

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

Желнина Анна Владимировна

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ
Ti–10V–2Fe–3Al НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ФОРМИРУЕМЫЕ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Специальность 2.6.1.

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Илларионов Анатолий Геннадьевич

Екатеринбург – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	12
1.1 Общие сведения о титановых сплавах	12
1.2 Механические свойства сплава Ti–10V–2Fe–3Al	16
1.3 Фазовые и структурные превращения в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al	23
1.4 Перераспределение легирующих элементов между фазами в сплавах титана	31
1.5 Влияние углерода на структуру и механические свойства высокопрочных титановых сплавов	40
1.6 Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ	51
1.7 Постановка цели и задач исследования	57
Глава 2. Материал и методы исследования	60
2.1 Объекты исследования	60
2.2 Методы исследования	60
Глава 3. Влияние содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al на его структуру, фазовый состав, механические свойства в закаленном и состаренном состоянии	64
3.1 Влияние содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al на температуру полиморфного $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ -превращения.....	64
3.2 Влияние углерода на структуру и фазовый состав сплава Ti–10V–2Fe–3Al в закаленном и термодинамически равновесном состоянии	68
3.3 Влияние содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al на объёмную долю вторых фаз и средний размер β – зёрен вблизи $T_{\text{шп}}$	72
3.4 Механические свойства сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода в закаленном и состаренном состоянии	74

3.5 Структура сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода после старения	78
3.6 Фрактографический и микроструктурный анализ сплава Ti–10V–2Fe–3Al после испытаний механических свойств в состаренном состоянии	83
Выводы по главе 3	87
Глава 4. Эволюция структурно-фазового состояния и свойств закаленного титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода при старении в течение различного времени и непрерывном нагреве	89
4.1 Взаимосвязь структуры и твёрдости сплава	89
4.2 Перераспределение легирующих элементов между фазами и закономерности изменения периодов кристаллических решёток фаз при старении	102
4.3 Оценка вклада разных механизмов в упрочнение закаленного сплава Ti–10V–2Fe–3Al при старении	112
4.4 Влияние скорости нагрева на выделение вторичной α_B – фазы в закаленном сплаве Ti–10V–2Fe–3Al	115
Выводы по главе 4	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	134
Приложение	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

После освоения промышленной технологии изготовления титановой губки, начиная с 1950-х годов, титановые сплавы нашли применение в авиастроении, химической промышленности, медицине и индустриальном секторе [1, 2]. Наиболее широко титановые сплавы используются в авиа- и двигателестроении, благодаря сочетанию высокой удельной прочности и хорошей жаропрочности. В моделях последнего поколения гражданских авиалайнеров (Airbus A350, Boeing 787) из титановых сплавов изготавливают хорды крыльев, силовую часть пилона, гидросистему, детали шасси и другие элементы, общая доля которых достигает 15 % массы самолета, а в военных моделях доходит до 93 % [3, 4]. Первыми высокопрочными сплавами титана на основе β - твёрдого раствора, которые стали использовать в 70-х годах XX века для изготовления крупногабаритных штамповок шасси самолетов были $(\alpha + \beta)$ - сплавы переходного класса VT22 и Ti-10V-2Fe-3Al. Титановые сплавы данной группы имеют самое большое многообразие возможных структурных состояний из всех титановых сплавов, которые можно получить, варьируя маршрут деформации и режим термической обработки. В зависимости от целевого уровня свойств, которые требуются заказчику, подбирается технологический маршрут, обеспечивающий формирование заданной структуры. Так, например, это может быть заключительная термическая обработка, включающая выдержку в β - области с последующим контролируемым охлаждением для формирования структуры с пакетами пластин α - фазы, которая имеет высокую вязкость разрушения. Либо это может быть закалка из $(\alpha + \beta)$ - области и последующее старение, в результате чего формируется дуплексная структура, обладающая наилучшим сочетанием прочности и пластичности [5]. Конкретные параметры термической обработки, а именно температура, выдержка, скорость нагрева и охлаждения оказывают существенное влияние на структурно-фазовые превращения, которые происходят в этих сплавах, поэтому глубокое понимание

технологического процесса производства необходимо для успешного получения полуфабрикатов с заданными свойствами. Сплавы данной группы так же очень чувствительны к вариации химического состава в пределах марки сплава [6].

В последние десятилетия активно развивается направление компьютерного моделирования структурно-фазовых превращений в сплавах, целью которого является создание цифрового «генома» материала - программы способной смоделировать изменение структурно-фазового состояния сплава по всей цепочке технологического процесса и предсказать окончательные механические свойства [7]. Для этого требуется понимание фундаментальных основ реализации структурно-фазовых превращений и их взаимосвязи с технологическими параметрами, а помимо этого необходимы точные данные о параметрах структуры, то есть размерах структурных составляющих, их химическом составе, кристаллическом строении и др. В то же время рынок и все производители заинтересованы в снижении стоимости получения сплавов, повышении коэффициента использования шихтовых материалов. Одним из путей снижения себестоимости производства металлов и сплавов является увеличение вовлечения отходов в переплав, что неминуемо повышает содержание в сплавах примесных элементов (кислорода, углерода, азота). Однако для того, чтобы использовать такой эффект, необходимо иметь глубокое понимание эволюции микроструктуры и свойств в зависимости от содержания примесей. Поэтому работы по изучению влияния содержания примесей, в частности углерода, направленные на углубление понимания взаимосвязей между химическим составом, режимами термической обработки, структурой и комплексом механических свойств высокопрочных титановых сплавов типа Ti-10V-2Fe-3Al являются актуальными и востребованными.

Степень разработанности темы исследования

В научной литературе по вопросу исследования взаимосвязи химического состава, режимов термообработки со структурой и свойствами сплавов титана на основе β - фазы имеется большое количество публикаций. На основании

результатов этих исследований для сплавов параметризованы характерные типы структур, определены геометрические размеры структурных составляющих и соотношение объёмной доли фаз в структуре после базовых маршрутов изготовления, установлены закономерности влияния на них параметров термической обработки и деформации. В то же время менее изученным является изменение химического состава структурных составляющих в процессе фазовых превращений. Благодаря развитию и распространению таких методов исследования как атомно-силовая томография и микрорентгеноспектральный анализ на базе просвечивающего электронного микроскопа растёт количество работ касательно исследования химического состава структурных составляющих в нано масштабе [8-10]. Однако доступность таких методов остается ограниченной для широкого круга исследователей и производителей. Поэтому развитие других методов, таких как, полнопрофильный рентгеноструктурный фазовый анализ [11], который так же позволяет оценить параметры структуры, является актуальным, но мало освещённым направлением работ с немногочисленными опубликованными исследованиями.

Разработанность темы исследования в области влияния содержания легких элементов (кислород, углерод, азот) на структуру и свойства титановых сплавов можно охарактеризовать высокой. В то же время влияние содержания углерода вблизи максимальной растворимости на структуру и свойства сплавов титана на основе β – фазы является мало освещённой областью исследований, в литературе представлены неполные данные только для нескольких сплавов (Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Beta-C). Суммарное содержание легких элементов (кислород, углерод, азот) в данных сплавах в пределах марки не превышает нескольких десятых весовых процентов, но их влияние в указанном диапазоне может быть существенным. Известно, что растворимость углерода в титановых сплавах зависит от химического и фазового состава сплава [12]. Например, предел растворимости углерода в самом массовом титановом сплаве Ti-6Al-4V порядка 0,35 масс. %, в сплавах, легированных значительным количеством β – стабилизаторов, предел растворимости существенно меньше, в

частности, в сплаве Ti-15Mo – 0,006 масс. %, в сплаве Ti-16Nb – 0,023 масс. % [13]. Когда концентрация углерода в кристаллической решетке превышает предел растворимости в твердом растворе, то он образует с титаном новую фазу – карбид титана [14]. Данная фаза Ti_xC_y может иметь различную стехиометрию и как следствие различные физико-механические свойства. Карбид титана TiC имеет высокую температуру плавления (3140 °C) и существенно больший модуль упругости (440 ГПа), чем у конструкционных титановых сплавов (115 ГПа). Работ, освещающих влияние именно углерода на структуру и механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al, в литературе не обнаружено. Поэтому получение новых знаний по этим вопросам является актуальным как с научной точки зрения, так и с практической стороны.

Целью настоящей работы являлось установление влияния содержания углерода на структурно-фазовое состояние и механические свойства титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al, подвергнутого различным видам термического воздействия.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Изучить влияние различного содержания углерода (0,008, 0,034, 0,063 масс. %) на структуру и механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al. Определить предел растворимости углерода в сплаве и влияние его содержания на формирование структуры вблизи $T_{пп}$ и поведение сплава при испытаниях на растяжение;

2. Используя методику полнопрофильного рентгеноструктурного анализа рассмотреть характерные особенности структурно-фазовых превращений в закаленном титановом сплаве Ti-10V-2Fe-3Al при непрерывном нагреве и старении. Изучить формирование структуры и перераспределение легирующих элементов между фазами в зависимости от продолжительности старения;

3. Оценить вклад различных механизмов в упрочнение при старении закаленного сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

Научная новизна

1. Термодинамическим расчетом определено, что предел максимальной растворимости углерода в β - твердом растворе сплава Ti-10V-2Fe-3Al составляет 0,053 масс. %. При повышении содержания углерода в сплаве до предела его максимальной растворимости наблюдается рост прочности состаренного сплава за счёт увеличения дисперсности пластин вторичной α_B - фазы. В структуре сплава с содержанием углерода выше рассчитанного предела растворимости (0,063 масс. %) обнаружены частицы карбида титана по морфологии схожие с глобулярными частицами первичной α_{II} - фазы, при этом дисперсность, выделяющейся при старении, вторичной α_B - фазы уменьшается, что приводит к снижению прочности в сравнении со сплавом, содержащим 0,034 масс. % углерода. При испытаниях на растяжение образцов сплава с 0,063 масс. % углерода частицы карбида титана на этапе локализации деформации с образованием шейки служат местами зарождения микропор, которые, однако, не оказывают значимого влияния на пластичность и прочность сплава ввиду их малой объёмной доли.

2. Выявлено, что повышение содержания углерода в метастабильном β - твердом растворе сплава и снижение скорости нагрева до температуры старения приводит к понижению температурного интервала выделения вторых α_B (α'') - фаз, увеличению её дисперсности за счет формирования в твердом растворе комплексов «углерод-кислород-вакансия» и росту прочностных свойств.

3. Показано, что с увеличением длительности старения закаленного сплава Ti-10V-2Fe-3Al наблюдается рост объёма элементарной ячейки вторичной α_B - фазы за счет перераспределения легирующих элементов (алюминия, ванадия, железа) между β -, α_{II} -, α_B - фазами. Наличие перераспределения легирующих элементов в ходе старения подтверждается расчетами, основанными на аддитивном влиянии легирующих элементов на периоды кристаллической решетки образующихся фаз.

4. Реализован новый подход к оценке вклада различных механизмов (дисперсионного и твердорастворного) в упрочнение при старении закаленного сплава Ti–10V–2Fe–3Al на основе комплексного анализа изменения твердости, параметров структуры и кристаллических решеток фиксируемых фаз.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость полученных в представленном исследовании результатов заключается в расширении знаний о влиянии углерода в диапазоне $0,008 \div 0,063$ масс. % и параметров упрочняющей термической обработки на эволюцию структурно-фазового состояния сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Выявленные в работе закономерности, характеризующие влияние термической обработки и содержания углерода на изменение зеренной структуры, комплекс механических свойств, демонстрируют новые возможности для оптимизации химического состава и режимов термической обработки. Установленные закономерности были подтверждены при изготовлении трех плавок прутков из сплава Ti–10V–2Fe–3Al в промышленных условиях на предприятии ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА».

Использование методики полнопрофильного анализа рентгеновского спектра на дифрактограммах позволило оценить фазовый состав, дисперсность вторых α_V (α'') - фаз, эволюцию параметров кристаллической решетки фаз в процессе термического воздействия в высокопрочных сплавах титана и применить ее в исследовательских работах в ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», что представляет определенную практическую ценность.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих зарубежных и российских учёных в области высокопрочных титановых сплавов, отраслевые стандарты РФ и спецификации зарубежных компаний. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были использованы следующие методы исследования и расчета: оптическая и растровая электронная микроскопия,

рентгеноструктурный фазовый анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, программы для термодинамического расчета фазовый равновесий, измерение твердости по Виккерсу, испытание на растяжение, инструментальные методы определения химического состава.

Положения, выносимые на защиту

1. Взаимосвязь формирования структуры и содержания углерода в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al;
2. Сравнительные результаты экспериментальных исследований поведения сплава Ti-10V-2Fe-3Al с содержанием углерода от 0,008 до 0,063 масс. % в ходе механических испытаний;
3. Закономерности изменения в закаленном сплаве Ti-10V-2Fe-3Al фиксируемых при старении параметров кристаллических решеток фаз и их взаимосвязь с влиянием легирующих элементов на периоды кристаллической решетки фаз;
4. Результаты экспериментальных исследований и расчетов по определению вклада дисперсионного и твердорастворного механизмов в упрочнение сплава Ti-10V-2Fe-3Al при старении.

Степень достоверности результатов исследований и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов обеспечиваются использованием комплекса аттестованных, взаимно дополняющих друг друга методов исследования, статистической обработкой полученных результатов и их соответствием данным других авторов там, где они имеются.

Личный вклад

Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, расчетов, а также анализе полученных результатов и формулировке выводов. Обсуждение и

анализ полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации докладывались автором на следующих конференциях: International Conference on Industrial Engineering ICIE, г. Санкт-Петербург 16-19 мая, 2017; XVI Международная конференция “Ti-2018 в СНГ”, г. Минск, 2018 г.; XVII Международная конференция “Ti-2019 в СНГ”, г. Сочи, 2019 г.; XVIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов - молодых ученых, г. Екатеринбург, 2017, 2018, 2019, 2020 г.; Международная конференция "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов, г. Москва, 2019 г., XVIII Международная конференция “Ti-2021 в СНГ”, г. Калининград, 2021 г., XXVI Уральская школа металлургов-термистов, г. Екатеринбург, 7-11 февраля 2022 г.

Публикации

Материалы диссертации представлены в работах, опубликованных соискателем. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, а также в сборниках трудов российских и международных конференций из них 7 статей, индексируемых в базах данных Scopus и WoS.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения о титановых сплавах

Титан относится к металлам, обладающим полиморфизмом. При комнатной температуре и нормальном давлении титан имеет гексагональную плотноупакованную решетку (α - титан) с периодами $a = 0,2952$ нм, $c = 0,4679$ нм при отношении $c/a = 1,587$, а при повышении температуры выше $882,5$ °С происходит аллотропное превращение в объемно-центрированную кубическую решетку (β - титан). Определенный с помощью экстраполяции до комнатной температуры период решетки β - титана составляет $0,328$ нм. Температура превращения понижается с увеличением давления, и при высоком давлении титан имеет еще одну модификацию с гексагональной решеткой (ω - титан) с периодами: $a = 0,460$; $c = 0,282$ нм [15].

Все легирующие элементы, применяемые в производстве титана и его сплавов, подразделяются на три основные группы [15]:

- α - стабилизаторы (повышают температуру полиморфного превращения): алюминий, кислород, азот, углерод;
- β - стабилизаторы (понижают температуру полиморфного превращения): хром, марганец, железо, медь, никель, кобальт, кремний, водород (эвтектоидообразующие элементы, образующие с титаном двойные системы с эвтектоидным распадом β - фазы); ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам (β - изоморфные элементы, неограниченно растворяющиеся в β - модификации титана и ограниченно растворимые в α - модификации);
- нейтральные упрочнители (мало влияют на температуру полиморфного превращения): олово, цирконий, гафний, германий, торий.

Современные промышленные титановые сплавы, отличающиеся различным соотношением α - и β - фаз в стабильном состоянии и образующие различные метастабильные структурные состояния, могут быть классифицированы, основываясь на структуре, которая формируется в них после принятых режимов термической обработки, на классы: α - сплавы, псевдо α - сплавы, ($\alpha + \beta$) - сплавы

мартенситного класса, $(\alpha+\beta)$ - сплавы переходного класса, псевдо β - сплавы и β - сплавы.

В качестве количественной характеристики содержания в сплаве β - стабилизаторов используется коэффициент β - стабилизации сплава (K_β). Коэффициент K_β определяют по соотношению:

$$K_\beta = C_1 / C_{1кр} + C_2 / C_{2кр} + C_3 / C_{3кр} + \dots + C_i / C_{икр}, \quad (1.1)$$

где:

- $C_1, C_2, C_3 \dots C_i$ - содержание различных β - стабилизаторов;
- $C_{1кр}, C_{2кр}, C_{3кр} \dots C_{икр}$ - критические концентрации ($C''_{кр}$), свыше которых в соответствующих двойных системах закалкой фиксируется только β - фаза (в ряде сплавов с ω - фазой в β - фазе), а мартенситное превращение подавляется [16].

Для описания титановых сплавов применяют также понятие молибденового эквивалента, принимая, что действие всех β - стабилизаторов можно выразить эквивалентным содержанием молибдена, при котором количество β - фазы, её стабильность, способность к превращениям в двойном сплаве Ti – Mo будут такими же, как в рассматриваемом сплаве. При оценке молибденового эквивалента сложнолегированного сплава действие различных β - стабилизаторов считают аддитивным, а влиянием α - стабилизаторов и нейтральных упрочнителей пренебрегают. Молибденовый эквивалент рассчитывается следующим образом [15]:

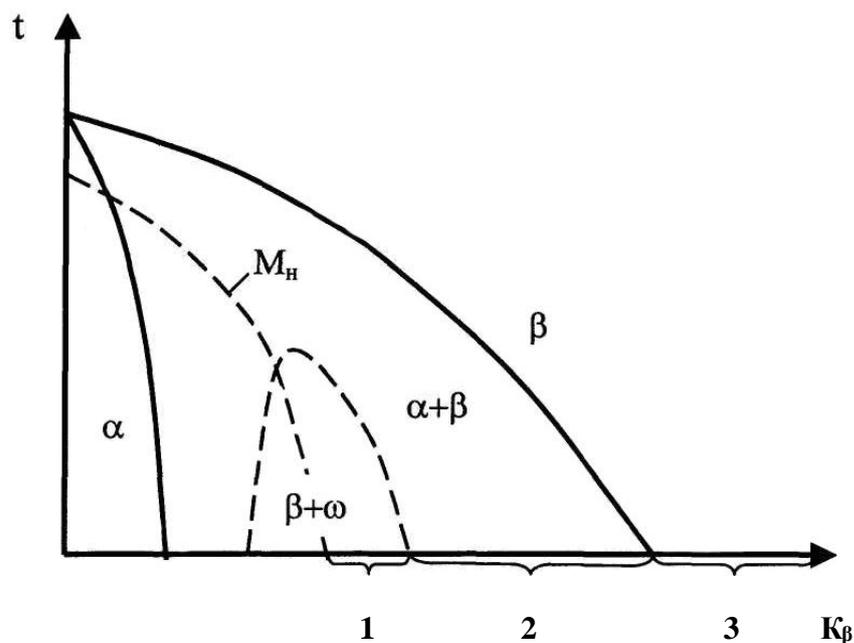
$$[Mo]_{эkv} = \% Mo + \% Ta / 4 + \% Nb / 3,3 + \% W / 2 + \% V / 1,4 + \% Cr / 0,6 + \\ + \% Mn / 0,6 + \% Fe / 0,5 + \% Ni / 0,8 \quad (1.2)$$

Следует отметить, что в англоязычной литературе используют молибденовый эквивалент за вычетом концентрации алюминия [17].

Промышленные титановые сплавы на основе β - твердого раствора подразделяются на три группы, различающиеся по комплексу физических,

механических и технологических свойств: 1) переходные ($\alpha + \beta$) - сплавы; 2) псевдо β - сплавы; 3) сплавы со стабильной β - фазой (рисунок 1.1) [18, 19].

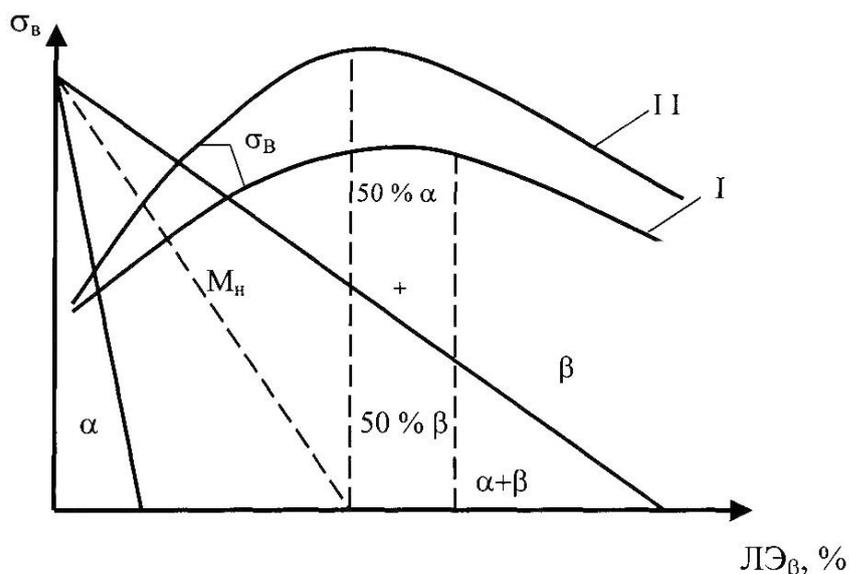
Титановые сплавы переходного класса характеризуются тем, что при охлаждении из β - области или изотермическом нагреве β - фаза может претерпевать при некоторых условиях как атермическое, так и изотермическое $\beta \rightarrow (\beta + \omega)$ - превращение. Для этих сплавов $K_\beta = 1,0 \dots 1,3$.



1 - переходные ($\alpha + \beta$) - сплавы; 2 - псевдо β - сплавы; 3 - стабильные β - сплавы

Рисунок 1.1 – Схема классификации β - титановых сплавов по типу структуры в стабильном состоянии [18]

Переходные ($\alpha + \beta$) - сплавы характеризуются высокой гетерогенностью структуры, поскольку в стабильном состоянии (отожженном или состаренном после закалки) содержат примерно одинаковое количество α - и β - фаз. Максимальные эффекты твердорастворного упрочнения и дисперсионного твердения также приходятся на сплавы переходного класса (рисунок 1.2). В этот класс входят высокопрочные, титановые сплавы с большой прокаливаемостью, предназначенные для изготовления высоконагруженных крупногабаритных деталей и конструкций.



I - после отжига; II - после закалки и старения

Рисунок 1.2 – Схема изменения структуры и механических свойств титановых сплавов в зависимости от содержания β – стабилизаторов [18]

Среди промышленных титановых ($\alpha + \beta$) - сплавов переходного класса наиболее распространены сплавы марок: Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-17, VT22, Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr. Химический состав данных сплавов представлен в таблице 1.1. В России наиболее широко применяется сплав VT22, разработанный в 1965 году. Он используется для изготовления крупногабаритных силовых конструкций фюзеляжа, крыла, систем управления, газотурбинных двигателей, крепежных деталей типа ушковых болтов и других деталей, работающих при температурах до 350 °С. По содержанию β - стабилизаторов сплав VT22 близок ко второй критической концентрации ($K_{\beta} = 1,1 \dots 1,2$), температура полиморфного превращения составляет 860 ... 890 °С. Близким аналогом отечественного сплава VT22 и основным сплавом данной группы, который используют за рубежом, является сплав Ti-10V-2Fe-3Al.

Таблица 1.1 – Химический состав ($\alpha + \beta$) - сплавов переходного класса [18]

Сплав	Содержание элементов, %							К $_{\beta}$	Mo $_{\text{экв.}}$, % Al
	Al	V	Mo	Fe	Cr	Zr	Sn		
Ti-17	5,0	-	4,0	-	4,0	2,0	2,0	1,00	5,4
БЕТА CEZ	5,0	-	4,0	-	2,0	4,0	2,0	1,00	5,1
БЕТА Ш	-	-	11,5	-	-	6,0	4,5	1,05	5,5
Ti-10V-2Fe-3Al	3,0	10	-	2,0	-	-	-	1,12	9,5
BT22	5,0	5,0	5,0	1,0	1,0	-	-	1,2	7,9
Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr	5,0	5,0	5,0	0,5	3,0	-	-	1,2	9,6

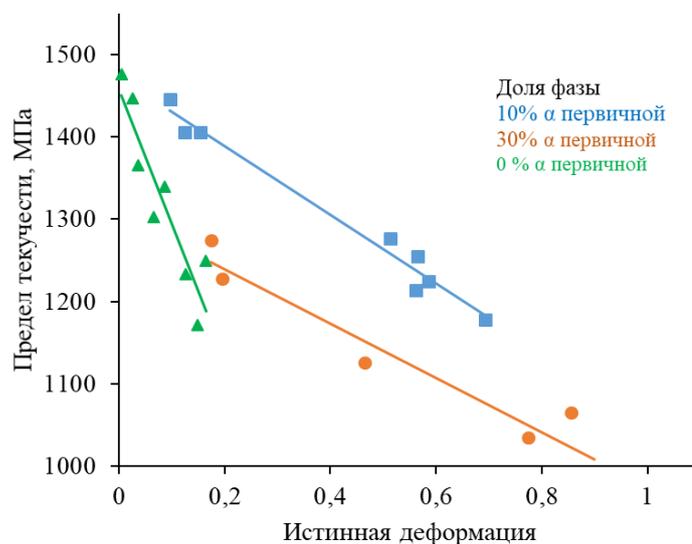
1.2 Механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al

Сплав Ti-10V-2Fe-3Al разработан в начале 1970-х годов и был первым ($\alpha + \beta$) – сплавом переходного класса, который начали использовать в коммерческом авиастроении в конструкции самолёта Боинг 757. Сплав широко используется по настоящий день, прежде всего для изготовления крупногабаритных деталей шасси. Так переход со стали на Ti-10V-2Fe-3Al позволил уменьшить массу группы шасси самолета Боинг 777 на 270 кг [19]. На рисунке 1.3 представлено шасси, изготовленное из сплава Ti-10V-2Fe-3Al. Основная грузовая балка шасси имеет вес около 1800 кг.

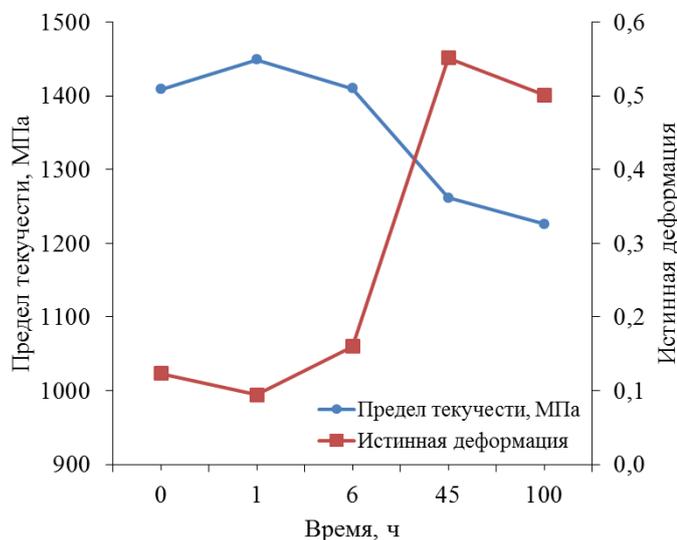


Рисунок 1.3 – Общий вид шасси самолета Боинг 777 [20]

В работах [21–23] были впервые представлены результаты комплексного исследования взаимосвязи механических свойств, структуры и параметров термической обработки сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Получены данные о влиянии объёмной доли и морфологии первичной α - фазы, а также, скорости нагрева и температуры старения на прочность и пластичность сплава. Механические свойства сплава сильно зависят от размеров, морфологии, объёмной доли первичной, вторичной и зернограничной α - фазы. Установлено, что при постоянной объёмной доле первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы ($\alpha_{\text{П}}$) можно изменять предел текучести в широком диапазоне от 900 до 1450 МПа и достичь сопоставимых уровней предела текучести для различной объёмной доли первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы путем выбора температуры и времени старения, а также скоростей нагрева до температур старения, изменяя тем самым размер вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы ($\alpha_{\text{В}}$) (рисунок 1.4 а, б). Увеличение объёмной доли первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы снижает пластичность при сопоставимых значениях предела текучести для состаренного состояния. β - закаленные состояния без первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы имеют более низкую пластичность, чем состояния сплава, полученные закалкой из ($\alpha + \beta$) - области. Состаренные с образованием ω - фазы состояния сплава имеют самую низкую пластичность при сопоставимых значениях предела текучести по сравнению с другими состояниями. Установлено также, что степень сфероидизации первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы влияет на пластичность, а именно структура с более удлиненной первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазой, демонстрирует более низкую пластичность при сравнимых значениях предела текучести, чем структура с полностью глобулярной первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазой. Однако различная субзеренная β - структура играет основную роль, с увеличением степени проработки структуры при горячей деформации наблюдается уменьшение β - субзерен. В работе [23] сделан вывод о том, что в микроструктуре существует несколько возможных типов областей у основных структурных элементов, где при деформации происходит концентрация напряжений и которые являются местами для зарождения микропор.



а



б

а - с различной объемной долей $\alpha_{\text{П}}$ - фазы; б - с 10 % $\alpha_{\text{П}}$ - фазы

Рисунок 1.4 – Механические свойства сплава Ti–10V–2Fe–3Al в зависимости от времени старения при 500 °С (медленный нагрев) [23]

При увеличении предела текучести (например, с высокой объемной долей вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы) наблюдается выраженная тенденция к локализации деформации в β - матрице. Это приводит к зарождению трещин при деформации на границе с частицами первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы, которые прорезаются полосами локализованной деформации. Объяснение дается на основе различных скоростей деформационного упрочнения во вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - и β - фазе, которые приводят к высоким концентрациям напряжений на границах фаз и к переходу скольжения

через границу раздела. Поры также наблюдались в местах, где субграницы сталкиваются с частицами первичной α_{II} - фазы. Оба наблюдения объясняются повышенной концентрацией напряжений на указанных участках структуры.

Следует отметить, что сплав Ti-10V-2Fe-3Al имеет сложный состав с большим многообразием структурно-фазовых превращений и для лучшего понимания механизма действия первичной и вторичной α - фазы схема термической обработки в различных исследованиях, как правило, выбрана так, чтобы избежать появления ω - фазы. В то же время при исследовании сплава Ti-10V-2Fe-3Al обнаружено, что после термообработки на твердый раствор при закалке из β - и $(\alpha + \beta)$ - области под воздействием напряжения образуется α'' - фаза (мартенсит) и оказывает влияние на прочность материала при растяжении, уменьшает предел текучести.

В работе [24] было проведено системное исследование влияния первичной и вторичной α - фазы на свойства при растяжении и вязкость сплава Ti-10V-2Fe-3Al. Были исследованы основные взаимосвязи между термической обработкой, типом микроструктуры и деформационным поведением сплава Ti-10V-2Fe-3Al. Механические свойства β - закаленного состояния при старении, полученные в данной работе, представлены на рисунке 1.5, 1.6.

