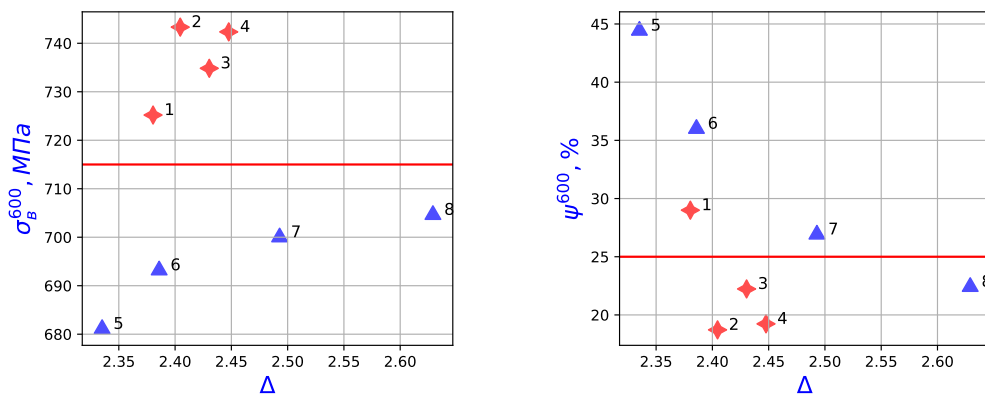
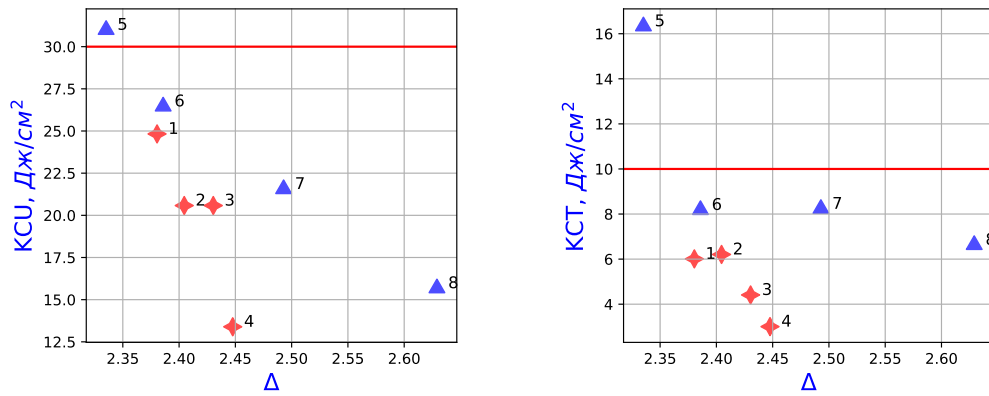
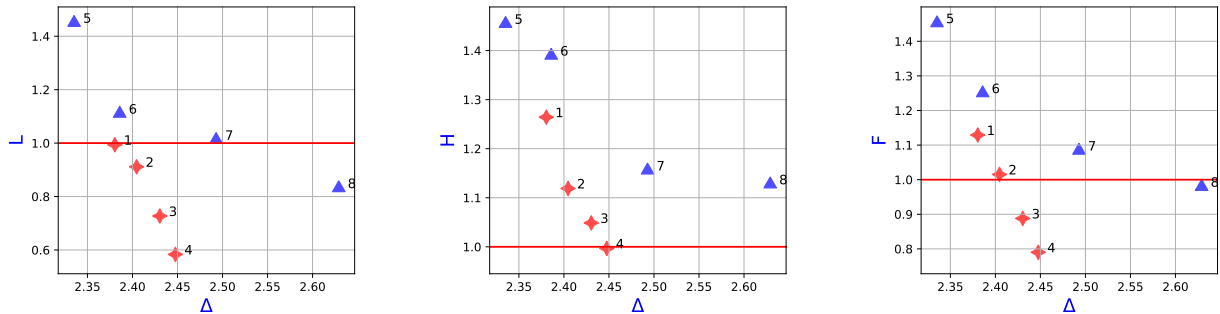
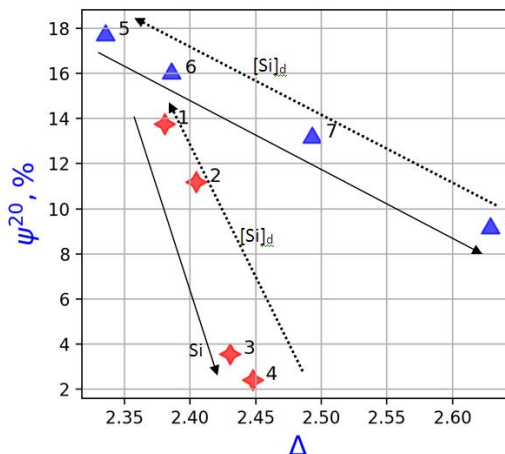


Рисунок 31 — Зависимость временного сопротивления разрыву и относительного сужения при 600 °C от параметра Δ .

Рисунок 32 — Зависимость KCU и KCT от Δ .Рисунок 33 — Зависимость комплексов механических свойств (L, H и F) от параметра Δ .Рисунок 34 — Зависимость относительного сужения при комнатной температуре ψ^{20} от Δ . Схематически показаны изменения Si и отношения $[Si]_d=Zr/Si$ вдоль линий для двух групп сплавов.

Отметим очень важную особенность, которая показана на Рисунке 34: при движении слева направо (то есть при увеличении Δ) для каждой из групп сплавов последовательно увеличивается содержание Si (показаны сплошными стрелками), но снижается значение отношения $[Si]_d$ (показаны пунктирными стрелками). Такое поведение характерно для всех графиков Рисунков 30, 31,

Таблица 18 — Некоторые химические эквиваленты опытных сплавов (мас. %). Сплавы упорядочены по возрастанию параметра Δ и содержания Si. Группы сплавов отличаются по прочности и по содержанию кислорода.

Сплав	Δ	Zr	Si	O	[Si] _d
1	2,380	4,30	0,17	0,158	25,2941
2	2,405	4,39	0,19	0,156	23,1053
3	2,430	4,30	0,21	0,156	20,4762
4	2,448	4,31	0,22	0,158	19,5909
5	2,335	4,58	0,12	0,116	38,1667
6	2,386	4,69	0,17	0,134	27,5882
7	2,493	4,22	0,19	0,111	22,2105
8	2,629	5,14	0,26	0,140	19,7672

32 и 33. Эта принципиальная особенность будет играть важную роль в процедуре оптимизации химического состава (см. стр. 73).

В Таблице 18 приведены численные значения Δ и [Si]_d. В I-й группе сплавов Δ изменяется в небольших пределах 2,38...2,45, в то время как во II-й группе этот параметр изменяется в более широком диапазоне 2,36...2,63. Вполне вероятно это связано с разным содержанием кислорода в группах, содержания которого также приведены в Таблице 18.

Как указывалось в пункте про [Si]_d (см. стр. 17 и далее), увеличение содержания кремния приводит снижению пластичности и вязкости [23], что и наблюдается на Рисунке 34. Увеличение [Si]_d при снижении Δ также согласуется с тем, что из-за ограниченной растворимости циркония в силицидах, некоторая часть его будет оставаться в твёрдом растворе, несколько упрочняя его, при всё ещё достаточно высоком уровне вязко-пластических характеристиках.

3.4 Оптимизация химического состава

Перейдём к оптимизации химического состава. Из проведённого анализа выяснилось, что для выбора **оптимального** химического состава сплава, обеспечивающего одновременно высокие прочностные (σ_B^{20} , σ_B^{600}), вязкостные (КСТ, КСУ) и пластические свойства (δ^{20} , ψ^{20} , δ^{600} , ψ^{600}), вместе с требованием по ползучести, например, $\delta_{100}^{600} \leq 0,145$ % необходимо провести дополнительный анализ зависимости КМС двух групп сплавов от ХЭ.

Задача состоит в том, чтобы увеличить до требуемого уровень прочности сплавов **5** и **6** II-й группы и снизить среднее значение δ_{100}^{600} при условии незначительного снижения значений вязко-пластических характеристик.

Целевые значения механических свойств

В силу того, что пределы прочности при комнатной температуре ограничиваются обоими ОСТ (см. Таблицу 2) значениями 880...1080 МПа, и 910...1110 МПа, для проведения процедуры оптимизации было принято ограничение *снизу*

$$\sigma_{\text{в}}^{20} \geq 1000 \text{ МПа} \quad (24)$$

и ограничение снизу по кратковременной прочности при 600 °С

$$\sigma_{\text{в}}^{600} \geq 600 \text{ МПа.} \quad (25)$$

Для аппроксимационной оценки величин $\sigma_{\text{в}}^{20}$ и $\sigma_{\text{в}}^{600}$ был проведён множественный линейный регрессионный анализ их связи с ХЭ. **Наиболее значимыми** оказались зависимости от \bar{r} , $\Delta\chi$ и VEC. Были построены линейные регрессионные модели от этих ХЭ. Графики полученных зависимостей приведены на Рисунке 35. В результате были получены следующие регрессионные формулы

$$\sigma_{\text{расч}}^{20} = 18444 - 13914 \cdot \bar{r} + 145 \cdot \Delta\chi + 740 \cdot \text{VEC} \quad (r^2 = 0,977), \quad (26)$$

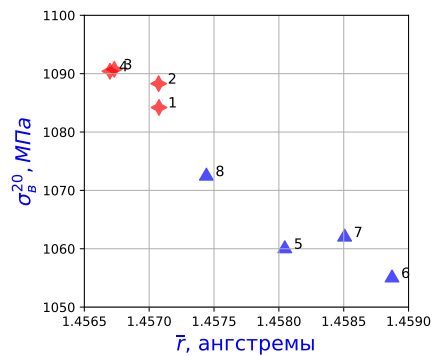
$$\sigma_{\text{расч}}^{600} = 8711 - 11376 \cdot \bar{r} + 803 \cdot \Delta\chi + 2169 \cdot \text{VEC} \quad (r^2 = 0,896). \quad (27)$$

с высокими коэффициентами детерминации. Условия (24) и (26) и условия (25) и (27) являются дополнительными ограничительными условиями на содержание легирующих элементов для проведения процедуры оптимизации химического состава.

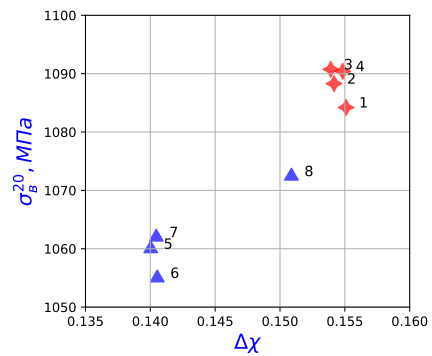
Необходимо отметить, что значимой корреляции между прочностью и прочностными эквивалентами по алюминию $[\text{Al}]_{\text{пр}}$ и молибдену $[\text{Mo}]_{\text{экв}}$ обнаружено не было. Первое связано, с тем, что все исследуемые сплавы имеют $[\text{Al}]_{\text{стр}} = 10,5 \dots 11,5$, т. е. являются термически нестабильными по отношению к выделению α_2 -фазы; и из-за высокого содержания Zr и Si в них формируются силициды. При таких условиях формулы типа [24]

$$\sigma_{\text{в}}^{\text{расч}} = 375 + 76,2[\text{Al}]_{\text{стр}} + 24[\text{Mo}]_{\text{экв}} \pm 70 \text{ МПа} \quad (r^2 = 0,90), \quad (28)$$

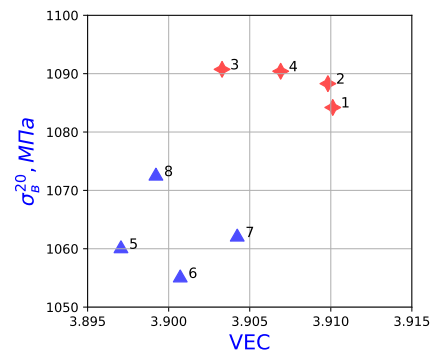
полученные из статистических данных для псевдо- α -сплавов множественным регрессионным анализом, неприменимы.



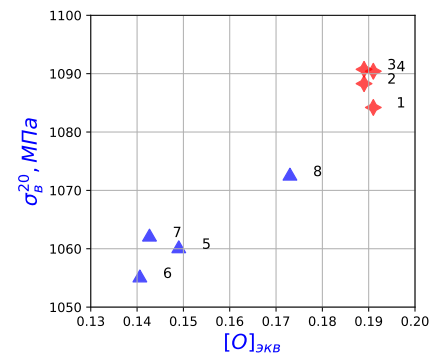
(а) $\sigma_B^{20} - \bar{\lambda}$



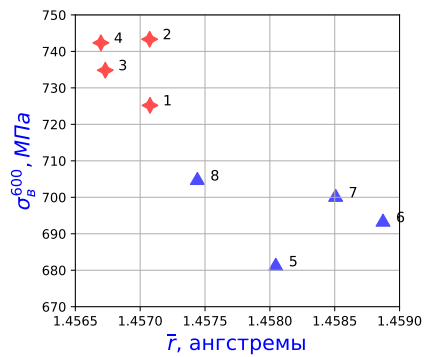
(б) $\sigma_B^{20} - \Delta\chi$



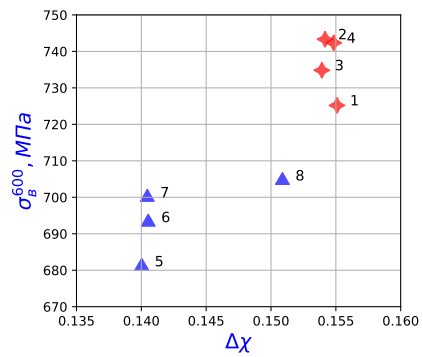
(в) $\sigma_B^{20} - VEC$



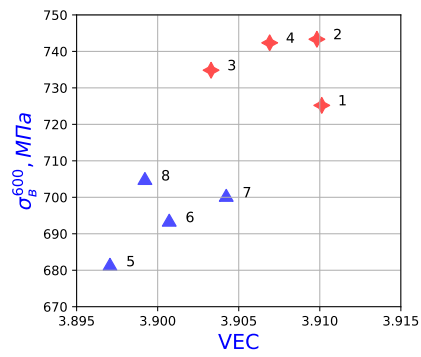
(г) $\sigma_B^{20} - [O]_{ЭКВ}$



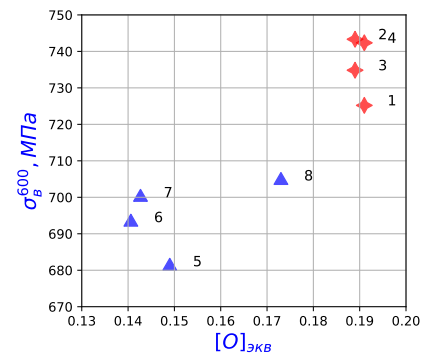
(д) $\sigma_B^{600} - \bar{\lambda}$



(е) $\sigma_B^{600} - \Delta\chi$



(ж) $\sigma_B^{600} - VEC$



(з) $\sigma_B^{600} - [O]_{ЭКВ}$

Рисунок 35 — Зависимость σ_B^{20} и σ_B^{600} от $\bar{\lambda}$, $\Delta\chi$, VEC и $[O]_{ЭКВ}$.

По общей пластической деформации при ползучести δ_{100}^{600} (в дальнейшем — *ползучесть*) необходимо поговорить отдельно. На Рисунке 36 показана зависимость ползучести от Δ . Удовлетворительный уровень ползучести был принят равным 0,145 %. Как видно, «хорошие» сплавы **5** и **6** находятся ниже уровня $\Delta < 2,40$, как и другие свойства на Рисунках 30, 31, 32 и 33. Три сплава имеют удовлетворительный *средний* уровень ползучести:

$$\delta_{100}^{600}(\mathbf{5}) = (0,140 \pm 0,056) \%, \quad (29)$$

$$\delta_{100}^{600}(\mathbf{6}) = (0,123 \pm 0,011) \%, \quad (30)$$

$$\delta_{100}^{600}(\mathbf{8}) = (0,130 \pm 0,030) \%. \quad (31)$$

Так как одной из целей диссертационной работы является снижение уровня δ_{100}^{600} , поэтому были рассмотрены зависимости ползучести от разных ХЭ.

На Рисунках 37 и 38 приведены зависимости ползучести от кислородного эквивалента $[O]_{\text{экв}}$, среднего радиуса \bar{r} , концентрации валентных электронов VEC и средней электроотрицательности сплава $\bar{\chi}$. Видно, что для получения высоких вязкостных и пластических свойств и удовлетворительной ползучести необходимо вводить ограничения по эквивалентам $[O]_{\text{экв}}$, \bar{r} , VEC и $\bar{\chi}$.

Множественный регрессионный анализ даёт следующую зависимость полного удлинения при 100-часовой ползучести (с коэффициентом детерминации $r^2 = 0,955$)

$$\delta_{\text{расч}}^{600/100} = 243 - 1,65 \cdot \bar{r} + 9,53 \cdot \text{VEC} - 5,17 \cdot [O]_{\text{экв}} - 2,5 \cdot \bar{\chi} + 1,43 \cdot \Delta. \quad (32)$$

Как видно, коэффициенты при ХЭ не везде соответствуют логике и ограничениям по графикам 37 и 38. Это связано с тем, что регрессионный анализ проводится на выборке малого размера и в значительно ограниченных диапазонах изменения ХЭ.

Формула (32) будет использована в качестве одного из ограничительных критериев при оптимизации химического состава. Целевое значение общей пластической деформации при ползучести, принимаемое в диссертационной работе:

$$\delta_{100}^{600} \leq 0,145 \%. \quad (33)$$

Формула (32) позволяет оценить значение общей пластической деформации при ползучести через значения параметров правил фазовой стабильности и эквивалента по кислороду. Коэффициент детерминации (33) — 0,935. Отметим, что формула (33) справедлива *только* в пределах химического состава исследуемых сплавов (см. Таблицу 7). Поэтому несоответствие знаков в (33) и положение сплавов на Рисунках 36–38 связано с очень ограниченным набором данных как по химическому составу, так и по результатам испытаний ползучести. Однако, для проведения оптимизации этого достаточно.

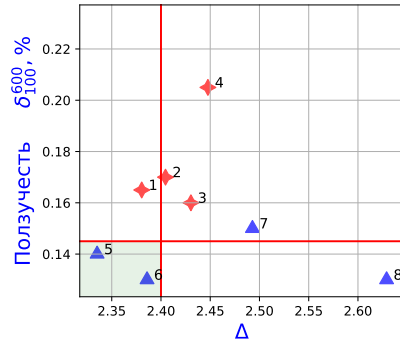


Рисунок 36 — Зависимость деформации при ползучести δ_{100}^{600} от Δ .

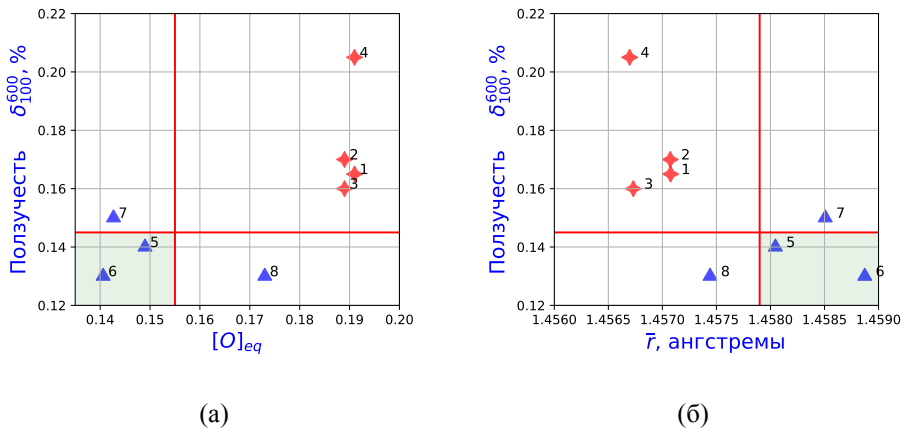


Рисунок 37 — Зависимость деформации при ползучести от кислородного эквивалента $[O]_{\text{ЭКВ}}$ (а) и «среднего радиуса сплава» \bar{r} (б).