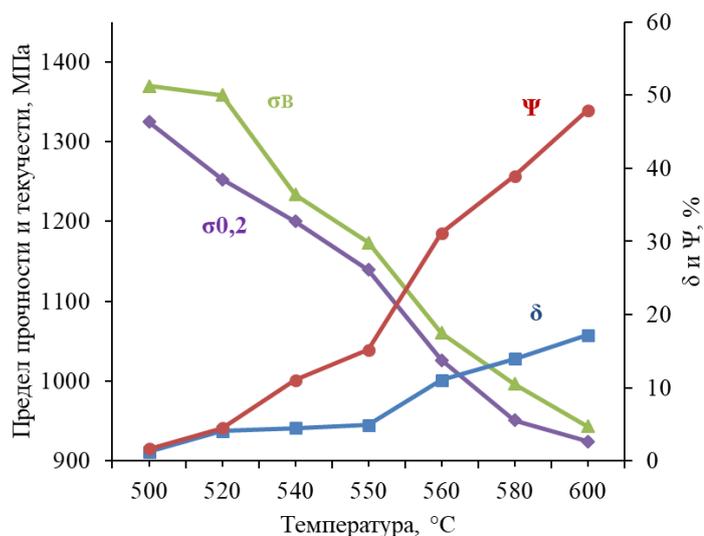


Рисунок 1.5 – Механические свойства закаленного из β - области сплава Ti-10V-2Fe-3Al в зависимости от температуры старения продолжительностью 8 часов [24]

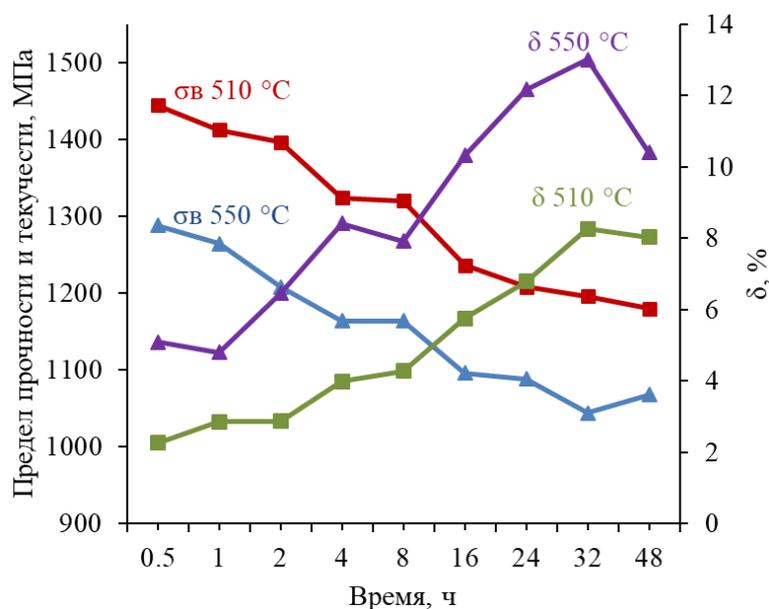


Рисунок 1.6 – Влияние времени и температуры старения на механические свойства закаленного из β - области сплава Ti-10V-2Fe-3Al [24]

В сплаве Ti-10V-2Fe-3Al частицы вторичной α_B - фазы, как известно, выделяются в процессе старения. Морфология, объёмная доля и распределение частиц вторичной α_B - фазы связаны с условиями старения и микроструктурой материала перед старением. В работе [24] было проведено исследование выделения частиц вторичной α_B - фазы в двух условиях: при наличии в сплаве перед старением частиц первичной α_P - фазы (твёрдые растворы α - и β - фаз) и при отсутствии первичной α_P - фазы (β - твёрдый раствор), с тем чтобы выявить закономерности влияния на характеристики сплава вторичной α_B - фазы отдельно и совместного влияния вторичной и первичной α - фазы. Для того, чтобы избежать выделения ω - фазы, выбрали температуру старения выше 500 °C. Было установлено, что при одинаковых условиях старения вместе с повышением температуры закалки в ($\alpha + \beta$) - области, содержание частиц первичной α_P - фазы уменьшается, размеры β - субзерен увеличиваются, растёт степень анизотропии (отношение длины к ширине) частиц вторичной α_B - фазы, объёмная доля которых возрастает. В условиях однофазного β - твёрдого раствора при старении из-за отсутствия частиц первичной α_P - фазы, выделение частиц вторичной α_B - фазы главным образом ограничено температурой и временем старения.

Повышение температуры старения выше 500 °С и времени старения приводит к увеличению размеров частиц вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы, зернограничная α - фаза также утолщается и влияние температуры старения более заметно, чем влияние времени старения. В условиях обработки на твердый раствор в β - области и старения на характеристики материала в основном влияет вторичная $\alpha_{\text{В}}$ - фаза, выделяющаяся в процессе старения материала. Влияние длительности и температуры старения на прочностные и пластические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al представлено на рисунке 1.6. С ростом температуры старения размер частиц вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы увеличивается, как и степень равноосности, а количество частиц уменьшается, прочность сплава значительно снижается, а пластические характеристики заметно повышаются. Влияние длительности старения на прочностные и пластические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al сходно с тем влиянием, которое оказывает температура старения. В условиях старения при температуре 550 °С и 510 °С с увеличением длительности старения прочность сплава уменьшается, пластичность увеличивается (рисунок 1.6). В условиях обработки на твердый раствор в $(\alpha + \beta)$ - области и старения в структуре сплава присутствуют частицы первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы, изменение их количества влияет на механизмы выделения и объёмную долю частиц вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы, поэтому влияние частиц вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы на свойства сплава связано с объёмной долей частиц первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы. При одинаковых условиях старения изменение температуры закалки в двухфазной области изменяет свойства сплава при растяжении (рисунок 1.7).

В работе [24] также отмечено, что изменение количества частиц первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы оказывает влияние на объёмную долю метастабильной β - фазы и концентрацию в ней атомов легирующих элементов, и потому в разной степени влияет на зарождение и рост частиц вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы, что в конце концов сказывается на уровне механических свойств. Повышение температуры закалки приводит к уменьшению количества частиц первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы и к увеличению объёмной доли метастабильной β - фазы, а это означает, что при одинаковых условиях старения объёмная доля частиц вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы увеличивается, что

приводит к росту прочности. Рост размеров частиц вторичной α_B - фазы и уменьшение их количества повышает пластичность и K_{IC} материала.

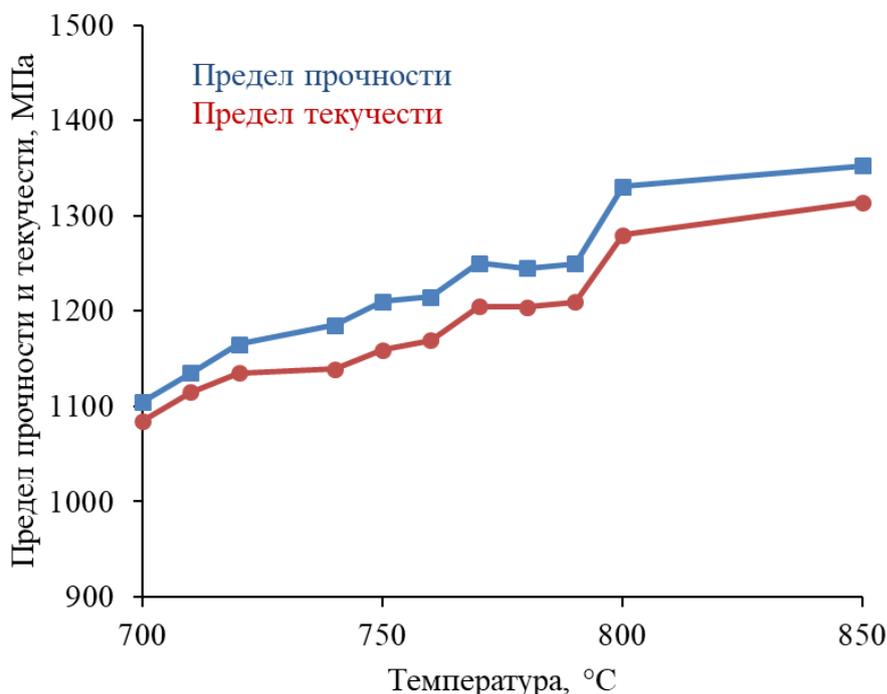


Рисунок 1.7 – Зависимость прочности от температуры обработки на твердый раствор сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения 510 °C, 24 часа [24]

В работе [25] было проведено исследование механических свойств в зависимости от режима термической обработки 100 мм прутков из сплава Ti–10V–2Fe–3Al (Ti - 9,91V - 2,07Fe - 3,13Al - 0,037C - 0,113O - 0,01N). Основной целью работы было создание модели, описывающей механические свойства в зависимости от входных данных, включающих температуру и степень деформации, температуру закалки и старения. К сожалению, в данной работе нет никаких данных об изменении структуры сплава, а также не рассмотрены вопросы влияния на свойства скорости нагрева до температуры старения. Тем не менее, полученные данные о влиянии термической обработки на механические свойства подтверждают установленные в ранее описанных статьях тенденции и расширяют представление о поведении сплава (рисунок 1.8, 1.9).

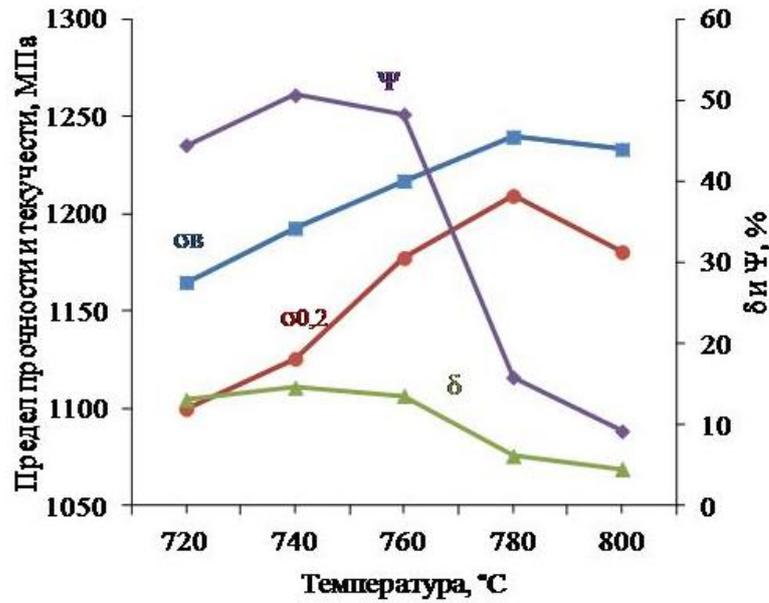


Рисунок 1.8 – Влияние температуры закалки на механические свойства сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения 520 °C, 8 часов [25]

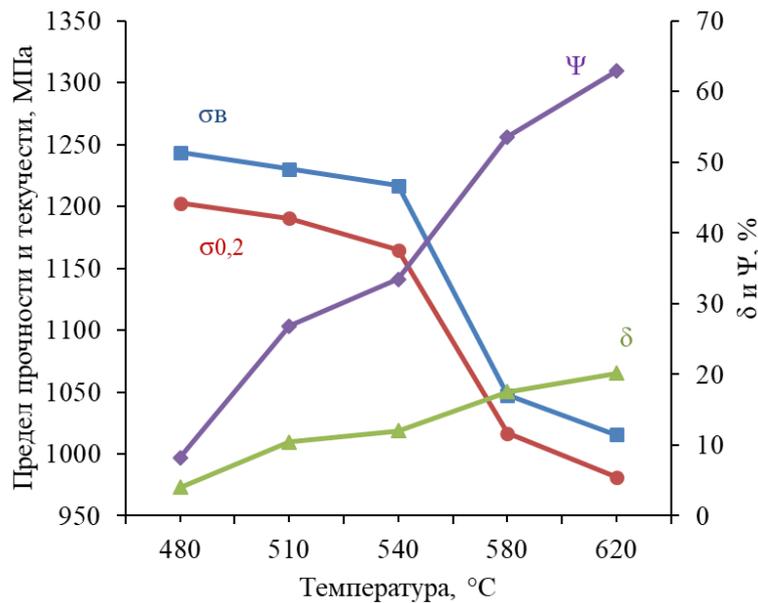


Рисунок 1.9 – Влияние температуры старения на механические свойства сплава Ti–10V–2Fe–3Al, закаленного в воду с 760 °C после выдержки 2 часа [25]

1.3 Фазовые и структурные превращения в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al

В работе [26] было проведено исследование фазовых превращений в трех титановых сплавах и, в частности, в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al. Методом измерения электросопротивления исследована кинетика распада метастабильной β - фазы, полученной при закалке сплава, результаты проанализированы с использованием

уравнения Джонсона – Мейла - Аврами. По этим данным инкубационный период распада β - фазы в сплаве достаточно небольшой (рисунок 1.10). Авторами сделано предположение, что зародышеобразование в метастабильной β - фазе при температурах на $200 \div 300$ °С ниже температуры полиморфного превращения происходит мгновенно и однородно. Ограничивающим фактором является контролируемый диффузией рост фиксированного числа α - пластин. Согласно классической теории кинетики, в начале превращения, когда твердый раствор пересыщен и взаимодействие между частицами довольно низкое, реализуется параболический закон роста: скорость роста в каждом измерении пропорциональна $t^{1/2}$. В работе [27] показано, что, если форма частицы не меняется в процессе роста, то объемная доля частиц увеличивается пропорционально $t^{3/2}$. Таким образом, в этом аспекте преобразования экспериментально полученный наклон зависимости доли α - фазы от времени равен 1,5 и соответствует контролируемому диффузией процессу роста фиксированного количества выделений, при этом форма α - пластин остается постоянной во время роста. Теория предсказывает, что при наличии столкновения частиц скорость роста уменьшается: экспериментально это наблюдается при объёмной доле более 0,8. При построении С – кривых исследованных в работе сплавов установлено, что при высокой температуре термообработки состав сплава не оказывает преобладающего влияния на процессы зародышеобразования и роста, а также на морфологию α - фазы, которое первоначально происходит по границам и далее пластины α - фазы растут от границ к центру зерна. При низкой температуре старения 450 °С прямая линия зависимости доли α - фазы от времени отклоняется от $n = 3$ (коэффициент Аврами) в начале преобразования и до n меньше 1 в конце.

В работе [28] было проведено детальное исследование изменения структуры, фазового состава, закаленного из β - области и состаренного в диапазоне температур от 250 до 600 °С сплава Ti–10V–2Fe–3Al.

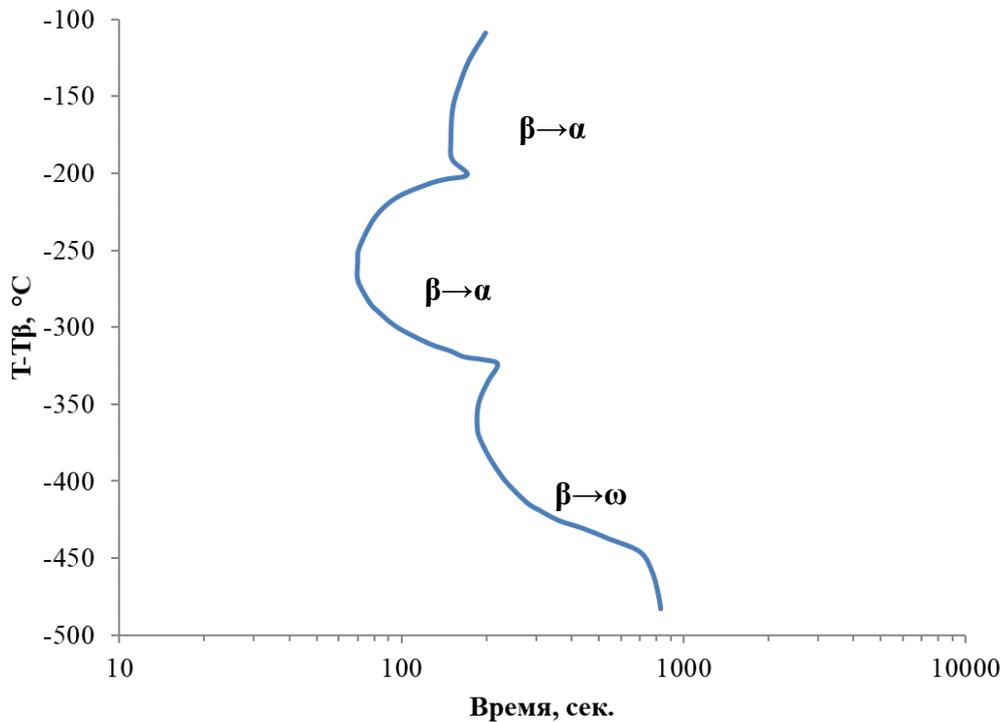


Рисунок 1.10 – Диаграмма изотермического распада закаленного из β - области сплава Ti–10V–2Fe–3Al [26]

Показано, что после выдержки 100 минут при температуре 300 °С в закаленной β - фазе наблюдаются частицы ω - фазы диаметром 10 нм. Выделение ω - фазы наблюдается в диапазоне от 200 до 400 °С. При температуре выше 350 °С выделение частиц α'' - фазы происходит вблизи границы раздела β - и ω - фазы. В диапазоне от 300 до 600 °С на начальной стадии распада наблюдается выделение α'' - фазы, рост которой может происходить как за счет β -, так и за счет ω - фазы. Методом просвечивающей электронной микроскопии выделение частиц α - фазы вблизи границы ω / β наблюдали после 60 секунд выдержки при 400 °С. В работе было установлено влияние длительности выдержки при исследованных температурах на твердость сплава (рисунок 1.11). К сожалению, авторами не раскрыты особенности фазового превращения α'' в α - фазу и не установлена кинетика данного процесса.

Аналогичные результаты исследования процессов изотермического распада метастабильной β - фазы сплава Ti–10V–2Fe–3Al были получены в работе [29] (рисунок 1.12 а, б).

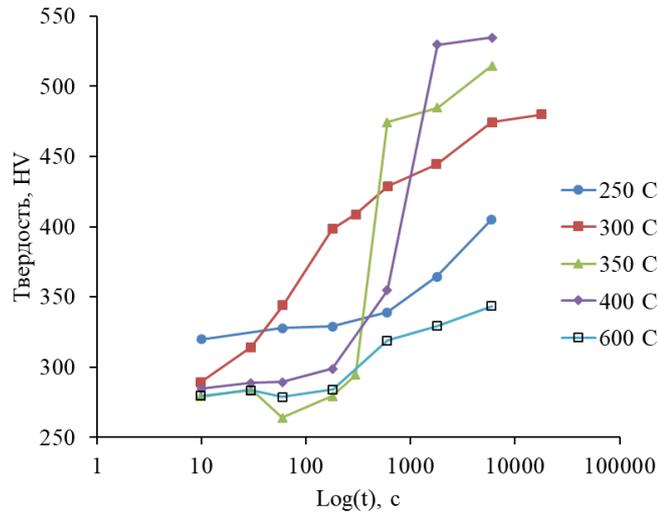
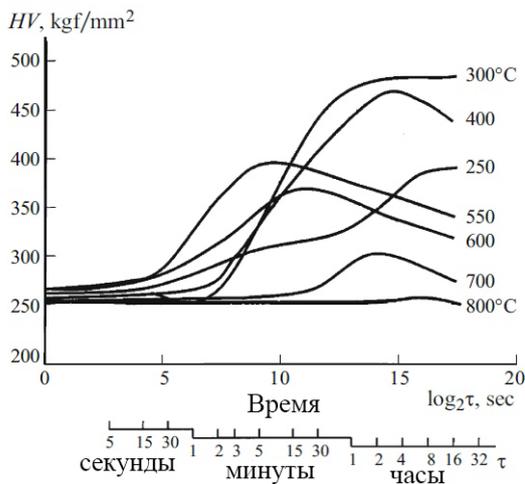
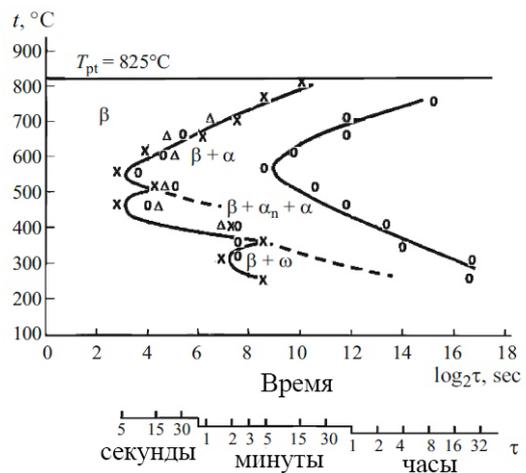


Рисунок 1.11 – Изменение твердости закаленного из β - области сплава Ti–10V–2Fe–3Al в зависимости от температуры и времени старения [28]

Следует отметить, что в данной работе термическая обработка была выполнена по схеме переноса образцов из β - области в расплав свинца или другого металла на заданную температуру старения, что влияет на уровень упрочнения при старении [22]. На рисунке 1.12 а, б представлена диаграмма распада метастабильной β - фазы и соответствующее изменение твердости сплава Ti–10V–2Fe–3Al полученные при исследовании структуры после изотермической обработки в расплаве свинца с оловом.



а



б

а – твердость; б - диаграмма распада метастабильной β - фазы

Рисунок 1.12 – Сплава Ti–10V–2Fe–3Al при изотермической обработке в жидком металлическом расплаве [29]

В меньшей степени в литературе есть данные о влиянии режимов старения на свойства сплава Ti–10V–2Fe–3Al, закаленного в воду из ($\alpha + \beta$) - области. Наиболее представительной является работа [30], в которой были представлены результаты сравнительного исследования влияния старения в диапазоне от 350 до 600 °С на твердость сплава Ti–10V–2Fe–3Al, закаленного из ($\alpha + \beta$) - области (760 °С). Результаты для состояния после закалки из ($\alpha + \beta$) - области показаны на рисунке 1.13. К сожалению, в данной работе авторы не указали скорость нагрева на температуру старения образцов. Полученные в данной работе значения твердости при старении β - закаленного состояния существенно больше, по сравнению с результатами работ [28, 29], что возможно связано с различием скоростей нагрева на температуру старения в данных работах.

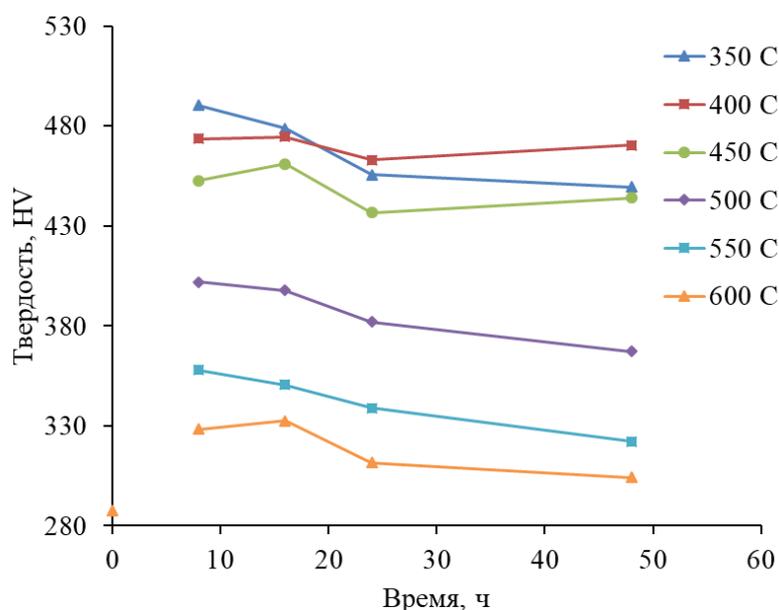
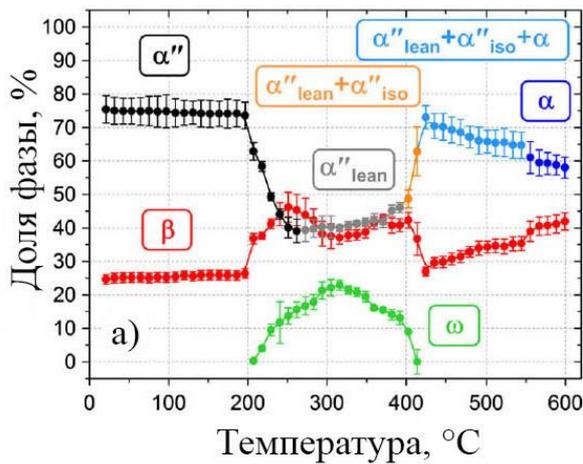


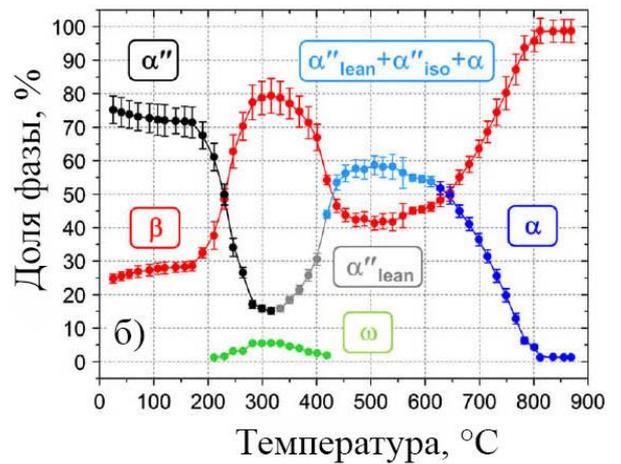
Рисунок 1.13 – Зависимость твердости от времени старения при различных температурах закаленного из ($\alpha + \beta$) - области (760 °С) сплава Ti–10V–2Fe–3Al [30]

В работе [31] было исследовано влияние скорости нагрева на фазовые превращения и кинетику распада метастабильных фаз, полученных при закалке из β - области сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Исследование проведено методами высокоэнергетической синхротронной дифракции рентгеновских лучей и дифференциальной сканирующей калориметрии. Исходная микроструктура

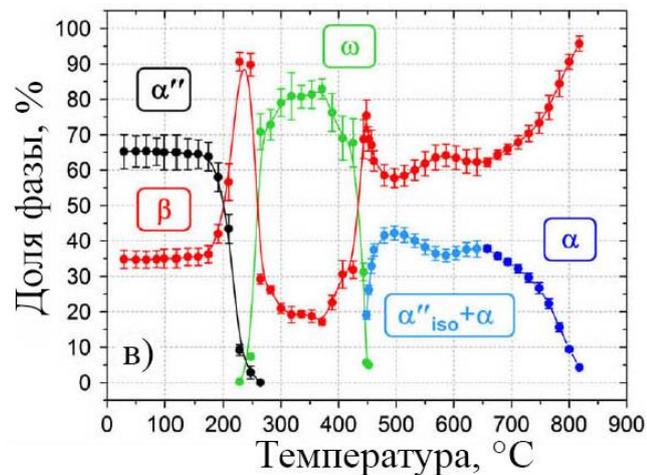
сплава после закалки из β - области и охлаждения в воде представлена орторомбическим α'' - мартенситом и мелкими частицами ω - фазы (~ 3 нм), распределенными в β - матрице. В результате анализа непрерывной эволюции фазового состава при нагреве установлено, что последовательность фазовых превращений изменяется в зависимости от скорости нагрева (рисунок 1.14 а, б, в).



а



б



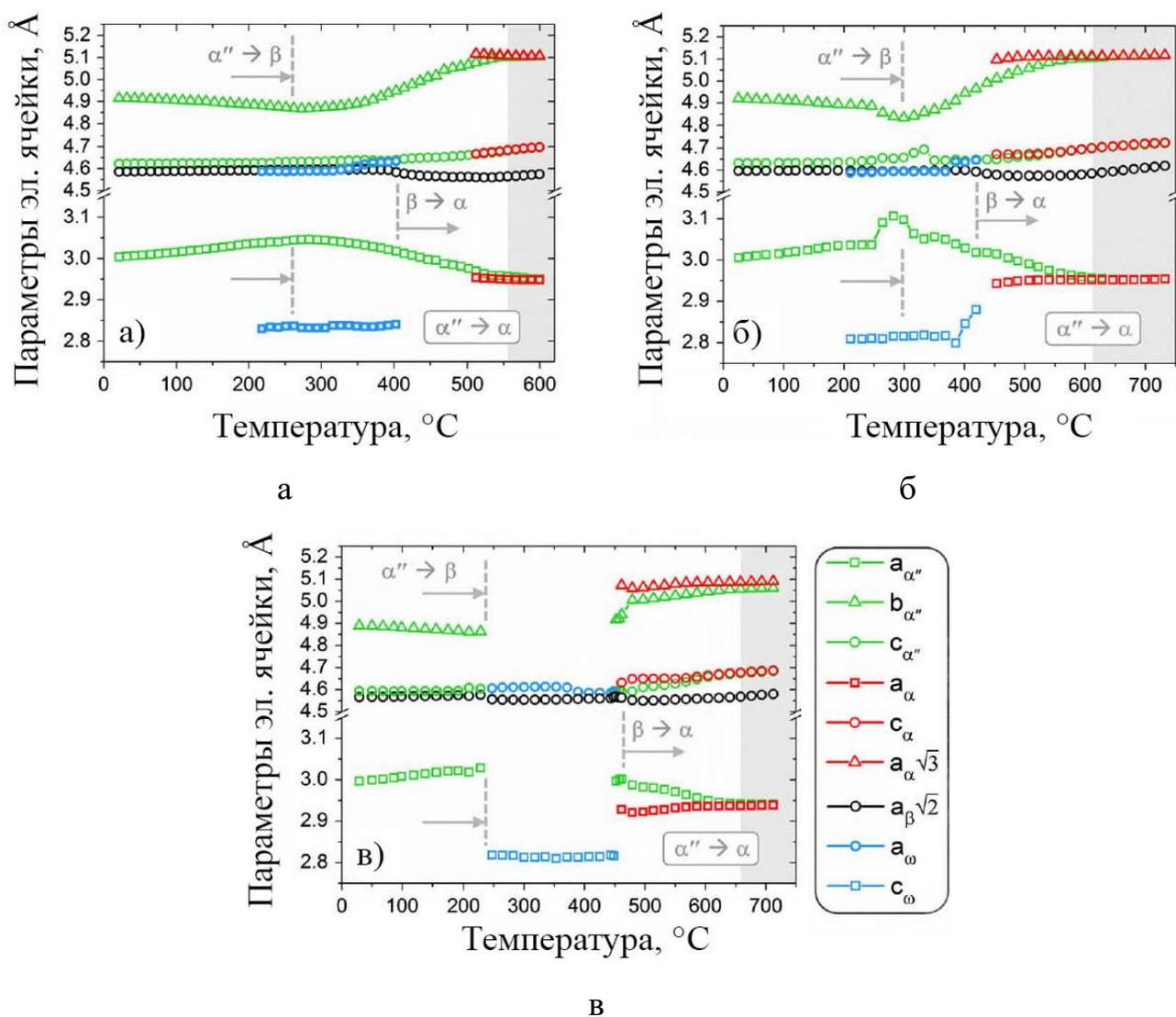
в

а – 5 °C / мин; б – 20 °C / мин; в – 50 °C / мин

Рисунок 1.14 – Изменение доли фаз в закаленном из β - области сплаве Ti–10V–2Fe–3Al после нагрева с разными скоростях [31]

При низких температурах нагрева происходит превращение атермического α'' - мартенсита в β - фазу. С другой стороны, вызванное диффузией выделение и рост ω - фазы наблюдается в большей степени при более низких скоростях

Анализ полученных зависимостей параметров кристаллической решетки фаз позволяет сделать вывод, что при скоростях нагрева 5 и 20 °С/мин основной фазой на этапе нагрева перед образованием α - фазы является изотермическая α'' - фаза, а при 50 °С/мин сначала ω - фаза, которая вероятно трансформируется в α'' - фазу. При увеличении температуры нагрева степень орторомбичности α'' - фазы уменьшается и параметры кристаллической решетки приближаются к параметрам решетки стабильной α - фазы рисунок (1.16 а, б). Данное поведение α'' - фазы связано с диффузионными процессами перераспределения легирующих элементов между фазами.



а – 5 °С / мин; б – 20 °С / мин; в – 50 °С / мин

Рисунок 1.16 – Эволюция параметров кристаллической решетки, закаленного из β - области сплава Ti-10V-2Fe-3Al, при разных скоростях нагрева [31]

1.4 Перераспределение легирующих элементов между фазами в сплавах титана

Приведенные выше работы демонстрируют многообразие возможных структурных состояний сплава Ti–10V–2Fe–3Al и достижимые посредством термической обработки механические свойства. Чтобы понять роль легирующих элементов, как в термомеханических процессах, так и в процессах старения, можно использовать волновой микрорентгеноспектральный анализ, атомно-зондовую томографию (АРТ), которая показывает трехмерное распределение растворенных атомов, и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) высокого разрешения [32, 33]. Работ в данном направлении по сплаву Ti–10V–2Fe–3Al мало, ниже рассмотрены основные из них.

В работе [34] распределение легирующих элементов в сплавах титана Ti–10V–2Fe–3Al и Ti–15V–3Cr–3Sn–3Al было исследовано в условиях равновесия после закалки из двухфазной ($\alpha + \beta$) - области для уточнения содержания легирующих элементов в фазах при получении дуплексной микроструктуры (рисунок 1.17). Образцы подвергались термообработке при температуре от 600 до 850 °C в течение времени, достаточного для достижения состояния равновесия, после чего образцы исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей, приставок микрорентгеноспектрального анализа в растровом и просвечивающем электронных микроскопах (SEM-EDX и TEM-EDX) для анализа объемной доли и химического состав α - и β - фаз по отдельности. В обоих сплавах ванадий, β - изоморфный элемент, предпочтительнее растворяется в β - фазе, чем в α - фазе. Железо и хром – β - эвтектоидные элементы, сильно перераспределяются между фазами и находятся преимущественно в β - фазе и, соответственно, очень ограниченное их количество было обнаружено в α - фазе, что совпадает с тем фактом, что растворимость этих элементов в α - фазе очень ограничена. Результат показывает, что добавление железа или хрома оказывает более эффективную стабилизацию β - фазы по сравнению с ванадием. Напротив, алюминий, являющийся α - стабилизатором, предпочтительно растворяется в α - фазе. Олово

слабо перераспределяется между β - и α - фазой. В работе [35] при исследовании химического состава фаз наблюдали аналогичные закономерности изменения химического состава фаз в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al.

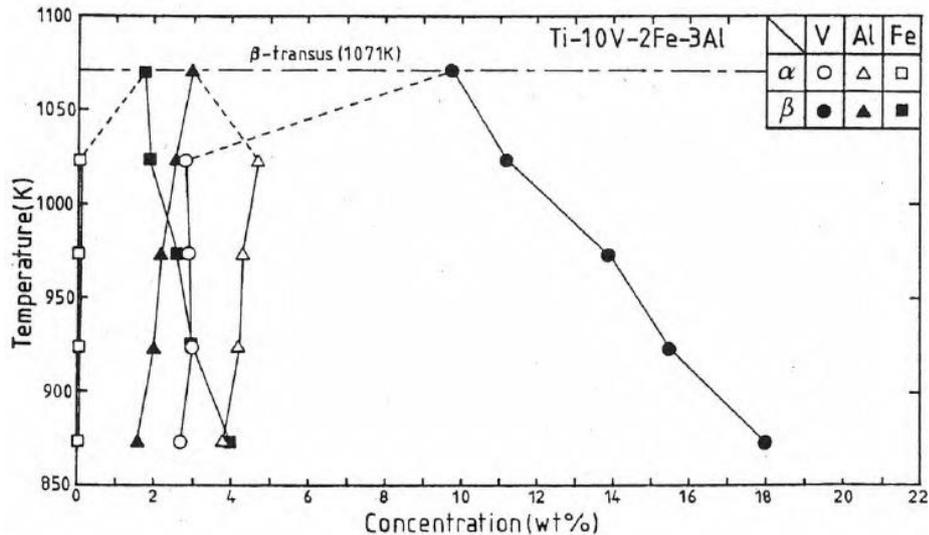


Рисунок 1.17 – Концентрация легирующих элементов в α - и β - фазе сплава Ti-10V-2Fe-3Al в зависимости от температуры закалки [34]

В работе [36] сообщается об исследовании влияния морфологии и объемной доли фиксируемых фаз на критические уровни напряжений для индуцированного напряжением мартенситного превращения в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al. Были применены различные термические обработки в β - и ($\alpha + \beta$) - области для изучения их влияния, как на микроструктуру, так и на механические свойства. В результате изменения доли фаз в структуре изменяется их химический состав (рисунок 1.18). Результаты работы показывают, что в образцах с глобулярной структурой стабильность матрицы является основным фактором, контролирующим мартенситное превращение, вызванное напряжением. Для образцов с игольчатой структурой размер β - зерна, который определяет среднюю длину и ширину мартенситных пластин, также играет важную роль в таких превращениях. Линейная комбинация стабильности β - матрицы и размеров β - зёрен обеспечивает хорошее прогнозирование напряжения образования мартенсита, вызванного нагружением, в зависимости от объемной доли и морфологии фаз. Полученные графики позволяют говорить о том, что при закалке

из β - области и $(\alpha + \beta)$ - области с температуры, при которой фиксируется порядка 14 % α - фазы, молибденовый эквивалент существенно не отличается (изменение от 9,5 до 10,5), поэтому кинетика и механизмы распада β - фазы при старении данных закаленных состояний сплава будут близкими. Данный факт позволяет полагать, что установленные в нижеописанной работе зависимости будут иметь место при старении закаленного из $(\alpha + \beta)$ - области состояния, которое исследовано в настоящей диссертационной работе.

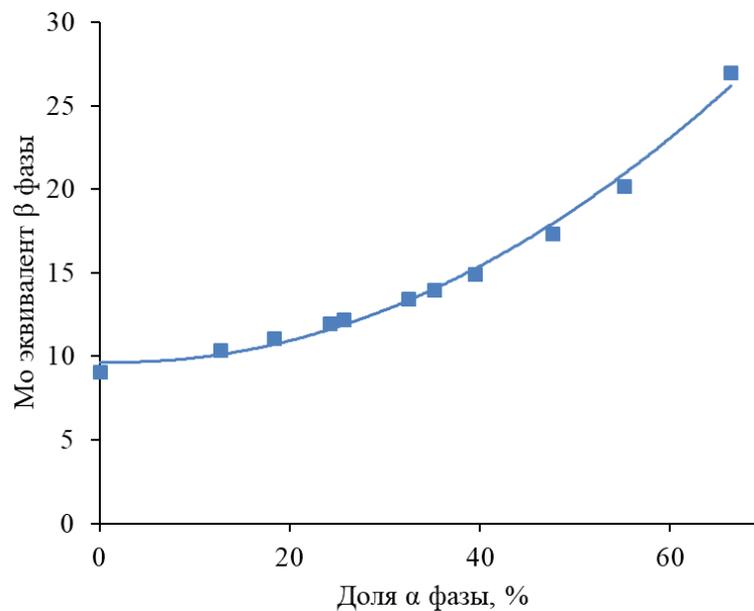
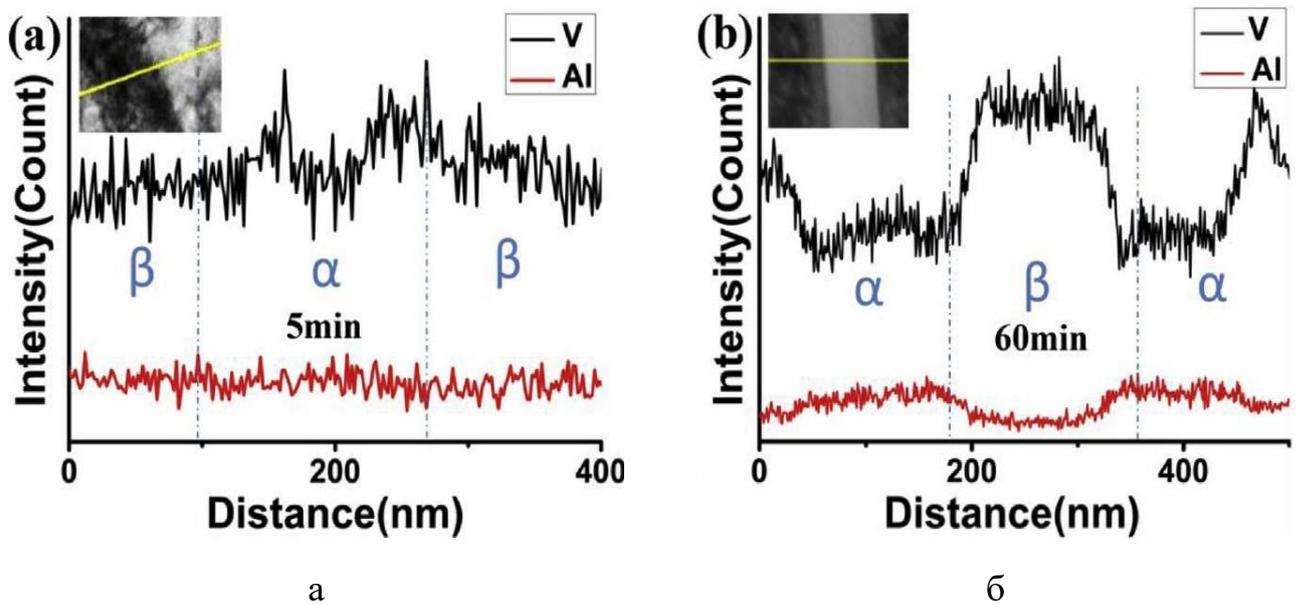


Рисунок 1.18 – Зависимость молибденового эквивалента β - фазы от объёмной доли α - фазы в структуре сплава Ti–10V–2Fe–3Al [36]

В работе [37] образцы сплава Ti–10V–2Fe–3Al подвергались термообработке при 1000 °С в течение 45 минут, а затем ступенчатой закалке и отжигу в течение разного времени выдержки при заранее определенных температурах. Ступенчатую закалку проводили от 1000 °С до определенной температуры (550 ÷ 650 °С) с контролируемой скоростью около 100 °С/мин в среде аргона. На рисунке 1.19 представлены результаты анализа химического состава структуры сплава на просвечивающем электронном микроскопе после старения при 550 °С длительностью 5 и 60 минут. После 5 минут существенного различия состава α - и β - фазы не обнаружено, что свидетельствует о неравновесном состоянии фаз. После 60 минут в результате перераспределения

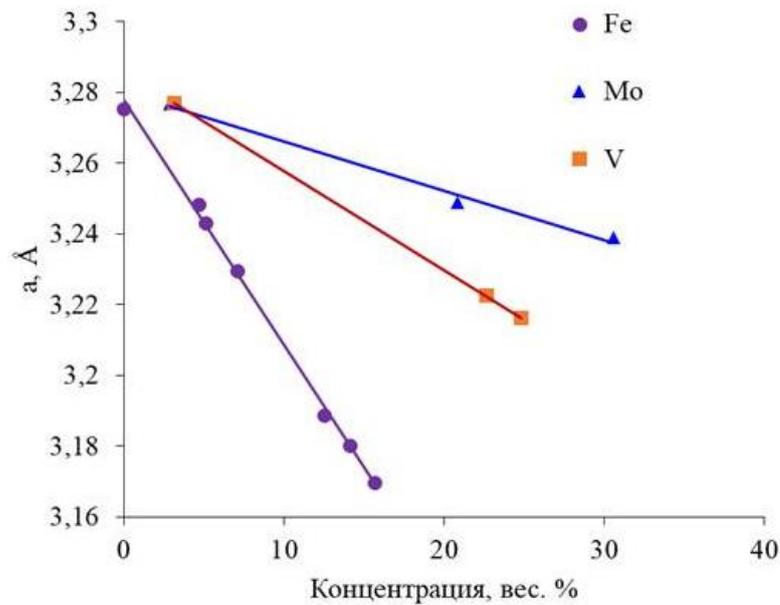
алюминия, ванадия и железа наблюдается существенное отличие химического состава фаз. Данное перераспределение элементов и сопутствующее изменение объёмов ячеек фаз по мнению авторов является причиной наблюдаемого аномального изменения размеров образцов сплава при исследованных термических обработках. Так при старении 550 °С сначала наблюдается существенное уменьшение объёма образца, связанное с превращением β - в α - фазу и ростом α - фазы, а далее незначительный рост объёма.



а – 5 минут; б – 60 минут

Рисунок 1.19 – Результаты анализа химического состава (STEM) фаз в закаленном сплаве Ti–10V–2Fe–3Al после старения при 550 °С с различной продолжительностью [37]

Влияние входящих в состав сплава легирующих элементов на параметры кристаллических решеток фаз было исследовано в ряде работ [38, 39, 40]. Входящие в состав сплава Ti–10V–2Fe–3Al β - стабилизаторы уменьшают период кристаллической решетки β - твердого раствора (рисунок 1.20) [38].



Рисунко 1.20 – Зависимость периода кристаллической решетки β - титана от концентрации железа, молибдена, ванадия [38]

В работе [41] были получены аналогичные результаты, демонстрирующие сильное влияние параметров термической обработки на химический состав фаз. Образцы сплава Ti–10V–2Fe–3Al, полученные методом спекания порошка, после закалки с температуры 725 °С нагревали со скоростью 13 °С/мин до 300, 375 и 450 °С и охлаждали в воде. Методом ПЭМ установлено, что после нагрева до 375 °С в структуре наблюдается выделение частиц вторичной α_V - фазы вблизи межфазной границы атермической ω - фазы и β - матрицы. Однако авторы отмечают, что часть частиц вторичной α_V - фазы могла образоваться на этапе термомеханической обработки, предшествующей нагреву. При нагреве до 450 °С в структуре наблюдается образование вторичной α_V - фазы длиной от 24 до 46 нм и толщиной от 4 до 7 нм, ω - фаза не обнаружена. Ценные результаты получены при анализе химического состава фаз. Химический состав первичной α_{II} - фазы изменяется с увеличением температуры нагрева, процентное содержание как ванадия, так и железа непрерывно уменьшается (на <1 ат. % после нагрева до 450 °С по сравнению с исходным), а количество алюминия увеличивается незначительно (на < 1 ат. %). После 450 °С в первичной α_{II} - фазе наблюдается 6,4 масс. % ванадия и 5,9 масс. % алюминия. Соответственно в β - матрице вблизи границы α - частиц количество как ванадия, так и железа увеличивается на

< 1 ат. % в состоянии после нагрева до 450 °С по сравнению с исходным, в то время как процентное содержание алюминия колеблется между $2,5$ и $3,3$ ат. %. Химический состав первых выделений вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы при нагреве на 375 °С (рисунок 1.21) отличается от химического состава первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы меньшим содержанием алюминия (на 2 ат. %) и более высоким содержанием ванадия (на 2 ат. %). Атермическая ω - фаза характеризуется пониженным содержанием всех легирующих элементов. Отмечено так же, что наблюдаемое перераспределение элементов между фазами происходит в течение небольшого времени нагрева на температуру старения, при этом скорость диффузии элементов низкая, поэтому в эксперименте наблюдается начальная стадия перераспределения элементов. Согласно ряду работ, стадия роста вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы может быть разделена на два этапа: 1 – быстрое поглощение ω - фазы посредством образования вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы (механизм вытеснения) и 2 – медленный рост $\alpha_{\text{В}}$ - фазы в β - матрице посредством диффузии алюминия (диффузионный механизм). Основываясь на экспериментальных данных, можно сделать вывод, что нет разделения на последовательные стадии сдвигового механизма превращения и диффузионного во время начального роста вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы, оба механизма действуют одновременно. Таким образом, результаты демонстрируют, что в процессе нагрева происходит обильное образование вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы из ω - фазы, либо на границе ω / β , либо из β - фазы. В результате формируется микроструктура с высокодисперсной вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазой. Вторичная $\alpha_{\text{В}}$ - фаза характеризуется при зарождении исходным составом, унаследованным от матричной β - фазы.

Изменение химического состава вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы при старении сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr было установлено в работе [42]. Показано, что на ранней стадии зарождения вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы её химический состав не существенно отличается от матричного β - твердого раствора, вторичная $\alpha_{\text{В}}$ - фаза обогащена β - стабилизаторами. С увеличением времени рост вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы сопровождается диффузионным перераспределением легирующих элементов

(рисунок 1.22). Установлено, что скорость диффузии элементов различная, железо и хром быстрее уходят из α - фазы, чем молибден и ванадий.

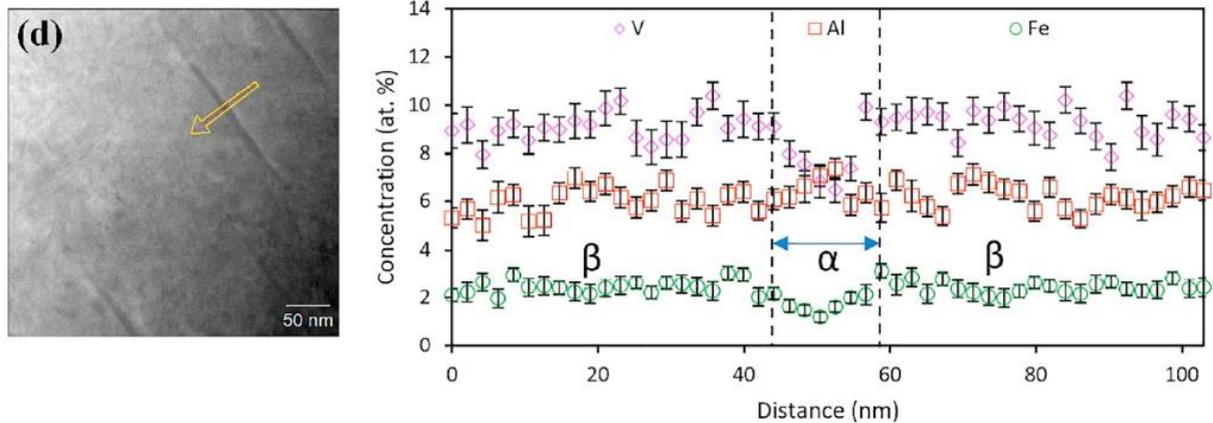
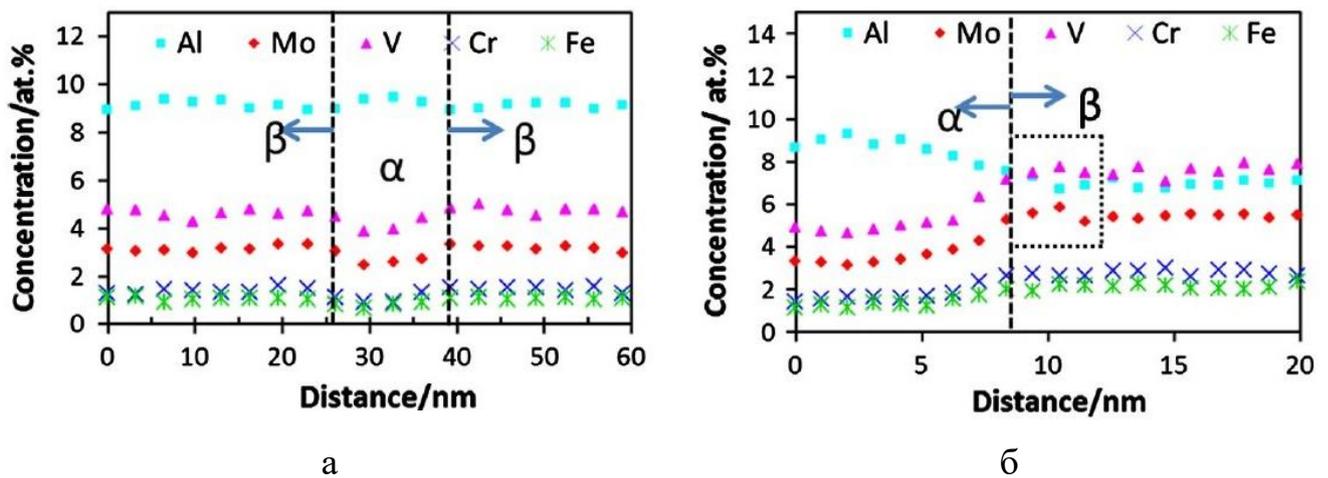


Рисунок 1.21 – Результаты анализа химического состава (STEM) фаз после нагрева, закаленного из β – области, сплава Ti–10V–2Fe–3Al до 375 °С [41]

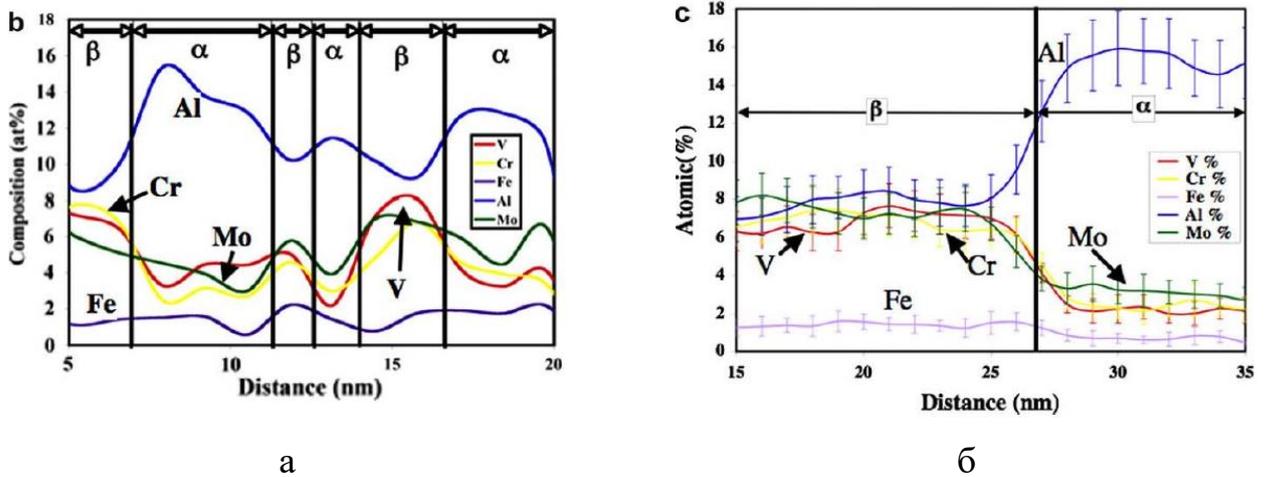


а – 2 мин.; б – 60 мин.

Рисунок 1.22 – Профиль концентрации элементов, полученный при сканировании по линии (EDS) структуры сплава Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr, после отжига 650 °С [42]

В работе [43] было обнаружено существенное отличие химического состава вторичной $\alpha_{\text{в}}$ - и β - фазы после старения β - закаленного сплава Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr при 400 °С, 2 часа и 600 °С, 0,5 часа (рисунок 1.23) [43]. На ранней стадии, как и в работе [42] химический состав вторичной $\alpha_{\text{в}}$ - фазы далек от равновесного и наследуется от матрицы. Экспериментальные результаты показывают, что в начальный момент старения частицы вторичной $\alpha_{\text{в}}$ - фазы зарождаются и растут посредством диффузионно – сдвигового механизма. При

дальнейшем старении рост пластин вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы сопровождался изменением состава в соответствии со скоростями диффузии β - стабилизирующих элементов.



а – 400 °С, 2 часа; б – 600 °С, 0,5 часа

Рисунок 1.23 – Профиль концентрации элементов, полученный методом АРТ сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, после старения с различной продолжительностью [43]

Помимо температуры нагрева на распределение легирующих элементов между фазами в двухфазных титановых сплавах влияет скорость нагрева на заданную температуру, что связано с различием в полноте протекания полиморфного превращения на пути стремления системы к фазовому равновесию в процессе нагрева [44]. В работах [43, 45-47] было установлено, что при распаде β - твердого раствора концентрация легирующих элементов во вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазе титана изменяется и зависит от времени и температуры старения. В работе [45] методом просвечивающей электронной микроскопии был определён химический состав α - фазы сплава TIMETAL-LCB после старения при температуре 540 °С с выдержками 0,25, 0,5, 1 и 8 часов. Было установлено, что после старения продолжительностью 0,25 часа вторичная $\alpha_{\text{В}}$ - фаза пересыщена β - стабилизаторами, концентрация молибдена и железа составляет 6,88 и 3,86 масс. % и снижается до 0,65 и 0,22 масс. %, соответственно, после старения 8 часов. В работе [46] по результатам атомно-зондовой томографии сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr установлено, что с увеличением продолжительности старения

при 650 °С от 2 до 240 минут концентрация алюминия во вторичной α_B - фазе увеличивается с 11 до 13,5 ат. %, в β - фазе уменьшается с 7,3 до 6,5 ат. %. При этом с увеличением времени старения изменение содержания β - стабилизаторов, таких как молибден, ванадий и железо, в α_B - и β - фазе незначительное, в то время как концентрация хрома в β - фазе увеличивается. Авторы данной работы [46] отмечают, что молибден и ванадий оказывают сильное влияние друг на друга (и другие легирующие элементы), в то время как железо, хром и алюминий существенно не влияют на равновесную концентрацию в β - фазе. Неравновесный состав фаз в начальный период старения в сплаве Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr так же был отмечен в работе [43]. В работе [47] при исследовании сплава Ti-10V-2Fe-3Al было так же установлено, что в начальный момент старения при 550 °С (5 минут) наблюдается небольшое различие содержания алюминия и ванадия в β - фазе и во вторичной α_B - фазе, что указывает на неравновесный состав последней. С увеличением продолжительности старения происходит перераспределение легирующих элементов между фазами, химический состав стремится к равновесному. Концентрация легирующих элементов в фазах титана определяет их физические свойства, изменяет твердорастворное упрочнение фаз, уровни критических скалывающих напряжений начала движения дислокаций, скорость их движения по кристаллической решетке и проницаемость межфазных границ [48-52]. Авторы работы [48] отметили, что увеличение количества легирующих добавок может привести к более высокой вероятности обнаружения локальных флуктуаций состава вдоль линий винтовой дислокации, что способствует локальным изменениям структуры ядра дислокации. Увеличение количества легирующих элементов в β - фазе приводит к более высокой вероятности перегиба в разных плоскостях, в том числе с низкими факторами Шмида. Кроме того, в работе [48] показано, что хром является более эффективным упрочнителем, чем молибден в четвертичных сплавах Ti-Al-Cr-Mo, однако, молибден является очень сильным упрочнителем сплавов Ti-Al-V-Mo. В частности, увеличение количества молибдена в сплавах Ti-Al-V-Mo способствует увеличению числа активных плоскостей скольжения $\{110\}$. В работе [50] показано, что основные легирующие

элементы высокопрочных сплавов титана уменьшают объём элементарной ячейки кристаллической решетки и увеличивают силы межатомной связи в твердом растворе титана по возрастающей в следующем порядке Al, Cr, V, Nb и Mo. В работе [51] влияние легирования алюминием и ванадием на относительное напряжение сдвига в действующих систем скольжения α - фазы было установлено при сравнительном исследовании технически чистых сплавов титана и сплава Ti-6Al-4V. Показано, что напряжение сдвига в базисной плоскости сплава Ti-6Al-4V в направлении $\langle 11-20 \rangle$ возрастает в 5 раз, в то время как для призматической плоскости находится на уровне технически чистого титана. В работе [52] рассмотрено влияние легирующих элементов в бинарных сплавах титана с точки зрения их влияния на электронную структуру металла и влияния на зарождение и движение дислокаций. Авторы отмечают, что алюминий и олово препятствует эмиссии призматических дислокаций и повышают эмиссию базисных дислокаций, в то время как влияние ванадия и циркония менее выражено. Таким образом, подходы в вышеперечисленных работах демонстрируют различные фундаментальные аспекты влияния легирующих элементов на свойства сплавов титана.

В [53] на примере самого массового конструкционного сплава Ti-6Al-4V было показано, что перераспределение элементов сплава между фазами оказывает значительный эффект на механические свойства первичной и вторичной α - фазы. Установлено, что повышение твердости первичной $\alpha_{\text{п}}$ - фазы (вне зависимости от её ориентации относительно оси «с»), при снижении её объёмной доли, в первую очередь определяется увеличением содержания алюминия в $\alpha_{\text{п}}$ - фазе.

1.5 Влияние углерода на структуру и механические свойства высокопрочных титановых сплавов

В работах [54, 55] проведено исследование структуры и свойств сплава Ti-15-3 (Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn) с содержанием углерода от 0 до 0,7 масс. %. Установлено, что добавление 0,2 масс. % углерода в сплав значительно повышает прочность, без существенного изменения пластичности, что объясняется

воздействием углерода на ускорение образования вторичной α_V - фазы при старении. По мнению авторов, в сплаве с углеродом после закалки на твердый раствор в структуре наблюдается повышенная плотность дислокаций, что является причиной интенсификации распада при старении. Однако данное объяснение является дискуссионным, так как в других более поздних работах дается иная трактовка механизму ускорения выделения вторичной α_V - фазы при старении. Эффект повышения прочности сплава, легированного углеродом, наблюдается в начальный период старения сплава. Пик упрочнения при старении сплава (525 °С) с 0,2 масс. % наблюдается после 14 часов, а без углерода после 28 часов, однако после 500 часов прочность становится одинаковой.

Увеличение содержания углерода более 0,2 масс. % существенно не изменяет прочность, но приводит к снижению пластичности. Отмечено, что при высоком содержании углерода более 0,5 масс. % наблюдается уменьшение β - зерен в литых заготовках сплава. В структуре сплава Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn с углеродом наблюдается выделение частиц карбидной фазы (рисунок 1.24). Авторами сделан вывод что, частицы карбида титана служат геттером и снижают содержание кислорода в матрице, тем самым снижая тенденцию к образованию зернограничной α - фазы, что благоприятно влияет на свойства.