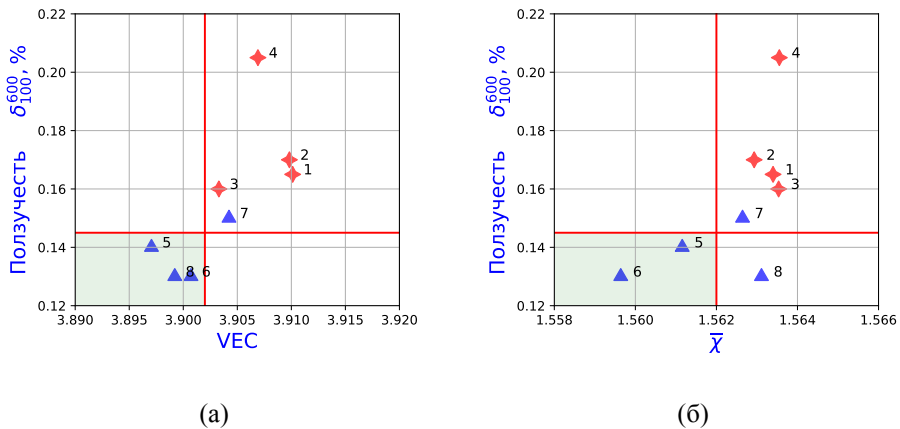


Рисунок 38 — Зависимость деформации при ползучести от концентрации валентных электронов VEC (а) и средней электроотрицательности $\bar{\chi}$ (б).

Таким образом для проведения оптимизации химического состава сплава ВТ18у принимаются следующие ограничения:

- Временное сопротивление разрыву при комнатной температуре $\sigma_B^{20} \geq 1000$ МПа.
- Временное сопротивление разрыву при 600 °С $\sigma_B^{600} \geq 600$ МПа.
- Общая пластическая деформация при ползучести $\delta_{100}^{600} \leq 0,145$ %

Ограничения по ХЭ

Для более детального анализа сплавы 1–8 были «нанесены» на плоскости с координатами ХЭ, как это сделано на Рисунке 39. Красные линии и закрашенные области ограничивают наилучшие плавки 5 и 6 от других. Исключением является ограничение по сумме ниобия и молибдена (см. формулу (8)): сплав 5 выходит за требуемый верхний предел $NM_{\max} = 2,1$ мас. %. Из анализа Рисунка 39 можно сделать вывод, что химический состав сплава с высоким значением полного КМС F должен удовлетворять следующим ограничениям:

$$[\text{Si}]_d > 26 \quad \Delta < 2,4 \quad [\text{Al}]_{\text{стр}} < 10,7 \text{ мас. \%} \quad (34)$$

$$\text{O} < 0,140 \text{ мас. \%} \quad \text{Sn} < 3,0 \text{ мас. \%} \quad \text{Si} < 0,18 \text{ мас. \%} \quad \text{Al} > 6,85 \text{ мас. \%} \quad (35)$$

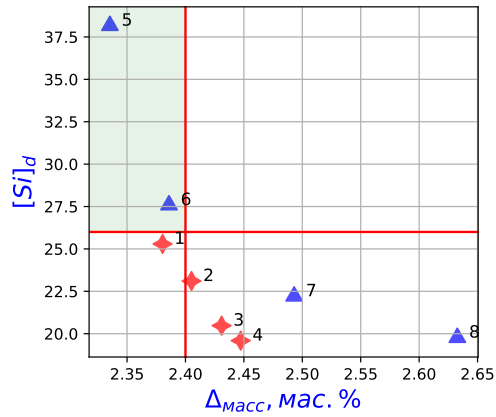
Из условий по ползучести (см. Рисунки 37б, 37а, 39е) и (см. Рисунки 38а, 38б, 39д) получаем ещё ряд ограничений на химический состав:

$$\begin{aligned} \text{VEC} < 3,902; \quad \bar{\chi} < 1,562; \quad \bar{r} > 1,4579; \quad [\text{O}]_{\text{экв}} < 0,155 \text{ мас. \%}; \\ \sigma_{\text{расч}}^{20} \geq 1000; \quad \sigma_{\text{расч}}^{600} \geq 600; \quad \delta_{\text{расч}}^{100/600} \leq 0,145 \%. \end{aligned} \quad (36)$$

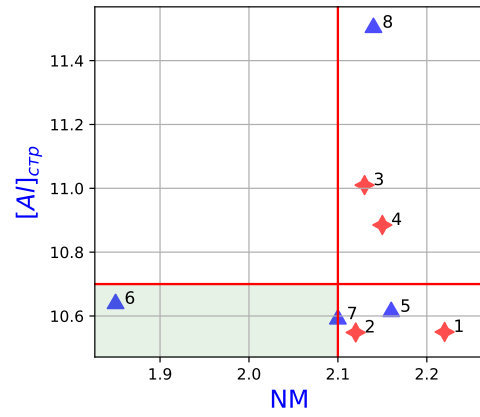
Процедура оптимизации химического состава

Основное различие между двумя группами сплавов по прочности — в среднем содержании кислорода по группам, что видно из Таблицы 18. Менее очевидные связи химического состава и прочностных свойств можно найти из анализа зависимостей различных ХЭ и КМС. См. например, зависимости **прочности** от \bar{r} , $\Delta\chi$ и VEC на Рисунке 35. Из этих графиков и формул (26)-(27) видно, что для получения более высокого уровня прочностных характеристик необходимо снижать значение \bar{r} и увеличивать VEC, однако, требования по **ползучести** говорят обратное (36): для уменьшения деформации при ползучести δ_{100}^{600} необходимо *увеличивать* значение $\bar{r} > 1,4579$ Å и поддерживать концентрацию валентных электронов ниже определённого уровня $\text{VEC} < 3,902$.

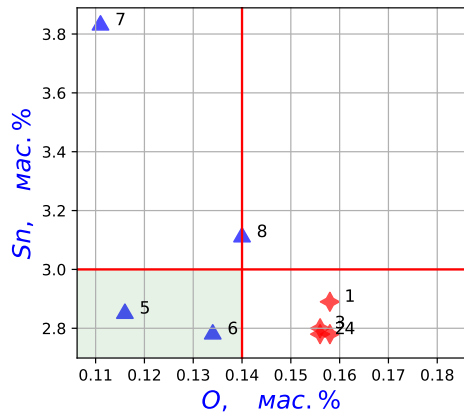
Для определения оптимального химического состава необходимо решить задачу минимизации нескольких целевых функций со многими критериями [125]. Ясно, что оптимальный состав должен располагаться между областями положения разных групп сплавов по прочности так, чтобы не снизить вязко-пластические характеристики ниже требуемых и не ухудшить ползучесть.



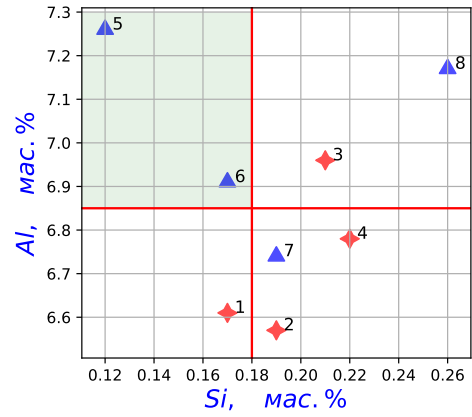
(a)



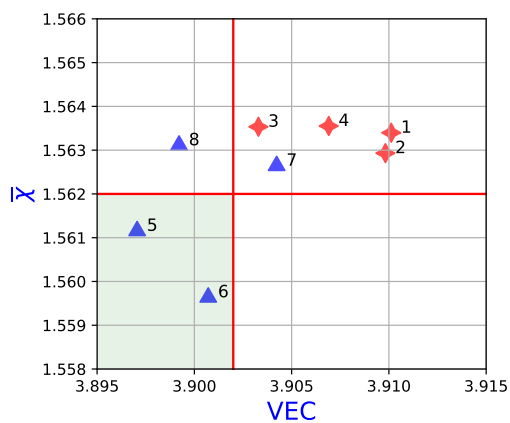
(б)



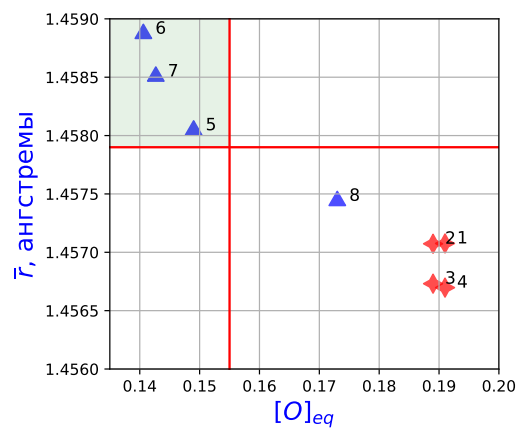
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 39 — Положение сплавов в плоскостях разных ХЭ.

Вернёмся к Рисунку 34, на котором показана общая особенность, характерная для зависимостей всех механических свойств от Δ : при движении слева направо для каждой из групп по-

следовательно увеличивается содержание Si, но снижается значение отношения $[Si]_d$. То есть для достижения поставленной цели, по крайней мере, по сравнению с составом **5** необходимо снизить $[Si]_d$. Такое снижение комплексного показателя (отношение $[Si]_d = Zr/Si$) неизбежно должно привести к коррекции содержания Sn из-за ограничения по Δ (34) (и Δ_{max} из формулы (23)) и сильной зависимости уровня механических свойств от этого параметра, что, как следствие, приведёт к необходимости корректировки содержания Al в силу наличия ограничения как по содержанию самого элемента, так и по ограничению на значение $[Al]_{\text{стр}}$. Изменение каждого легирующего элемента будет сказываться на расчётные значения прочности (26)-(27) и их ограничения (24)-(25). Также необходимо удовлетворить требованиям, вытекающим из анализа ползучести (36).

Чтобы избежать длительной процедуры перебора различных вариантов изменения химического состава вручную и/или с помощью интуитивных догадок, была составлена компьютерная программа оптимизации. Для решения поставленной задачи использовалась многокритериальная оптимизация (*англ.* Multi-objective optimization) [126, 127, 125], то есть процесс одновременной оптимизации двух или более конфликтующих целевых функций в заданной области определения с несколькими критериями [125]. Программа была реализована на языке **Python**. В расчет были взяты зависимости механических свойств от всех приведенных выше химических эквивалентов. Ограничениями для оптимизации служили соотношения (34), (35), (36), (24) (через (26)) и (25) (через (27)). Так как целью работы являлась оптимизация *существующего* химического состава, то именно он был и принят за начальную, как наиболее часто используемую, композицию (см. Таблицу 19) в процедуре поиска оптимального решения [125].

При решении задачи оптимизации в качестве решений, удовлетворяющим наложенным ограничениям, появляется **много** разных вариантов сплавов. Для упрощения задачи были выбраны сплавы с неизменным (по отношению к наиболее часто используемому составу) содержанием Al, Sn, Nb, Mo и кислорода. Т. е. фактически варьировалось только содержание циркония и кремния и их отношения $[Si]_d$.

В результате расчётов *оптимальным* химическим составом сплава VT18у можно принять состав, представленный в Таблице 19 (обозначен как **Рек.**). Этот состав, после соответствующих всесторонних исследований продукции, можно рекомендовать к внедрению в промышленное производство.

В Таблице 19 также приведен наиболее часто используемый состав (обозначен как **Исп.**). Как отмечалось ранее, основные изменения коснулись содержания Zr и Si в сторону увеличения их отношения, т. е. уменьшения Δ с 2,25 до 2,14. Для *рекомендуемого* состава $[Si]_d$ составляет 26,9, в то время как для серийно используемого — 25,0. Необходимо отметить, что варьировать можно все легирующие элементы и получать удовлетворительные составы.

В Таблице 20 приведены требования (ограничения) по химическим эквивалентам и рассчитанные эквиваленты для рекомендованного состава и состава наиболее часто используемого сегодня.

Таблица 19 — Рекомендованный химический состав и состав, наиболее часто используемый в настоящее время (мас. %). Приведены требования ОСТ 1 90013-81.

	Al	Zr	Sn	Nb	Mo	Si	O
ОСТ	6,2...7,3	3,5...4,5	2...3	0,5...1,5	0,4...1,0	0,1...0,25	≤0,14
Исп.	7,0	4,0	2,6	1,1	0,7	0,16	0,105
Рек.	7,0	3,5	2,6	1,1	0,7	0,13	0,105

Таблица 20 — Требования (ограничения) по ХЭ и результаты их расчётов для рекомендованного состава и состава используемого сегодня (мас. %).

ХЭ	Требования	Рек.	Исп.
\bar{r}	> 1,4579	1,45905	1,45925
Δ	< 2,4	2,14493	2,25347
$\Delta_{\text{масс}}$	< 2,4	2,19453	2,2866
VEC	< 3,902	3,89642	3,8962
$\bar{\chi}$	< 1,562	1,55822	1,55789
$[\text{Al}]_{\text{стр}}$	< 10,7	10,02	10,2233
$[\text{O}]_{\text{экв}}$	≤ 0,105	0,105	0,105
$[\text{Si}]_{\text{d}}$	> 26	26,9231	25
Si	< 0,18	0,13	0,16
Al	> 6,85	7,0	7,0

Итак, на основании ограничений по аппроксимационным формулам для $\sigma_{\text{расч}}^{20}$, $\sigma_{\text{расч}}^{600}$, $\delta_{\text{расч}}^{600/100}$ и ограничениям по химическим эквивалентам методом многокритериальной оптимизации получен химический состав, который рекомендован к дальнейшему исследованию.

3.5 Выводы по главе 3

1. Показано, что распад метастабильных фаз в сплавах идет с образованием частиц интерметаллидных фаз: на межфазной α/β -границе раздела при температуре старения выше 600 °С наблюдается зарождение и последующий рост со стороны β -фазы силицидов типа S_1 ; повышение температуры старения активизирует их рост, а также частично трансформацию некоторой доли из них в силициды типа S_2 и S_3 за счет обогащения их кристаллической решетки атомами циркония. В пластинах α -фазы происходит выделение дисперсных частиц α_2 -фазы.
2. Повышение концентрации легирующих элементов в пределах марки сплава (Al, Zr, Sn и Si), активизирует выделение большей объемной доли интерметаллидных частиц при старении, приводя к более значительному эффекту дисперсионного твердения сплава, способствуя формированию более высокого комплекса прочностных характеристик. В сплаве с меньшим содержанием легирующих элементов при высоких температурах старения уменьшается объемная доля α_2 -фазы вследствие активного образования силицидных частиц и обеднения твердого раствора по алюминию, что затрудняет процесс образования упорядоченной фазы.
3. Предложен режим термической обработки дисков (первая ступень: 940 °С; 1 час; воздух и вторая ступень: 620 °С; 4 часа; воздух), обеспечивающий наилучший комплекс механических свойств при комнатной температуре и при 600 °С.
4. Впервые введены численные характеристики комплексов механических свойств (КМС): низкотемпературный, высокотемпературный и полный КМС и использованы интегральные химические эквиваленты (ХЭ). Показано, что отдельные механические свойства и КМС существенно зависят от относительного среднеквадратичного отклонения радиусов химических элементов. Установлены математические зависимости прочности при комнатной температуре и 600 °С и общей пластической деформации при ползучести от параметров теории Юм-Розери и эквивалента по кислороду. Впервые, методом минимизации нескольких конфликтующих целевых функций со многими критериями (ограничения по расчётным $\sigma_{расч}^{20}$, $\sigma_{расч}^{600}$, $\sigma_{расч}^{600/100}$, КМС и по ХЭ) определён оптимальный химический состав сплава ВТ18у, удовлетворяющий целевым требованиям механических свойств.
5. В качестве перспективного для дальнейших исследований предложен химический состав Al=7,0 мас. %; Zr=3,5 мас. %; Sn=2,6; мас. % Nb=1,1 мас. %; Mo=0,7 мас. %; Si=0,13 мас. %; O=0,105 мас. %.

4 ВЛИЯНИЕ ЭВТЕКТОИДНООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ СПЛАВА ТИПА ВТ18У

Как известно из мировой практики использования псевдо- α -сплавов типа 6242Si и IMI834 (см. Главу 1), для повышения их жаропрочных характеристик целенаправленно снижают содержание таких примесей как никель, железо и хром, ограничивая их содержание жёсткими требованиями спецификаций. В рамках диссертационной работы было принято решение, с целью возможной оптимизации химического состава сплава ВТ18у и улучшения его жаропрочных характеристик, проверить результаты, полученные зарубежными исследователями на сплаве 6242Si с пониженным содержанием быстрых диффузоров Fe и Ni, а также Cr.

Были проведены исследования прутков диаметром 22 мм сплава ВТ18у плавков как с пониженным содержанием Fe, Ni и Cr, так и с серийным их содержанием. Были взяты три различных химических состава, условно обозначенные ХС-1, ХС-2 и ХС-3, первый из которых определили на основании результатов Главы 3 (рекомендованный состав). Второй состав (ХС-2) использовался для исследований в работе [128]. Третий состав (ХС-3) является наиболее используемым в настоящее время. Химический состав прутков приведён в Таблице 10 на стр 46.

Для оценки комплексного влияния железа, никеля и хрома на ползучесть и длительную прочность использовали отношение содержания кремния к эквиваленту по железу (стандарт на сплав 6246Si одной из двигателестроительных компаний):

$$[\text{Fe}] = \text{Fe} + \text{Cr} + 6 \cdot \text{Ni}. \quad (37)$$

Указанный стандарт требует выполнения условия:

$$\frac{\text{Si}}{[\text{Fe}]} > \text{некоторая критическая величина}, \quad (38)$$

т. е. отношение содержания кремния к «железному» эквиваленту должно превышать некоторое критическое значение. В «Обзоре литературы» указывалось, что исследователи [61] не обнаружили влияния хрома на свойства ползучести сплава 6242Si. Однако, как можно видеть, упомянутый стандарт эффективность влияния хрома приравнивают эффективности влияния железа (37).

4.1 Испытания на разрыв при комнатной температуре

На Рисунке 40 показаны положения сплавов на плоскостях «текучесть–прочность» $\sigma_{0,2}^{20} - \sigma_B^{20}$ и «удлинение–сужение» $\delta^{20} - \psi^{20}$ для комнатной температуры. В случае прочностных характеристик пары сплавов **13-14** и **15-16** имеют одинаковое поведение — при снижении содержания примесей прочностные характеристики растут. Пара плавков **11-12** ведёт себя иначе — при снижении содержания примесей предел текучести снижается на 10 МПа, временное сопротивление разрыву

ву увеличивается на 15 МПа. Вполне возможно, что такое различие несущественно и может быть связано с малым количеством проведённых испытаний, т. е. статистически недостоверно. Если говорить о пластических характеристиках (см. Рисунок 40б), то они, как это и ожидаемо, ведут себя противоположно прочностным. Необходимо заметить, что для всех сплавов разброс: по пределу

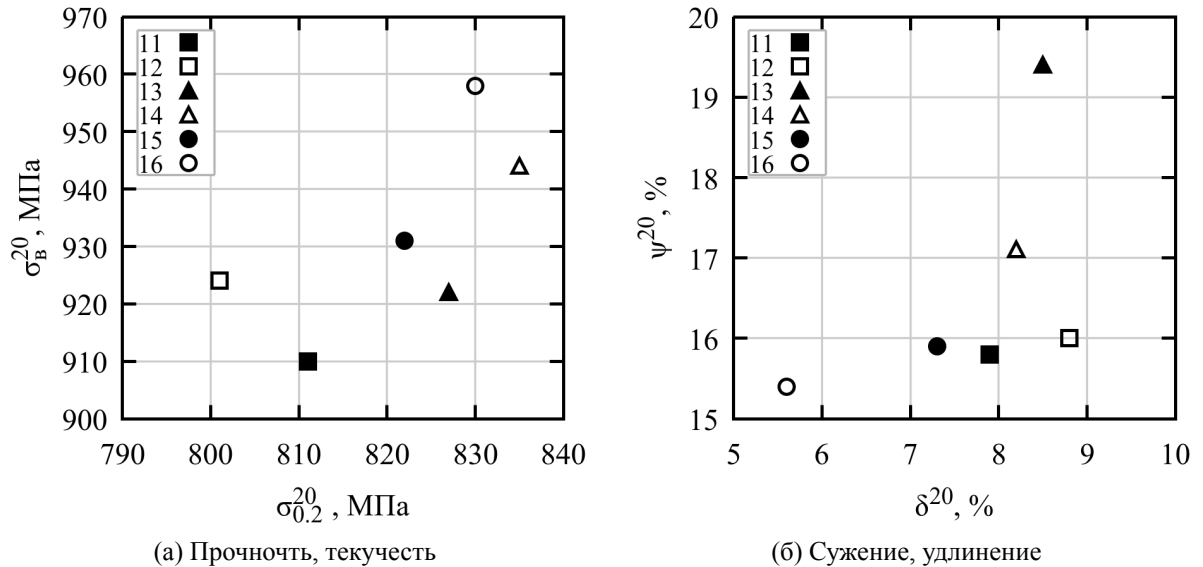


Рисунок 40 — Механические свойства после испытания на разрыв. Комнатная температура.

текучности укладывается в 35 МПа (при среднем уровне 815 МПа), по временному сопротивлению разрыву в 50 МПа (при среднем уровне 935 МПа), по удлинению и сужению в $\approx 5\%$ при среднем уровне 7,5 % и 17,5 %, соответственно.

Полученные значения временного сопротивления разрыву *не удовлетворяют* требованию Таблицы 5 и условию (24). По всей видимости, такое несоответствие связано с тем, что целевые значения были сформулированы для дисков, которые штампуются из β -области, а затем проходят термическую обработку согласно Таблице 16 (стр. 61), в то время как исследуемые прутки были прокатаны в $(\alpha + \beta)$ -области и затем термически обработаны по трёхступенчатому режиму, указанному в Таблице 11 на стр. 46. Полученные значения пластичности также *не удовлетворяют* требованию Таблицы 5 (см. стр. 42).

4.2 Испытания на разрыв при температуре 600 °С

На Рисунке 41 представлены результаты испытаний на разрыв при температуре 600 °С. Полученные значения прочности *не удовлетворяют* требованию Таблицы 6 и условию (25). Причина несоответствия, видимо, та же, что и в случае испытаний при комнатной температуре.

По прочностным характеристикам все пары сплавов ведут себя одинаково: при снижении содержания примесей ни временное сопротивление разрыву ни предел текучести практически не меняется. Пластические характеристики изменяются также несущественно. Хотя, если говорить

о соответствии какому-либо техническому условию, то разница даже в 1-2 % по относительному удлинению может быть критической. В этом случае для всех сплавов разброс: по пределу текуче-

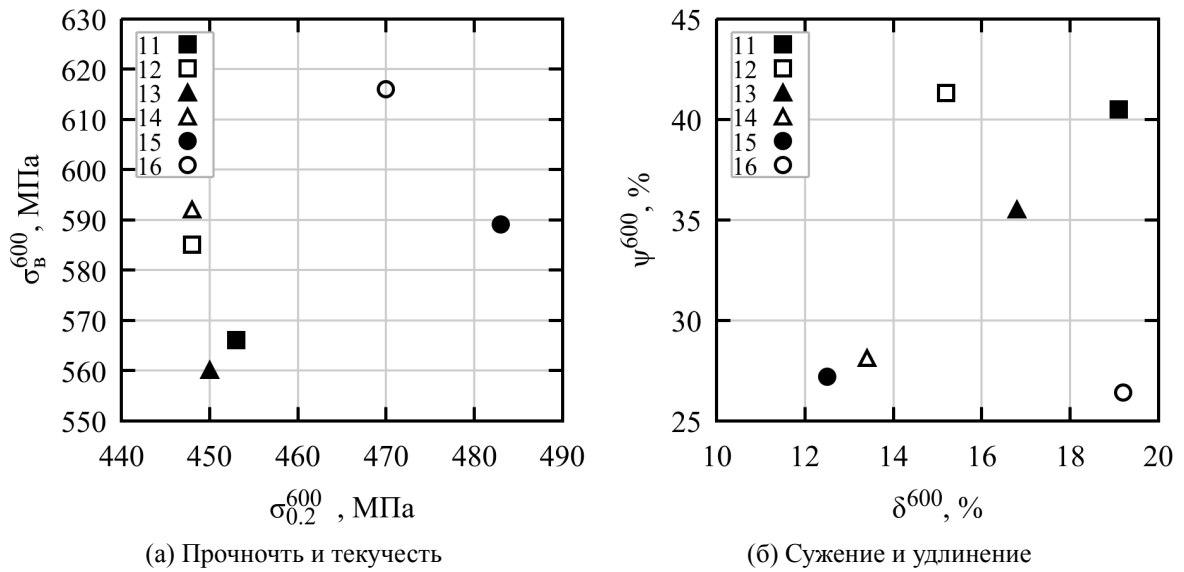


Рисунок 41 — Механические свойства после испытания на разрыв. Температура 600°C.

сти укладывается в 35 МПа при среднем уровне 465 МПа, по временному сопротивлению разрыву в 60 МПа при среднем уровне 590 МПа, по удлинению в 7 % при среднем уровне 15 %, и по сужению в 15 % при среднем уровне 35 %.

4.3 Ударная вязкость КСУ и КСТ

На Рисунке 42 исследуемые сплав расположены на плоскости КСТ-КСУ. Там же красными линиями показаны целевые значения из Таблицы 5. При снижении содержания примесей обе

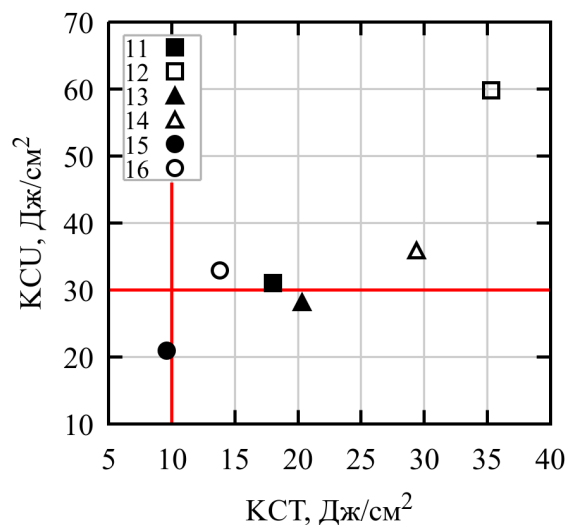


Рисунок 42 — Вязкость разрушения КСУ и КСТ. Комнатная температура.

характеристики вязкости ведут себя одинаково для всех трёх пар сплавов: и КСУ и КСТ растут. В порядке возрастания интенсивности роста: ХС-2, ХС-3 и наиболее существенно ХС-1. По КСТ разброс для всех сплавов лежит в очень широком диапазоне $10 \dots 35 \text{ Дж/см}^2$; по КСУ — в $\simeq 16 \text{ Дж/см}^2$. Такие диапазоны изменения вязкости разрушения очень значительны. Возможной причиной столь существенного влияния примесей Fe, Ni и Cr на вязкость разрушения является снижение их содержания на границах зёрен. Элементы Fe, Ni и Cr одновременно понижают температуру ликвидуса сплава, расширяя температурный интервал кристаллизации, и являются эвтектонид-образующими. Так как они снижают температуру ликвидуса, то они ликвидуют от осей дендритов в междендритную жидкость и после полного затвердевания оказываются на границах литых зёрен и, следовательно, охрупчивают материал..

4.4 Жаропрочные свойства

Особый интерес представляет влияние быстрых диффузоров на составляющие жаропрочности — длительную прочность τ_{295}^{600} и общую пластическую деформацию при ползучести δ_{100}^{600} . На

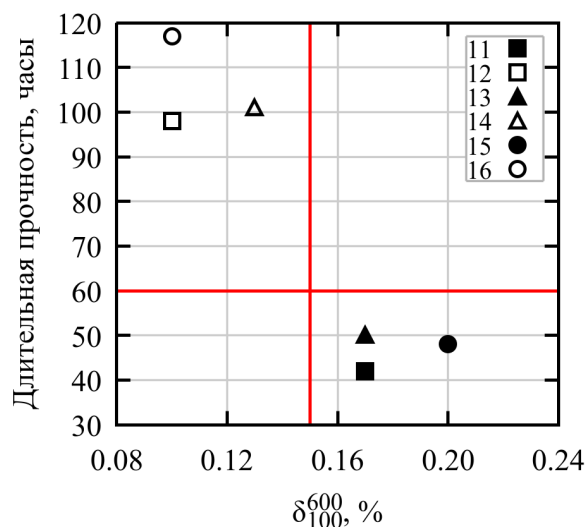


Рисунок 43 — Длительная прочность и общая пластическая деформация при ползучести. Температура 600°C . Красными линиями показаны целевые значения из Таблицы 3.

Рисунке 43 исследуемые сплавы расположены в плоскости $\delta_{100}^{600}-\tau_{295}^{600}$. Сплавы с серийным содержанием примесей имеют малые значения длительной прочности и большие значения удлинения при ползучести. Сплавы с пониженным содержанием примесей лежат в верхнем левом углу. На Рисунке 43 нанесены линии значений $\delta_{100}^{600} = 0,15 \%$ (см. формулу (33)) и $\tau_{295}^{600} = 60$ часов (см. стр. 22), которые в диссертационной работе позиционируются как целевые.

4.5 Кривые ползучести

На Рисунке 44 приведены графики зависимостей общей пластической деформации при ползучести от времени для ХС-1: на Рисунке 44а показаны результаты для нескольких испытанных образцов, а на Рисунке 44б приведены «наилучший» и «наихудший» варианты. На Рисунках 45 и 46 показаны аналогичные данные для сплавов целевых составов ХС-2 и ХС-3.

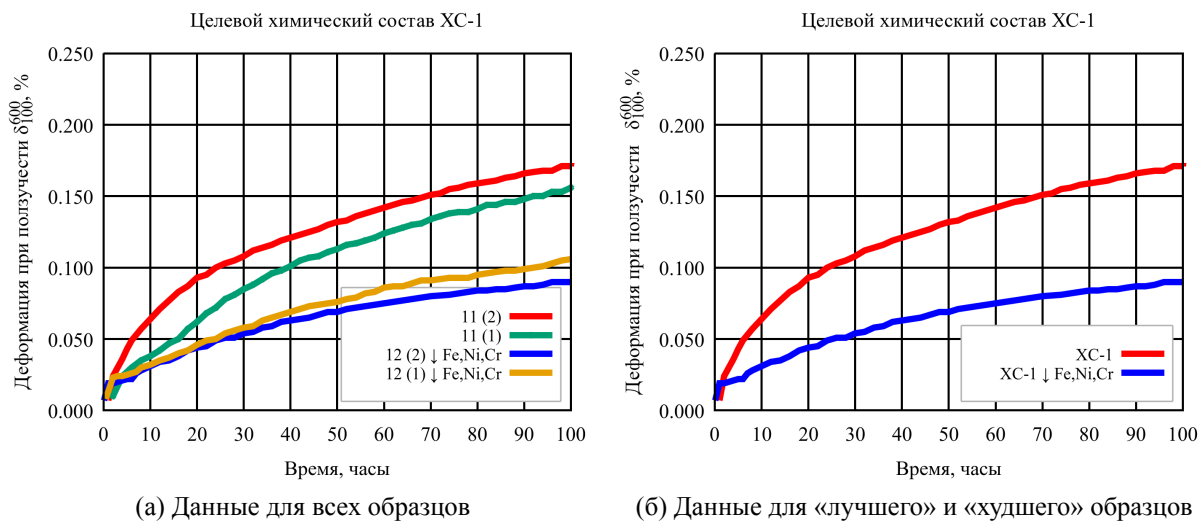


Рисунок 44 — Кривые ползучести. Целевой состав ХС-1.

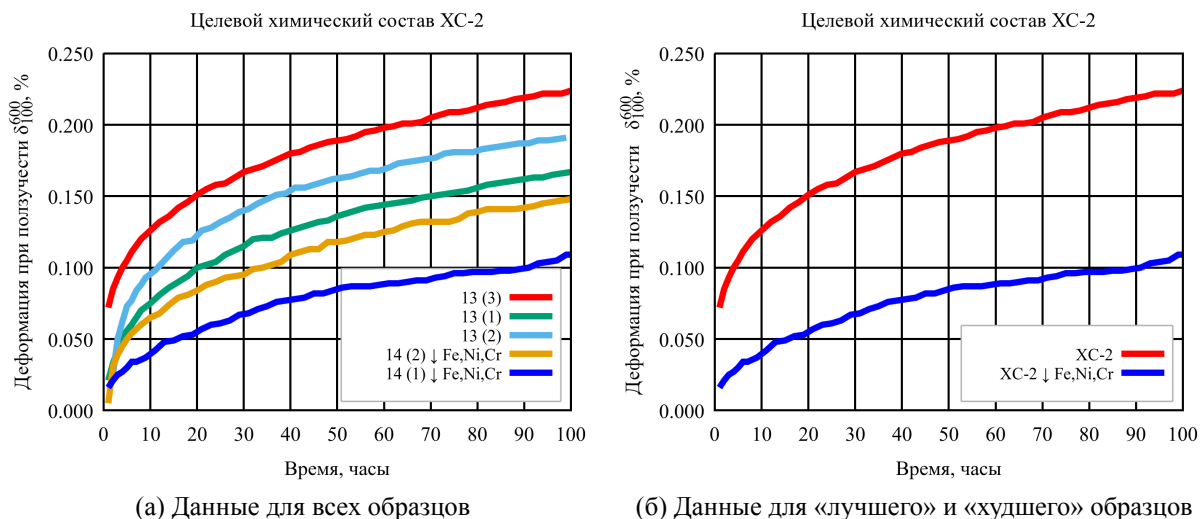


Рисунок 45 — Кривые ползучести. Целевой состав ХС-2.

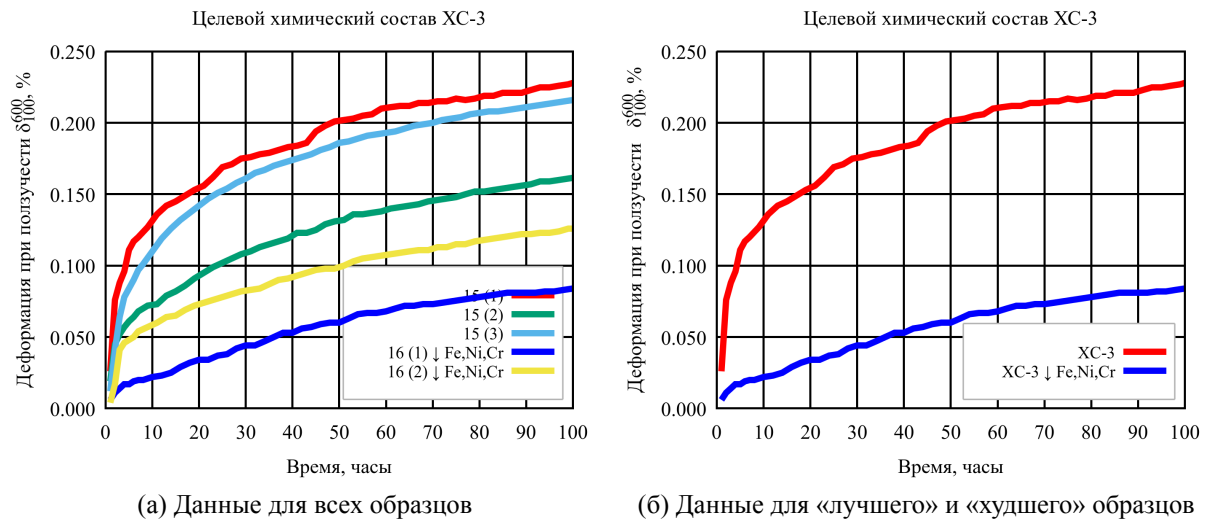


Рисунок 46 — Кривые ползучести. Целевой состав XC-3.

4.6 Сравнительный анализ свойств

В Таблице 21 приведены отношения соответствующих механических свойств с пониженным содержанием примесей к свойствам с их серийным содержанием. Наблюдаются общие тенденции:

- Условный предел текучести и временное сопротивление разрыву как при комнатной температуре, так и при 600°C практически не меняются.
- Это же относится и к пластическим характеристикам. Исключение составляет относительное удлинение δ^{600} , которое возрастает в полтора раза.
- Вязкость разрушения увеличивается для всех трёх композиций в 1,3...2,0 раза. Наиболее существенный рост вязкости разрушения наблюдается для целевого состава XC-1, который был получен в главе 3 методом оптимизации.

В общем можно сказать, что у сплава XC-1 больше плюсов по сравнению с двумя другими композициями, так как больше «красных» цифр в Таблице 21. Наиболее «чувствительным» к примесям оказался состав XC-3, затем XC-1, а затем XC-2.

Таблица 21 — Отношение свойств с пониженным содержанием примесей к таковым с серийным содержанием. Приведены результаты для испытания на растяжение при комнатной температуре и температуре 600°C ; результаты для испытания на вязкость разрушения. Красным цветом выделены результаты больше единицы.

Сплав	$\sigma_{0,2}^{20}$	$\sigma_{\text{в}}^{20}$	δ^{20}	ψ^{20}	$\sigma_{0,2}^{600}$	$\sigma_{\text{в}}^{600}$	δ^{600}	ψ^{600}	KCU	KCT	τ_{295}^{600}	$1/\delta_{100}^{600}$
XC-1	0,99	1,02	1,11	1,01	0,99	1,03	0,80	1,02	1,93	1,96	2,33	1,70
XC-2	1,01	1,02	0,96	0,88	0,99	1,06	0,80	0,79	1,27	1,45	2,02	1,31
XC-3	1,01	1,03	0,77	0,97	0,97	1,05	1,54	0,97	1,57	1,44	2,44	2,00

4.7 Зависимость жаропрочных свойств от ХЭ

На Рисунке 47 показаны зависимости длительной прочности и ползучести от отношения $\text{Si}/[\text{Fe}]$. Видно, что при выполнении условия

$$\frac{\text{Si}}{[\text{Fe}]} = \frac{\text{Si}}{\text{Fe} + \text{Cr} + 6 \cdot \text{Ni}} > 3 \quad (39)$$

характеристики длительной прочности и ползучести существенно улучшаются для всех трёх целевых составов. Как говорилось в Главе 1, содержание кремния в псевдо- α -сплавах должно быть ограничено, поэтому увеличивать величину отношения (39) видится возможным лишь за счёт снижения содержания Fe, Ni, Cr. К сожалению, содержание железа в губчатом титане значительно снизить не удаётся в силу того, что реторта сделана из стали. Для изготовления губки для проведения диссертационной работы была использована *специальная* биметаллическая реторта. Кроме того, как уже говорилось, отбор губки проводили и центральной части крицы, где меньше железа, диффундирующего от внутренней стенки реторты. При такой технологии удалось снизить (см. Таблицу 10 на стр. 46)

- содержание железа в 1,1...1,4 %,
- содержание никеля в 5...18 раз,
- содержание хрома в 5...13 раз.