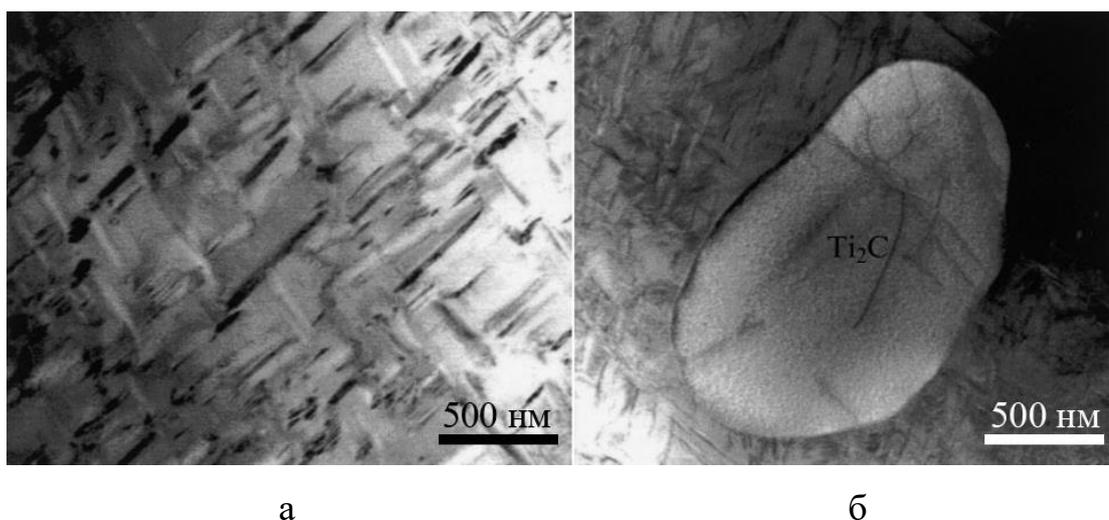


Рисунок 1.24 ПЭМ изображения в светлом поле сплава Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn после старения при 450 °С, 3 часа: а – без углерода; б – с 0,2 масс. % углерода [55]

В ходе исследования образцов после испытания механических свойств установлено, что частицы карбида титана служат местами зарождения микропор при деформации, а без углерода зарождение трещины начинается с крупных частиц α -фазы (рисунок 1.25).

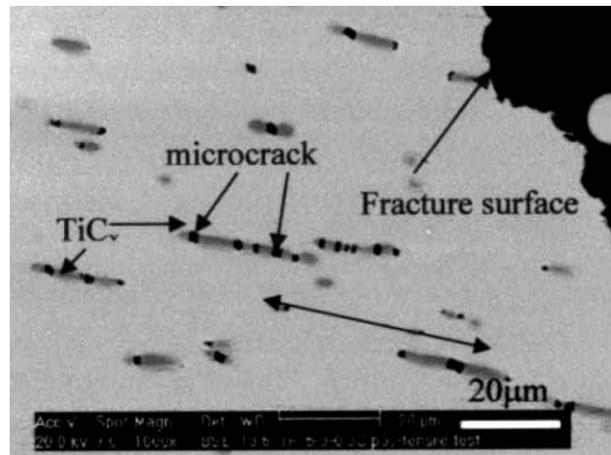
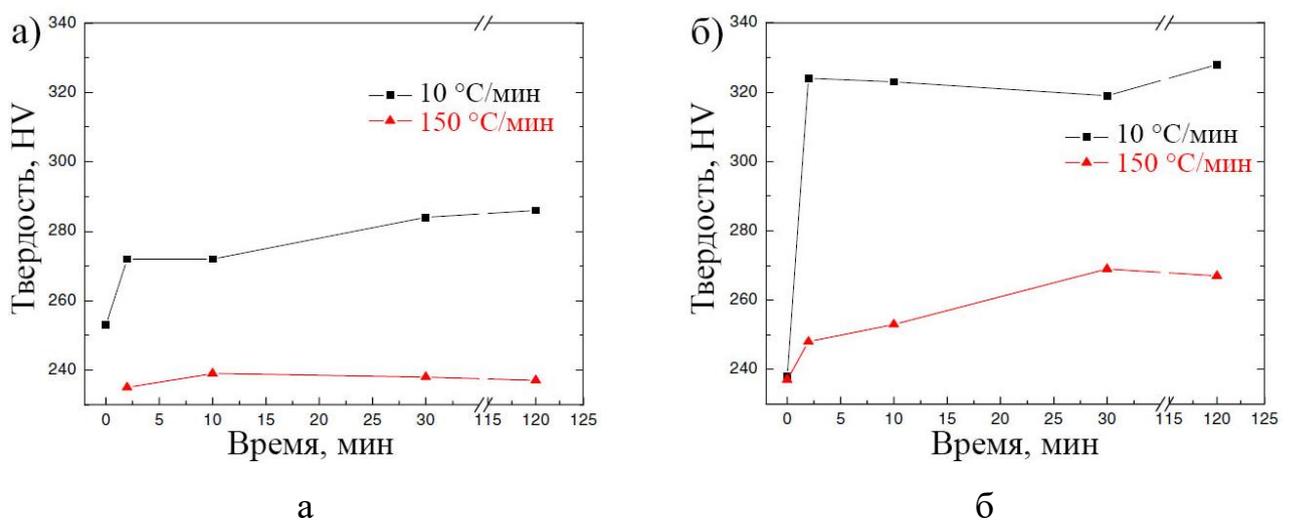


Рисунок 1.25 Микроструктура сплава Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn с 0,5 масс. % углерода после испытания на растяжение [56]

Исследование влияния углерода на структуру и свойства сплава Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn было проведено и в работе [56]. В ходе работы было установлено, что на уровень упрочнения при старении сплава помимо содержания углерода оказывает влияние скорость нагрева (рисунок 1.26).



а – без углерода; б – с 0,1 масс. % углерода

Рисунок 1.26 – Влияние скорости нагрева и времени старения при 600 °C на твердость сплава Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn [56]

Образцы сплава Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn при медленном нагреве до 600 °C имеют выше твердость и плотность выделений вторичной α_B - фазы, что так же наблюдается в сплаве с углеродом. При этом в сплаве с углеродом вторичная α_B - фаза не выделяется по границам β - зерен, а внутризеренные пластинки вторичной α_B - фазы существенно тоньше в сравнении со сплавом без углерода. Предполагаемый предел растворимости углерода в сплаве Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn порядка 0,07 масс. %. Ни в одном из образцов при закалке и старении сплава не обнаружена ω - фаза, поэтому авторы делают вывод, что образование вторичной α_B - фазы никак не связано с предвыделением ω - фазы. Авторами делается предположение об образовании в структуре комплексов углерод - кислород и вакансий в решетке, которые оказывают влияние на образование вторичной α_B - фазы при старении, однако следует отметить, что in-situ эксперимента по исследованию фазовых превращений при нагреве в работе не было, поэтому выводы в данной работе являются дискуссионными.

Zhang и др. [57] исследовали прутки из сплава Ti-5,6Al-4,8Sn-2Zr-1Mo-0,35Si-0,7Nd с содержанием углерода от 0,01 до 0,23 масс. %. Сплав относится к группе псевдо α - титановых сплавов, однако работа интересна с точки зрения результатов, демонстрирующих перераспределение легирующих элементов между фазами при различном содержании углерода (рисунок 1.27).

Установлено, что углерод значительно менее растворим в превращенной β - матрице, чем в первичной α_{II} - фазе. Концентрация углерода в первичной α_{II} - фазе возрастает с повышением его содержания в сплаве, в то время как в превращенной β - матрице она почти одинакова для всех сплавов. Разница в концентрациях углерода в первичной α_{II} - и превращенной β - фазе постепенно увеличивается с увеличением содержания углерода до 0,17 масс. %, далее не изменяется по причине образования частиц карбида титана в структуре. Добавление углерода снижает концентрацию алюминия в первичной α_{II} - фазе и увеличивает разделение молибдена и алюминия между первичной α_{II} - фазой и превращенной β - матрицей, но не влияет на распределение циркония, олова и

кремния. Хотя степень разделения алюминия и молибдена увеличивается с увеличением содержания углерода, концентрация алюминия в первичной α_{II} - фазе выше, чем в участках превращенной β - матрицы.

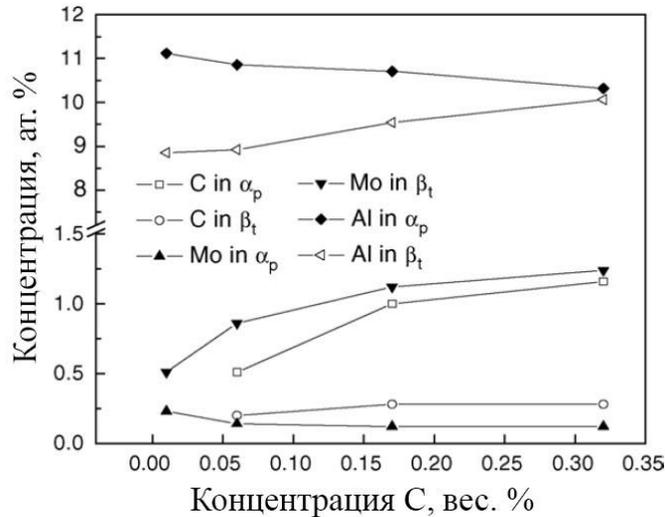
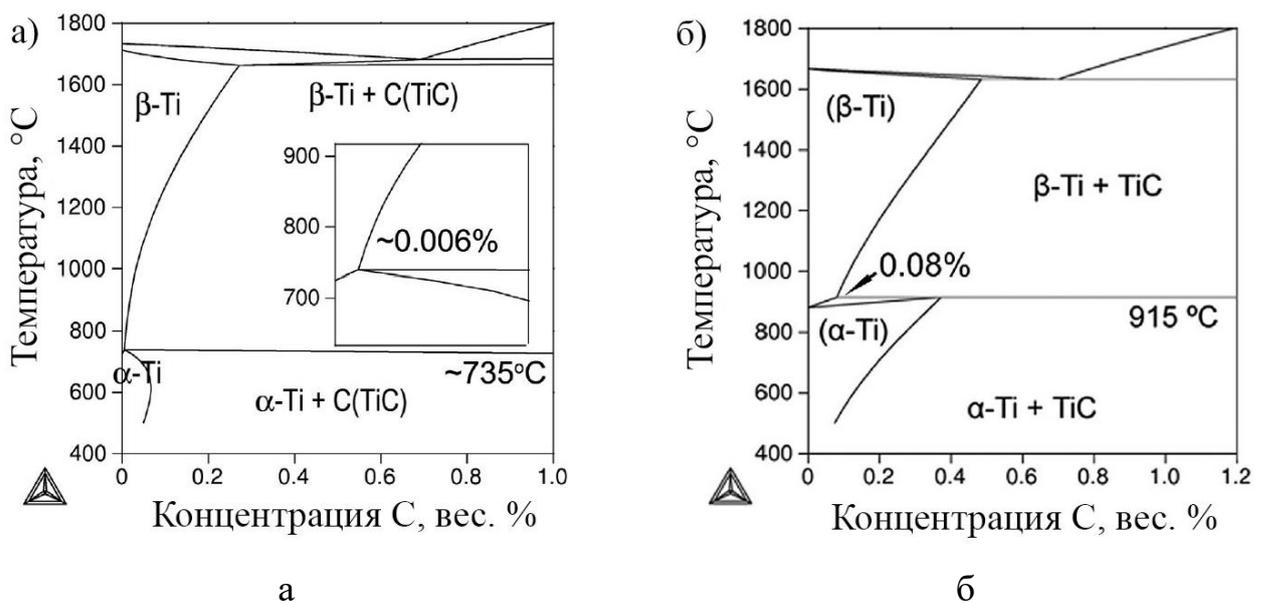


Рисунок 1.27 – Концентрация углерода, алюминия, молибдена в первичной α_{II} - фазе (объемная доля 15 %) и превращенной β - фазе в сплаве Ti-5,6Al-4,8Sn-2Zr-1Mo-0,35Si-0,7Nd с различным содержанием углерода [57]

В работе [58] исследован сплав Ti-13Cr без и с добавкой 0,15 масс. % C после закалки из β - области и старения в диапазоне от 400 до 600 °C. Установлено, что добавление углерода увеличивает гомогенность выделения вторичной α_B - фазы при старении, снижает скорость роста частиц вторичной α_B - фазы и существенно уменьшает образование зернограничной α - фазы. Кроме того, показано, что углерод благоприятно влияет на механические свойства, повышая и прочность, и пластичность при комнатной температуре. Однако влияние углерода на кинетику старения и упрочнения зависит от температуры, наиболее сильный эффект наблюдается при 500 °C. Авторами отмечено, что в данном сплаве механизмы влияния углерода на структурные превращения отличаются от сплава Ti-15Mo [54], в частности в сплаве Ti-13Cr в структуре при закалке формируется большое количество атермической ω - фазы, которая оказывает сильное влияние на зарождение вторичной α_B - фазы на ранней стадии старения. Наличие частиц карбида титана, которые уменьшают концентрацию

кислорода в матрице, оказывает влияние на образование ω - фазы и формирование закалочных напряжений при закалке. По мнению авторов, наблюдаемые эффекты в данной работе затрудняют однозначное объяснение влияния углерода на структурообразование и свойства сплава.

Как было отмечено выше, растворимость углерода сильно зависит от фазового состава. В работе [13] проведено исследование сплава Ti-15Mo с добавкой углерода 0,032 масс. %. Данный сплав имеет хорошую биологическую совместимость и низкий модуль жесткости, прошёл медицинскую аккредитацию и был допущен для производства имплантатов в 2001 году. На рисунке 1.28 представлены диаграммы растворимости углерода в сплаве Ti-15Mo и чистом титане по данным компьютерного моделирования. Растворимость углерода в α - и β - фазах в сплаве Ti-15Mo существенно меньше, чем в чистом титане. В структуре сплава обнаружены частицы карбида титана, преимущественно расположенные на границах зерен (рисунок 1.29). По полученным данным частицы идентифицированы как Ti_2C и содержат около $30 \div 38$ ат. % углерода, имеют полукогерентную границу с β - матрицей. Методом измерения твердости показано, что частицы Ti_2C имеют существенно больший модуль упругости (модуль Юнга), чем α - фаза, соответственно 180 и 115 ГПа.



а – Ti-15Mo-C; б – Ti-C

Рисунок 1.28 – Изотермические диаграммы [13]

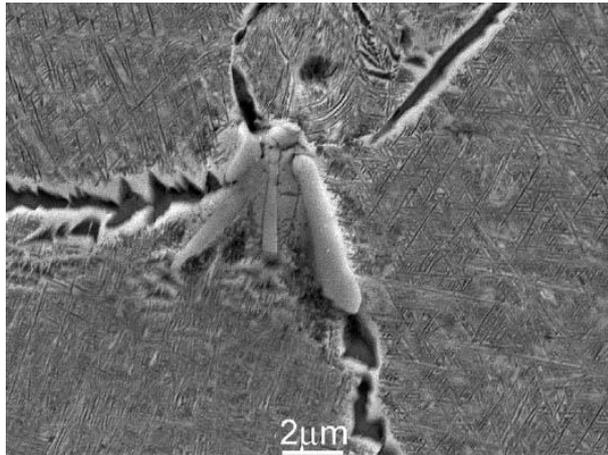
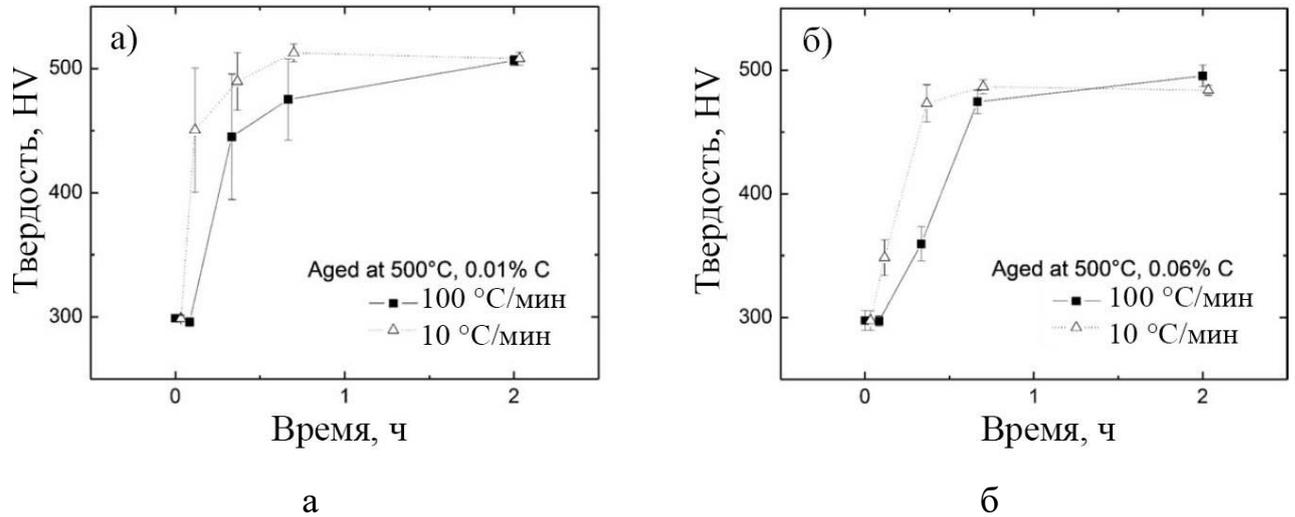


Рисунок 1.29 – Частицы карбида титана в структуре сплава Ti-15Mo с 0,032 масс. % углерода [13]

Эффекты от легирования углеродом и влияние углерода на структуру и свойства сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr при старении были исследованы в работе [59]. Результаты демонстрируют, что добавление 0,1 масс. % углерода в сплав оказывает влияние на старение при $500 \div 600$ °C закаленного из β - области сплава, повышая прочность, в сравнении со сплавом без углерода за счет увеличения дисперсности вторичной α_B - фазы (рисунок 1.30 и 1.31). Аналогичное влияние оказывает уменьшение скорости нагрева. По мнению авторов, механизмы, ответственные за измельчение путем добавления углерода и медленного нагрева, различны: последнее можно объяснить усилением зародышеобразования из мелких изотермических выделений ω - фазы, но, поскольку такое выделение, по-видимому, ингибируется углеродом, первое не может быть объяснено. Следует отметить, что вывод о влиянии ω - фазы спорный, так как сделан на основе факта обнаружения ω - фазы в сплаве без углерода после выдержки 16 часов при 250 °C. Однако в работе [31] показано, что при исследованной скорости нагрева образование помимо ω - фазы промежуточной α'' - фазы предшествует выделению вторичной α_B - фазы, что так же наблюдали в работе [60].

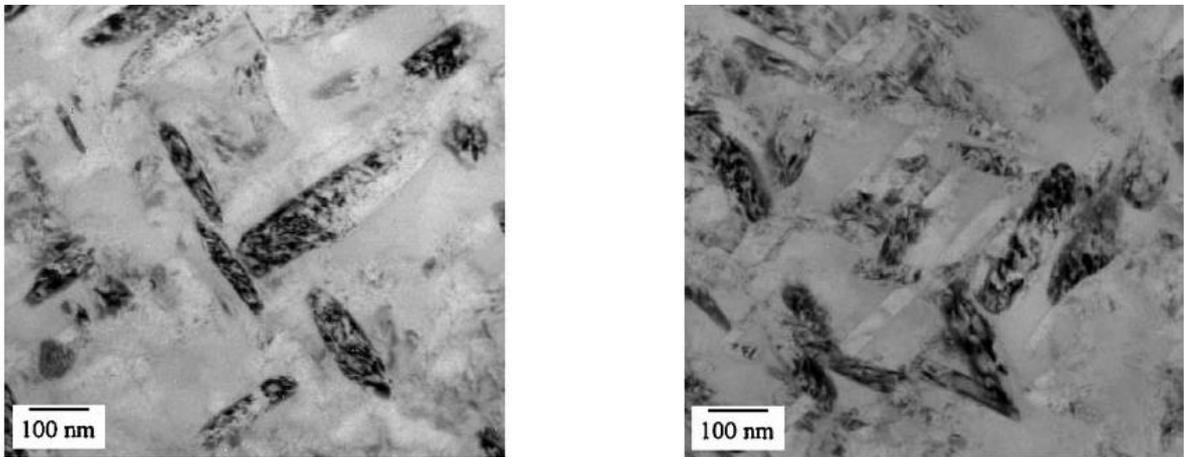
В работе [59] сделан вывод, что добавление углерода, низкотемпературное предварительное старение или медленная скорость нагрева оказывают незначительное влияние на свойства закаленного из $(\alpha + \beta)$ - области сплава

Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, что, вероятно, связано с более высокой стабильностью β - фазы в этом сплаве, связанной с выделением частиц первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы во время нагрева на температуру закалки (рисунок 1.32 и 1.33). Данный вывод несколько спорный, его можно отнести только к исследованной скорости нагрева.



а – без углерода; б – с 0,1 масс. % углерода

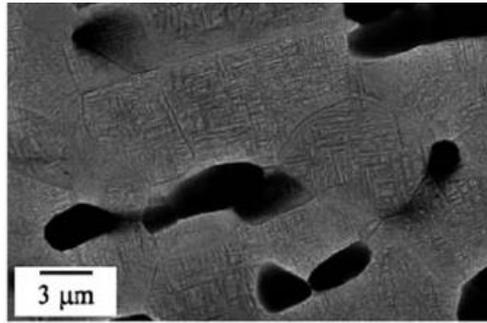
Рисунок 1.30 – Влияние скорости нагрева и времени старения при 500 °С на твердость β - закаленного сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr [59]



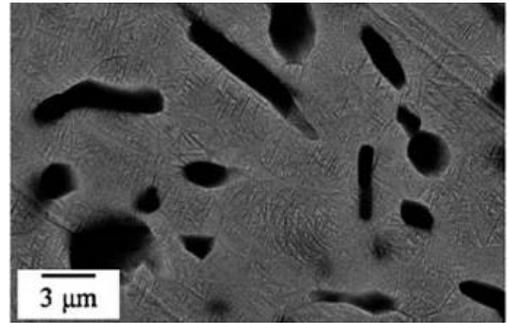
а - 0,01 масс. % C; б – 0,06 масс. % C

Рисунок 1.31 – Микроструктура β - закаленного сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr после старения 600 °С [59]

500 °С, 2 часа

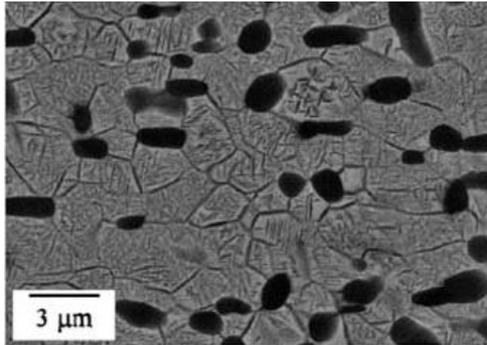


а

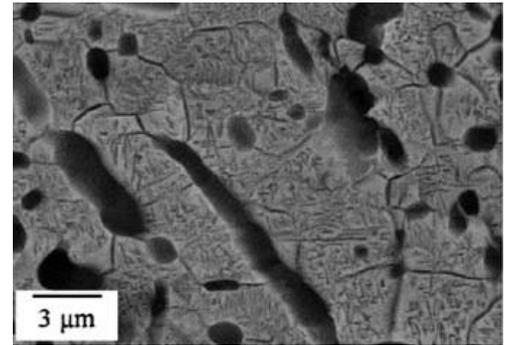


б

600 °С, 2 часа



в

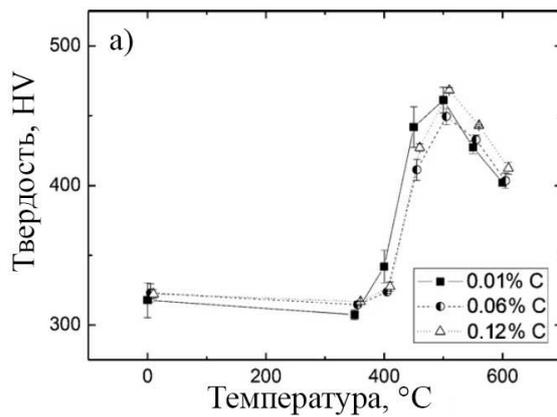


г

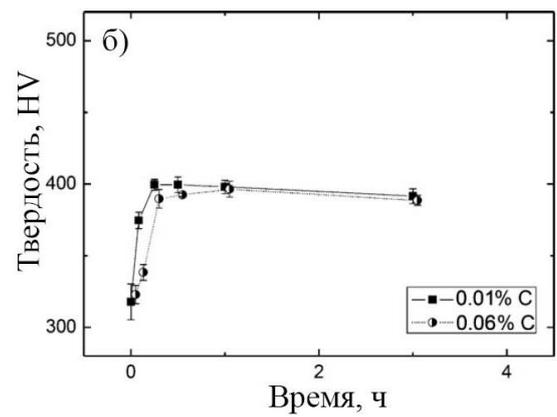
а, в - 0,01 масс. % С; б, г – 0,06 масс. % С

Рисунок 1.32 – Микроструктура ($\alpha + \beta$) - закаленного сплава

Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr в зависимости от содержания углерода и температуры старения (нагрев 100 °С/мин) [59]



а



б

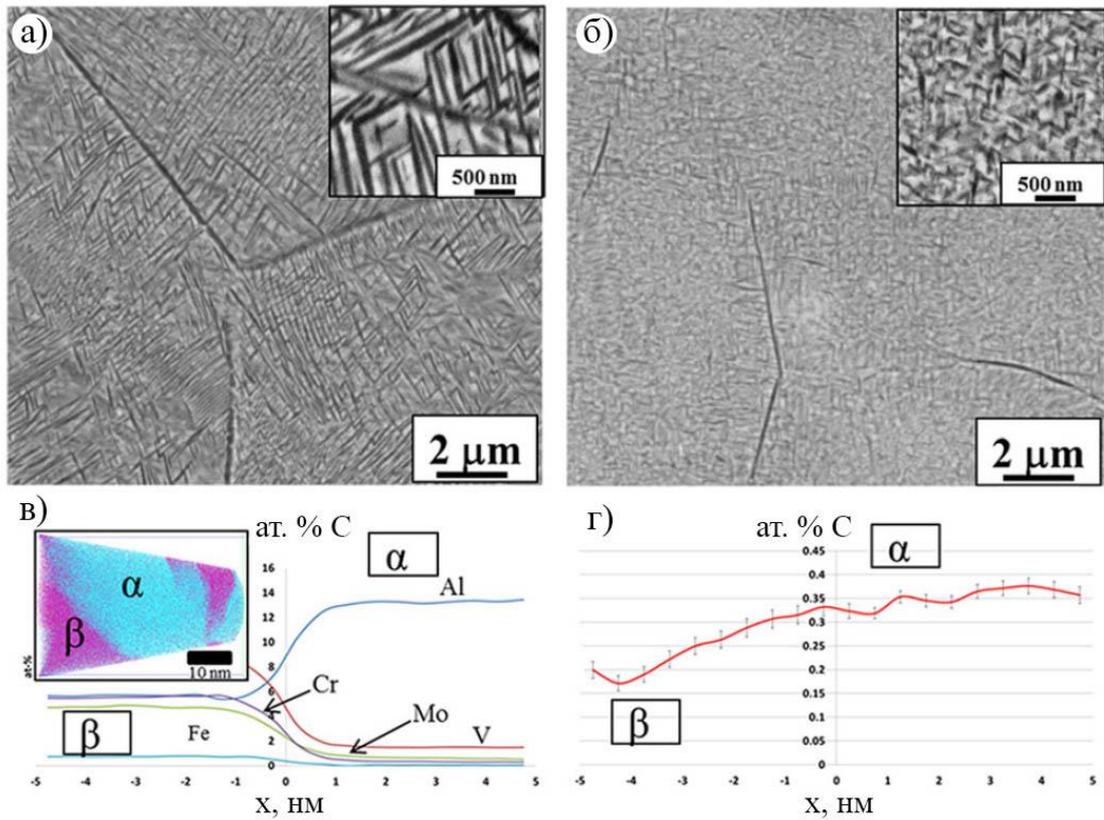
а – продолжительность старения 2 часа; б – температура старения 600 °С

Рисунок 1.33 – Влияние содержания углерода, времени и температуры старения на твердость ($\alpha + \beta$) - закаленного сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr [59]

В работе [61] были исследованы три сплава Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn и Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr без и с легированием бором и углеродом (0,07 ÷ 0,08 масс. % В и 0,11 масс. % С). В структуре сплавов после закалки из β - области и старения при 500 °С 8 часов обнаружены частицы фазы борида и карбида титана. Установлено, что легирование бором и углеродом уменьшает размер β - зерен и частиц α - фазы, увеличивает твердость и прочность в закаленном и состаренном состоянии, но снижает пластичность. По результатам данной работы не представляется возможным разделить эффекты от легирования углеродом и бором в отдельности на сплав Ti-10V-2Fe-3Al.

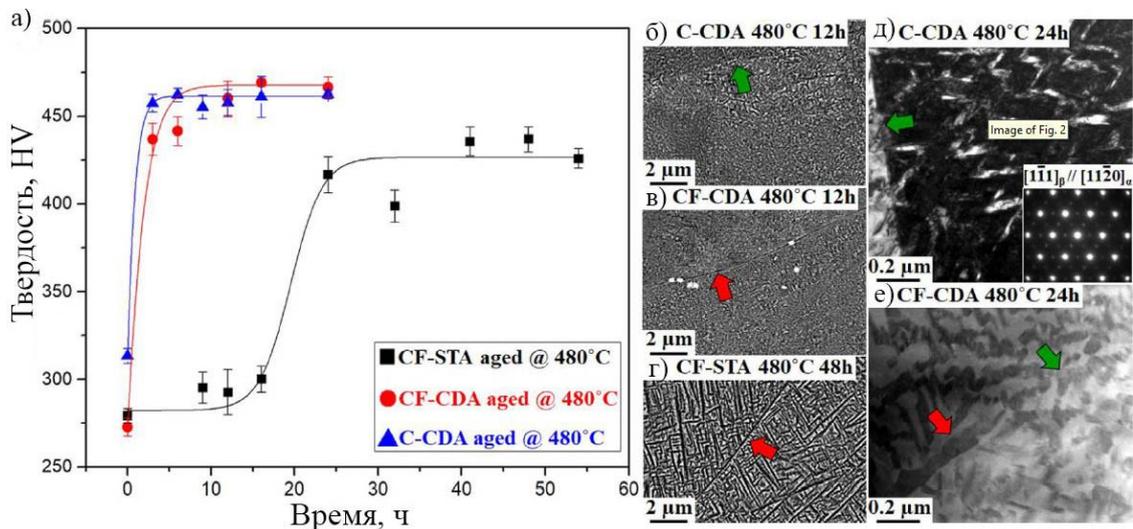
В работе [62] был исследован сплав Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr с 0,05 масс. % С. Как и во всех вышеперечисленных работах в присутствии углерода уменьшаются размеры частиц вторичной α_B - фазы в структуре β - закаленного и состаренного сплава. В работе отмечено, что это первое исследование, в котором экспериментально наблюдали С - кластеры в сплаве Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr с углеродом. Эти кластеры обнаружены в сплаве после отжига при 400 °С 30 минут. Авторы отмечают, что кластеры, вероятно, действуют как дополнительные центры зародышеобразования для α_B - частиц. Существование подобных кластеров отмечали в сплаве Ti-15-3 в работе [56]. В работе также были представлены результаты анализа химического состава фаз (рисунок 1.34).