Таким образом, в дальнейшем необходимо отработать технологию получения сверхчистой губки (по примесям Fe, Ni, Cr) для повышения показателей длительной прочности и ползучести. Если

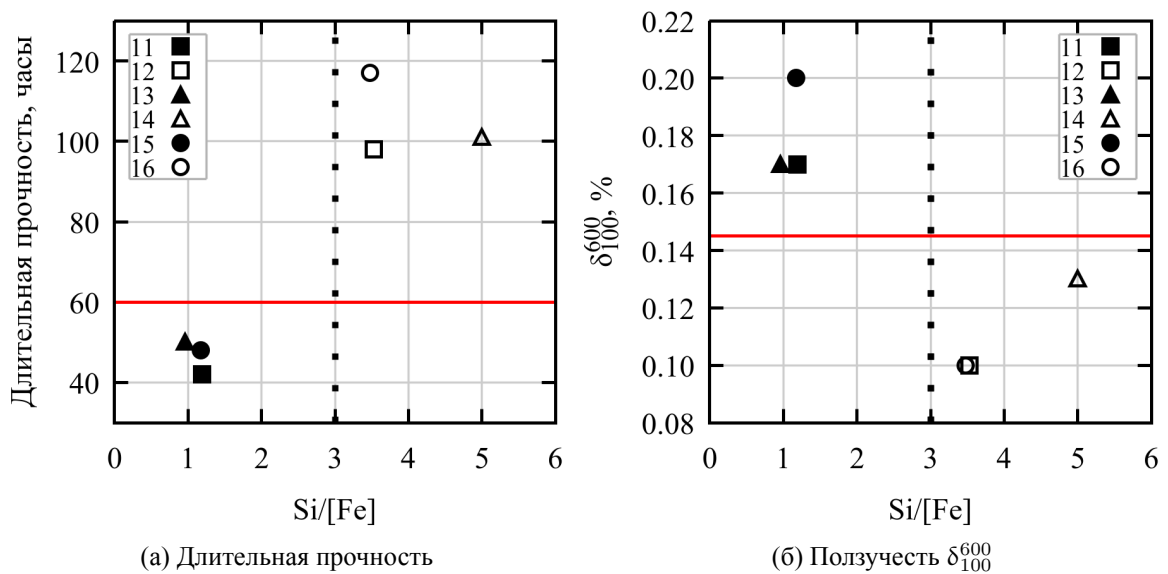


Рисунок 47 — Зависимость жаропрочных характеристик от химического эквивалента $\text{Si}/[\text{Fe}]$.

же снижать содержание примесей Fe, Ni, Cr не удаётся, то, по всей видимости, необходимо увеличивать содержание кремния. Однако, как говорилось выше, содержание кремния должно быть

ограничено, так оно входит в выражения для нескольких ХЭ ($[Al]_{стр}$, $[Si]_d, \dots$), которые ограничены условиями получения высоких комплексов механических свойств.

4.8 Комплексы механических свойств

На Рисунке 48 сплавы **11-16** расположены на плоскости комплексов механических свойств L – H . Видно, что наилучшими комплексами свойств обладает сплав **12** целевого состава ХС-1 с пониженным содержанием примесей. Вторым сплавом, обладающим хорошими КМС можно назвать сплав **14**. «Наихудшим» является сплав **15** целевого состава ХС-3 (наиболее часто используемого в настоящее время) с серийным содержанием примесей.

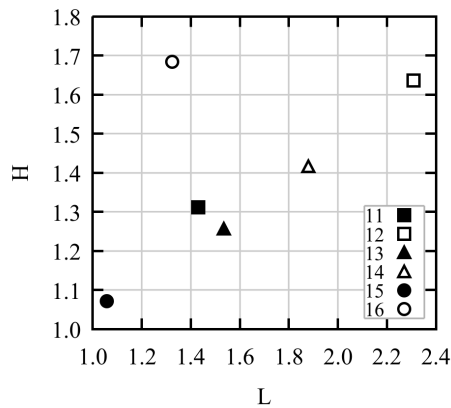


Рисунок 48 — Положение сплавов на плоскости L – H

На Рисунке 49 приведена зависимость *полного комплекса механических свойств* F от эквивалента по железу $[Fe]$. Здесь также видно, что наилучшим набором свойств обладает рекомендуемый состав с пониженным содержанием примесей — сплав **12**. Для эквивалента по железу можно принять ограничение $[Fe] < 0,055$. Однако необходимо, что проводить сравнение сплавов только по $[Fe]$ не адекватно, так разные сплавы содержат разное количество кремния.

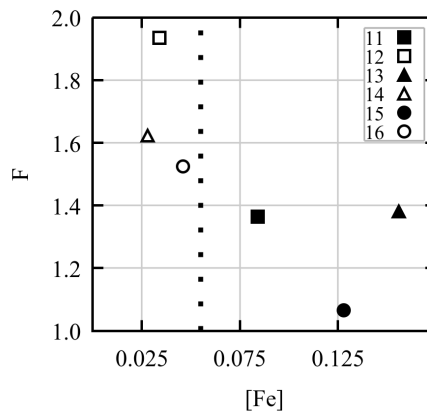


Рисунок 49 — Зависимость *полного комплекса механических свойств* F от эквивалента по железу $[Fe]$.

4.9 Выводы по главе 4

По главе 4 можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что для сплава ВТ18у содержания примесей Fe, Ni и Cr оказывает значительное влияние на характеристики жаропрочности. Так, при значениях $Si/[Fe + Cr + 6 \cdot Ni] > 3$ наблюдается уменьшение общей пластической деформации при ползучести в 1,3...2,0 раза и увеличение длительной прочности в 2,0...2,3 раза для трёх разных композиций сплава. Обнаружено, что при $Si/[Fe + Cr + 6 \cdot Ni] > 3$ увеличиваются характеристики ударной вязкости КСТ и КСУ.
2. Показано, что по совокупности результатов (по жаропрочным и вязкостным свойствам, КМС) композицию ХС-1 (Al=7,0 мас. %; Zr=3,5 мас. %; Sn=2,6; мас. % Nb=1,1 мас. %; Mo=0,7 мас. %; Si=0,13 мас. %; O=0,105 мас. %), рекомендованную в Главе 3 для дальнейшего исследования, следует рекомендовать для промышленного внедрения.

5 ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕМ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ

Введение

До настоящего времени механизм влияния добавок РЗМ на структуру и свойства сплавов титана однозначно не установлен. Данные по влиянию добавок РЗМ вплоть до 1 мас. % (в том числе и Gd) на механические свойства различных титановых сплавов имеются в литературе [129, 98, 130, 104, 105]. На стр. 34 настоящей диссертации приведены результаты положительного влияния легирования РЗМ сплава VT15 [89].

Однако при изучении окисляемости (как слагающей жаростойкости) практически во всех исследованиях используются добавки РЗМ, не превышающие 0,2 мас. % [131, 100, 132, 133]. При таком содержании экспериментально не всегда можно достоверно говорить о характере их распределения. Данные о большем содержании РЗМ отсутствуют. В связи с этим представляется целесообразным изучить влияние РЗМ при их большем количестве (до 0,4 мас. %), когда экспериментально легче фиксировать распределение элемента как по телу зерен, так и в составе других (новых) фаз.

В данной главе изучалось влияние добавки РЗМ (0,4 мас. % гадолия) на формирование структуры, фазового состава, комплекс механических свойств и кинетику окисления сплавов на основе систем Ti – Al – Mo – Zr – Sn – Nb – Si (сплав типа VT18y) и в качестве пробного сплава не содержащего олова и ниобия Ti – Al – Mo – Zr – Si (сплав типа VT9). Химический состав сплавов представлен в Таблице 12 на стр. 47.

В первой части главы проведено изучение структуры, фазового и локального химического состава полуфабрикатов (слитков, ковальной заготовки и катаных прутков) из сплавов VT9 (сплав **17**) и VT18y (сплав **19**) и этих же сплавов дополнительно микролегированных гадолинием 0,4 мас. % (сплавы **18** и **20**, соответственно). В сплаве VT9, легированном гадолинием, выявлено наличие в структуре прутков частиц оксида гадолия Gd_2O_3 . В сплаве VT18y, содержащем легкоплавкий элемент – олово, при легировании гадолинием в структуре прутков обнаружены частицы сложного строения Gd–Sn–O, ядро которых является интерметаллидом Gd_5Sn_3 , а оболочкой служит оксид гадолия Gd_2O_3 . Формирование таких частиц оксида гадолия в обоих сплавах происходит на стадии кристаллизации слитка и сохраняется на всех последующих этапах обработки материала. В случае сплава VT9 при охлаждении в процессе кристаллизации формируется оксид гадолия преимущественно на межзёренных и межфазных границах раздела. Размер таких частиц существенно меньше, чем в сплаве VT18y (с оловом), а количество больше. Гомогенизационный отжиг в β -области сопровождается увеличением количества и размеров частиц, как по границам зерен, так и теле зерна. При этом концентрация гадолия в твердом растворе сплава VT9 несколько больше, чем в сплавах с оловом.

Проведено сравнение механических свойств прутков сплавов типа ВТ18у химических составов **Рек.** (сплав **19**) и **Рек.+0,4Gd** (сплав **20**) Здесь **Рек.** — состав, рекомендованный в Главе 3, см. Таблицу 20). Химический состав сплавов **19** и **20** представлен в Таблице 12 на стр. 47.

Во второй части главы изучена кинетика окисления (**жаростойкость**) сплавов при изотермической выдержке в интервале температур 600...800 °С. В сплаве ВТ18у процессы окисления протекают с меньшей интенсивностью, чем в сплаве ВТ9. Дополнительное введение в составы сплавов гадолиния до 0,4 мас. % приводит к ускорению процессов окисления в сплаве без олова, что обусловлено наличием в структуре оксидов гадолиния Gd_2O_3 , выделенных по границам зерен и межфазным границам раздела. Введение гадолиния в сплав, содержащий олово, практически не оказывает влияние на кинетику окисления при 600...700 °С и незначительно сдерживает процесс окисления при 750...800 °С, что связано с наличием в структуре оксидов Gd–Sn–O, равномерно распределенных в теле зерен. Установлены законы окисления сплавов обеих систем легирования как без гадолиния, так и при его добавке. Показано, что образующаяся в процессе окисления оксидная пленка для сплавов обеих систем легирования многослойная, состоит из чередующихся между собой слоев оксидов алюминия и титана. При этом наблюдается смена постепенного роста слоев оксидной пленки и ее отслаивание вследствие высокой хрупкости оксидов алюминия. Наличие оксидов гадолиния в обоих сплавах приводит к пористости диффузионной зоны основного металла при окислении.

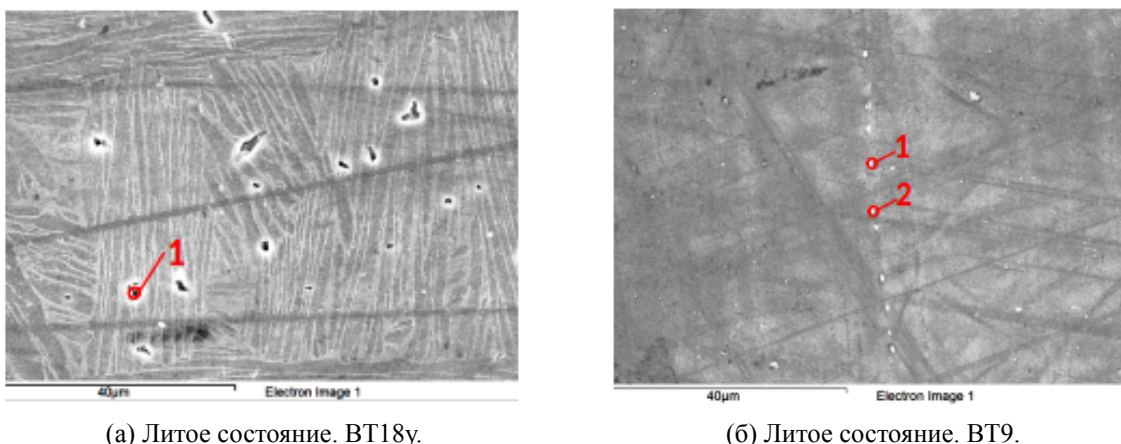
5.1 Микроструктура, фазовый состав и механические свойства

5.1.1 Состояние после кристаллизации

Анализ литого состояния сплава ВТ18у, дополнительно легированного гадолинием (0,4 мас. %), показал наличие в структуре частиц, относительно равномерно распределенных по объему слитка и преимущественно расположенных по межфазным α/β -границам раздела в теле β -зёрен (см. Рисунок 50а). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа определено, что в составе таких частиц преимущественно находятся гадолиний, олово и кислород. Химический состав спектра 1 на Рисунке 50а приведён в Таблице 22.

Таблица 22 — Химический состав локальных областей, приведенных на Рисунке 50, ат. % (мас. %.)

Спектр	Ti	O	Al	Si	Zr	Mo	Sn	Gd
ВТ18у, спектр 1	25,20 (40,61)	69,73 (35,91)	0,00 (0,00)		0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	1,76 (6,74)	3,31 (16,74)
ВТ9, спектр 1	29,76 (29,43)	47,43 (15,67)	6,01 (3,35)	0,00 (0,00)	1,00 (1,88)	1,29 (2,56)	—	14,51 (47,11)
ВТ9, спектр 2	33,14 (35,88)	46,80 (16,93)	6,22 (3,79)	1,16 (0,74)	0,74 (1,52)	0,94 (2,04)	—	11,00 (39,10)



(а) Литое состояние. ВТ18у.

(б) Литое состояние. ВТ9.

Рисунок 50 — Типичная микроструктура **литого** состояния сплавов ВТ18у (а) и ВТ9 (б), дополнительно легированных гадолинием.

В качестве сравнения был выплавлен сплав состава ВТ9, не содержащий олова и ниобия, в который дополнительно также был введен гадолиний (0,4 мас. %). Анализ микроструктуры литой заготовки показал, что и в этом сплаве присутствуют частицы, расположенные не только в теле β -зерен на межфазных α/β -границах раздела (как наблюдали для сплава ВТ18у), но и по границам β -зерен (Рисунок 50б). В составе таких частиц находятся преимущественно гадолиний и кислород. Химический состав спектров 1 и 2 на Рисунке 50б приведён в Таблице 22.

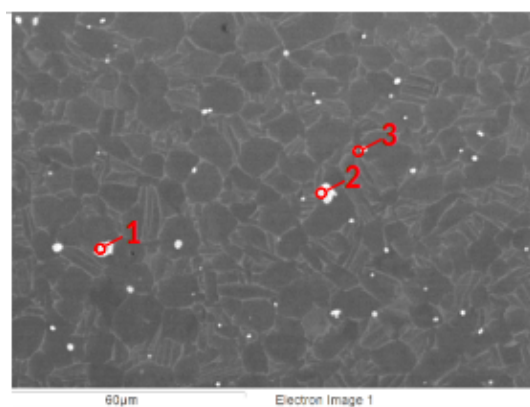
Проведение отжигов (с целью определения температуры полиморфного превращения) в интервале температур 1000...1075 °С **не позволило** растворить эти частицы. Их количество и размер с повышением температуры отжига практически не изменился. На Рисунке 51а показана микроструктура после отжига в ($\alpha + \beta$)-области при 1000 °С, а на Рисунке 51б — микроструктура после отжига в β -области при 1075 °С. При этом отжиг привел к обогащению частиц атомами гадолиния (в среднем до 17 ат. % (38 мас. %)) и олова (в среднем до 10 ат. % (22 мас. %)).

Отжиг сплава ВТ9, легированного гадолинием, в температурном интервале 1000...1075 °С также не приводит к растворению частиц (Рисунок 52).

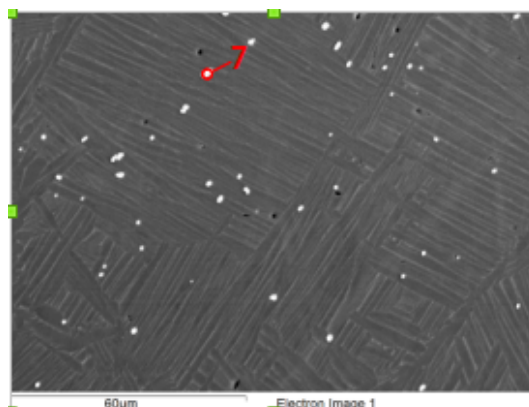
5.1.2 Состояние после β -ковки

В микроструктуре сплава ВТ18у, легированного гадолинием, после *ковки* в β -области (нагрев до 1100 °С и последующая ковка слитка диаметром 190 мм на заготовку диаметром 50 мм) присутствуют два типа частиц:

Частицы I-типа: выделения неправильной формы с неоднородной внутренней структурой и не имеющих четких ровных границ раздела с матрицей (Рисунок 53а). Частицы I-типа (Таблица 23, спектры 2-5) в основном обогащены по олову, кислороду и немного по гадолинию. Количество гадолиния в этих частицах не превышает 4,6 мас. % и тита-

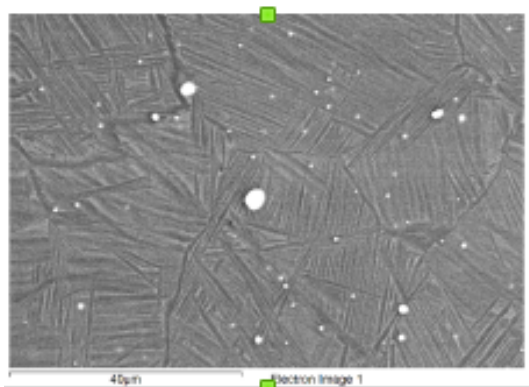


(a) VT18y. Литое состояние. Отжиг при 1000 °С.

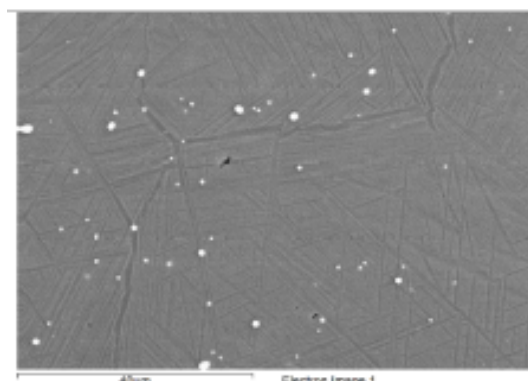


(б) VT18y. Литое состояние. Отжиг при 1075 °С.

Рисунок 51 — Типичная микроструктура **литого** состояния сплава VT18y после отжига при 1000 °С (а) и 1075 °С (б), дополнительно легированного гадолинием.



(a) VT9. Литое состояние. Отжиг при 1000 °С.



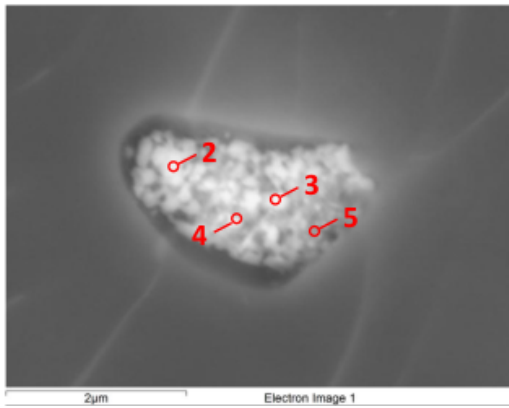
(б) VT9. Литое состояние. Отжиг при 1050 °С.

Рисунок 52 — Типичная микроструктура **литого** состояния сплава VT9 после отжига при 1000 °С (а) и 1050 °С (б), дополнительно легированного гадолинием.

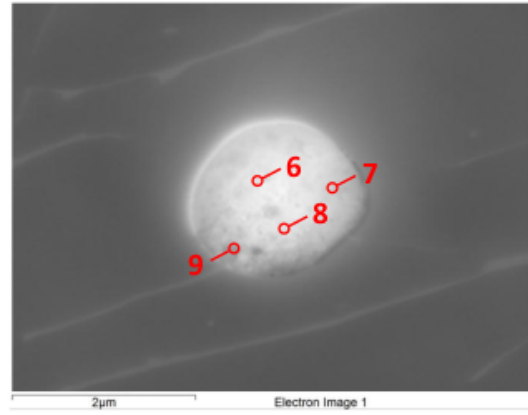
на – 37,7 мас. %. Тогда как количество олова достигает 57,4 мас. %. Вероятнее всего, данные частицы являются комплексным оксидом Ti–Sn–O.

Частицы II-типа: выделения преимущественно глобулярной формы с четкими ровными границами и однородной внутренней структурой (Рисунок 53б). Частицы II-типа (Таблица 23, спектры 6-9) более однородны по химическому составу: включают в себя олово до 29,4 мас. %, гадолиний до 37,6 мас. %, титан до 39,4 мас. % и кислород до 20,6 мас. %. Предположительно данный тип частиц является комплексным оксидом Gd–Sn–Ti–O.

Слитки диаметром 190 мм из сплава VT9 и VT9+Gd нагревались до 1100 °С с последующей ковкой на заготовку диаметром 50 мм. Частицы послековки в β -области в сплаве VT9 (Рисунок 54) достаточно однородны по химическому составу (Таблица 24, спектры 2-7). В отсутствие олова они представлены преимущественно оксидами гадолиния Gd – O. По химическому составу данные выделения более близки к оксидам Gd₂O₃, имеющим соотношение массовых процентов



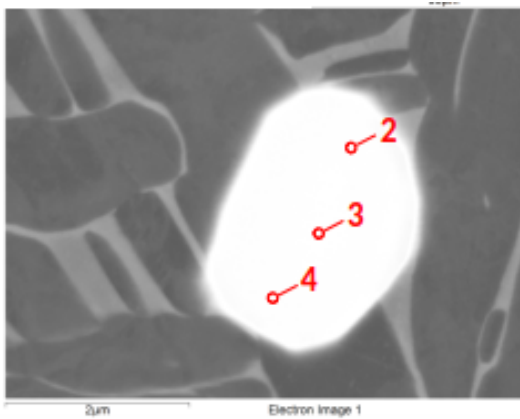
(а) Частица I-го типа (Ti–Sn–O).



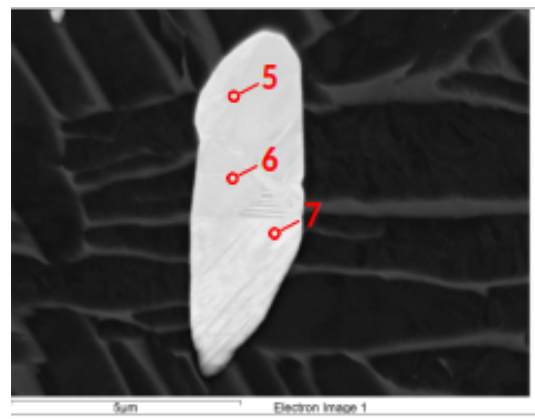
(б) Частица II-го типа (Gd–Sn–Ti–O).

Рисунок 53 — Частицы двух типов в микроструктуре сплава ВТ18у, легированного гадолинием. Состояние **после ковки** в β -области.

компонентов Gd/O равное 87,96/12,04, по сравнению с оксидами GdO, имеющим соотношение массовых процентов компонентов Gd/O равное 90,76/9,24.



(а) Спектры 2, 3, 4.



(б) Спектры 5, 6, 7.

Рисунок 54 — Частицы в микроструктуре сплава ВТ9, легированного гадолинием. Состояние **после ковки** в β -области. См. Таблицу 24.

5.1.3 Состояние после прокатки

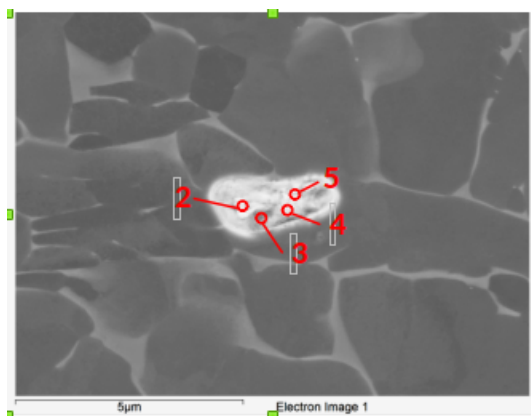
В процессе *прокатки* сплава ВТ18у в пруток диаметром 22 мм в β -области с окончанием пластической деформации в $(\alpha + \beta)$ -области частицы **обоих** типов (Ti–Sn–O и Gd–Sn–Ti–O), присутствующие в ковальной заготовке, обогащаются по гадолинию и обедняются по титану (Таблица 25, спектры 2-5 и спектры 6-9, соответственно), и их состав приближается к составу оксидов типа Gd–Sn–O. Прокатка заготовок сплава ВТ9 (в β -области с окончанием пластической деформации в $(\alpha + \beta)$ -области) в пруток диаметром 22 мм не приводит к изменению химического состава частиц (Рисунок 56, Таблица 26).

Таблица 23 — Химический состав локальных областей, приведенных на Рисунке 53, мас. %. Состояние после β -ковки. Спектр 1 — средний химический состав сплава (поле $\approx 200 \times 150$ мкм).

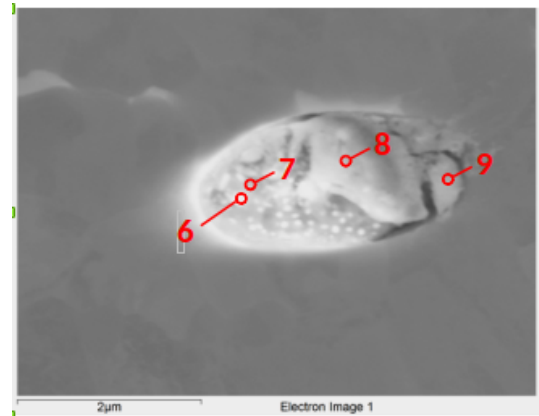
Спектр	Ti	O	Al	Si	Zr	Mo	Nb	Sn	Gd
1	83,46	—	5,99	0,13	5,13	1,09	1,33	2,56	0,31
2	37,68	5,78	2,75	0,44	2,36	0,56	—	49,52	0,92
3	20,84	12,54	1,68	0,90	1,58	0,47	—	57,40	4,59
4	29,15	10,56	2,11	0,88	2,32	0,09	—	50,82	4,07
5	36,74	15,37	2,73	0,64	2,17	0,38	—	37,69	4,27
6	17,16	20,55	1,10	0,05	1,02	0,27	—	22,28	37,57
7	30,12	16,42	2,31	0,16	1,67	0,31	—	15,58	33,43
8	19,50	19,30	1,24	0,19	1,30	0,07	—	23,81	34,59
9	39,34	11,68	2,97	0,47	2,63	0,50	—	29,34	13,06

Таблица 24 — Химический состав локальных областей, приведенных на Рисунке 54, мас. %. Состояние после β -ковки. Спектр 1 — средний химический состав сплава (поле $\approx 200 \times 150$ мкм).

Спектр	Ti	O	Al	Si	Zr	Mo	Gd
1	86,31	—	6,46	0,32	2,35	4,15	0,42
2	3,19	17,20	0,01	0,02	0,35	0,03	79,20
3	4,03	18,74	0,02	0,08	0,30	0,03	76,80
4	3,72	16,61	0,03	0,02	0,02	0,39	79,21
5	3,98	14,45	0,09	0,01	0,18	0,26	81,03
6	3,70	17,81	0,00	0,12	0,16	0,22	77,99
7	3,32	17,04	0,06	0,16	0,03	0,20	79,19



(а) Частица I-го типа (Ti-Sn-O).

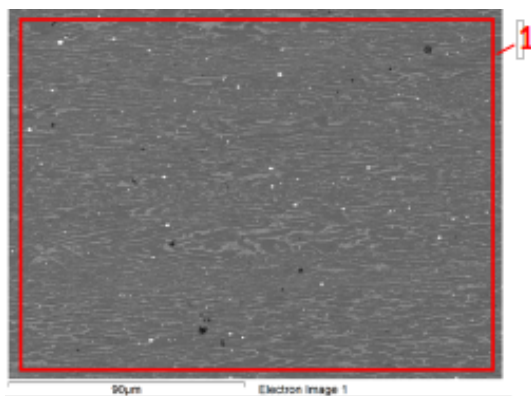


(б) Частица II-го типа (Gd-Sn-Ti-O).

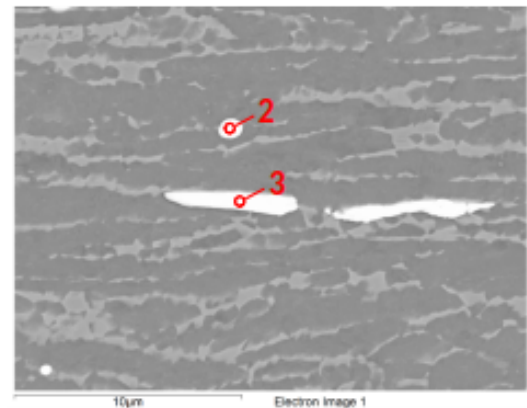
Рисунок 55 — Частицы двух типов в микроструктуре сплава ВТ18у, легированного гадолинием. Состояние после прокатки в β -области с окончанием пластической деформации в $(\alpha + \beta)$ -области.

Таблица 25 — Химический состав локальных областей сплава ВТ18у, приведенных на Рисунке 55, мас. %. Состояние после β -прокатки с окончанием пластической деформации в $(\alpha + \beta)$ -области. Спектр 1 — средний химический состав сплава (поле $\approx 200 \times 150$ мкм).

Спектр	Ti	O	Al	Si	Zr	Mo	Nb	Sn	Gd
1	82,64	—	6,70	0,20	4,45	0,62	1,71	2,48	1,19
2	2,64	20,23	0,12	0,01	0,46	2,43	0,43	50,13	23,55
3	2,06	21,43	0,02	0,08	0,60	3,38	0,66	44,08	27,70
4	2,91	22,44	0,20	0,15	0,55	2,48	0,28	37,77	33,22
5	2,79	23,51	0,01	0,08	0,46	3,07	0,54	42,50	26,82
6	3,20	15,37	0,00	0,26	0,43	0,29	0,42	26,47	53,57
7	2,82	17,84	0,00	0,24	0,51	0,24	0,19	32,21	45,95
8	6,64	17,86	0,19	0,41	0,57	1,03	0,86	27,23	45,21
9	47,98	12,86	2,79	0,71	4,63	4,56	3,25	4,65	18,57



(а) Микроструктура (спектр 1).



(б) Частицы (спектры 2, 3).

Рисунок 56 — Микроструктура сплава ВТ9, легированного гадолинием. Состояние **после прокатки** в β -области с окончанием пластической деформации в $(\alpha + \beta)$ -области.

Таблица 26 — Химический состав локальных областей сплава ВТ9, приведенных на Рисунке 56, мас. %. Состояние после β -прокатки с окончанием пластической деформации в $(\alpha + \beta)$ -области. Спектр 1 — средний химический состав сплава (поле $\approx 200 \times 150$ мкм).

Спектр	Ti	O	Al	Si	Zr	Mo	Gd
1	86,34	—	6,54	0,33	2,20	4,22	0,37
2	4,41	17,20	0,00	0,00	0,11	0,26	78,02
3	4,85	15,96	0,23	0,00	0,07	0,48	78,41

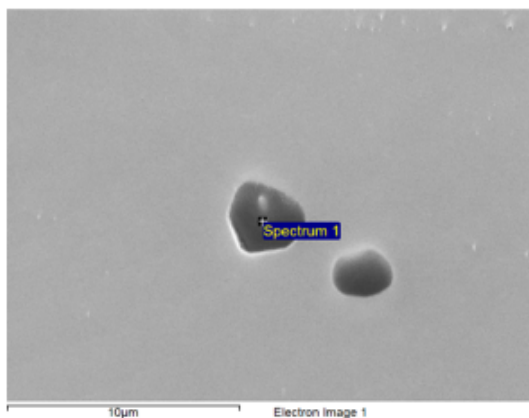
5.1.4 Исследование методом ионной микроскопии

При определении химического состава частиц вторых фаз на металлографических шлифах всегда количество кислорода было сильно завышено (Таблица 23 и Таблица 25). По-видимому, при приготовлении шлифов и вылеживании готовых образцов протекал процесс окисления с образованием дисперсных окислов гадолиния (в виду большего сродства гадолиния к кислороду, по сравнению с титаном [134, 130]). В связи с этим, было принято решение попытаться вырезать частицы вторых фаз из-под поверхности металлографического шлифа. Для этого в качестве метода исследования была выбрана *электронная ионная микроскопия* с возможностью воздействовать на поверхность материалов ионным пучком непосредственно в колонне микроскопа.

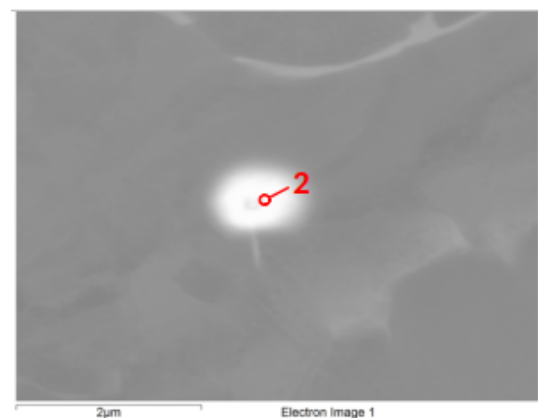
В соответствии с данными, полученными этим методом, установлено, что частицы II-го типа, обладающие четкой, ровной границей на изображениях в обратно рассеянных электронах, вышли на плоскость шлифа (Рисунок 57а) и обладают значительно завышенными значениями ат. % (мас. %) кислорода для оксидов типа Me_2O_3 (Таблица 27, спектр 1). Частицы I-го типа, не имеющие четкой границы, однородной структуры и выглядящие как «облако» (Рисунок 57б), находятся под поверхностью шлифа и обладают низкими значениями ат. % (мас. %) кислорода (Таблица 27, спектр 2).

Таблица 27 — Химический состав локальных областей, приведенных на Рисунке 57. Состояние послековки. Состав дан в ат. % (мас. %)

Спектр	Ti	O	Al	Si	Zr	Mo	Nb	Sn	Gd
1	9,51 (6,94)	78,60 (35,97)	0,56 (0,72)	0,37 (0,46)	0,72 (0,28)	0,26 (0,09)	0,09 (0,03)	16,59 (4,89)	35,94 (7,99)
2	8,01 (4,74)	36,29 (6,61)	0,99 (0,30)	0,00 (0,00)	0,46 (0,48)	0,00 (0,00)	0,49 (0,52)	21,25 (28,70)	32,98 (59,00)



(а) Частица II-го типа (Gd–Sn–Ti–O).



(б) Частица I-го типа (Ti–Sn–O).

Рисунок 57 — Частицы оксида гадолиния в обратно рассеянных электронах послековки в β -области.

Возможность наблюдать частицы, не только на поверхности шлифа, но и в глубине объясняется тем, что глубина выхода обратно рассеянных электронов зависит не только от ускоряющего напряжения на аноде электронной пушки, но и от атомного номера элемента [135]. Так как для гадолиния энергия и количество обратно рассеянных электронов больше, чем для титана, то на изображениях в обратно рассеянных электронах видны еще частицы гадолиния, находящиеся под поверхностью шлифа на глубине до ~ 5 мкм. Выделения под поверхностью шлифа имеют сложное строение (Рисунок 58). Центральная часть таких частиц представляет собой интерметаллид, основными компонентами которого являются гадолиний и олово (Таблица 28, спектры 1, 4), а поверхностный слой – оксид гадолиния (Таблица 28, спектр 2).

Таблица 28 — Химический состав локальных областей сплава ВТ18у, приведенных на Рисунке 58 в литом состоянии, мас. %

Спектры	Ti	O	Al	Zr	Mo	Nb	Sn	Gd
1	14,8	2,1	1,2	1,3	0,1	0,6	23,9	56,0
2	23,4	8,6	1,5	2,0	—	—	2,1	62,4
3	2,9	22,6	—	0,0	—	—	25,0	49,5
4	13,5	3,2	1,0	1,8	0,2	—	24,8	55,5

По данным микрорентгеноспектрального анализа сложно однозначно утверждать о кристаллической структуре образующегося интерметаллида, но большинство проведенных измерений (например: Рисунок 58, Таблица 28 спектр 4) свидетельствует о том, что соотношение атомов гадолиния и олова для интерметаллида близко к 5:3 (т. е. соотношение мас.% Gd / мас. % Sn для центральных областей частиц близко к 2,21 [136]). Следовательно, можно утверждать, что кристаллическая структура этого интерметаллида описывается как Gd_5Sn_3 и он относится к структурному типу Mn_5Si_3 с гексагональной решеткой при отношении осей $c/a \sim 0,7$ [22, 122].

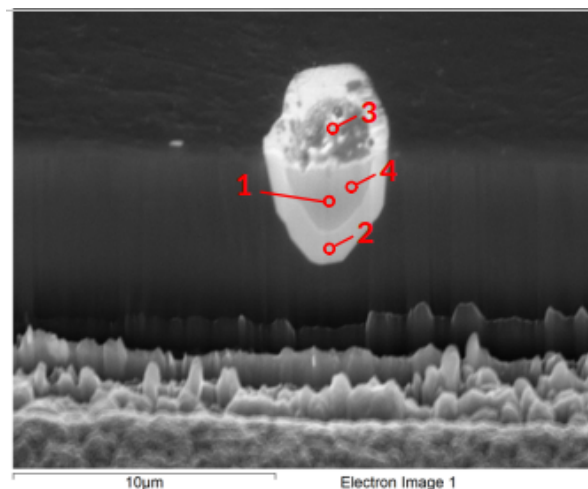


Рисунок 58 — Структура частиц гадолиния в сплаве ВТ18у + 0,4 % Gd в литом состоянии.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что если в сплаве присутствует олово, то формирующиеся частицы имеют сложное строение. Оксидная фаза (Gd_2O_3) фор-

мируется на первоначально образовавшихся интерметаллидах Gd_5Sn_3 . В то же время в сплаве без олова оксид гадолиния выделяется по межзёренным и межфазным границам.

Аналогичные работы по «разрезанию» частиц с помощью ионного пучка в колонне микроскопа были осуществлены для сплава ВТ9, легированного гадолинием. Установлено, что частицы, вышедшие на поверхность шлифа, значительно обогащены по кислороду, тогда как частицы, находящиеся под поверхностью шлифа, содержат кислорода до 7,4 мас. % и гадолиния до 52,0 мас. %, что соответствует соотношению масс атомов для оксида Gd_2O_3 (51,69 мас. %/7,38 мас. %, равное 7,00, что близко к 7,11 для оксида Gd_2O_3).