Влияние углерода и холодной деформации на микроструктуру и механические свойства сплава Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta-C) было исследовано в работе [63]. Было обнаружено, что использование холодной деформации за счет увеличения плотности дислокаций в β - фазе эффективно уменьшает размеры и увеличивает плотность выделения вторичной α_B - фазы при старении. Аналогичный эффект наблюдается для сплава с 0,1 масс. % углерода (рисунок 1.35). Установлено, что углерод благоприятно влияет на уменьшение размера β - зерен и снижает содержание кислорода на границах зерен, тем самым ограничивает выделение зернограничной α - фазы, что наблюдалось в ранее описанных работах [56, 64]. Объемная доля частиц Ti₂C, обнаруженных в структуре сплава, составила 0,7 %.



а – без углерода, б ÷ г – с 0,05 масс. % углерода

Рисунок 1.34 – Микроструктура и химический состав фаз β - закаленного и состаренного сплава Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr [62]



C-CDA - β - закаленный и холоднодеформированный сплав с углеродом;
 CF-CDA β - закаленный и холоднодеформированный сплав без углерода;
 CF-STA β - закаленный сплав без углерода

Рисунок 1.35 – Зависимость твердости от времени старения при 480 °C и соответствующая структура сплавов [63]

1.6 Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ

Экспериментальные данные получаемые на дифрактометре (дифрактограммы) представляют собой массив данных - интенсивность сигнала (I) и шаг сканирования (2θ). Точное определение положения и интенсивности дифракционных максимумов обычно выполняется на первых этапах обработки дифрактограммы и необходимо как для качественного фазового анализа, так и для расчета кристаллографических параметров фаз. В случае двухфазных титановых сплавов задача усложняется необходимостью определять положение дифракционного пика (координата $2\theta_i$; его центра тяжести) и его интенсивность (площадь под рефлексом), при наложении дифракционных пиков фаз друг на друга. Для повышения точности определения основных параметров дифракционных рефлексов фаз используют математический анализ - полнопрофильный анализ.

Процедура полнопрофильного анализа основана на моделировании экспериментальной дифрактограммы суммой аппроксимирующих функций для фона (B) и отдельных дифракционных максимумов ($P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta)$, i — некоторый порядковый номер рефлекса на дифрактограмме):

$$I_{theor}(2\theta) = B(2\theta) + \sum_i P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta) \leftrightarrow I_{exp}(2\theta) \quad (1.3)$$

где:

I_i – интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения;

$2\theta_i$ – угол дифракции характеристического рентгеновского излучения;

H_i – полуширина дифракционного пика;

B – функция фона.

Для выполнения подобной операции необходимо выбрать тип указанных функций и условие минимума в вариационной задаче. Теоретически форма рефлекса (а, точнее, предел последовательностей точек на дифрактограмме при шаге съемки, стремящемся к нулю) может быть описана строго - как сумма свертки основных функций: спектральной, инструментальной, образца и фона.

Однако, несмотря на практическую возможность формализации всех четырех из указанных функций, на практике обычно пользуются аппроксимационными функциями. В качестве аппроксимационных функций, описывающих дифракционные максимумы, обычно применяют функции, сходные с двумя базовыми: функцией Гаусса и функцией Лоренца (рисунок 1.36):

$$G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi H}} \exp(-C_G x^2), C_G = 4 \ln 2, \quad (1.4)$$

$$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}, C_L = 4. \quad (1.5)$$

В качестве переменной x рассматривается нормированное отклонение от максимума:

$$x = (2\theta - 2\theta_i) / H_i. \quad (1.6)$$

Следует отметить, что профильные функции в указанном виде нормированы на 1 - в таком приближении варьируемые коэффициенты перед профильными функциями совпадают с интегральными интенсивностями рефлексов, например, аппроксимирующая функция для рефлекса i будет записываться как:

$$P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta) = I_i P(2\theta_i, H_i, 2\theta). \quad (1.7)$$

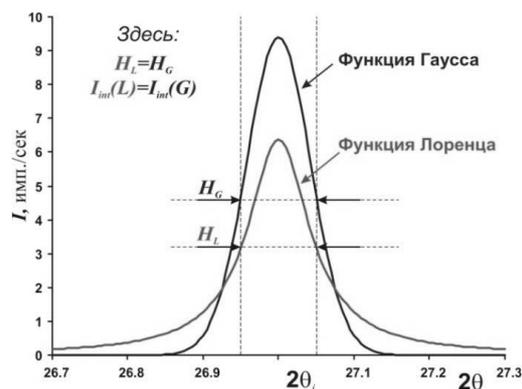


Рисунок 1.36 – Базовые профильные функции

Так как реальная форма рефлексов может отличаться от формы базовых функций (являться некоторой промежуточной функцией), то в реальных задачах

полнопрофильного анализа используют либо функцию псевдо-Войта (PV), либо функцию Пирсона (PVII) (рисунок 1.37)

$$PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x), \eta = 0 - 1, \quad (1.8)$$

$$PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)C_P^{1/2}}{\Gamma(\beta-1/2)\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta}, C_P = 4(2^{1/\beta} - 1), \beta = 1 - \infty. \quad (1.9)$$

Обе функции в предельных случаях совпадают (функция псевдо-Войта) или стремятся к базовым (PVII(x) = L(x) при $\beta = 1$ и PVII(x) \rightarrow G(x) при $\beta \rightarrow \infty$).

Следует отметить, что гауссовский вклад функции Гаусса в профильную функцию рефлекса обычно связывают с так называемым «инструментальным» вкладом, а функции Лоренца - с вкладом образца. Для современных дифракционных инструментов профильные функции обычно близки к функции Лоренца, так как вклад инструмента мал по сравнению с вкладом образца. Очевидно, что варьируемыми переменными для профильных функций каждого из рефлексов будут являться интенсивность I_i , полуширина H_i , положение $2\theta_i$. Параметры формы профильной функции (η для функции псевдо-Войта, β для функции Пирсона) могут уточняться как одновременно для всего набора рефлексов, так и для индивидуальных максимумов.

Все описанные выше профильные функции являются симметричными относительно $2\theta_i$. Поскольку реальные максимумы (особенно на малых углах, $2\theta < 15 - 25 \theta$) обладают выраженной асимметрией (рисунок 1.38), в уточнение либо вводят дополнительный параметр асимметрии α (фактически домножая симметричную профильную функцию на асимметризирующий множитель: $P_{asym} = P(1 - \alpha((x - |x|)/\tan\theta))$, либо уточняя отдельно полуширины (и, возможно, параметры формы) для правой и левой частей максимума - используя так называемые разделенные (Split) функции.

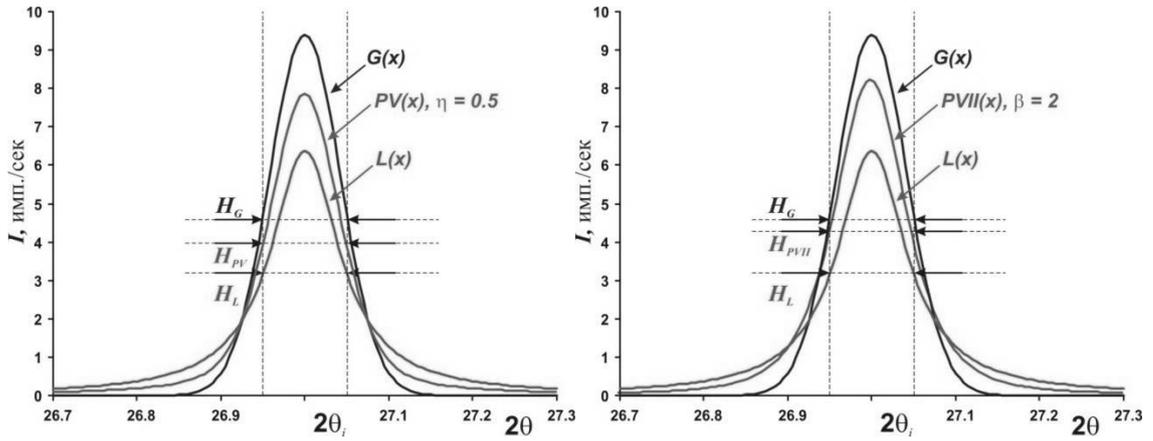


Рисунок 1.37 – Функция псевдо-Войта (слева) и Пирсона (справа)

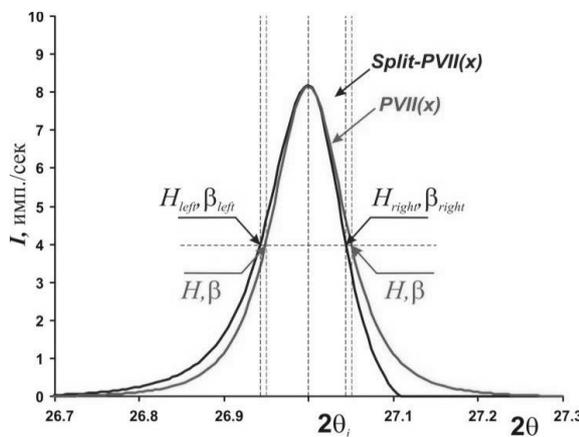


Рисунок 1.38 – Асимметрия рефлекса

При работе с полихроматическим излучением (например, $K\alpha_1/K\alpha_2$ дублет) в уточнение автоматически вводятся дополнительные функции, описывающие дополнительные максимумы (рисунок 1.39).

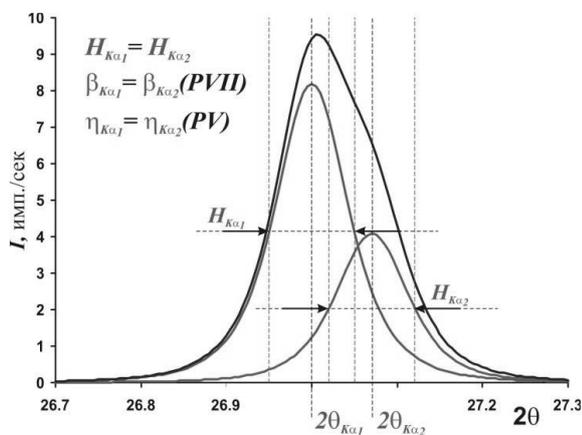


Рисунок 1.39 – Форма рефлекса для дуохроматического излучения

При этом для индивидуального рефлекса параметры профильных функций (полуширина, форма) для $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ совпадают с высокой точностью и в уточнении приравниваются друг к другу, дифракционные углы связаны простым соотношением - например, для медного анода, интенсивность максимума $K\alpha_2$ равна примерно половине интенсивности максимума $K\alpha_1$ (0,498). Положением рефлекса считается величина $2\theta_i$ для излучения $K\alpha_1$. Возможность выбора типа излучения и соответствующей функции существует в подавляющем большинстве программных пакетов для профильного анализа.

Для описания фона обычно используют полиномиальную функцию θ (или $\tan\theta$) заданного порядка ($1 \div 15$). В зависимости от типа программного пакета полиномом может являться полином Чебышева, обычной степенной функцией. Варьируемыми переменными являются коэффициенты полинома. Влияние геометрии эксперимента обычно учитывается в смешанном члене LPG (Lorentz — factor + Polarization + Geometry), фиксированном для данного типа дифракционного инструмента / геометрии съемки. Для описания текстуры в нестандартном количественном РСФА обычно применяют одноосную модель Марча-Долласа, в которой интенсивность рефлекса зависит от отклонения соответствующего дифракционного вектора d_{hkl} от некоторой оси текстурирования (также задаваемой индексами Миллера).

К полнопрофильному анализу относятся методы Ритвельда и Паули, которые основаны на моделировании экспериментальной дифрактограммы с целью получения наилучшего приближения «теория - эксперимент». Входящими экспериментальными данными в этом случае служит набор зарегистрированных интенсивностей I в зависимости от величины дифракционного угла θ . Общее выражение для угловой зависимости интенсивности в теоретической модели представлено ниже:

$$I_{\text{теор}}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LGP \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta) \quad (1.10)$$

Согласно формулы (1.8), интенсивность в каждой точке складывается из некоторой фоновой интенсивности $B(2\theta)$ и интенсивностей, относящихся к

рефлексам (обозначаемых индексами Миллера h, k, l) одной или нескольких фаз (в приведенной формуле - одной фазы). Интенсивность каждого конкретного рефлекса связана с кристаллической структурой, соответствующей ему фазы (через величины квадратов модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|^2$), фактором повторяемости P_{hkl} (зависит от симметрии соединения) и текстурным фактором T_{hkl} , описывающим упорядочение кристаллитов данной фазы в образце.

Минимизация отклонения «теория - эксперимент» проводится путем варьирования набора переменных (общих и индивидуальных для каждой фазы). К таким переменным в случае метода Пауля относятся:

1. параметры фона;
2. параметры элементарной ячейки;
3. коррекция на нулевое положение;
4. профильные параметры;
5. структурные параметры.

Решением вариационной задачи является набор переменных, доставляющий минимум функционалу отклонения, что дает набор уточняемых структурных переменных для исследуемого образца. При уточнении кристаллической структуры возможно варьирование всех структурных параметров: координат и типа атомов, параметров атомного смещения в виде тензоров заданного ранга и т.п. Обычно при обработке эксперимента ограничиваются уточнением атомных координат и параметров атомного смещения в изотропном приближении. Оценку качества уточнения проводят, основывая на нескольких из критериев, вид разностной дифрактограммы является наиболее корректным из них [11].

Одной из функциональной возможностью метода полнопрофильного РСФА анализа является оценка размера кристаллитов. Так, например, в работе [65] проведено исследование 36 проб образцов порошковых материалов с бимодальными размерами кристаллитов методами РСФА и ПЭМ. В результате сравнительного анализа полученных двумя методами данных, было показано, что полнопрофильный анализ может служить эффективным инструментом оценки размера кристаллитов. Однако авторы отметили, что для корректного

использования метода РСФА необходимо предварительное исследование структуры образца методами ПЭМ, РЭМ, так как фактическая форма кристаллитов и наличие вторых фаз могут оказывать влияние на результаты, приводя к ошибке измерения.

Анализ литературы показал, что применение метода полнопрофильного анализа при исследовании структурных превращений в дисперсионно-твердеющих сплавах титана широко не представлено. Настоящее исследование впервые демонстрирует возможности этого метода, и позволяет установить особенности структурно-фазовых превращений в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al.

1.7 Постановка цели и задачи исследования

Упрочнение при старении в высокопрочных титановых сплавах обеспечивается за счет образования в β - фазе частиц дисперсной вторичной α_B - фазы с характерными размерами от 15 до 60 нм, межфазные границы между данными частицами и матрицей препятствуют движению дислокаций при деформации и тем самым повышают прочность сплавов. Уровень прочности контролируется размером, формой, объёмной долей образующихся частиц и характером их распределения в структуре. В большом количестве работ было установлено, что на механизмы старения высокопрочных сплавов титана оказывают влияние следующие основные факторы: 1 – параметры термической обработки, включающие скорость нагрева, температуру и время старения; 2 – химический состав метастабильной β - фазы, от которого зависит образование низкотемпературных α_H - и ω - фаз на этапе перед выделением вторичной α_B - фазы, и дисперсность последней; 3 – дефектность β - фазы (наличие наклепа); 4 – легирование углеродом. В литературе представлены данные о влиянии легирования углеродом на структуру и свойства сплавов на основе β – твёрдого раствора Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr [54-59, 61-64]. Для перечисленных сплавов отмечено благоприятное влияние легирования углеродом на механические свойства, которое обеспечивается за счет увеличения дисперсности и количества образующихся частиц вторичной

α_B - фазы в структуре β - закаленных и состаренных состояний. Однако при исследовании сплава Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr после закалки из ($\alpha + \beta$) - области не обнаружено заметного влияния углерода на структуру и свойства [59]. В литературных источниках имеются обширные сведения о влиянии параметров термической обработки на кинетику распада и твердость сплава Ti-10V-2Fe-3Al, но полностью отсутствуют данные о влиянии углерода на структурные превращения и механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al. Кроме того, работ, которые раскрывают особенности выделения вторичной α_B - фазы в процессе старения в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al весьма ограниченное количество. Помимо этого, актуальными являются вопросы диффузионного перераспределения легирующих элементов в процессе распада β - твёрдого раствора. В ряде работ было показано, что химический состав вторичной α_B - фазы изменяется при старении [37, 42, 43, 45, 62]. Насколько известно автору, нет исследований, которые продемонстрировали бы влияние перераспределения элементов между β - фазой, первичной и вторичной α - фазами на их кристаллическую решетку (периоды) во время старения. Поэтому для углубления понимания структурно-фазовых превращений, происходящих в двухфазных титановых сплавах при термической обработке и их взаимосвязи с механическими свойствами, а также для определения влияния углерода на свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al была поставлена следующая цель:

Целью настоящей работы являлось установление влияния содержания углерода на структурно-фазовое состояние и механические свойства титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al, подвергнутого различным видам термического воздействия.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Изучить влияние различного содержания углерода (0,008, 0,034, 0,063 масс. %) на структуру и механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al. Определить предел растворимости углерода в сплаве и влияние его содержания на формирование структуры вблизи $T_{пп}$ и поведение сплава при испытаниях на растяжение;

2. Используя методику полнопрофильного рентгеноструктурного анализа рассмотреть характерные особенности структурно-фазовых превращений в закаленном титановом сплаве Ti-10V-2Fe-3Al при непрерывном нагреве и старении. Изучить формирование структуры и перераспределение легирующих элементов между фазами в зависимости от продолжительности старения;

3. Оценить вклад различных механизмов в упрочнение при старении закаленного сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Материалом для исследования служили прутки диаметром 22 мм из титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al производства ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». Исследовано три плавки с различным содержанием углерода (0,008, 0,034 и 0,063 масс. %), определенного атомно-эмиссионным методом, химический состав которых приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав плавов сплава Ti–10V–2Fe–3Al

№ сплава	Массовая доля элементов, масс. %											Al _{стр.экв}	Mo _{стр.экв}	K _β
	V	Fe	Al	Si	Cr	Ni	C	O	N	H	Ti			
1	9,6	1,69	3,15	0,017	0,013	0,0098	0,008	0,11	<0,003	0,0043	ост.	4,36	11,12	0,95
2	9,69	1,74	3,13	0,02	0,012	0,014	0,034	0,10	0,003	0,0044	ост.	4,55	11,31	0,97
3	9,63	1,74	3,08	0,014	0,018	0,017	0,063	0,1	0,006	0,0041	ост.	4,83	11,28	0,96

Механические свойства сплавов определяли после упрочняющей термообработки, включающей закалку в воду из ($\alpha + \beta$) - области с температуры на 45 °С ниже температуры полиморфного $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ - превращения сплава, определенной методом пробных закалок, и последующего старения при температурах 500 и 530 °С с выдержкой 8 часов. Для исследования эволюции структуры закалённых сплавов проводили изотермическое старение при температуре 500 °С с выдержками 0,5, 1, 2, 4, 8, 16 и 32 часа в одной садке с промежуточными выгрузками (скорость нагрева до температуры старения составляла 40 °С / мин), а также нагревали образцы до температуры 500 °С со скоростью 10, 20 и 40 °С / мин в дифференциально-сканирующем калориметре.

2.2 Методы исследования

Определение температуры полиморфного превращения проводили методом пробных закалок (МПЗ) с помощью анализа полученной структуры на оптическом микроскопе Leica DMI 5000 M. За температуру полиморфного $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ - превращения принималось среднее значение между температурой, при которой не наблюдается зарождение и рост рекристаллизованных β - зёрен, и

температурой, при которой в структуре образца наблюдается рост рекристаллизованных β - зёрен, при этом объёмная доля первичной α_{II} - фазы не должна превышать 5 % [66].

Структурный алюминиевый ($Al_{стр.экв}$), молибденовый ($Mo_{стр.экв}$) эквиваленты и коэффициент β - стабилизации (K_{β}) для каждого состава сплава Ti-10V-2Fe-3Al были рассчитаны по формулам 2.1, 2.2, 2.3 [5] (таблица 11)

$$Al_{стр.экв} = C_{Al} + C_{Sn}/3 + C_{Zr}/6 + 10 \cdot (C_{Co} + C_{C} + 2 \cdot C_{N}) \quad (2.1)$$

$$Mo_{стр.экв} = C_{Mo} + C_{Ta}/4,5 + C_{Nb}/3,3 + C_{W}/2 + C_{V}/1,4 + C_{Cr}/0,6 + C_{Mn}/0,6 + C_{Fe}/0,4 + C_{Ni}/0,8 + C_{Pd}/0,55 \quad (2.2)$$

$$K_{\beta} = C_{Mo}/11 + C_{V}/15 + C_{Cr}/6,5 + C_{Fe}/5,5 + C_{Ni}/8,5 + C_{Nb}/36 \quad (2.3)$$

где: C_i - концентрация легирующего элемента, масс. %.

Определение объёмной доли первичной α_{II} - фазы и карбидов титана осуществлялось методом подсчёта пересечений с секущими [67].

Определение среднего размера β - зёрен осуществлялось методом секущих [68].

Испытание образцов на растяжение осуществляли на разрывной машине Zwick Z600 при комнатной температуре в соответствии со стандартом ASTM E8 [69]. Испытывалось по два образца на каждое состояние.

Измерение твёрдости по Виккерсу образцов проводили на твердомере DuraScan50 с алмазной пирамидой при нагрузке 9,8 Н (10 отпечатков на образец) в продольном сечении прутков.

Исследование микроструктуры сплавов проводилось в продольном сечении прутка на микрошлифах с зеркальной поверхностью после финишной полировки коллоидным оксидом кремния на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 3D FEG с использованием детектора вторичных электронов, детектора обратно-отраженных электронов (BSED, Z-контраст), детектора дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) и приставки для микрорентгеноспектрального анализа EDAX Genesis 2000.

Для рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) образцов использовали дифрактометр Bruker D8 Advance с детектором LynxEye, Cu-K α излучение, напряжение 40 кВ, ток 40 мА, шаг 0.01 °, выдержка 1 секунда на точку. Дифрактограммы были записаны в диапазоне углов 2θ 34 ÷ 105 °. Дифрактометр был отъюстирован с использованием эталона корунда (NIST SRM 1976b). Обработка полученных дифрактограмм проведена в программе TOPAS 3 методом полнопрофильного анализа [70]. Процедура полнопрофильного анализа основана на моделировании экспериментальной дифрактограммы, математически рассчитанной как сумма аппроксимирующих функций для фона и отдельных дифракционных пиков, что позволяет разделить перекрывающиеся дифракционные пики первичной и вторичной α - фазы. Для оценки размеров кристаллитов вторичной α - фазы использовалось классическое уравнение Шеррера [71]:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2.4)$$

где:

d – размер областей когерентного рассеяния (ОКР), который сопоставим с размером кристаллитов [72];

k – константа Шеррера (0,89);

λ – длина волны дифрагирующего Cu-K α излучения;

β – ширина пика (полная ширина на $\frac{1}{2}$ максимума или интегральная ширина) после корректировки инструментального уширения пика, выраженная в радианах;

θ – угол Брегга.

Размеры ОКР вносят существенный вклад в ширину дифракционных линий в случае кристаллитов менее 0,1 мкм [65, 71, 73]. Типичные размеры кристаллитов вторичной дисперсной α - фазы в сплавах титана после упрочняющей термообработки менее 100 нм [74-76]. Однако для первичной интерпретации полученных методом РСФА размеров кристаллитов в случае объектов с анизотропной морфологией необходимы предварительные

исследования методами РЭМ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [65, 77]. Основываясь на которых, использовалась константа Шеррера равная 0,89.

Программное обеспечение ThermoCalc и JMatPro [78] было использовано для компьютерного моделирования структурно-фазовых превращений в исследуемом сплаве.

Исследование методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проведено на приборах Jupiter DSC 404C Pegasus и STA 449C Jupiter фирмы Netzsch с использованием образцов диаметром 5 мм и толщиной 1,5 мм. Прибор STA 449C Jupiter был использован для определения температуры полиморфного превращения, эксперименты осуществляли в динамической атмосфере высокочистого аргона, при скоростях нагрева 20 °С / мин, охлаждение 40 °С / мин (до 600 °С далее медленнее). Образцы для исследования температуры начала выделения вторичной α_B - фазы нагревали в приборе Jupiter DSC 404C Pegasus в платиновом тигле со скоростью 10, 20 и 40 °С / мин до температуры 500 °С в среде проточного аргона с последующим охлаждением со скоростью 40 °С/мин. Кривые ДСК строили с учетом базовой линии пустого тигля. Калибровку прибора проводили с использованием эталона из сапфира.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В СПЛАВЕ Ti–10V–2Fe–3Al НА ЕГО СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ЗАКАЛЕННОМ И СОСТАРЕННОМ СОСТОЯНИИ

3.1 Влияние содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al на температуру полиморфного $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ – превращения

Исследуемые в работе составы титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al характеризуются вариацией по содержанию элемента внедрения - углерода:

- минимальная концентрация углерода – 0,008 масс. % (состав № 1);
- промежуточная концентрация углерода – 0,034 масс. % (состав № 2);
- максимальная концентрация углерода составляет 0,063 масс. % (состав № 3).

Результаты определения МПЗ температуры полиморфного $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ - превращения ($T_{мп}$) исследуемых составов сплава Ti–10V–2Fe–3Al представлены в таблице 3.1 и рисунке 3.1.

По мере увеличения содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al от состава № 1 к составу № 3 значение структурного алюминиевого эквивалента возрастает с 4,36 до 4,83 и фиксируется рост температуры полиморфного превращения ($T_{мп}$) на 25 °С (с 798 °С (состав 1) до 823 °С (состав 3)) (таблица 3.1, рисунок 3.1).

В соответствии с разработанными в работе [79] рекомендациями по определению $T_{мп}$ титановых сплавов, был проведен термический анализ сплава исследуемых составов методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью прибора Jupiter в инертной атмосфере аргона. Участки кривых повторного нагрева в области температур 750 ÷ 900 °С протекания обратного $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ - превращения и соответствующие им кривые производных первичного сигнала приведены на рисунке 3.2.

Таблица 3.1 – Значения температур полиморфного превращения, полученные методом ПЗ и ДСК исследуемых составов сплава Ti–10V–2Fe–3Al

№ состава	Содержание углерода, масс. %	$T_{\text{пп}}$, °C (МПЗ)	$T_{\text{пп}}$, °C (ДСК)	$\Delta T_{\text{пп}}$, °C
1	0,008	798	806	8
2	0,034	820	833	13
3	0,063	823	840	17

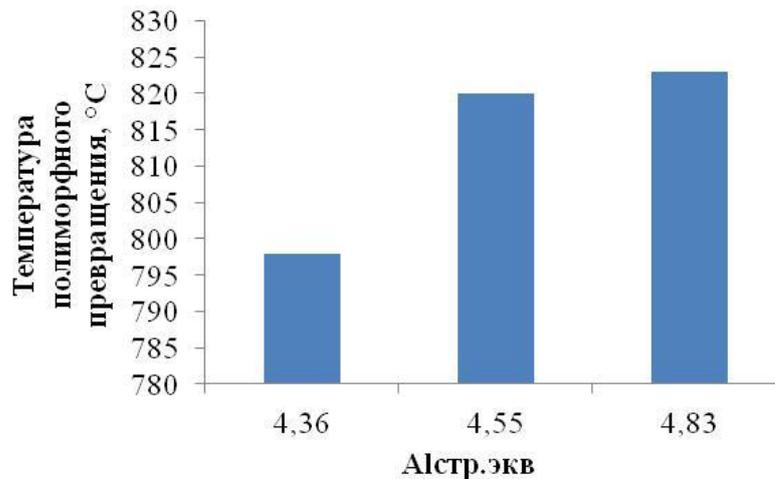
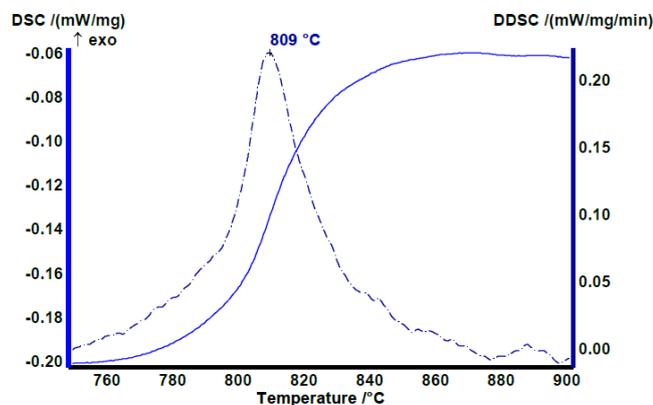


Рисунок 3.1 – Зависимость $T_{\text{пп}}$ сплава Ti–10V–2Fe–3Al, определенной МПЗ, от структурного алюминиевого эквивалента

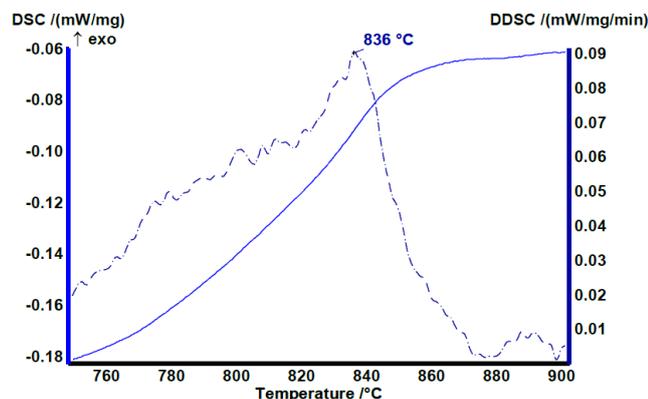
Анализ кривых повторного нагрева, полученных методом ДСК, для исследуемых составов №№ 1 ÷ 3 показал, что они все имеют вогнутый характер в области $T_{\text{пп}}$, характерный для протекания эндотермического обратного $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ - превращения, связанного с растворением α - фазы. С увеличением содержания углерода с 0,008 масс. % до 0,063 масс. % в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al наблюдается смещение интервала превращения в область более высоких температур. Об этом наиболее наглядно свидетельствует изменение положения температуры максимума на кривой производной (рисунок 3.2), который по данным работы [79] можно связать с $T_{\text{пп}}$ формулой:

$$T_{\text{пп}} = T_{\text{dmax}} - \Delta T \quad (3.1)$$

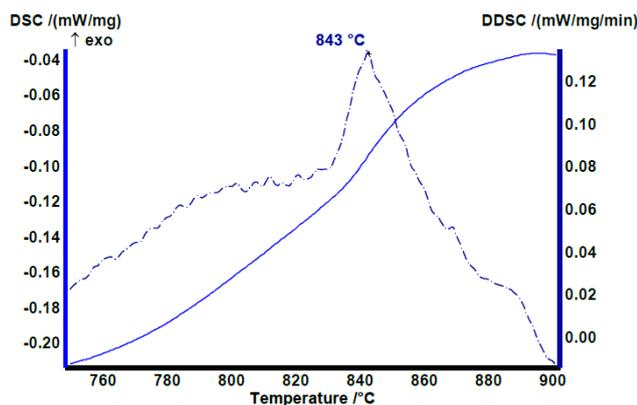
где T_{dmax} – температура максимума на кривой производной в интервале температур обратного $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ - превращения, ΔT – температурная поправка, связанная со сплавом (для сплава Ti–10V–2Fe–3Al составляет 3 °С [80]).