Была предпринята попытка растворить интерметаллидные частицы в сплаве ВТ18у. На основании равновесной диаграммы состояния Gd-Sn [136] интерметаллид Gd_5Sn_3 обладает максимальной температурой плавления из всех известных промежуточных фаз (Gd_3Sn , Gd_5Sn_3 , Gd_5Sn_4 , Gd_8Sn_7 , $Gd_{11}Sn_{10}$, Gd_3Sn_4 , $GdSn_2$, Gd_3Sn_7 и $GdSn_3$), равной 1243 °С. В этой связи для прутков был проведен отжиг при температуре 1250 °С в течение 1 часа. Исследования показали, что после такой обработки частицы сохраняются. При этом, как и в предыдущих случаях, частицы, вышедшие на поверхность шлифа значительно обогащены по кислороду; частицы, не вышедшие на поверхность шлифа, содержат в разы меньше кислорода, а соотношение масс Gd/Sn (54,2/24,3) свидетельствует о близости химического состава частиц к химическому составу интерметаллида Gd_5Sn_3 .

5.1.5 Механические свойства прутков

Микроструктуру и механические свойства изучались на прутках диаметром 22 мм плавов **17** (ВТ18у) и **18** (ВТ18у+0,4Gd). Химический состав плавов см. в Таблице 12. Заготовки для изготовления образцов для испытания механических свойств подвергались трехступенчатой термической обработке, по режиму из главы 4 ($T_{\text{пл}}+40$ °С, 1 час, воздух; $T_{\text{пл}}-80$ °С, 1 час, воздух; 620 °С, 4 часа, воздух). Микроструктура изучалась на головках образцов после испытания на растяжение при 600 °С.

Для оценки влияния микролегирования гадолинием на микроструктуру термообработанных образцов было проведено измерение среднего размера исходного β -зерна (методом секущих). На Рисунке 59 приведены фотографии микроструктуры прутков плавов без Gd и с легированием Gd. Легирование гадолинием уменьшает средний размер исходного β -зерна в 9 раз (в среднем от 0,1 мм до 0,9 мм).

Результаты испытаний механических свойств представлены в Таблице 29 на стр. 96 (приведены средние значения по пяти испытаниям). Наличие гадолиния в сплаве, даже когда он преимущественно находится в интерметаллидах и оксидах, несколько повышает прочностные характеристики, но уменьшает вязкостные свойства, не оказывая заметного влияния на характеристики жаропрочности (деформацию при ползучести).

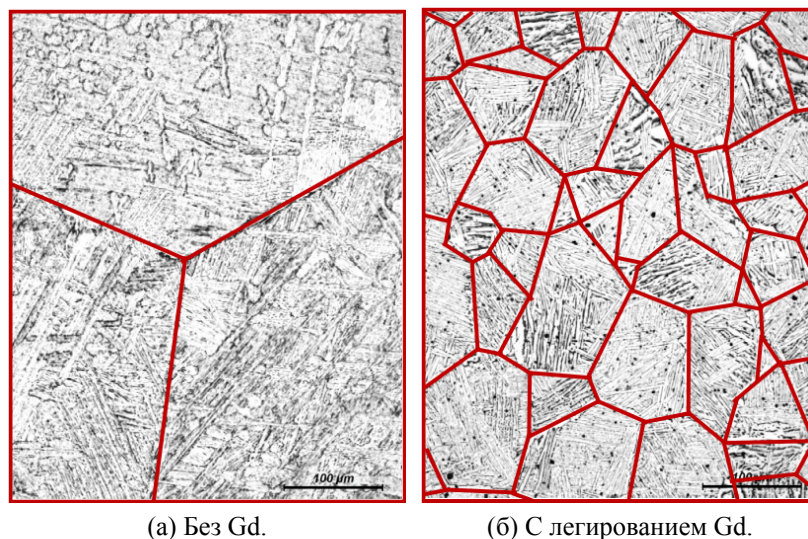


Рисунок 59 — Микроструктура плавков без и с гадолинием.

Для пары плавков **17** и **18** при легировании гадолинием несколько увеличивается прочность при комнатной температуре, а пластичность при этом увеличивается в $\simeq 1,8$ раза. Пластичность при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается в $\simeq 1,5$ раза при равном уровне прочности. КСТ при легировании гадолинием **падает в два раза**. Также несколько снижается длительная прочность.

Таблица 29 — Механические свойства прутков диаметром 22 мм сплавов после обработки по режиму $T_{\text{пл}}+40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 час, воздух; $T_{\text{пл}}-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 час, воздух; $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 часа, воздух.

№	$\sigma_{0,2}^{20}$ МПа	$\sigma_{\text{в}}^{20}$ МПа	δ^{20} %	ψ^{20} %	$\sigma_{0,2}^{600}$ МПа	$\sigma_{\text{в}}^{600}$ МПа	δ^{600} %	ψ^{20} %	Полз. %	КСТ Дж/см ²	τ_{295}^{600} часы
17	833	1003	7,7	12,6	509	634	13,7	26,7	0,190	16,4	50
18	902	1015	13,9	22,1	500	627	21,9	37,1	0,208	8,2	43

5.2 Жаростойкость.

Материал и методики исследования приведены в главе 2. Химический состав исследуемых сплавов представлен в Таблице 12. В качестве критерия протекания процесса окисления сплавов во времени при постоянной температуре можно использовать отношение увеличения массы твердой фазы (привес) образца Δm к единице площади окисляемой поверхности S , в том случае, когда продукты реакции, образующиеся при поглощении окислителя, остаются в реакционном пространстве [137]. Полученные термогравиметрическим методом кинетические кривые окисления сплавов представлены на Рисунке 60.

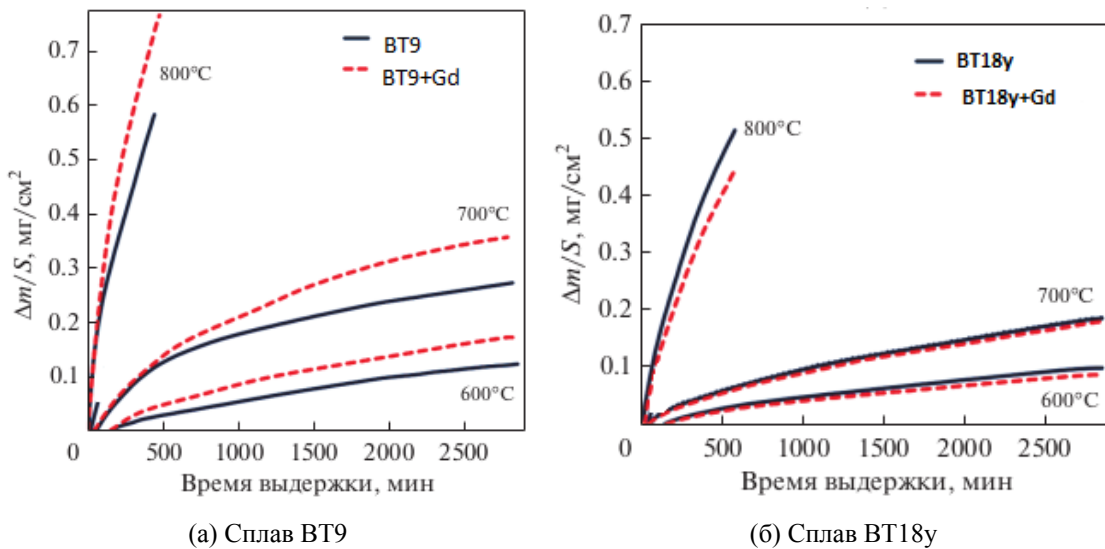


Рисунок 60 — Кинетические кривые окисления сплава VT9 (а) и сплава VT18y (б).

5.2.1 Сплав VT9

Для сплава VT9 показано, что с повышением температуры выдержки от 600 до 800 °С наблюдается больший удельный привес окисляемого образца, например, от 0,026 до 0,585 мг/см² при выдержке до 8 ч (480 мин, Рисунок 60а). Это говорит об активизации окисления вследствие ускорения диффузионных процессов.

Легирование сплава VT9 гадолинием оказывает отрицательное влияние на жаростойкость сплава во всем изученном температурном интервале окисления, приводя к повышению удельного привеса окисляемого образца в 1,3 раза, по сравнению с нелегированным гадолинием сплавом (Рисунок 60а).

Анализ функции экспериментальных значений мгновенной скорости окисления (производная $d\frac{\Delta m}{S}/d\bar{\tau}$), соответствующих каждому моменту времени $\bar{\tau}$ окисления, и ее обратной величи-

ны $d\bar{\tau}/d\frac{\Delta m}{S}$ от времени окисления τ (или $\lg \tau$) или от увеличения массы образца $\Delta m/S$ (или $\lg(\Delta m/S)$) позволил установить законы окисления сплава ВТ9:

- в интервале температур окисления 600...700 °С (Рисунок 60а) действует логарифмический закон

$$\lg \frac{\Delta m}{S} = \frac{1}{n_1} \lg K_1 + \frac{1}{n_1} \lg \bar{\tau}, \quad (40)$$

для которого константы скорости роста газонасыщенного слоя представлены в Таблице 30 на стр. 102;

- окисление при 750 °С протекает практически по линейному закону $\frac{\Delta m}{S} = K_n^{(1)} \tau$, в котором $K_n^{(1)} = 3,8 \times 10^{-6}$ мг/(см² · мин) для сплава ВТ9 без добавки Gd;
- в процессе окисления при 800 °С выполняется сложно-параболический закон окисления в соответствии с уравнением Эванса [137, 138, 139]

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 + \frac{k_p^{(1)}}{k_l^{(1)}} \frac{\Delta m}{S} = k_p^{(1)} \tau, \quad (41)$$

где $k_p^{(1)}$ — константа параболической скорости окисления и $k_l^{(1)}$ — константа линейной скорости роста, приведенные в Таблице 30 на стр. 102.

Для более полного описания протекания процессов окисления проанализировано строение оксидной пленки и приповерхностной, граничащей с пленкой, диффузионной зоны. На примере окисления сплава ВТ9 при температуре 700 °С в течение различного времени выдержки показаны изменения структуры (Рисунок 61). Установлено, что оксидная пленка практически всегда явля-

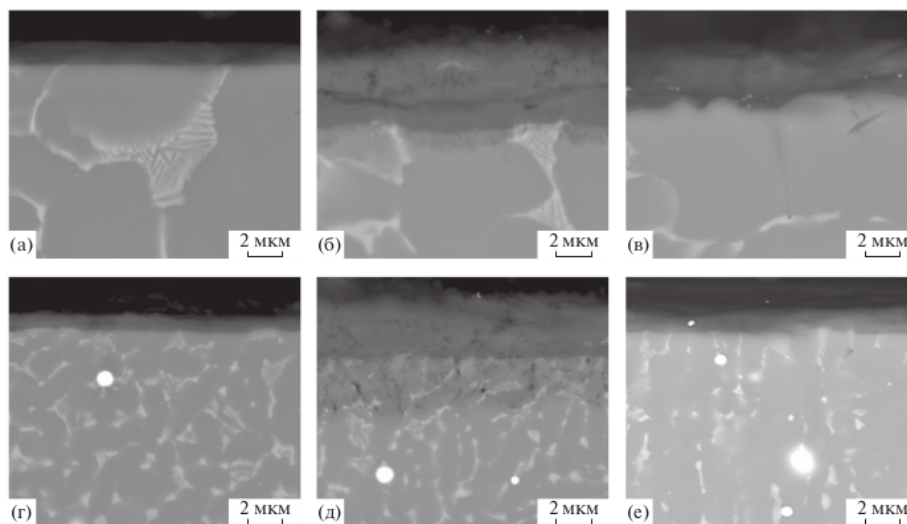


Рисунок 61 — Микроструктура оксидных слоев образцов сплава ВТ9, нелегированного (а–в) и дополнительно легированного гадолинием (г–е), окисленных в печи при 700 °С в течение 20 (а, г), 22 (б, д) и 24 ч (в, е).

ется многослойной (Рисунок 61 и Рисунок 62). Согласно данным рентгеноструктурного анализа

и РСМА, определено, что эти слои оксидной пленки представляют собой оксиды титана TiO_2 и алюминия Al_2O_3 , чередующиеся между собой (Рисунок 62). При этом толщина каждого из слоев TiO_2 со временем изотермической выдержки может расти до 2,5 мкм, тогда как слои Al_2O_3 всегда остаются достаточно тонкими, до 0,4 мкм. Аналогичные фазы в структуре оксидной пленки были обнаружены и в работах [137, 140, 141].

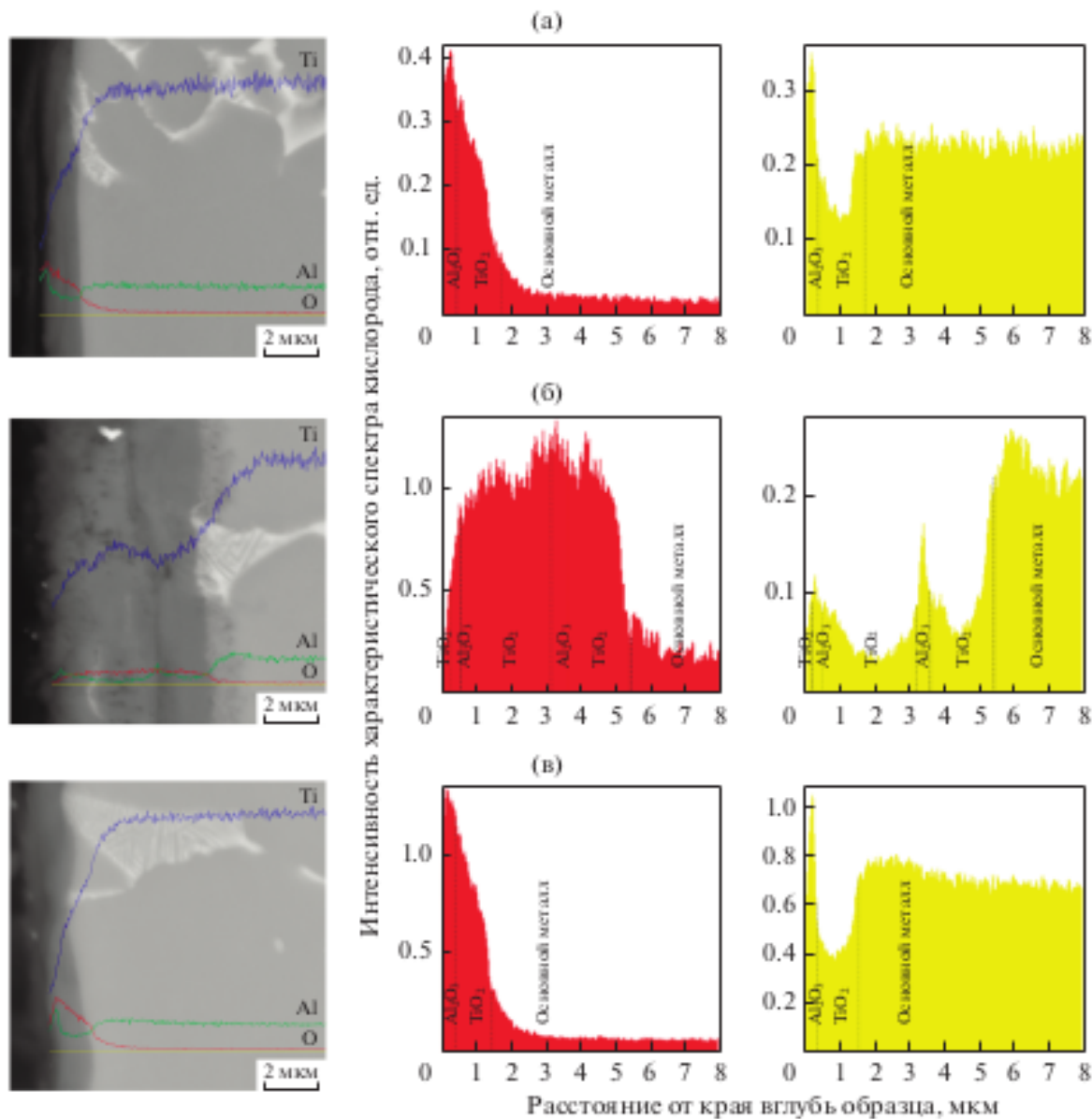


Рисунок 62 — Микроструктура оксидных пленок и характеристические спектры распределения кислорода и алюминия от края вглубь образца из сплава ВТ9, подвергнутого окислению при температуре 700 °С в течение 20 (а), 22 (б) и 24 ч (в).

Изотермическая выдержка в течение 20 часов способствует формированию двухслойной оксидной пленки с достаточно равномерной по всей поверхности образца толщиной в среднем 1,4 мкм (толщина первого слоя пленки от края образца 0,4 мкм, второго — 0,8 мкм, Рисунок 61а). Согласно данным РСМА, поверхностный слой оксидной пленки значительно обогащен кислородом и алюминием с одновременным обеднением по титану (Рисунок 62а). Этот слой представляет

собой оксид алюминия Al_2O_3 . Второй от поверхности слой оксидной пленки оказывается значительно обедненным по алюминию, по сравнению с первым приповерхностным слоем и матрицей, и в нем содержится большое количество кислорода и титана. Этот слой является оксидом TiO_2 .

За последующие два часа выдержки в окислительной среде происходит рост суммарной толщины оксидной пленки с 1,4 до 3,1 мкм (Рисунок 61б). Однако приповерхностным слоем согласно данным РСМА уже является слой TiO_2 (Рисунок 62б). А при выдержке сплава в течение 24 часов в структуре наблюдается двухслойная оксидная пленка с суммарной толщиной до 2,7 мкм (Рисунок 61в), где приповерхностным слоем служит Al_2O_3 (Рисунок 62в).

Утолщение (с 20 до 22 часов выдержки), а затем утонение (с 22 до 24 часов) оксидной пленки свидетельствует об ее отслоении с поверхности образца в процессе окисления, по-видимому, вследствие разрушения слоев Al_2O_3 , являющихся достаточно хрупкими. Отслаивание оксидных пленок, возможно, происходит под действием напряжения, возникающего в процессе окисления на границах раздела, что не противоречит литературным данным [137, 139, 141].

Таким образом, из-за постоянного отслаивания поверхностного слоя оксидной пленки в процессе окисления сравнение толщин оксидных пленок у образцов различных сплавов (легированных и нелегированных гадолинием) даже при одинаковых температурах окисления и временах выдержек не имеет смысла. Это можно делать только при исследованиях *in situ*.

В микроструктуре образцов сплава ВТ9 с добавлением гадолиния после окисления в печи при 700 °С, представленной на Рисунках 61г–61е, наблюдается та же тенденция изменения суммарной толщины оксидных слоев с их отслоением в ходе процесса: 1,1 мкм при 20 часах окисления; 3,5 мкм при 22 часах; 1,1 мкм при 24 часах термоэкспозиции. Но в сравнении с нелегированным сплавом для легированного Gd сплава отмечается значительная пористость в диффузионной зоне основного металла.

5.2.2 Сплав ВТ18у

В сплаве ВТ18у с меньшим количеством β -стабилизаторов и наличием олова, в отличие от сплава ВТ9, наблюдается меньшее окисление при экзотермических выдержках (Рисунок 60б) как для сплава, изначально обработанного в β -области, так и для сплава, обработанного в $(\alpha + \beta)$ -области. При этом, обладая различной микроструктурой после горячей прокатки сплав ВТ18у характеризовался практически идентичными кривыми окисления, укладывающимися в интервал погрешностей.

Легирование сплава ВТ18у гадолинием, по сравнению с нелегированным сплавом, почти не оказывает влияния на увеличение массы образца в интервале температур окисления 600...700 °С и приводит к меньшему привесу 0,445 мг/см², чем для нелегированного сплава 0,514 мг/см², в процессе окисления при 800 °С в течение восьми часов (Рисунок 60б). Таким образом, положительный эффект в повышении жаростойкости от добавки гадолиния в количестве 0,4 мас. % в

сплаве ВТ18у наблюдается только при повышенных температурах процесса окисления (свыше 700 °С).

При анализе функции экспериментальных значений производной $d\frac{\overline{\Delta m}}{S}/d\bar{\tau}$, соответствующих каждому моменту времени $\bar{\tau}$ окисления, величины $d\bar{\tau}/d\frac{\overline{\Delta m}}{S}$ от времени окисления τ (или $\lg \tau$) или от $\Delta m/S$ (или $\lg(\Delta m/S)$) установлены законы окисления сплава ВТ18у в исследуемом интервале температур:

- при 600...700 °С действует логарифмический закон

$$\lg \frac{\overline{\Delta m}}{S} = \frac{1}{n_2} \lg K_2 + \frac{1}{n_2} \lg \bar{\tau}, \quad (42)$$

константы скорости роста газонасыщенного слоя представлены в Таблице 31 на стр. 102. Подобную тенденцию изменения привеса образца от времени окисления для жаропрочных сплавов наблюдали в работах [137, 138, 139, 140, 141].

- Повышение интервала температур окисления до 750...800 °С (Рисунок 60б) приводит к смене логарифмического закона на сложно-параболический

$$\left(\frac{\overline{\Delta m}}{S}\right)^2 + \frac{k_p^{(2)}}{k_l^{(2)}} \frac{\overline{\Delta m}}{S} = k_p^{(2)} \bar{\tau}, \quad (43)$$

в соответствии с законом Эванса [137, 138, 139], для которого константы $k_p^{(2)}$ и $k_l^{(2)}$ приведены в Таблице 32 на стр. 102. Т. е. окисление при 750...800 °С сопровождается протеканием двух параллельных процессов: образованием оксидного слоя (реакцией на границе раздела фаз) и растворением (диффузией кислорода) в матрице, что отмечено и в работах [137, 140, 142].

5.2.3 Обсуждение результатов

Таким образом, зная закон окисления, действующий в определенном температурном интервале, можно прогнозировать поведение сплава в результате длительной высокотемпературной выдержки (при условии, что закон остается действующим во всем временном интервале выдержки).

Оксидная пленка в сплаве ВТ18у, как и в сплаве ВТ9, является многослойной. Также происходит смена постепенного роста слоев оксидной пленки и ее отслаивания. При этом при легировании гадолинием наблюдаемая оксидная пленка в сплаве ВТ18у обладает достаточно неоднородной структурой. Очень трудно выделить ее «идеальную слоистость», наблюдаемую в сплаве без гадолиния. Слоистость присутствует, но границы слоев являются неровными ломаными поверхностями (вследствие наличия в структуре оксидов Gd).

В сплаве системы Ti-Al-Mo-Zr-Sn-Nb-Si (ВТ18у), содержащем олово и ниобий, в отличие от сплава системы Ti-Al-Mo-Zr-Si (ВТ9) без олова, процессы окисления протекают с меньшей интен-

сивностью. Дополнительное введение в составы сплавов РЗМ, такого как гадолиний в количестве до 0,4 мас. %, приводит к ускорению процессов окисления в сплаве без олова, что обусловлено наличием в структуре оксидов гадолиния Gd_2O_3 , выделенных по границам зерен и межфазным границам раздела. Введение гадолиния в сплав, содержащий олово, практически не оказывает влияния на кинетику окисления при 600...700 °С и сдерживает процесс окисления при 800 °С, что связано с наличием в структуре оксидов $Gd-Sn-O$, равномерно распределенных по телу зерен.

Таблица 30 — Постоянные окисления сплава ВТ9. Размерности: $[n_1] = \text{мин} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$; $[K_1] = \text{мин}$; $k_p^{(1)} = \text{мг}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{мин})$; $k_l^{(1)} = \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Сплав	Температура процесса					
	600 °С		700 °С		800 °С	
	n_1	$K_1, \times 10^5$	n_1	$K_1, \times 10^5$	$k_p^{(1)}$	$k_l^{(1)}$
ВТ9	1,11	4,38	1,68	6,02	1,10	4,51
ВТ9 + 0,4 Gd	1,23	5,26	1,45	11,60	1,65	6,65

Таблица 31 — Постоянные окисления сплава ВТ18у при температурах 600 °С и 700 °С. Размерности: $[n_2] = \text{мин} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$; $[K_2] = \text{мин}$.

Сплав	Температура процесса			
	600 °С		700 °С	
	n_2	$K_2, \times 10^5$	n_2	$K_2, \times 10^5$
ВТ18у	1,25	2,04	1,42	3,33
ВТ18у + 0,4 Gd	1,21	1,91	1,37	3,47

Таблица 32 — Постоянные окисления сплава ВТ18у при температурах 750 °С и 800 °С. Размерности: $k_p^{(2)} = \text{мг}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{мин})$; $k_l^{(2)} = \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Сплав	Температура процесса			
	750 °С		800 °С	
	$k_p^{(2)}, \times 10^6$	$k_l^{(2)}, \times 10^3$	$k_p^{(2)}, \times 10^6$	$k_l^{(2)}, \times 10^3$
ВТ18у	1,07	1,55	2,65	2,09
ВТ18у + 0,4 Gd	—	—	2,25	1,69

5.3 Выводы по главе 5

1. Установлено, что в сплаве ВТ18у, гадолиний, в основном, не растворен в матрице, а выделяется в виде отдельных частиц второй фазы, которыми являются интерметаллиды гадолиний-олово типа Gd_5Sn_3 , покрытые оболочкой оксида гадолиния. В сплаве ВТ9 при легировании гадолинием выделяются оксиды типа Gd_2O_3 .
2. Показано, что для сплава ВТ18у микролегирование гадолинием приводит к:
 - 2.1. уменьшению размера β -зерна (почти на порядок);
 - 2.2. росту пластических характеристик при комнатной температуре в 1,8 раза и при 600 °С в 1,5 раза.
 - 2.3. увеличению общей пластической деформации при ползучести на 10 % и снижению длительной прочности на 15 %.
 - 2.4. к снижению КСТ в два раза.
3. Установлено, что кинетика окисления сплавов систем Ti-Al-Mo-Zr-Si (сплав ВТ9, $K_\beta = 0,38$) и Ti-Al-Mo-Zr-Sn-Nb-Si (сплав ВТ18у, $K_\beta = 0,09$) при изотермической выдержке в интервале температур окисления 600...700 °С подчиняется логарифмическому закону. Повышение температуры изотермической выдержки приводит к смене закона окисления на линейный при 750 °С, а затем на сложно-параболический в соответствии с уравнением Эванса при 800 °С для сплава, содержащего олово. При отсутствии в составе сплава олова окисление по линейному закону не наблюдается, а происходит сразу переход от логарифмического к сложно-параболическому закону при повышении изотермической выдержки до 750 °С.
4. Установлено, что в процессе окисления для сплавов ВТ9 и ВТ18у, легированных гадолинием, формируется оксидная пленка, состоящая из нескольких чередующихся друг с другом слоев оксидов алюминия и титана, внешние из которых отслаиваются в процессе изотермической выдержки. Для сплава ВТ9 наблюдается пониженная жаропрочность во всём интервале исследованных температур, а для сплава ВТ18у — незначительное повышение жаростойкости только при 800 °С.
5. Определено, что при введении гадолиния 0,4 мас. % наблюдается понижение жаропрочности сплава ВТ9 во всем исследованном температурном интервале окисления 600...800 °С и незначительное повышение жаростойкости сплава ВТ18у только при повышенных температурах процесса окисления (800 °С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что распад метастабильных фаз в сплаве ВТ18у идет с образованием частиц интерметаллидных фаз: на межфазной α/β -границе раздела при температуре старения выше 600 °С наблюдается зарождение и последующий рост со стороны β -фазы силицидов типа S_1 ; повышение температуры старения активизирует их рост, а также частично трансформацию некоторой доли из них в силициды типа S_2 и S_3 за счет обогащения их кристаллической решетки атомами циркония. В пластинах α -фазы происходит выделение дисперсных частиц α_2 -фазы.

Повышение концентрации легирующих элементов (Al, Zr, Sn и Si) в пределах марки сплава ВТ18у, активизирует выделение большей объемной доли интерметаллидных частиц при старении, приводя к более значительному эффекту дисперсионного твердения сплава, способствуя формированию более высокого комплекса прочностных характеристик. В сплаве с меньшим содержанием легирующих элементов при высоких температурах старения уменьшается объемная доля α_2 -фазы вследствие активного образования силицидных частиц и обеднения твердого раствора по алюминию, что затрудняет процесс образования упорядоченной фазы.

2. Впервые введены численные характеристики комплексов механических свойств (КМС): низкотемпературный, высокотемпературный и полный КМС и использованы интегральные химические эквиваленты (ХЭ). Показано, что отдельные механические свойства и КМС существенно зависят от относительного среднеквадратичного отклонения радиусов химических элементов. Установлены математические зависимости временного сопротивления разрыву при комнатной температуре и 600 °С и общей пластической деформации при ползучести от параметров теории Юм-Розери и эквивалента по кислороду.

3. Уточнен режим термической обработки из сплавов типа ВТ18у: $T_{\text{пл}}-80^\circ\text{C}$, 1 час, охлаждение на воздухе; 620°C , 4 часа, охлаждение на воздухе.

4. Впервые, методом минимизации нескольких конфликтующих целевых функций со многими критериями (ограничения по КМС и по ХЭ) определен оптимальный химический состав сплава ВТ18у, удовлетворяющий целевым требованиям (Al=7,0 мас. %; Zr=3,5 мас. %; Sn=2,6 мас. %; Nb=1,1 мас. %; Mo=0,7 мас. %; Si=0,13 мас. %; O=0,105 мас. %), который рекомендуется к использованию.

5. Установлено, что снижение содержания примесей (Fe, Ni, Cr) способствует увеличению характеристик жаропрочности и вязкости сплава ВТ18у. Для рекомендуемого состава влияние примесей наиболее существенно.

6. Установлено, что микролегирование в количестве 0,4 Gd, способствует измельчению β -зерна в сплаве ВТ18у, но сопровождается образованием сложных интерметаллидных

частиц системы Gd-Sn с присутствием кислорода. В результате повышаются пластические свойства, но понижаются характеристики жаропрочности и вязкости. Твёрдорастворное упрочнение не достигнуто.

Существенного влияния легирования гадолинием на характеристики жаростойкости в работе не установлено. Незначительное повышение жаростойкости наблюдается только при температуре 800 °С.

Таким образом, целевой состав сплава марки ВТ18у Al=7,0 мас. %; Zr=3,5 мас. %; Sn=2,6 мас. %; Nb=1,1 мас. %; Mo=0,7 мас. %; Si=0,13 мас. %; O=0,105 мас. % при выполнении условия $Si/[Fe + Cr + 6 \times Ni] > 3$ **рекомендуется** к промышленному внедрению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leyens, C.* Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
2. *Ильин, А. А.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Полькин. — Москва: ВИЛС-МАТИ, 2009. — С. 520.
3. Металлография титановых сплавов / Е. А. Борисов, Г. А. Бочвар, Брун М. Я., и др.; Под ред. С. Г. Глазунова, Б. А. Колачева. — Москва: Металлургия, 1980. — С. 464.
4. Металловедение титановых сплавов / С. П. Белов, М. Я. Брун, С. Г. Глазунов, и др.; Под ред. С. Г. Глазунова, Б. А. Колачева. — Москва: Металлургия, 1992. — С. 352.
5. *Гвоздева, О. Н.* Влияние термоводородной обработки на формирование структуры и комплекс механических свойств жаропрочного титанового сплава Ti-8,3Al-2,1Mo-2,2Zr-0,2Si: : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / О. Н. Гвоздева. — М., 2011. — 180 с.
6. Технология производства титановых самолетных конструкций / А. Г. Братухин, Б. А. Колачев, В. В. Садков, и др. — М.: Машиностроение, 1995. — 448 с.
7. *Колачев, Б. А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. — М.: МИСиС, 2005. — 432 с.
8. *Моисеев, В. Н.* Цветные металлы и сплавы. Раздел 2 / В. Н. Моисеев; Под ред. И. Н. Фридляндера. — М.: Машиностроение, 2005. — С. 272–353.
9. *Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing.* — Anaheim, California: TMS, 1996. — 660 pp.
10. *Колачев, Б. А.* Титановые сплавы разных стран / Б. А. Колачев, И. С. Полькин, В. Д. Талалаев. — Москва: ВИЛС, 2000. — С. 316.
11. *Guo, Sh.* Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / Sh. Guo, C. T. Liu // *Progress in Natural Science: Materials International.* — 2011. — Vol. 21. — Pp. 433–446.
12. *Tsakiroopoulos, P.* On the Alloying and Properties of Tetragonal Nb₅Si₃ in Nb-Silicide Based Alloys / P. Tsakiroopoulos // *Materials (Basel).* — 2018. — Vol. 69, no. 11. — Pp. 1–19.
13. *Mizutani, U.* Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases / U. Mizutani. — CRS Press: Boca Raton, FL, USA, 2011.
14. Failure of the Hume-Rothery stabilization mechanism in the Ag₅Li₈ gamma-brass studied by first-principles FLAPW electronic structure calculations / U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2008. — Vol. 20. — P. 275228.
15. *Morinaga, M.* A Quantum Approach to Alloy Design / M. Morinaga. — Elsevier, 2019. — P. 264.
16. *You, L.* A study of low Young's modulus Ti – Nb – Zr alloys using *d* electron theory / L. You, X. Song // *Scripta Materialia.* — 2012. — Vol. 67. — Pp. 57–60.
17. *Takeuchi, A.* Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Transactions.* — 2005. — Vol. 46, no. 12. — Pp. 2817–2829.
18. *The Science, Technology and Application of Titanium* / Ed. by R. I Jaffee, N. F. Promisel. — Pergamon Press, Oxford e.a., 1970. — P. 1201.

19. Хэммонд, К. *Металловедение жаропрочных и титановых сплавов // Деформация и свойства материалов для авиационной и космической техники / К. Хэммонд, Дж. Наттинг.* — М.: Металлургия, 1982. — С. 73–111.
20. *Proceedings of 9-th World Conf. of Titanium.* — Prometey, 1999. — 7-11 July. — P. 1930.
21. *Neal, D. F. Alloy Development / D. F. Neal // Proceedings of 8-th World Conf. of Titanium.* — 1995. — Pp. 2195–2204.
22. *Попов, А. А. Принципы легирования двухфазных жаропрочных сплавов на основе титана / А. А. Попов, Н. А. Дроздова // Физика металлов и металловедение.* — 1997. — Т. 84, № 4. — С. 123–132.
23. *Металловедение и термообработка сплавов титана. Структура и свойства / А. А. Попов, А. Г. Илларионов, Н. Г. Россина, С. В. Гриб.* — Екатеринбург: УрФУ, 2012. — С. 268.
24. *Давыденко, Л. В. Статистическое сопоставление механических свойств титановых сплавов разных классов / Л. В. Давыденко, Ю. Б. Егорова, Е. В. Чибисова // Материалы 77-й международной научно-технической конференции АИИ “Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров”.* — С. 53–60.
25. *Polmear, I. J. Light alloys: metallurgy of the light metals / I. J. Polmear.* — London: Butterworth Heinemann, 1995.
26. *High-Temperature Titanium Alloys. A Review / D. E. Eylon, S. Fujishiro, P. J. Postans, F. H. Froes // Journal of Metals.* — 1984. — November. — no. 10. — P. 60.
27. *Antony, K. C. Composition and structure of silicide precipitation in complex titanium (Al-3Sn-3Zr) – silicon alloys / K. C. Antony // Trans. TMS-AMIE.* — 1968. — Vol. 242, no. 7. — Pp. 1454–1456.
28. *Котречко, С. А. Механическая стабильность — универсальная мера сопротивления переходу в хрупкое состояние металла / С. А. Котречко, Ю. Я. Мешков, А. В. Шиян // Успехи физических наук.* — 2009. — Т. 7. — С. 207–228.
29. *Williams, D. N. Using electron/atom ratio in titanium alloy design / D. N. Williams // Journal of Materials Science.* — 1975. — Vol. 10. — Pp. 1239–1241.
30. *Pauling, L. The Ratio of Valence Electrons to Atom in Metals and Intermetallic Compounds / L. Pauling, F. J. Ewing // Reviews of Modern Physics.* — 1948. — January. — Vol. 20, no. 1. — Pp. 112–122.
31. *Илларионов, А. Г. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов / А. Г. Илларионов, А. А. Попов.* — Екатеринбург: Изд-во Урал. унив-та, 2014.
32. *Солонина, О. П. Жаропрочные титановые сплавы / О. П. Солонина, С. Г. Глазунов.* — Москва: Металлургия, 1976.
33. *Структурные и технологические аспекты получения качественных полуфабрикатов из жаропрочного интерметаллидного сплава на основе Ti_2AlNb с высоким комплексом свойств / С. В. Скворцова, А. А. Ильин, М. Г. Штуца и др. // Металлофиз. новейшие технол.* — 2015. — Т. 39, № 10. — С. 1313–1324.
34. *Дашкевич, Н. И. Исследование фазового состава и разработка новой технологии приготовления многокомпонентных сплавов на основе алюминидов титана с целью получения фасонных отливок с заданным комплексом служебных свойств : дис. ... канд. техн. наук / Н. И. Дашкевич.* — М., 2018.
35. *Watkins, G. R. Development of a High Temperature Titanium Alloy for Gas Turbine Applications / G. R. Watkins.* — 2015.

36. Шалин, Р. Е. Титановые сплавы для авиационных газотурбинных двигателей / Р. Е. Шалин, В. М. Ильенко // *Титан*. — 1995. — № 1-2. — С. 24–29.
37. Seagle, S. R. High temperature properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.09Si / S. R. Seagle, G. S. Hall, H. V. Bomberger. — Niles, OH, 1975.
38. Жаропрочные титановые сплавы / О. П. Солоница, В. П. Кураева, Н. Ф. Жебынина, и др. // *Технология легких сплавов*. — 1980. — № 2. — С. 53–59.
39. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике / Б. А. Колачев, Ю. С. Елисеев, А. Г. Братухин, В. Д. Талалев; Под ред. А. Г. Братухина. — Москва: Изд-во МАИ, 2001. — 416 с.
40. Колачев, Б. А. Основные принципы легирования титановых сплавов / Б. А. Колачев // *Известия вузов. Цветная металлургия*. — 1996. — № 4. — С. 34–41.
41. Попов, А. А. Легирование и термическая обработка жаропрочных сплавов титана / А. А. Попов, А. В. Трубочкин // Сб. трудов Международной конференции Ti-2006 в СНГ. — Киев: Наукова думка, 2006. — С. 148.
42. Scotti, L. First-principles study of solute diffusion mechanisms in alpha-Ti: Ph.D. thesis / University of Birmingham. — UK, 2016.
43. Assadi, A. T. K. Creep resistance of certain alloys of the Ti–Al–Zr–Mo–Si system / A. T. K. Assadi, H. M. Flower, D. R. F. West // *Metals Technology*. — 1979. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 16–23.
44. Döner, M. Deformation mechanisms in commercial Ti-5Al-2.5 Sn (0.5At. pct Oeq) alloy at intermediate and high temperatures (0.3-0.6 tm) / M. Döner, H. Conrad // *Metallurgical Transactions A*. — 1979. — Vol. 6, no. 4 (197504). — Pp. 853–861.
45. Singh, M. Effect of temperature on tensile properties of near- α -alloy Timetal 834 / M. Singh, V. Singh // *Materials Science and Engineering: A*. — 2008. — no. 485(1). — Pp. 130–139.
46. Silicide precipitation strengthened TiAl / T. Noda, M. Okabe, S. Isobe, M. Sayashi // *Materials Science and Engineering: A*. — 1995. — no. 192. — Pp. 774–779.
47. Imbert, Y. Creep resistance and embrittlement of a Ti-6 % Al-5 % Zr-1 % W-0.4 % Si alloy / Y. Imbert // *Journal of the Less Common Metals*. — 1974. — Vol. 37, no. 1. — Pp. 71–89.
48. Neal, D. F. The influence of silicon and silicides on the properties of near-alpha titanium alloys / D. F. Neal, S. P. Fox // *Proceedings of Titanium'92: Science and technology*. — 1993. — Pp. 287–294.
49. Conrad, H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium / H. Conrad // *Progress in Materials Science*. — 1981. — Vol. 26, no. 2. — Pp. 123–403.
50. Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti—First principles calculations / P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz, K. J. Kurzydowski // *Materials Science and Engineering: A*. — 2014. — no. 590. — Pp. 74–79.
51. Interactions between Oxygen Interstitial and $\langle a \rangle$ -Type Screw Dislocations in alpha-Titanium / L. Qi, T. Tsuru, M. Asta, D. Chrzan // *arXiv:1502.05129*. — 2015.
52. Иванов, В. И. / В. И. Иванов, Н. А. Ночовная // Труды Международной научно-технической конференции «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение». — Москва: ВИАМ, 2006. — 25-26 апреля. — С. 98–103.
53. Хорев, М. А. Титановые сплавы их применение и перспективы развития / М. А. Хорев, А. И. Хорев // *Материаловедение*. — 2005. — № 7. — С. 75.