а



б



в

а – 0,008 масс. % С; б – 0,034 масс. % С; в – 0,063 масс. % С

Рисунок 3.2 – ДСК - кривые повторного нагрева (сплошная линия) и их производные (пунктирная линия) сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода

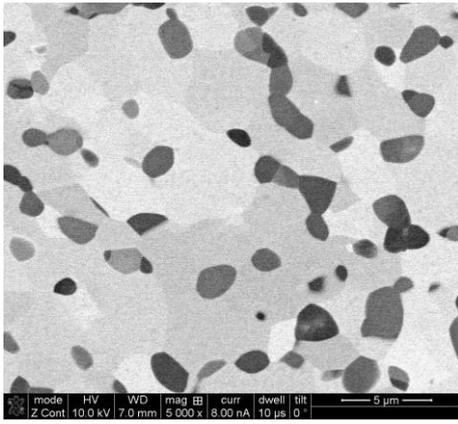
Методики термического анализа и пробных закалок дают сопоставимые данные по $T_{\text{пл}}$ (таблица 3.1), но значения $T_{\text{пл}}$, определённые методом ДСК имеют более высокие значения, чем полученные методом пробных закалок. При этом разница между значениями $T_{\text{пл}}$, установленными этими методами, растет с повышением содержания углерода в сплаве (таблица 3.1).

Одной из причин такого расхождения может служить тот факт, что в используемом методе пробных закалок за критерий $T_{\text{пл}}$ берется не полное растворение первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы как в методе ДСК, а начало активного роста β – зерен при котором возможно сохранение в структуре некоторого количества нерастворившейся α - фазы. Что касается увеличения разницы между значениями $T_{\text{пл}}$, полученными методами ДСК и пробных закалок, с повышением содержания углерода в сплаве, то здесь причиной может быть более медленное развитие процесса растворения α - фазы в сплавах богатых углеродом, а скорость нагрева в использованной методике ДСК достаточно высокая. Это косвенно подтверждает уровень значения максимума производной, который максимален при содержании углерода 0,008 масс. % и несколько снижается при 0,034 и 0,063 масс. % (рисунок 3.2). Кроме того, несколько меняется и кинетика растворения - об этом свидетельствует форма кривой производной (рисунок 3.2). Если при содержании 0,008 масс. % углерода в области обратного $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ - превращения кривая производной достаточно симметрична, то у составов с 0,034 и 0,063 масс. % углерода она приобретает некоторую асимметрию. Наблюдаемая асимметрия, вероятнее всего, связана именно с замедлением процессов растворения α - фазы в составах сплава Ti-10V-2Fe-3Al более богатых углеродом.

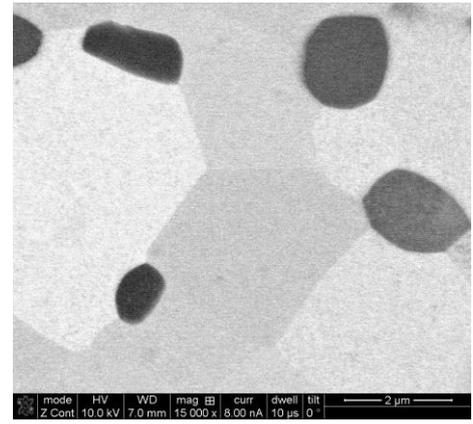
Таким образом, методики термического анализа и пробных закалок дают сопоставимые значения $T_{\text{пл}}$, которые растут по мере повышения содержания углерода. При этом значения $T_{\text{пл}}$ по методике ДСК более высокие, чем значения $T_{\text{пл}}$ по данным метода пробных закалок. Разница между значениями $T_{\text{пл}}$, полученными этими методами, увеличивается с повышением содержания углерода в сплаве и наиболее вероятной причиной этого является более медленное развитие процесса растворения α - фазы в сплавах богатых углеродом.

3.2 Влияние углерода на структуру и фазовый состав сплава Ti–10V–2Fe–3Al в закаленном и термодинамически равновесном состоянии

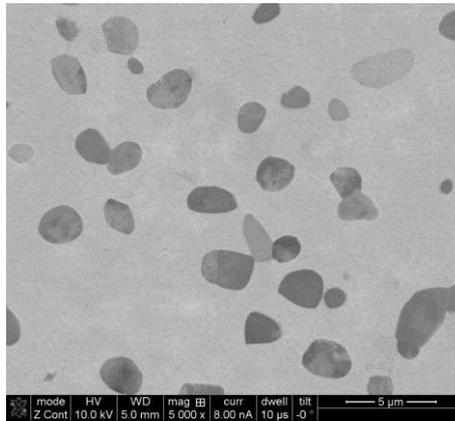
Микроструктура сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода после закалки с температур на 45 °С ниже $T_{\text{шт}}$ характеризуется наличием частиц первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы глобулярной морфологии со средним размером 2 ÷ 3 мкм (рисунок 3.3). Объемная доля первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы в структуре составов 1 ÷ 3 составляет 13 ÷ 15 %. Средний размер β - субзерен, которые сформировались в ходе нагрева до температуры закалки и последующей выдержки прутков в ($\alpha + \beta$) - области, имеет близкие значения и составляет 3 мкм (0,008 масс. % С), 3,5 (0,034 масс. %) и 4 мкм (0,063 масс. %), рисунок 3.3 б. В теле и по границам β - зёрен закалённого сплава с содержанием 0,063 масс. % углерода обнаружены глобулярные частицы третьей фазы (с объёмной долей менее 3 %) по морфологии схожие с первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазой, но имеющие темный контраст при исследовании в режиме обратно-отраженных электронов (рисунок 3.3 г) и объёмное очертание при исследовании в режиме вторичных электронов (рисунок 3.3 д). Как известно, при исследовании структуры в режиме обратно-отраженных электронов, чем больше различие в плотности элементов структурных составляющих (атомном номере химических элементов), тем больше различие в контрасте структурных элементов. Связано это с большим количеством электронов, отразившихся от участка с большей плотностью (большим атомным номером химических элементов), что приводит к формированию более светлого изображения от данного участка. Плотность β - фазы больше плотности α - фазы, так как β - фаза содержит больше β - стабилизаторов (элементов с большим атомным номером) и меньше алюминия, поэтому на снимках в отраженных электронах β - фаза имеет более светлый контраст, чем α - фаза. Частицы подобные обнаруженным нами наблюдали в работах [54, 55], они были идентифицированы как карбид титана. Так как карбид титана содержит больше углерода и его плотность меньше, чем у α - фазы, то данные частицы имеют более темный контраст в сравнении с α - фазой на снимках в режиме обратно-отраженных электронов.



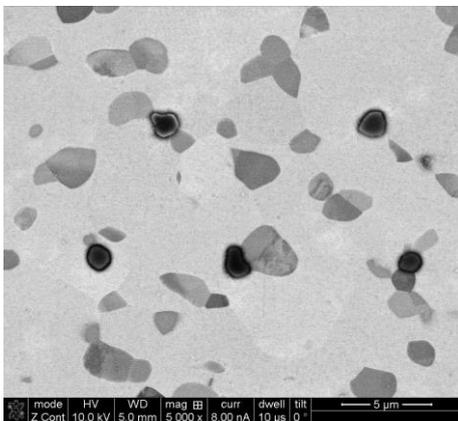
а



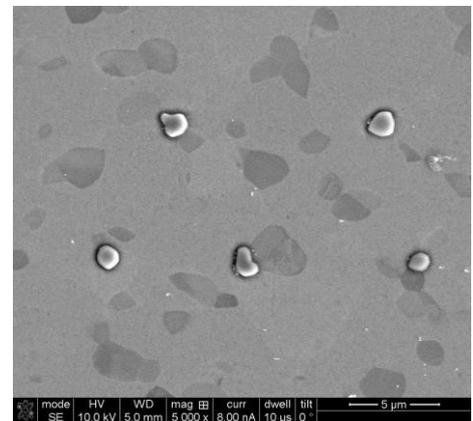
б



в



г



д

а, б – 0,008 масс. % С; в – 0,034 масс. % С; г, д – 0,063 масс. % С

Рисунок 3.3 – Микроструктура образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al после закалки из $(\alpha + \beta)$ - области

Для идентификации частиц третьей фазы в закаленном сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с 0,063 масс. % углерода было проведено исследование структуры методом дифракции обратно-отраженных электронов (ДОРЭ) и

выполнен фазовый рентгеноструктурный анализ. Полученные результаты представлены на рисунках 3.4 ÷ 3.6. При исследовании микроструктуры образцов методом ДОРЭ была получена дифракционная картина с полосами Кикучи, снятая с частиц третьей фазы (рисунок 3.4). Обнаруженные частицы третьей фазы идентифицированы как карбид титана TiC. На рисунке 3.5 представлена карта фазового состава, построенная по результатам ДОРЭ. Частицы карбида титана в верхней части карты (рисунок 3.5) это те же карбиды, что и на рисунке 3.4.

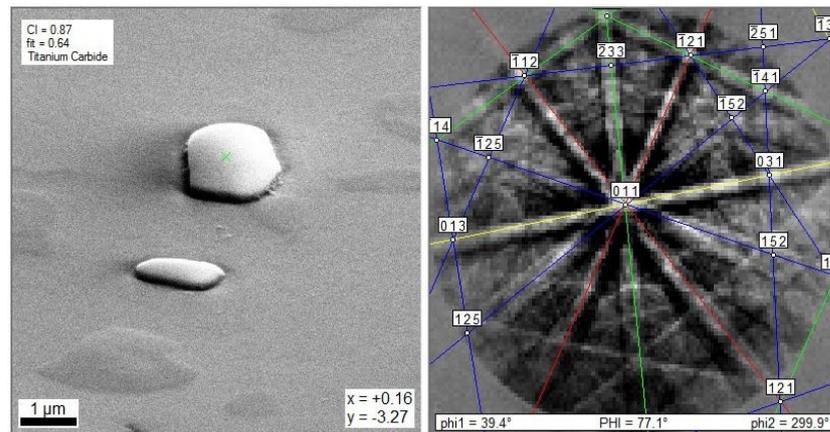
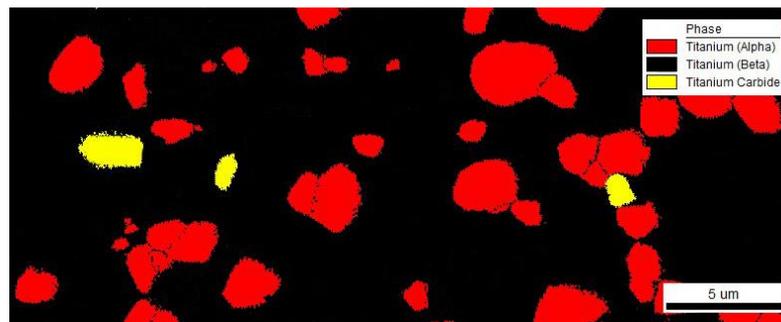


Рисунок 3.4 – Частицы карбида титана в закаленном сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с 0,063 масс. % C, картина линий Кикучи от частиц карбида титана, полученная методом ДОРЭ

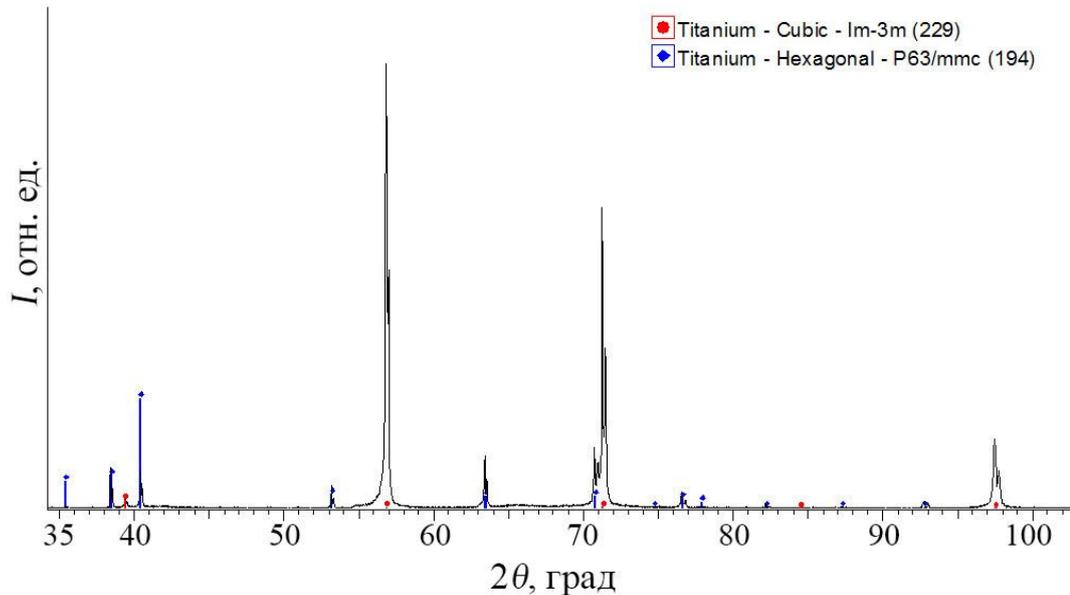


черный цвет – β фаза, красный цвет – α - фаза, желтый цвет – TiC

Рисунок 3.5 – Карта фазового состава закаленного сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,063 масс. % C, полученная методом ДОРЭ

При исследовании сплава с 0,063 масс. % углерода методом РСФА дополнительных дифракционных линий, помимо линий α - и β - фаз на основе титана, обнаружено не было (рисунок 3.6). Отсутствие на полученной

диффрактограмме линий, характерных для карбида титана, легко объясняется малой объёмной долей частиц третьей фазы в структуре (менее $3 \div 5 \%$).



маркеры красного цвета – β - фаза, синего цвета – α – фаза

Рисунок 3.6 – Диффрактограмма закаленного сплава Ti–10V–2Fe–3Al
с 0,063 масс. % C

Методом компьютерного моделирования фазовых равновесий, с помощью программы для термодинамических расчетов ThermoCalc был произведён расчет предела максимальной растворимости углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al, который составил 0,053 масс. % (рисунок 3.7).

Таким образом, наличие наблюдаемых частиц карбида титана в структуре сплава с содержанием 0,063 масс. % углерода хорошо согласуется с данными компьютерного моделирования. Установленный предел растворимости углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al составил величину меньшую, чем 0,08 масс. % для системы Ti - C на основе α - фазы, но больше 0,006 масс. % в сравнении с β - сплавом Ti–15Mo [13].

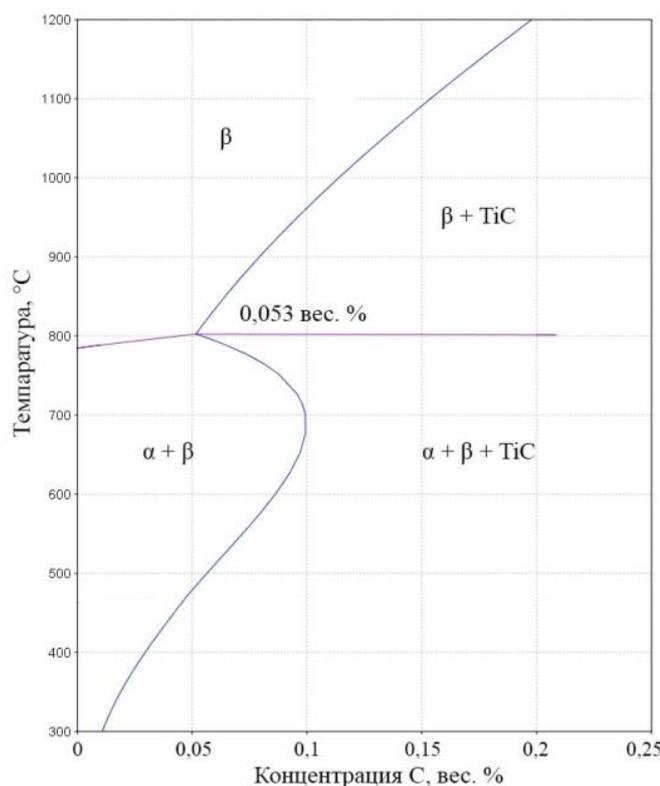


Рисунок 3.7 – Участок диаграммы изменения фазового состава от содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al при различных температурах, рассчитанный в ThermoCalc

3.3 Влияние содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al на объёмную долю вторых фаз и средний размер β – зёрен вблизи T_{III}

Совокупная объёмная доля вторых фаз (первичная α_{II} – фаза в составах 1, 2 и плюс карбид титана – в случае состава 3) в исследуемых составах сплава Ti–10V–2Fe–3Al в зависимости от температуры закалки была определена методом секущих и представлена на рисунке 3.8.

С повышением температуры закалки наблюдается закономерное снижение объёмной доли вторых фаз. В структуре сплава с содержанием 0,008 и 0,034 масс. % углерода первичная α_{II} – фаза с началом активного роста β – зёрен, начиная с температуры закалки ($T_{\text{III}} + 5$) °C, не наблюдается.

При увеличении содержания углерода в сплаве до 0,063 масс. % наблюдается наличие частиц карбида титана вплоть до температур закалки ($T_{\text{III}} + 170$) °C (рисунок 3.8). Частицы карбида титана, при исследуемых

температурах закалки, наблюдаются как в теле β - зёрен, так и по границам.

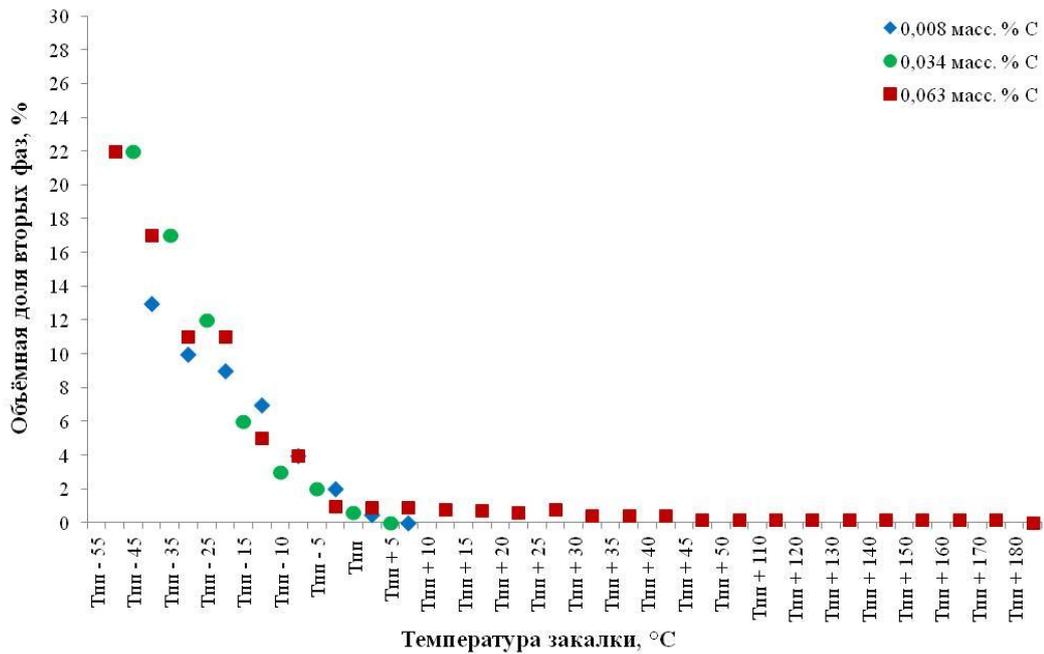


Рисунок 3.8 – Зависимость совокупной объёмной доли вторых фаз в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода от температуры закалки

Средний размер β -зёрен в закаленных сплавах Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода был определён методом секущих, и соответствующая зависимость от температуры закалки представлена на рисунке 3.9.

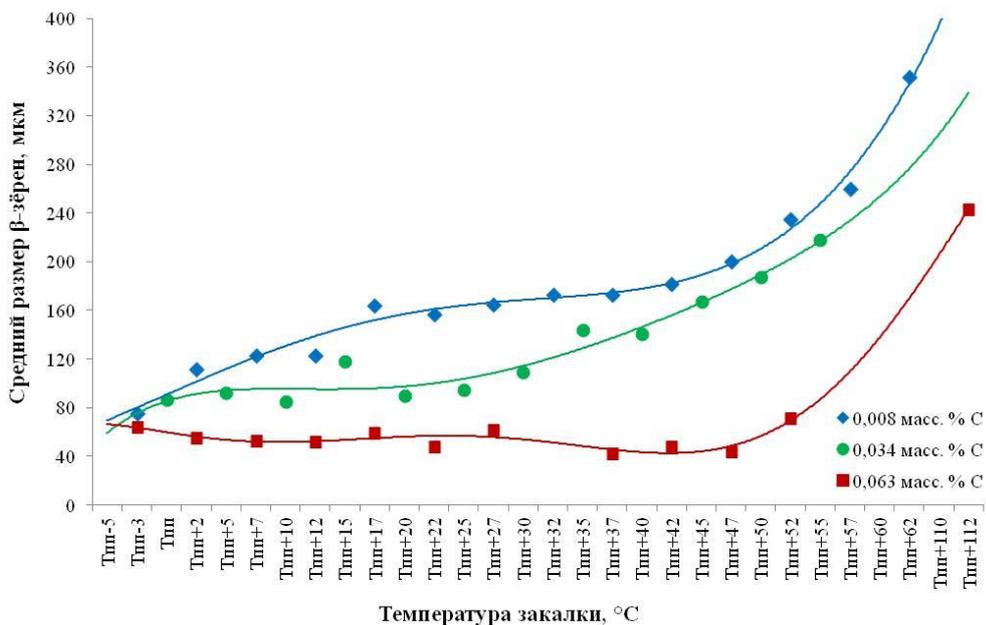


Рисунок 3.9 – Зависимость среднего размера β - зёрен сплава Ti–10V–2Fe–3Al от температуры закалки

При содержании углерода в диапазоне 0,008 ... 0,034 масс. % для составов 1 и 2 при нагреве выше $T_{\text{сп}}$ средний размер β - зёрен имеет сопоставимые значения и изменяется в пределах от 100 мкм при $(T_{\text{сп}} + 2)^\circ\text{C}$ до 240 мкм при $(T_{\text{сп}} + 57)^\circ\text{C}$. Выше температуры $(T_{\text{сп}} + 5)^\circ\text{C}$ у составов 1 и 2 отсутствуют барьеры для роста β - зёрен в виде частиц вторых фаз на границах и наблюдается увеличение среднего размера зерна с повышением температуры закалки. Стоит отметить, что с увеличением содержания углерода в сплаве с 0,008 до 0,034 масс. % скорость роста размера β - зерна до температур нагрева $(T_{\text{сп}} + 50)^\circ\text{C}$ снижается и составляет 2,9 и 2 мкм/ $^\circ\text{C}$, соответственно.

Для сплава Ti-10V-2Fe-3Al с максимальным исследуемым содержанием углерода 0,063 масс. % установлено, что средний размер β - зёрен остаётся на уровне $\sim 50 \div 70$ мкм вплоть до температуры $(T_{\text{сп}} + 50)^\circ\text{C}$, при этом объёмная доля частиц карбида титана уменьшается с 1 до 0,2 %. При температуре $(T_{\text{сп}} + 112)^\circ\text{C}$ наблюдается резкое увеличение среднего размера β - зёрен до 240 мкм и понижение объёмной доли частиц карбида титана, фиксируемых по границам и в теле β - зёрен, до величины менее 0,2 %, что, очевидно, является недостаточным для дальнейшего сдерживая роста β - зёрен (рисунок 3.9).

3.4 Механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al с различным содержанием углерода в закаленном и состаренном состоянии

Типичным режимом старения сплава Ti-10V-2Fe-3Al после закалки является нагрев на температуру в диапазоне $500 \div 530^\circ\text{C}$ с выдержкой 8 часов [21], поэтому в работе были исследованы механические свойства после старения при температурах 500 и 530°C в течение 8 часов. В таблице 3.2 и на рисунке 3.10 а ÷ в представлены механические свойства образцов от прутков из сплава Ti-10V-2Fe-3Al с различным содержанием углерода после закалки и старения при температурах 500 и 530°C . Условный предел текучести сплавов после закалки составляет $465 \div 585$ МПа и существенно меньше временного сопротивления разрыву ($905 \div 980$ МПа), что вероятнее всего, связано с образованием деформационно-индуцированного мартенсита. На рисунке 3.11

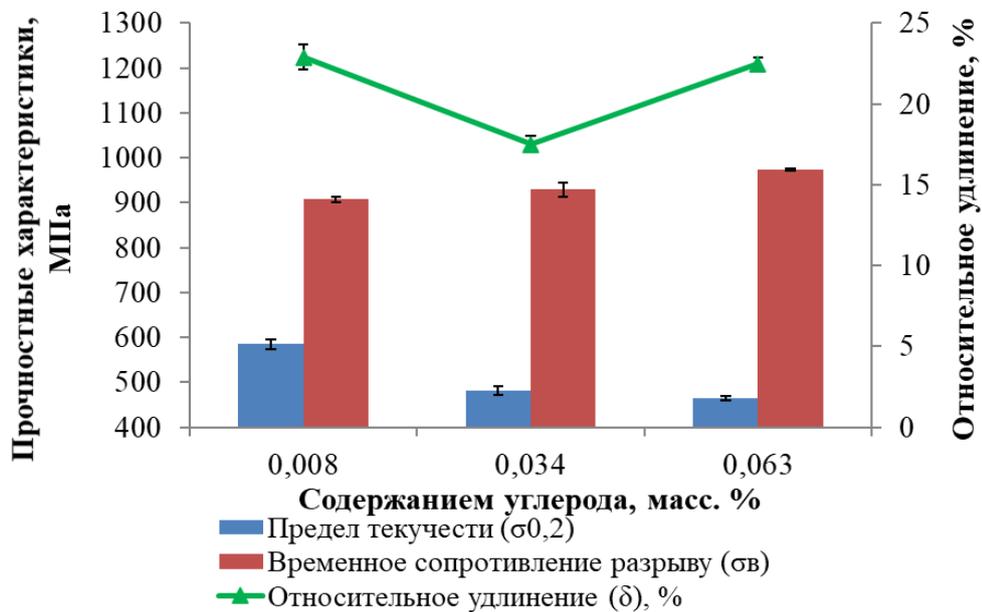
приведены кривые напряжение-деформация образцов, испытанных на растяжение. Кривые растяжения образцов плавок с различным содержанием углерода однотипные, с наличием трех характерных участков: 1 – линейного участка упругой деформации; 2 – участка деформационного упрочения, на котором происходит равномерное удлинение образцов до предела прочности; 3 – участка локализованной деформации в образующейся шейке.

Таблица 3.2 – Механические свойства термоупрочнённого сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода (средние значения по результатам испытаний)

Содержание углерода, масс. %	Предел текучести ($\sigma_{0.2}$), МПа	Временное сопротивление разрыву (σ_B), МПа	Относительное удлинение (δ), %	Относительное сужение (Ψ), %
I ст.: ($T_{\text{пл}} - 45$) °C, выдержка 2 часа, охлаждение в воде				
0,008	585 ± 7	905 ± 4	22,9 ± 0,5	45,8 ± 0,5
0,034	480 ± 9	930 ± 3	17,5 ± 1	41,9 ± 1
0,063	465 ± 8	980 ± 7	22,5 ± 0,5	45,4 ± 1
I ст.: ($T_{\text{пл}} - 45$) °C, выдержка 2 часа, охлаждение в воде; II ст.: 500 °C, выдержка 8 часов, охлаждение на воздухе				
0,008	1120 ± 11	1215 ± 7	14,2 ± 1	60,6 ± 0,5
0,034	1195 ± 10	1280 ± 16	16,1 ± 0,5	55,8 ± 1,5
0,063	1160 ± 5	1240 ± 3	17,3 ± 0,5	59,3 ± 1
I ст.: ($T_{\text{пл}} - 45$) °C, выдержка 2 часа, охлаждение в воде; II ст.: 530 °C, выдержка 8 часов, охлаждение на воздухе				
0,008	1015 ± 8	1070 ± 13	19,0 ± 1,5	65,5 ± 1,5
0,034	1095 ± 8	1140 ± 10	15,8 ± 0,1	64,5 ± 1
0,063	1080 ± 2	1125 ± 2	16,7 ± 1	62,7 ± 0,1

Известно, что изменение температуры старения является эффективным инструментом регулирования механических свойств ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов

переходного класса и, в частности, по данным работы [30], изменение температуры старения на 50 °С приводит к изменению твердости сплава, закаленного с 760 °С, на 10 %. По полученным в настоящей работе данным уменьшение температуры старения с 530 до 500 °С приводит к увеличению прочности сплава более чем на 110 МПа, при этом для составов с содержанием углерода 0,034 масс. % и более, относительное удлинение изменяется не существенно. Обнаружено, что после исследованных режимов старения существует определённая закономерность изменения прочности при увеличении содержания углерода в сплаве.