54. *Kosaka, Y.* Creep Properties of Near Alpha Titanium Alloys at Elevated Temperatures Higher than 600°C / Y. Kosaka, S.P. Fox // *Ti-2007 Science and Technology*. — The Japan Institute of Metals, 2007. — Pp. 255–258.
55. Физическое металловедение. В 3-х т. Т. 3 : Физико-механические свойства металлов и сплавов / Под ред. Р. У. Кан, П. Хаазен. — Москва: Металлургия, 1987. — 662 с.
56. Creep behaviour of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo: II. Mechanisms of deformation / G. B. Viswanathan, S. Karthikeyan, R. W. Hayes, M. J. Mills // *Acta Materialia*. — 2002. — Vol. 50(20). — Pp. 4965–4980.
57. Creep mechanisms in Ti-6246 alloy at 773 K / M. Bourgeois, X. Feaugas, F. De Mestral et al. // *Ti-1995: Science and Technology*. — 1996. — Pp. 1083–1090.
58. High-temperature creep behavior and Ti-6Al alloys with trace amounts of Ni / J. H. Moon, S. Karthikeyan, B. M. Morrow et al. // *Materials Science and Engineering: A*. — 2009. — Vol. 510. — Pp. 35–41.
59. *Es-Souni, M.* Primary, secondary and anelastic creep of a high temperature near α -Ti alloy Ti6242Si / M. Es-Souni // *Materials Characterization*. — 2000. — Vol. 45, no. 2. — Pp. 153–164.
60. *Es-Souni, M.* Creep behaviour and creep microstructures of a high-temperature titanium alloy Ti-5.8 Al-4.0 Nb-0.35 Si-0.06 C (Timetal 834): part I. Primary and steady-state creep / M. Es-Souni // *Materials Characterization*. — 2001. — Vol. 46, no. 5. — Pp. 365–379.
61. The effect of nickel, chromium, and primary alpha phase on the creep behavior of Ti 6242Si / K. E. Thiehsen, M. E. Kassner, J Pollard et al. // *Metallurgical Transactions A*. — 1993. — Vol. 24, no. 8. — Pp. 1819–1826.
62. *Bania, P. J.* Creep studies of Ti-6242-Si alloy / P. J. Bania, J. A. Hall // *Ti-1985: Science and Technology*. — 1985. — Pp. 2371–2378.
63. *Hood, G.M.* Diffusion in α -Zr, HCP and open metals / G.M. Hood // *Defect and Diffusion Forum / Trans Tech Publ.* — Vol. 95. — 1993. — Pp. 755–774.
64. Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in α -Ti / M. Köppers, C. Herzig, M. Friesel, Y. Mishin // *Acta Materialia*. — 1997. — Vol. 45, no. 10. — Pp. 4181–4191.
65. *Rahm, M.* Atomic and Ionic Radii of Elements 1–96 / M. Rahm, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft // *Chem. Eur. J.* — 2016. — Vol. 22. — Pp. 14625–14632.
66. *Hayes, R. W.* Creep behavior of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo: I. The effect of nickel on creep deformation and microstructure / R. W. Hayes, G. B. Viswanathan, M. J. Mills // *Acta Materialia*. — 2016. — Vol. 50(20). — Pp. 4953–4963.
67. Effect of trace impurities on the creep behavior of a near α titanium alloy / H. Mishra, D. V. V. Satyanarayana, T. K. Nandy, P. K. Sagar // *Scripta Materialia*. — 2008. — Vol. 59, no. 6. — Pp. 591–594.
68. Influence of Fe and Ni on creep of near α -Ti alloy IMI834 / H. Mishra, P. Ghosal, T. K. Nandy, P. K. Sagar // *Materials Science and Engineering: A*. — 2005. — Vol. 399, no. 1. — Pp. 222–231.
69. Influence of Ni and Fe on the creep of beta annealed Ti-6242S / P. A. Russo, J. R. Wood, R. N. Brosius et al. // *Titanium'95: Science and Technology*. — 1996. — Pp. 11075–1082.
70. *Hood, G. M.* An atom size effect in tracer diffusion / G. M. Hood // *J. Phys.* — 1978. — Vol. F8. — Pp. 1677–1689.
71. *Hood, G. M.* Comment on solute diffusion in Pb: The size effect / G. M. Hood // *Phys. Rev. B*. — 1981. — Vol. 23. — Pp. 4253–4255.

72. *Perez, R. A.* Diffusion in α -Ti and Zr / R. A. Perez, H. Nakajima, F. Dymant // *Materials Transactions*. — 2003. — Vol. 44, no. 1. — Pp. 2–13.
73. *Teatum, E.* Report NoLA-2345 / E. Teatum, K. Gschneider, J. Waber // *U.S. Dept. of Commerce, Washington, D.C.* — 1960. — Vol. 44, no. 1. — Pp. 2–13.
74. *Pearson, W. B.* The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / W. B. Pearson. — New York: Wiley. — 135 pp.
75. *Bakker, H.* Fast metal impurity diffusion in metals and the Miedema model / H Bakker // *Journal of the Less Common Metals*. — 1985. — Vol. 105, no. 1. — Pp. 129–138.
76. *Nakajima, H.* Diffusion of iron, cobalt and nickel in alpha-titanium / H. Nakajima, M. Koiwa // *Ti-1984: Science and Technology*, 3. — 1984. — Pp. 1759–1766.
77. Diffusion of cobalt in single crystal α -titanium / H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi, S. Ono // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. — 1983. — Vol. 24, no. 10. — Pp. 655–660.
78. *Nakajima, H.* Diffusion of iron in single crystal α -titanium / H. Nakajima, M. Koiwa, S. Ono // *Scripta Metallurgica*. — 1983. — Vol. 17, no. 12. — Pp. 1431–1434.
79. *Hu, Q. M.* First-principles investigations of the solute–vacancy interaction energy and its effect on the creep properties of α -titanium / Q. M. Hu, D. S. Xu, D. Li // *Philosophical Magazine A*. — Vol. 81, no. 12. — Pp. 2809–2821.
80. *Thihsen, K. E.* The Effect of Primary Alpha, Nickel and Chromium on the Creep Behavior of Ti 6242Si: Ph.D. thesis / State University, Corvallis, OR. — 1993. — June.
81. Diffusion of phosphorus in α -titanium / H. Nakajima, J. Nakazawa, Y. Minonishi, M. Korwa // *Philosophical Magazine A*. — 1986. — Vol. 53, no. 3. — Pp. 427–437.
82. Search for Anomalously Fast Diffusion in alpha-Ti and alpha-Zr with Mössbauer Spectroscopy / Y. Yoshida, M. Sugimoto, D. Tuppinger, G. Vogl // *In Defect and Diffusion Forum*. — 1991. — Vol. 66. — Pp. 347–352.
83. Transient creep in titanium alloys: Effect of stress, temperature and trace element concentration / S. Gollapudi, D. V. V. Satyanarayana, C. Phaniraj, T. K. Nandy // *Materials Science and Engineering: A*. — 2012. — Pp. 510–518.
84. *Frank, F. C.* Mechanism of diffusion of copper in germanium / F. C. Frank, D. Turnbull // *Physical Review*. — 1956. — Vol. 104, no. 3. — P. 617.
85. *Hood, G. M.* Tracer diffusion in α -Zr / G. M. Hood, R. J. Schultz // *Acta Metallurgica*. — 1974. — Vol. 22, no. 4. — Pp. 459–464.
86. *Miller, J. W.* Diffusion of interstitial solute-vacancy pairs in a dilute alloy / J. W. Miller // *Physical Review*. — 1969. — Vol. 188, no. 3. — P. 1074.
87. *Ab initio* approach to the effect of Fe on the diffusion in hcp Zr II: The energy barriers / R. C. Pasianot, R. A. Pérez, V. P. Ramunni, M. Weissmann // *Journal of Nuclear Materials*. — 2009. — Vol. 392, no. 1. — Pp. 100–104.
88. *Warburton, W. K.* Modified Model of Diffusion by Interstitial-Vacancy Pairs / W. K. Warburton // *Physical Review B*. — 1973. — Vol. 7, no. 4. — Pp. 1341–1352.
89. *Хорев, А. И.* Влияние редкоземельных элементов на свойства титановых сплавов / А. И. Хорев, Л. Г. Мухина, И. П. Жегина // *Легирование и термическая обработка титановых сплавов*. — Москва: ОНТИ ВИАМ, 1977. — С. 106–113.
90. *Савицкий, Е. М.* *Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов* / Е. М. Савицкий, Г. М. Бурханов. — Москва: Издательство «Наука», 1971. — 356 с.

91. https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm. — Электронный ресурс.
92. *Raghavan, V.* Section II: Phase Diagram Evaluations: Al-Ho-Ti (Aluminum-Holmium-Titanium) / V. Raghavan // *JPEDAV*. — 2005. — Vol. 26. — Pp. 184–185.
93. *Мальцев, М. В.* Сб. «Сплавы редких металлов» / М. В. Мальцев, Г. П. Данилова, Е. А. Каменская. — Металлургиздат, 1960. — С. 34.
94. Металлохимические свойства элементов периодической системы / И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева, Л.И. Пряхина, и др. — Москва: Издательство «Наука», 1966. — 556 с.
95. *Яковлев, А. Л.* Роль гадолиния в изменении структуры, фазового состава и эксплуатационных свойств жаропрочного титанового сплава вт38 при воздействии высоких температур до 700°C: дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / А. Л. Яковлев. — М., 2014. — 141 с.
96. *Хорев, А. И.* Создание теории комплексного легирования и микролегирования и разработка титановых сплавов / А. И. Хорев // *Материаловедение*. — 2009. — № 6. — С. 30–40.
97. *Каблов, Е. Н.* Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и будущих высоких технологий / Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, А. В. Вершков // *Труды ВИАМ*. — 2013. — Т. 01, № 2.
98. *Хорев, А. И.* Фундаментальные исследования легирования титановых сплавов редкоземельными элементами / А. И. Хорев // *ВИАМ*. — 2011. — Т. 01, № 2. — С. 205826.
99. *Khorev, A. I.* Alloying Titanium Alloys with Rare Earth Metals / A. I. Khorev // *Russian Engineering Research*. — 2011. — Vol. 13, no. 11. — Pp. 1087–1094.
100. *Nochovnaya, N. A.* Perspectives of alloying titanium alloys with rare earth elements / N. A. Nochovnaya, A. I. Khorev, A. L. Yakovlev // *Metal Science and Heat Treatment*. — 2013. — November. — Vol. 55, no. 7-8.
101. Rare Earth Metals in Titanium Alloys — A Systematic Study / C. Siemers, F. Brunke, J. Laukart et al. // Proc. COM2012, Section Rare Earth Metals. — Niagara Falls, Canada: 2012. — Pp. 281–292.
102. Effects of Y addition on microstructure and mechanical properties of TiC/Ti6Al4V composites / X. Wang, X. Ma, Q. Nie, M. Wang // *Intermetallics*. — 2012. — Vol. 31. — Pp. 242–248.
103. A new free machining titanium alloy containing lanthanum / C. Siemers, P. Jencus, M. Baeker et al. // Eleventh World Conference on Titanium / Ed. by M. Niinomi, S. Akiyama, M. Hagiwara et al. — Kyoto, Japan: The Japan Institute of Metals, 2007. — Pp. 709–712.
104. *Brunke, F.* Deformability of the Rare Earth Metal Modified Metastable- β Alloy Ti-15Mo / F. Brunke, L. Waalkes, C. Siemers // *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*. — 2014. — Vol. 8, no. 11. — Pp. 1205–1209.
105. Effects of Trace Erbium Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ti6Al4V-xEr Alloys / Wu Yakun, Guo Yanhua, Xu Guanglong et al. // *Metals*. — 2019. — Vol. 9. — P. 628.
106. <http://www.msiport.com/>. — The Materials Properties & Phase Diagrams Center. — Электронный ресурс.
107. *McMurray, J. W.* Thermodynamic modeling of uranium and oxygen containing ternary systems with gadolinium, lanthanum, and thorium: Ph.D. thesis / University of Tennessee. — 2014. — http://trace.tennessee.edu/utk_gradd_iss/3152/.
108. *Глазунов, С. Г.* Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы / С. Г. Глазунов, В. Н. Моисеев. — Москва: Металлургия, 1974. — 368 с.

109. Сравнительная окисляемость титановых сплавов различного типа при нагреве их на воздухе / М. В. Мальцев, Л. Н. Морозов, В. Н. Моисеев и др. // *Изв. вуз. Цветная металлургия*. — 1966. — № 2. — С. 142–146.
110. *Томас, Г.* Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Дж. Гориндж. — Москва: Наука, 1983. — С. 318.
111. *Утевский, Л. М.* Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л. М. Утевский. — Москва: Металлургия, 1973. — С. 284.
112. *Горелик, С. С.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. — Москва: МИСИС, 1994. — С. 328.
113. *Миркин, Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. — Москва: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961. — С. 864.
114. *Ramachandra, C.* Effect of silicide precipitation on tensile properties and fracture of alloy Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si / C. Ramachandra, V. Singh // *Metallurgical Transactions*. — 1985. — Vol. A16, no. 1-6. — Pp. 227–231.
115. *Ramachandra, C.* Silicide precipitation in alloy Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si / C. Ramachandra, V. Singh // *Metallurgical Transactions*. — 1982. — Vol. A13, no. 5. — Pp. 771–775.
116. *Уэндлант, У.* Термические методы анализа: учебник / У. Уэндлант; Под ред. О. Вишняковой. — Москва: Мир, 1987. — 515 с.
117. *Probability & Statistics for Engineers & Scientists* / R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers, K. Ye. — Prentice Hall, 2012. — P. 812.
118. *Елагина, Л. А.* Влияние структуры на механические свойства сплавов ВТ9 и ВТ18 / Л. А. Елагина, А. И. Гордиенко, В. В. Ивашко // *Технология легких сплавов*. — 1978. — № 12. — С. 33–38.
119. *Lutjering, G.* Titanium / G. Lutjering, J. Williams. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. — 442 pp.
120. *Попов, А. А.* Структура и свойства титановых сплавов. Ч. 1. Процессы формирования структуры: учебное пособие. / А. А. Попов. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. — 138 с.
121. Выделение частиц силицидов в жаропрочных титановых сплавах / А. А. Попов, А. А. Демаков, М. А. Попова и др. // *Титан*. — 2013. — № 1. — С. 4–13.
122. *Ramachandra, C.* Silicide phases in some complex titanium alloys / C. Ramachandra, Singh Vakil // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 1992. — Vol. 23, no. 2. — Pp. 689–690.
123. Continuous-cooling transformation behavior of Ti-6Al-2Sn-2r-2Mo-2Cr-0,25Si: Application to welding / W. E. Lin, J. C. Lippold, W. A. Baeslack, M. C. Juhas // *Proceedings of Titanium'95: Science and technology*. — 1995. — Pp. 1379–1386.
124. Изучение совместного выделения алюминидов и силицидов в двухфазном сплаве титана / Н. А. Дроздова, А. А. Попов, А. В. Трубочкин, О. А. Елкина // *Физика металлов и металловедение*. — 1999. — Т. 87, № 5. — С. 58–63.
125. *Соболь, И. М.* Выбор оптимальных параметров в задачах со многими критериями / И. М. Соболь. — Москва: Дрофа, 2006. — С. 175.
126. *Моисеев, Н. Н.* Численные методы в теории оптимальных систем / Н. Н. Моисеев. — Москва: Наука, 1971. — С. 424.
127. *Steuer, R. E.* Multiple Criteria Optimization: Theory, Computations, and Application / R. E. Steuer. — New York: John Wiley & Sons, Inc, 1986.

128. Исследование деформационного поведения титанового сплава ВТ18у в окисленном состоянии / М. С. Калиенко, М. О. Ледер, А. В. Волков и др. // *Деформация и разрушение материалов*. — 2019. — № 9. — С. 36–41.
129. Хорев, А. И. Фундаментальные исследования легирования титановых сплавов редкоземельными элементами / А. И. Хорев // *Вестник машиностроения*. — 2011. — № 11. — С. 54–61.
130. Rare earth metals in titanium alloys — a systematic study / В. G. Siemers, F. Brunke, J. Laukart et al. // *Rare Earths*. — 2012. — Vol. 1. — Pp. 281–292.
131. Влияние дополнительного легирования гадолинием на структуру и свойства опытного жаропрочного титанового сплава в литом и деформированном состояниях / И. А. Грушин, С. В. Скворцова, К. А. Сперанский и др. // *Титан*. — 2017. — № 1. — С. 4–9.
132. Ночовная, Н. А. Перспективы легирования титановых сплавов РЗЭ / Н. А. Ночовная, А. И. Хорев, А. Л. Яковлев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 2013. — № 8. — С. 18–23.
133. Влияние термической обработки на структуру и свойства листовых полуфабрикатов из жаропрочного сплава на основе титана, легированного РЗМ / С. В. Скворцова, И. А. Грушин, К. А. Сперанский, Е. В. Кавченко // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 2018. — № 1. — С. 22–29.
134. Улякова, Н. М. Влияние редкоземельных металлов на механические свойства и структуру жаропрочного титанового α -сплава / Н. М. Улякова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 1994. — № 3. — С. 30–31.
135. Электронная микроскопия в металлведении: Справочник / Ed. by А. В. Смирновой. — М.: Металлургия, 1985. — Р. 192.
136. *Jeitschko, W.* D88 phases of the rare earth elements with tin and lead / W. Jeitschko, E. Parthe // *Acta Crystallographica*. — 1967. — Vol. 22. — Pp. 551–555.
137. Окисление титана и его сплавов / А. С. Бай, Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, М. И. Цыпин. — Москва: Металлургия, 1970. — 320 с.
138. Ковалев, А. П. Кинетика и основные закономерности газонасыщения сплавов титана / А. П. Ковалев // *Научные труды (Вестник МАТИ)*. — 2001. — № 4. — С. 335–339.
139. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of Ti-alloys and Ti-aluminides: A review / J. Dai, J. Zhu, C. Chen, F. Weng // *J. Alloys and Comp.* — 2016. — no. 685. — Pp. 784–798.
140. *Frangini, S.* Various aspects of the air oxidation behavior of a Ti6Al4V alloy at temperatures in the range 600–700°C / S. Frangini, A. Mignone // *J. Mater. Sci.* — 1994. — Vol. 29. — Pp. 714–720.
141. *Sefer, B.* Oxidation and Alpha-Case Phenomena in Titanium Alloys used in Aerospace Industry: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V / B. Sefer. — Luleå University of Technology, 2014. — 112 pp.
142. Oxidation and alpha-case formation in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy / R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.-L. Antti // *Materials Characterization*. — 2015. — no. 99. — Pp. 166–174.