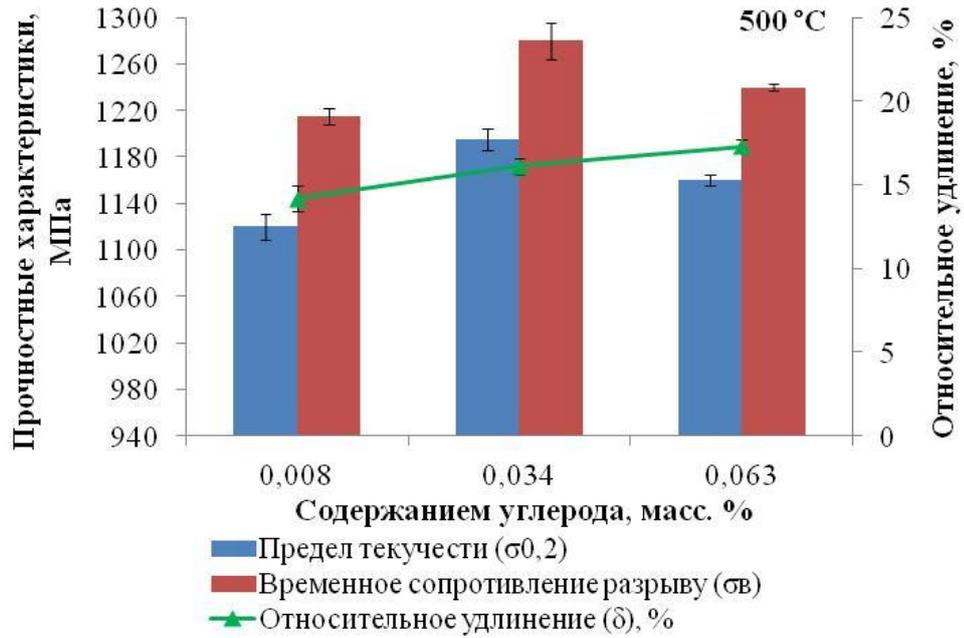


а

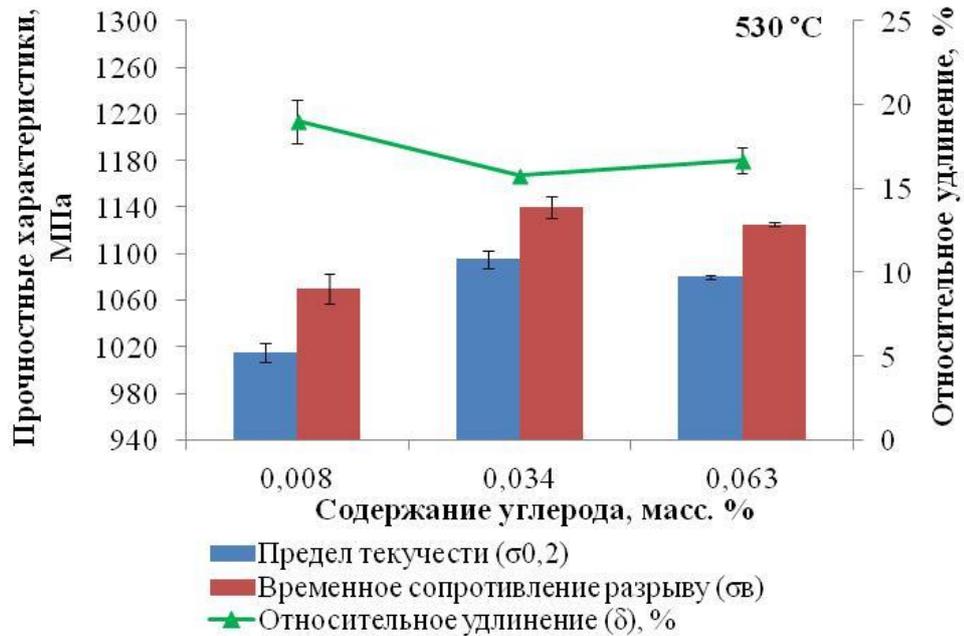
а – закаленное состояние; б – старение при 500 °С, 8 часов;

в – старение при 530 °С, 8 часов

Рисунок 3.10 – Механические свойства сплава Ti–10V–2Fe–3Al в зависимости от содержания углерода и режима термической обработки



б



в

Продолжение рисунка 3.10

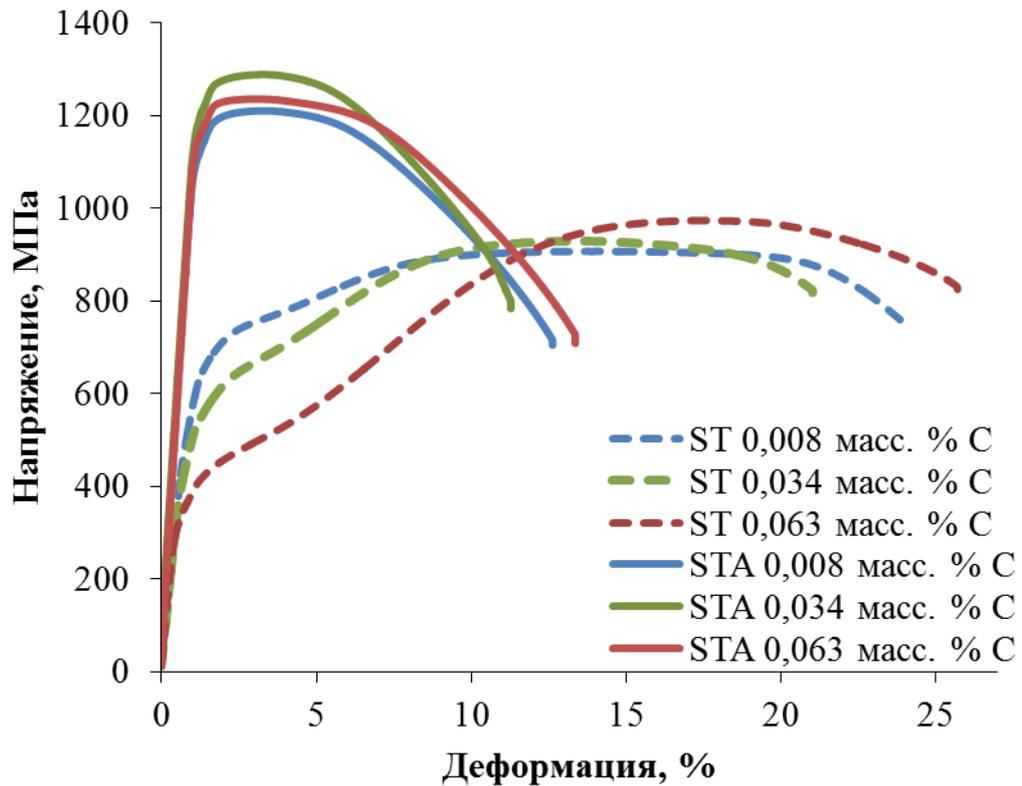


Рисунок 3.11 – Кривые напряжение-деформация образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода после закалки (ST) и старения 8 часов при 500 °C (STA)

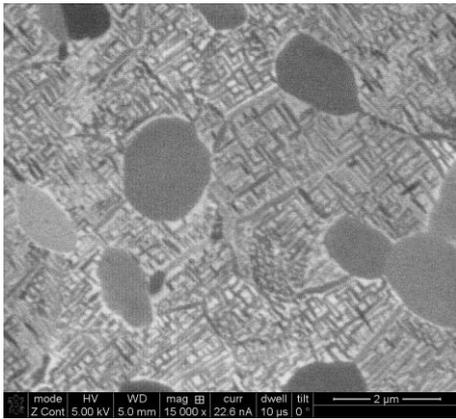
При повышении содержания углерода с 0,008 до 0,034 масс. % предел текучести сплава увеличивается на 73 МПа и 79 МПа (старение при температуре 500 °C и 530 °C, соответственно) (таблица 3.2, рисунок 3.10 а, б). Однако, при содержании углерода 0,063 масс. % предел текучести становится меньше, чем при 0,034 масс. % углерода, на 30 МПа и 17 МПа, соответственно после старения при 500 °C и 530 °C. По нашему мнению, наблюдаемая закономерность уменьшения прочности, при превышении определенного предела содержания углерода в сплаве, связана со структурными изменениями, рассмотренными в следующем разделе.

3.5 Структура сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода после старения

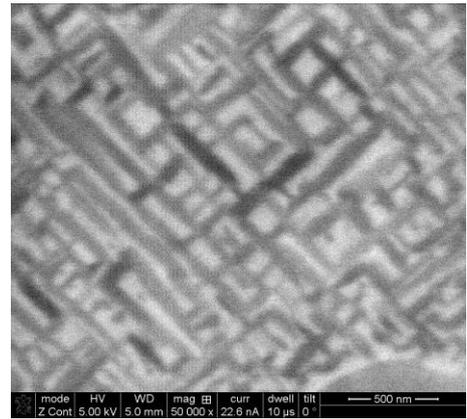
Для установления природы наблюдаемых закономерностей изменения

механических свойств в зависимости от содержания углерода в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al было проведено исследование его структуры после старения 8 часов при температуре 500 °C (рисунок 3.12). В структуре состаренного сплава наблюдается образование мелкодисперсной вторичной α_V - фазы пластинчатой морфологии, которая выделяется как внутри, так и по границам β - зерен. Установлено, что с изменением содержания углерода в сплаве наблюдается вторичная α_V - фаза различной дисперсности. В сплаве с 0,008 масс. % углерода размер пластинок α_V - фазы существенно больше, чем в сплаве с более высоким содержанием углерода. Увеличение дисперсности продуктов распада пересыщенного β - твёрдого раствора при увеличении содержания углерода в сплавах на основе β - фазы наблюдали в ряде работ, представленных в литературном обзоре [54 ÷ 56, 63, 66]. Интересно, что по данным работы [59] в сплаве VST5553 с аналогичным типом структуры после старения не наблюдалось изменения дисперсности вторичной α_V - фазы в зависимости от содержания углерода. Однако по данным [62] в случае β - закаленного состояния сплава VST5553 углерод влияет на дисперсность продуктов распада при старении. Сравнительный анализ результатов работ [31, 81] показывает, что образование промежуточных фаз в ходе нагрева на температуру старения β - закаленных сплавов VST5553 и Ti-10V-2Fe-3Al отличается. В случае закалки сплава VST5553 из ($\alpha + \beta$) - области стабильность β - матрицы выше, чем при закалке из β - области, поэтому результаты работы [59], вероятнее всего, связаны с отсутствием образования метастабильных фаз в ходе нагрева на температуру старения. Однако помимо изменения стабильности β - матрицы, возможно, что присутствующая при температуре закалки сплава VST5553 первичная α_{II} - фаза уменьшает содержание углерода в β - фазе в большей степени, чем в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al, тем самым препятствует образованию кластеров Ti-C, существование которых было установлено в работах [56, 62]. В следующем разделе будет показано, что повышение содержания углерода с 0,008 до 0,034 масс. % в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al, закаленном из ($\alpha + \beta$) - области, приводит к увеличению дисперсности продуктов распада при старении сплава за счет

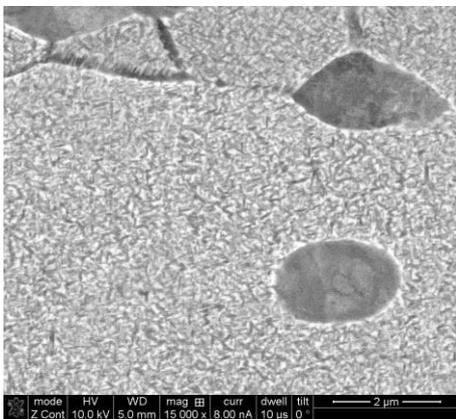
уменьшения температуры начала фактического образования вторичной фазы.



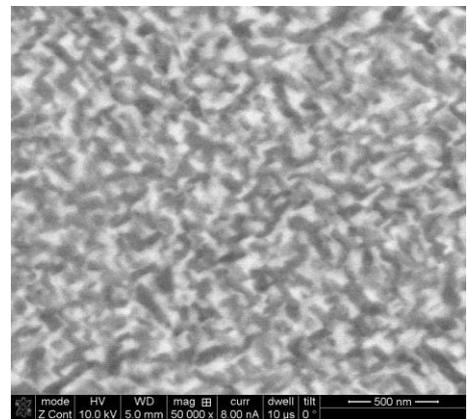
а



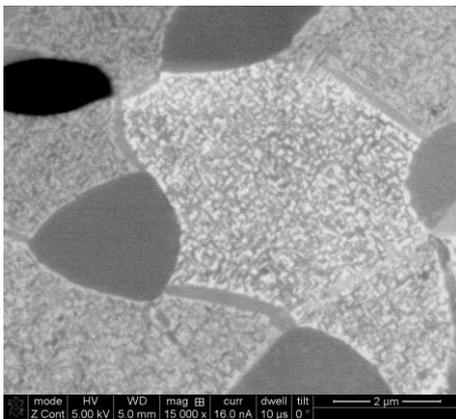
б



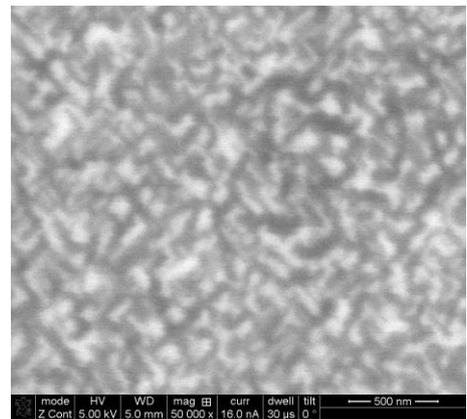
в



г



д



е

а, б – 0,008 масс. % С; в, г – 0,034 масс. % С; д, е – 0,063 масс. % С

Рисунок 3.12 – Микроструктура образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения 8 часов при 500 °С

На рисунке 3.13 представлена микроструктура сплава с 0,034 масс. % углерода после старения 8 часов при 530 °С. Заметно существенное увеличение

размеров вторичной α_B - фазы, по сравнению со структурой после 500 °С (рисунок 3.12 в, г).

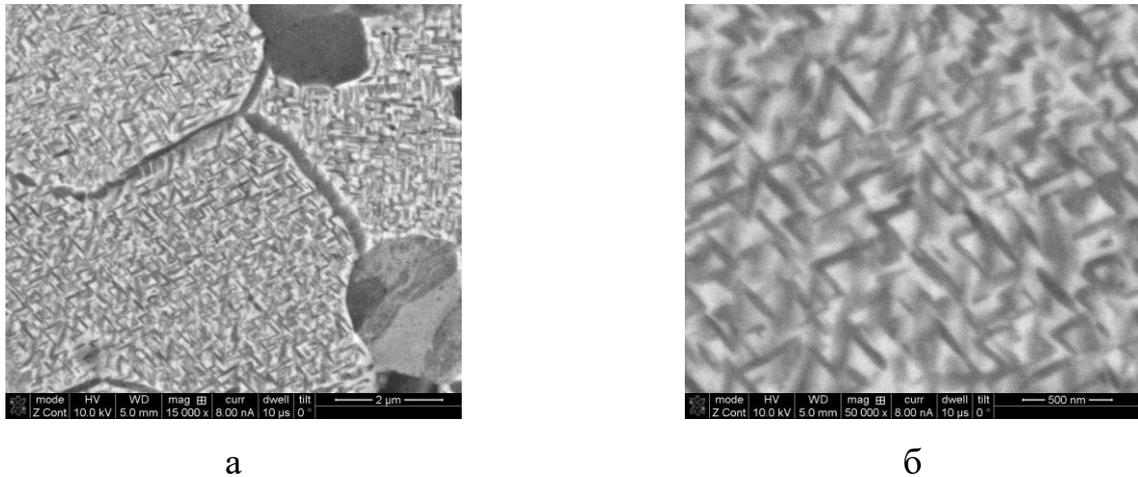


Рисунок 3.13 – Микроструктура образца сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,034 масс. % С после старения 8 часов при 530 °С

В таблице 3.3 представлены результаты анализа данных полнопрофильного рентгеноструктурного фазового анализа – параметры кристаллической решетки фаз и размер области когерентного рассеяния (ОКР), связанной с толщиной пластин вторичной α_B - фазы в сплавах. По полученным данным толщина пластин вторичной α_B - фазы, оцененная по ОКР, составляет порядка 47, 27 и 33 нм для образцов сплава с содержанием 0,008, 0,034 и 0,063 масс. % углерода, соответственно. Увеличение дисперсности вторичной α_B - фазы, как известно, приводит к повышению прочностных характеристик сплава за счет уменьшения пути движения дислокаций, увеличения протяженности межфазных границ, являющихся барьерами для движения дислокаций [82, 83]. Таким образом, наблюдаемое отличие прочности сплавов с различным содержанием углерода после старения, в частности, связано с изменением дисперсности вторичной α_B - фазы. Помимо изменения размера пластин вторичной α_B - фазы при старении сплава Ti–10V–2Fe–3Al, как будет показано далее, происходит изменение состава фаз в результате перераспределения легирующих элементов. Так в работе [84] было установлено, что модуль жесткости β - фазы кованного при 760 °С сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения возрастает с 45 до 88 ГПа благодаря увеличению

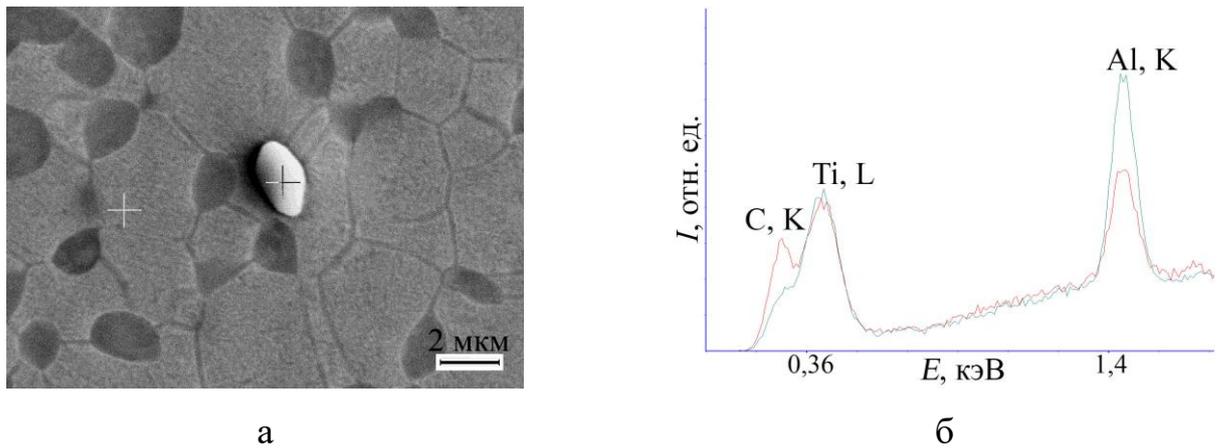
содержания β - легирующих элементов в единице объема данной фазы. Данное перераспределение элементов отражается на периодах кристаллической решетки фаз, что будет представлено в следующей главе.

С увеличением содержания углерода наблюдается преимущественное увеличение периодов кристаллической решетки (исключение составляет период a вторичной α_B - фазы) и параметра c/a первичной и вторичной α - фаз, что согласуется с литературными данными [85, 86].

Таблица 3.3 – Параметры кристаллических решеток β , α_{II} , α_B – фаз и ОКР α_B – фазы в изученных сплавах Ti–10V–2Fe–3Al после старения 8 часов при 500 °С

Содержание углерода, масс. %	β фаза	Первичная α_{II} - фаза			Вторичная α_B - фаза			
	a_{β} , нм	a , нм	c , нм	c/a	a , нм	c , нм	c/a	$d_{\text{ОКР}}$ (размер ОКР), нм
0,008	0,3190	0,2930	0,4675	1,595	0,2935	0,4662	1,588	47
0,034	0,3190	0,2930	0,4677	1,596	0,2934	0,4664	1,590	27
0,063	0,3193	0,2932	0,4680	1,596	0,2934	0,4670	1,591	33

В структуре сплава с 0,063 масс. % углерода после старения сохраняются частицы карбида титана (рисунок 3.12 д). Исследование химического состава этих частиц методом микрорентгеноспектрального анализа показало, что интенсивность линии спектра частиц в области энергии, соответствующей углероду, выше, чем в близлежащей области металла (рисунок 3.14), что подтверждает принадлежность частиц к карбиду титана. Наличие линии алюминия на представленном спектре частицы карбида связано с вкладом матрицы из-за особенностей взаимодействия электронов зонда с металлом. Образующаяся область генерации характеристического рентгеновского излучения превышает размеры частицы карбида титана и захватывает область матрицы.



а – РЭМ-изображение структуры; б – характеристический спектр (красным цвет – спектр карбида титана, зеленый цвет – β – превращенная матрица)

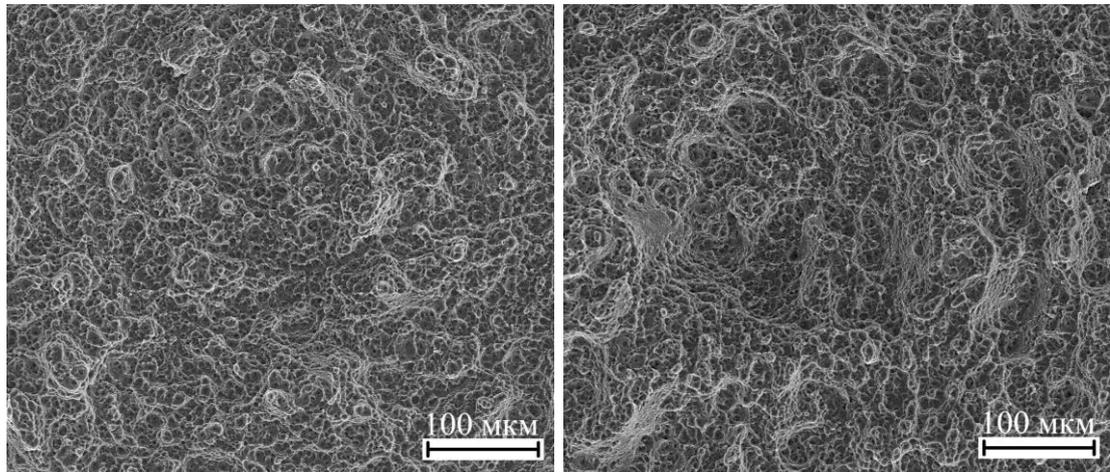
Рисунок 3.14 – Микрорентгеноспектральный анализ областей состаренного сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,063 масс. % углерода

Перспективным направлением дальнейших исследований является исследование влияния частиц карбида титана на усталостную прочность сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Полученные в настоящей работе результаты позволяют рекомендовать целевое легирование сплава Ti–10V–2Fe–3Al углеродом в диапазоне 0,03 ÷ 0,04 масс. %, что позволяет получить сбалансированный комплекс прочностных и пластических характеристик.

3.6 Фрактографический и микроструктурный анализ сплава Ti–10V–2Fe–3Al после испытаний механических свойств в состаренном состоянии

После испытаний механических свойств было проведено фрактографическое исследование изломов образцов. Установлено, что изменение содержания углерода в сплаве не оказывает существенного влияния на морфологию поверхности разрушения (рисунок 3.15). Изломы всех образцов классические для вязкого разрушения типа конус-чашечка с характерными равноосными ямками разрушения. На рисунке 3.16 представлена образующая поверхность данного образца в области шейки, на которой видны множественные ступеньки и параллельные линии скольжения на поверхности и очертания вытянутых деформированных элементов структуры, что свидетельствует о

высокой пластичности металла, основным механизмом деформации в котором является внутризёрненное дислокационное скольжение.

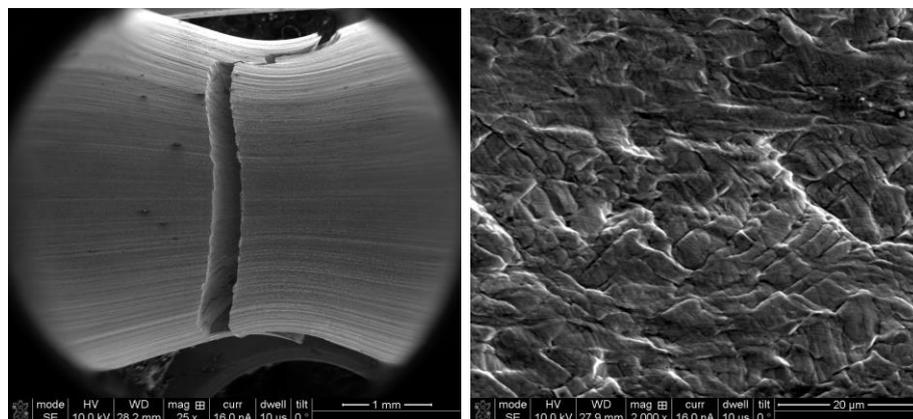


а

б

а – 0,008 масс. % С; б – 0,063 масс. % С

Рисунок 3.15 – Поверхность разрушения образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al после испытания на растяжение



а

б

Рисунок 3.16 – Поверхность образца сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,063 масс. % углерода после испытания на растяжение

Для исследования структуры сплава с карбидами был изготовлен микрошлиф из рабочей части образца с 0,063 масс. % углерода после испытания на растяжение (рисунок 3.17).

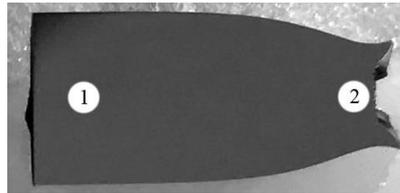
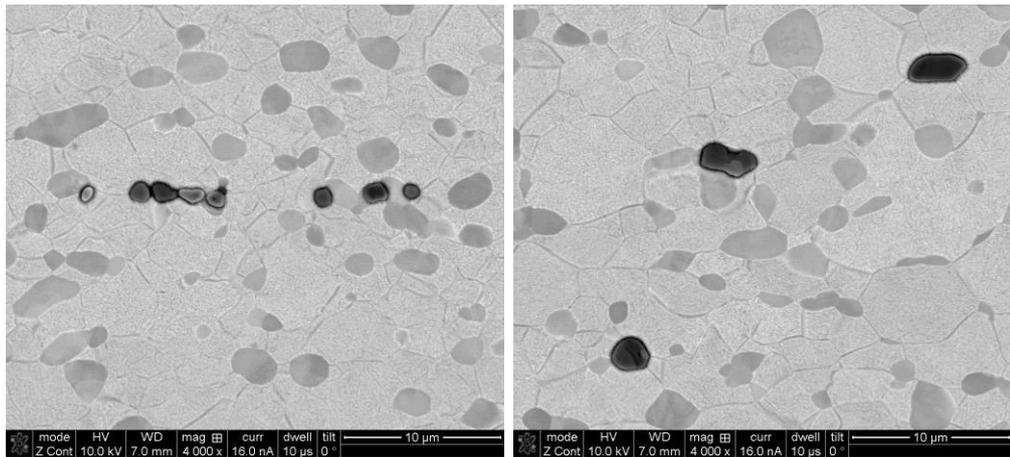


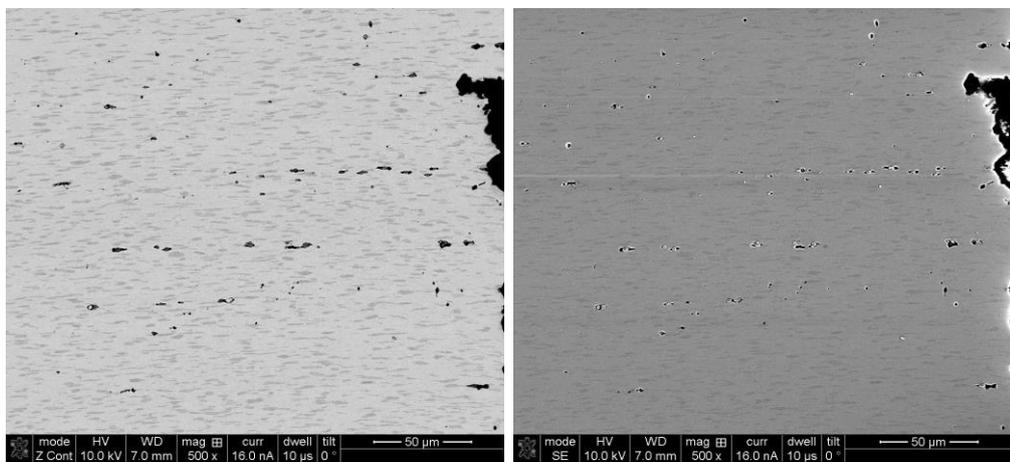
Рисунок 3.17 – Продольное сечение образца сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,063 масс. % С после старения при 500 °С и испытания на растяжение

На рисунке 3.18 представлена микроструктура в продольном сечении состаренного при температуре 500 °С образца с 0,063 масс. % углерода после испытания на растяжение в области равномерной деформации (область № 1) и вблизи излома (область № 2). В области № 2 в результате локализации деформации около частиц карбида титана наблюдается образование микропор (рисунок 3.18 г). Твёрдые частицы карбида титана имеют больше модуль упругости, сдвига в сравнении с матрицей и служат барьером для движения дислокаций, способствуют образованию их скоплений и в результате на границе раздела с матрицей при деформации образуются микропоры. В то же время установлено, что относительное удлинение образцов сплава с карбидами титана в структуре и без них отличается не существенно (рисунок 3.10). При исследовании в области равномерного удлинения образцов с частицами карбида титана (рисунок 3.18 а, б), образования микропор около них не было обнаружено. Образование микропор и их дальнейший рост при деформации зависит от большого числа параметров материала и деформации. Преимущественными местами зарождения микропор являются границы зёрен и субзёрен, включения, границы раздела фаз, то есть области с высокой плотностью дислокаций [23, 87, 88]. После значительного роста пор, при достижении определенной объёмной доли, поры начинают соединяться, образуется трещина, приводящая к разрушению.



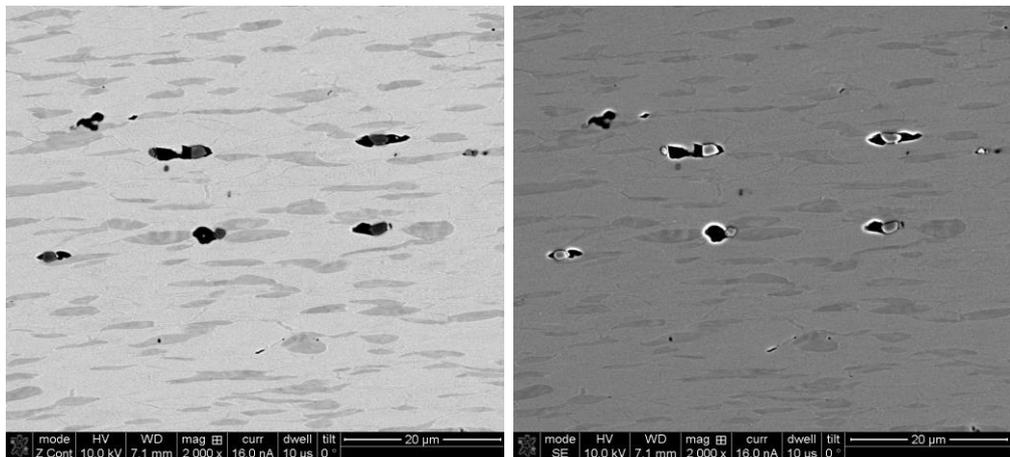
а

б



в

г



д

е

а, б – в области равномерного удлинения; в ... е – в области образования шейки
 Рисунок 3.18 – Микроструктура образца сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,063 масс. %
 углерода после старения при 500 °С испытания на растяжение

Влияние включений и пор на особенности деформационного поведения

сплава Ti–10–2Fe–3Al исследовали Moody и др. [89]. Было установлено, что включения микронного размера не участвуют в процессе разрушения до определенного расстояния между частицами. То есть включения, и поры только при определенном их распределении в материале могут формировать зародыши, которые становятся местами зарождения магистральной трещины и оказывают влияние на разрушение при деформации. В случае рассмотренного образца сплава Ti–10V–2Fe–3Al с частицами карбида титана в структуре сочетание их размера, объёмной доли и равномерного распределения по сечению образца (а не локализованного преимущественно на границах зерен / субзерен) не оказывает существенного влияния на поведение сплава Ti–10V–2Fe–3Al при механических испытаниях.

Выводы по главе 3

1. Методики дифференциальной сканирующей калориметрии и пробных закалок дают для исследованных сплавов сопоставимые значения $T_{\text{пп}}$, которые растут по мере повышения содержания углерода в сплаве. При этом значения $T_{\text{пп}}$ по методике ДСК более высокие, чем значения $T_{\text{пп}}$ по данным метода пробных закалок. Разница между значениями $T_{\text{пп}}$, полученными этими методами, увеличивается с повышением содержания углерода в сплаве и наиболее вероятной причиной этого является более медленное развитие процесса растворения α - фазы в сплавах богатых углеродом в условиях непрерывного нагрева в методе ДСК.

2. Рассчитано, что предел максимальной растворимости углерода в β - твердом растворе исследуемого сплава Ti–10V–2Fe–3Al составляет порядка 0,053 масс. %. По результатам микрорентгеноспектрального анализа и анализа методом ДОРЭ установлено присутствие в сплаве, содержащем 0,063 масс. % углерода (выше рассчитанного предела растворимости), частиц карбида титана, имеющих равноосную форму схожую с частицами первичной $\alpha_{\text{п}}$ - фазы.

3. Установлено, что с увеличением содержания углерода в сплаве с 0,008 до 0,034 масс. % углерода скорость роста размера β - зерна до температур нагрева

($T_{\text{шт}} + 50$) °С снижается примерно в 1,5 раза с 2,9 до 2 мкм/°С, а наличие частиц карбида титана в сплаве с 0,063 масс. % углерода сдерживает рост β - зёрен при нагреве вплоть до температур ($T_{\text{шт}} + 110$) °С.

4. Показано, что при повышении содержания углерода в сплаве до предела его максимальной растворимости в β - фазе наблюдается рост прочности сплава после старения за счет повышения дисперсности выделений вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы. В структуре сплава с содержанием 0,063 масс. % углерода дисперсность вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы уменьшается, что приводит к снижению прочности сплава в сравнении со сплавом, содержащим 0,034 масс. % углерода. Установленную взаимосвязь прочности с дисперсностью вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы можно описать модифицированным уравнением Холла-Петча.

5. Обнаружено, что при деформации состаренных образцов сплава с 0,063 масс. % углерода частицы карбида титана на этапе локализации деформации служат местами зарождения микропор. Образующиеся микропоры, ввиду их микронного размера и малого количества, не оказывают существенного влияния на характеристики пластичности и прочности сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

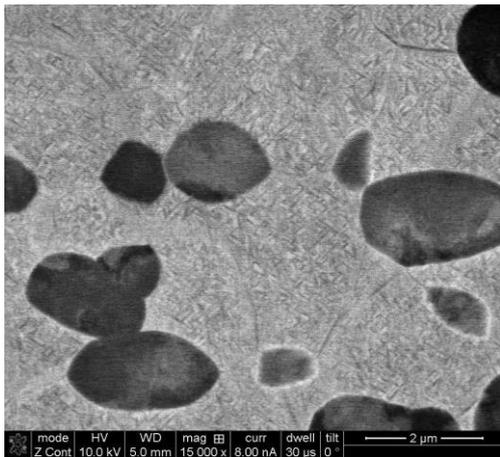
6. Полученные результаты позволяют рекомендовать целевое легирование сплава Ti-10V-2Fe-3Al углеродом в диапазоне 0,03 ÷ 0,04 масс. %, что позволяет получить сбалансированный комплекс прочностных и пластических характеристик.

ГЛАВА 4. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ ЗАКАЛЕННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-10V-2Fe-3Al С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА ПРИ СТАРЕНИИ В ТЕЧЕНИЕ РАЗЛИЧНОГО ВРЕМЕНИ И НЕПРЕРЫВНОМ НАГРЕВЕ

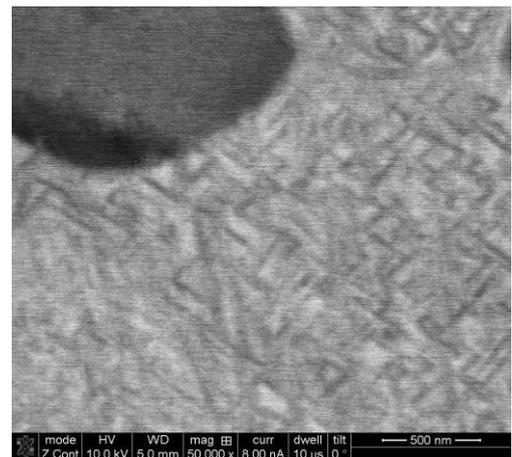
4.1 Взаимосвязь структуры и твердости сплава

В данном разделе представлены результаты исследования эволюции структуры и твердости, закаленного с температуры ($T_{\text{пл}} - 45$) °С, титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al в процессе старения при 500 °С в течение различного времени.

В главе 3 было установлено, что дисперсность вторичной α_B – фазы изменяется в зависимости от содержания углерода в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al и является структурным параметром, определяющим механические свойства сплава после старения. Поэтому с целью определения влияния углерода и режимов термической обработки на механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al было проведено исследование структуры сплава после старения с различными выдержками при 500 °С. На рисунках 4.1 ÷ 4.3 представлены РЭМ изображения структуры состаренного сплава с различным содержанием углерода.



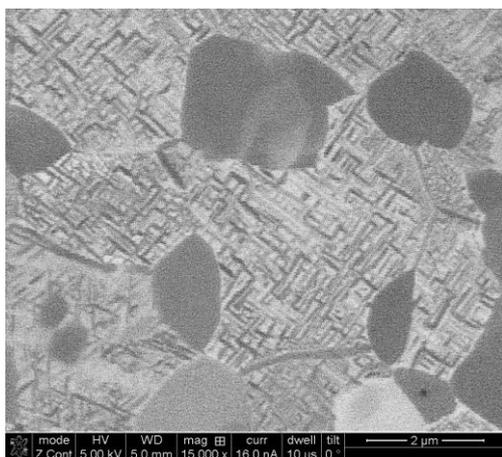
а



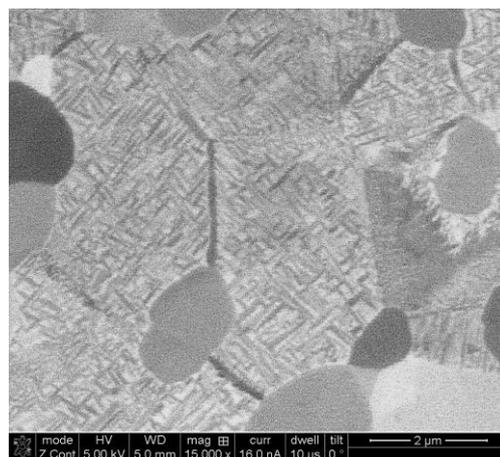
б

а, б – 0,01 ч.; в – 2 ч.; г – 4 ч.; д – 8 ч.; е – 16 ч.; ж, з – 32 ч.

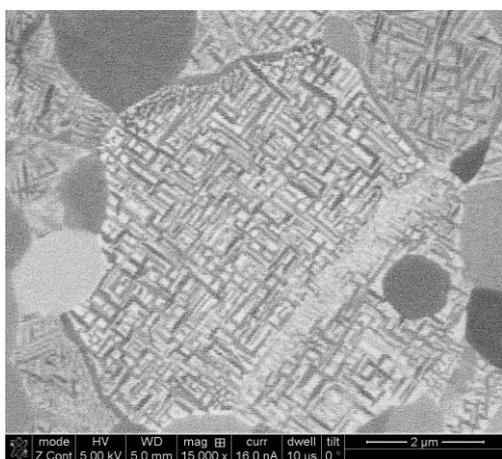
Рисунок 4.1 – Микроструктура сплава Ti-10V-2Fe-3Al (0,008 масс. % С) после старения при 500 °С



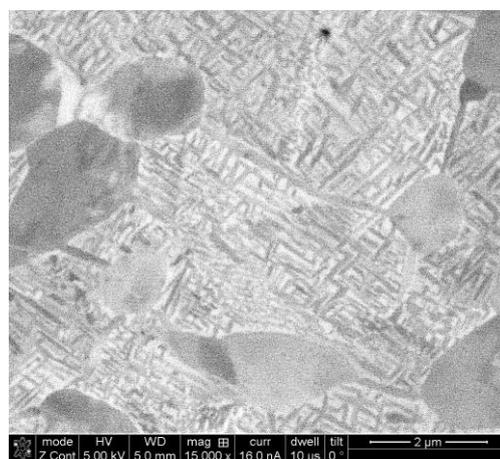
В



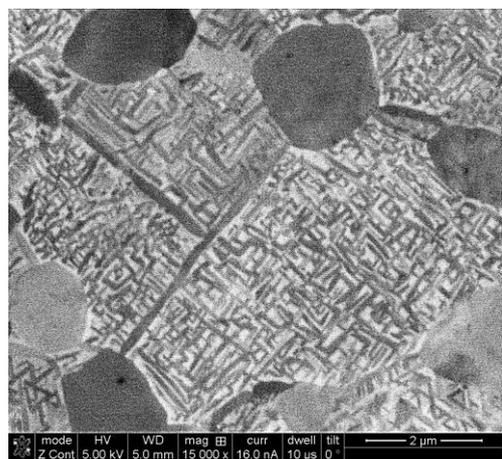
Г



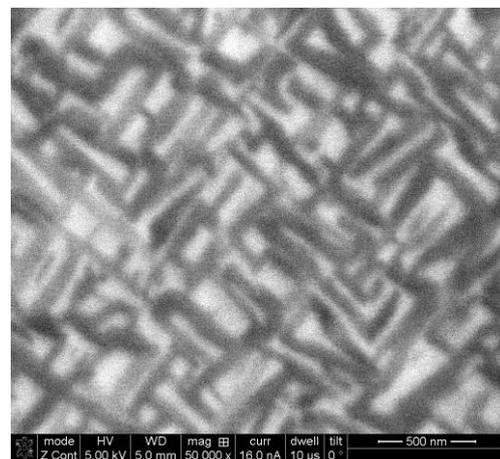
Д



е



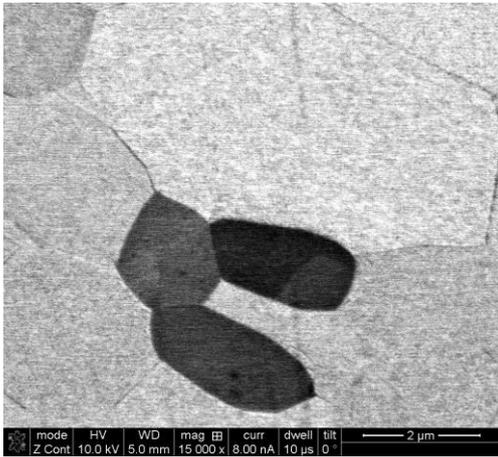
Ж



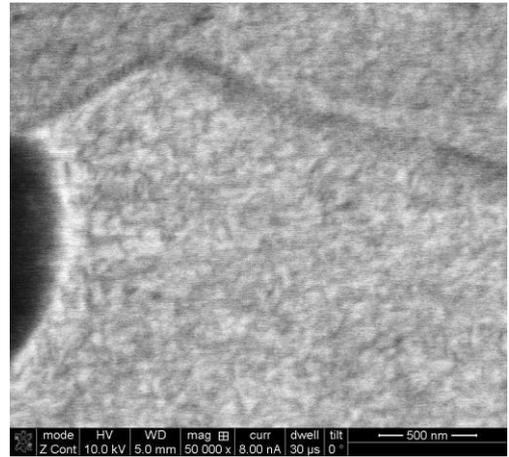
З

Продолжение рисунка 4.1

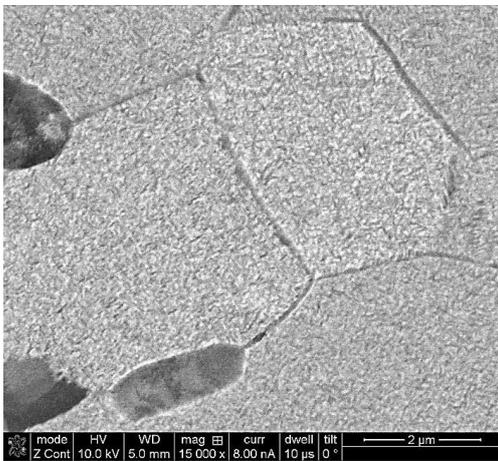
Сравнительный анализ полученных структур показал, что для всех составов с увеличением продолжительности старения наблюдается рост размеров пластин вторичной α_B - фазы.



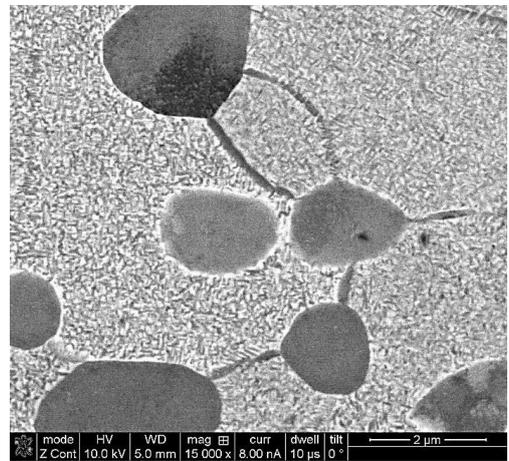
а



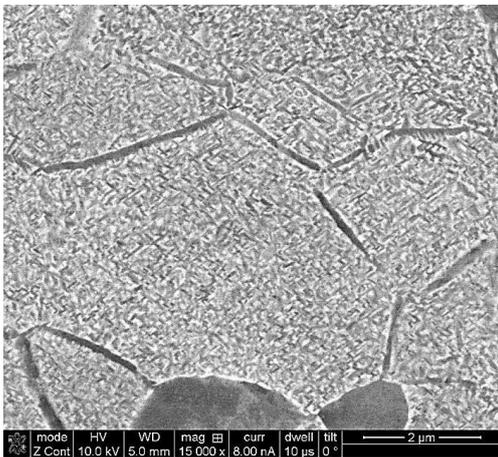
б



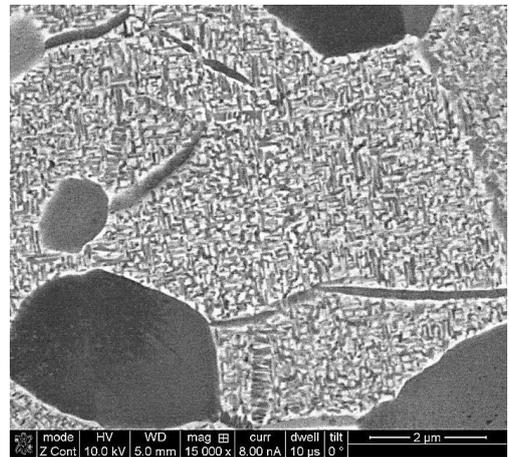
в



г



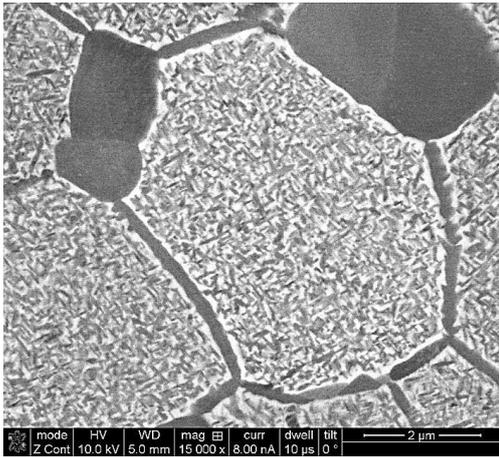
д



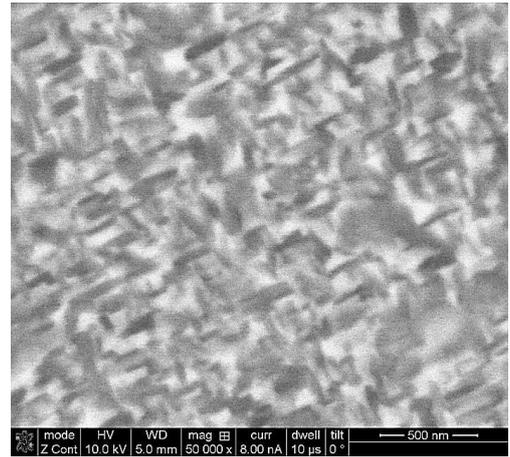
е

а, б – 0,01 ч.; в – 2 ч., г – 4 ч.; д – 8 ч.; е – 16 ч.; ж, з – 32 ч.

Рисунок 4.2 – Микроструктура сплава Ti–10V–2Fe–3Al (0,034 масс. % C) после старения при 500 °C

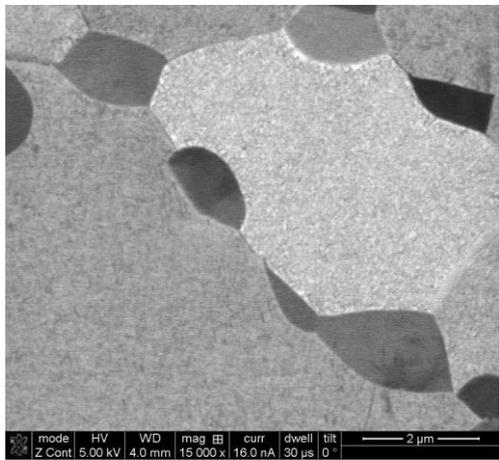


Ж

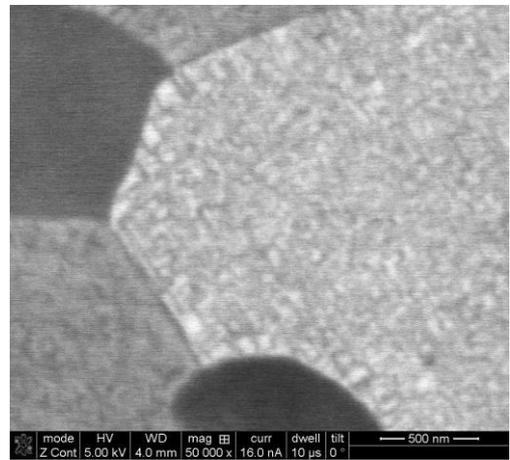


З

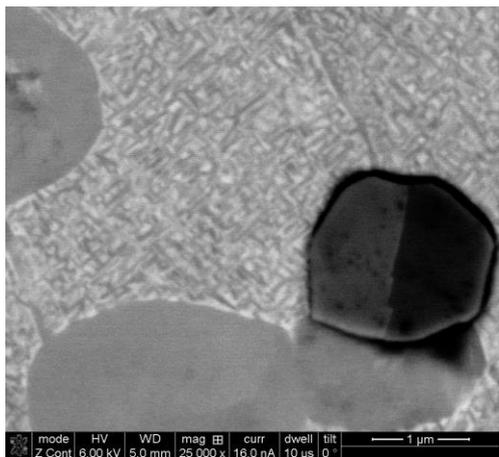
Продолжение рисунка 4.2



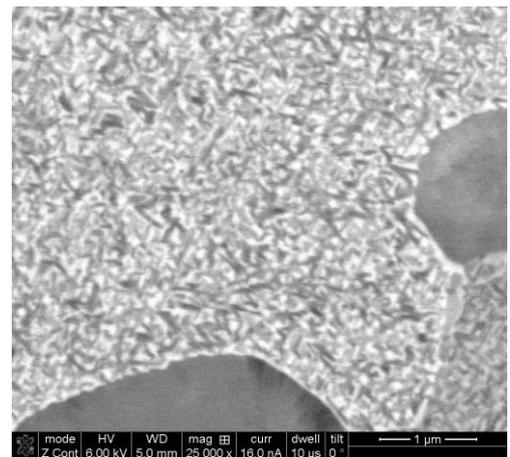
а



б



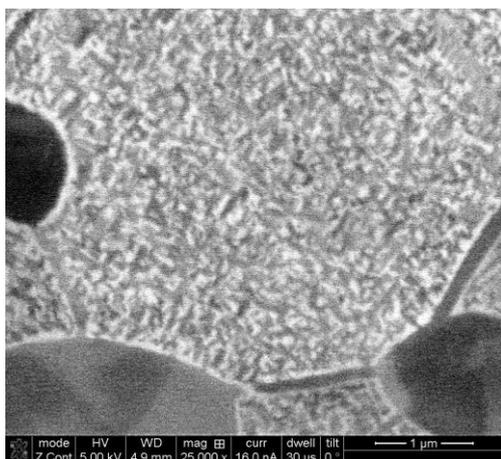
в



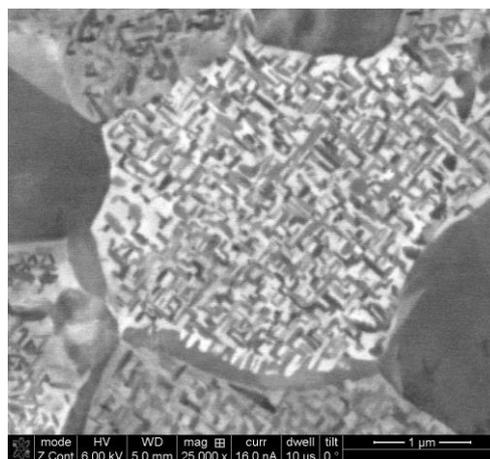
г

а, б – 0,01 ч.; в – 2 ч., г – 4 ч.; д – 8 ч.; е – 16 ч.; ж, з – 32 ч.

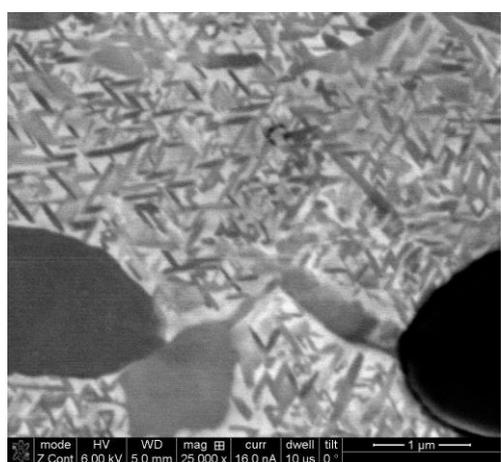
Рисунок 4.3 – Микроструктура сплава Ti-10V-2Fe-3Al (0,063 масс. % C) после старения при 500 °C



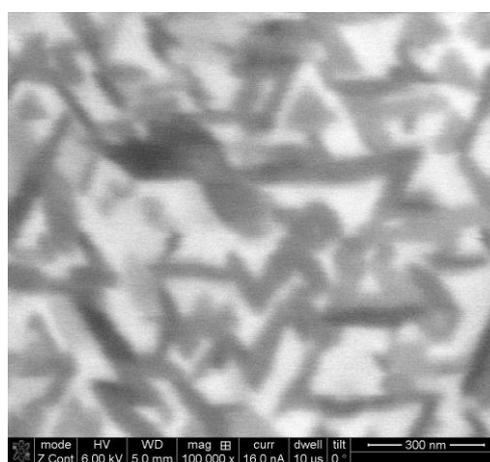
Д



е



Ж

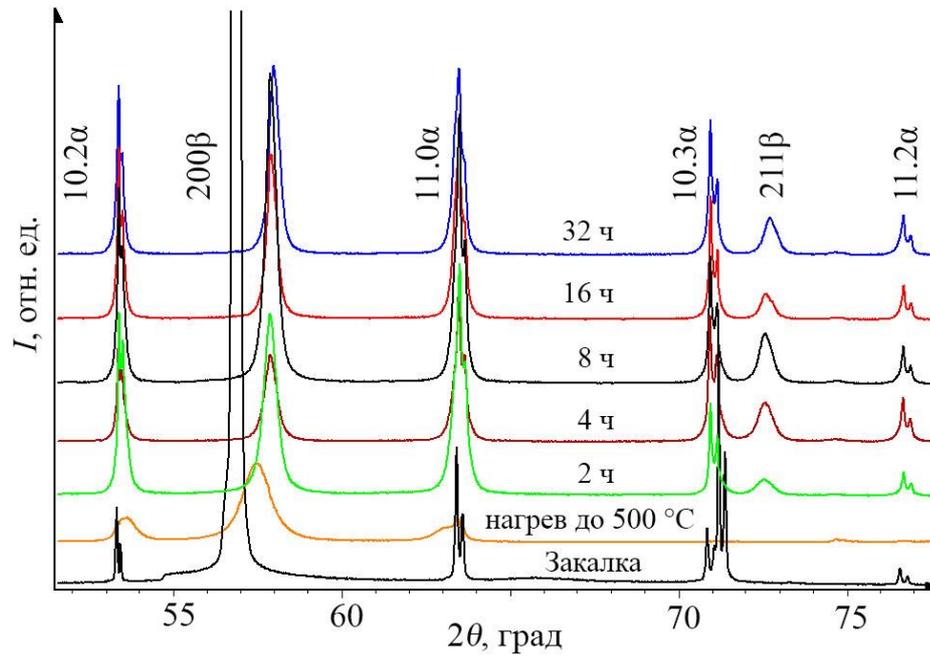


З

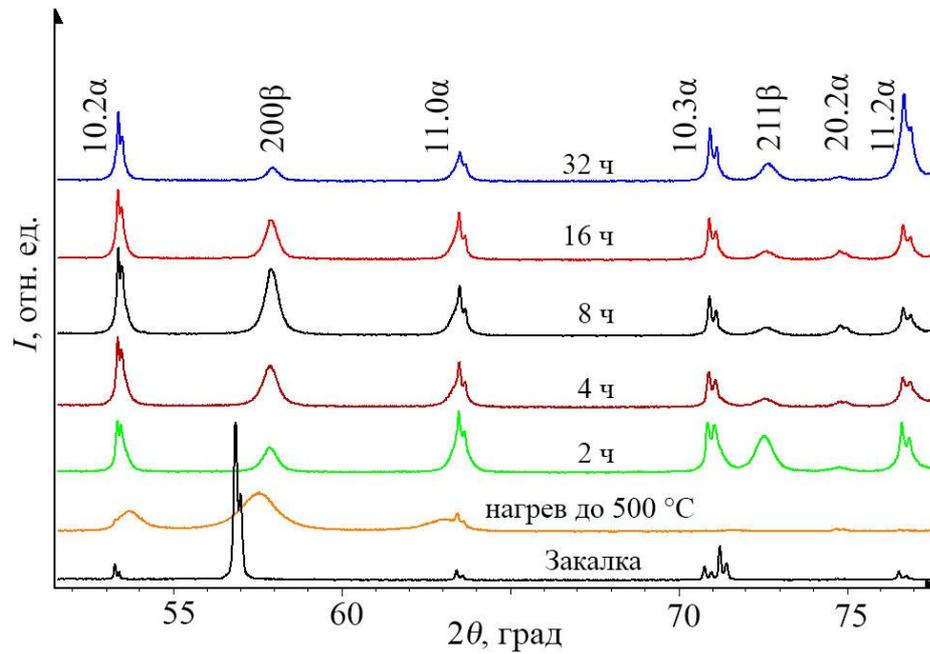
Продолжение рисунка 4.3

Первичная и вторичная α - фаза в сплавах титана имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с близкими параметрами ввиду небольшого отличия их химического состава, поэтому дифракционные линии данных фаз на дифрактограмме накладываются друг на друга (рисунок 4.4), однако анализировать их можно, используя метод полнопрофильного РСФА. На рисунках 4.6 ÷ 4.8 представлены результаты обработки методом полнопрофильного анализа дифрактограмм состаренных образцов, демонстрирующие рассчитанный профиль дифракционных линий первичной и вторичной α - фазы, β - фазы. Дифракционные линии первичной $\alpha_{\text{п}}$ - фазы имеют разделение на $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ дублет, что свидетельствует о минимальной плотности дислокаций в данной фазе [90]. При нагреве под закалку происходит сфероидизация деформированной первичной $\alpha_{\text{п}}$ - фазы, плотность

образовавшихся в ходе деформации дислокаций уменьшается и, как результат, дифракционные линии первичной α_{II} - фазы разделяются на $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ дублет.



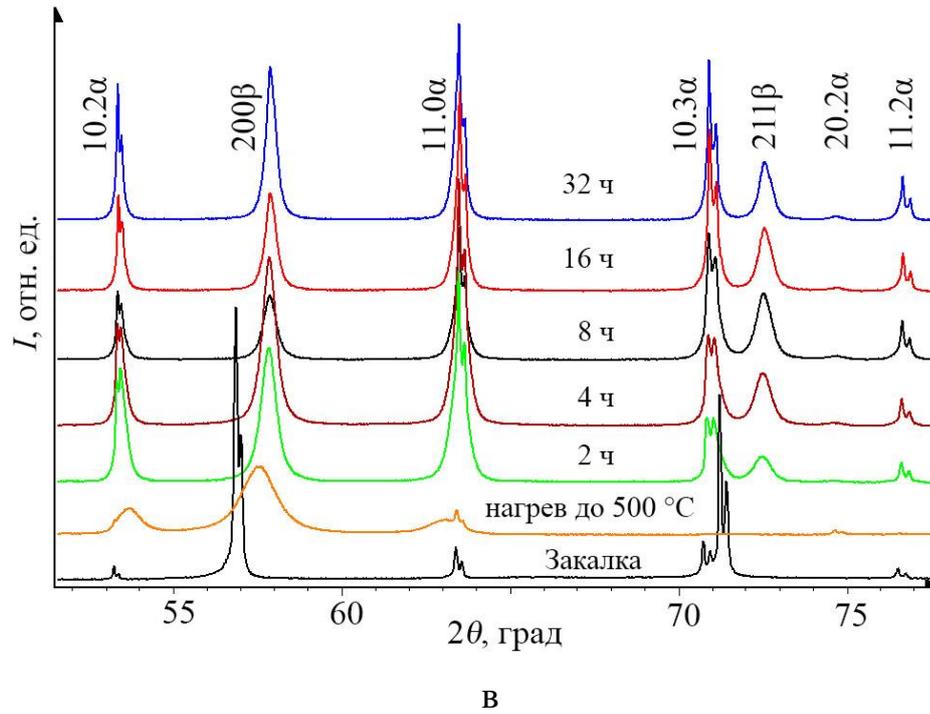
а



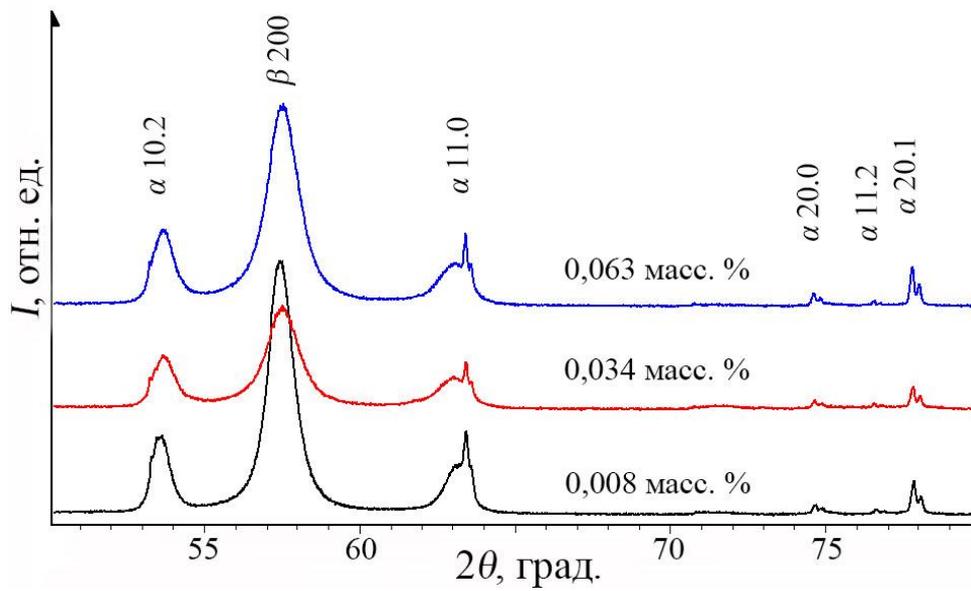
б

а – 0,008 масс. % С; б – 0,034 масс. % С; в – 0,063 масс. % С

Рисунок 4.4 – Дифрактограммы образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al после закалки и старения с выдержками от 0 до 32 часов



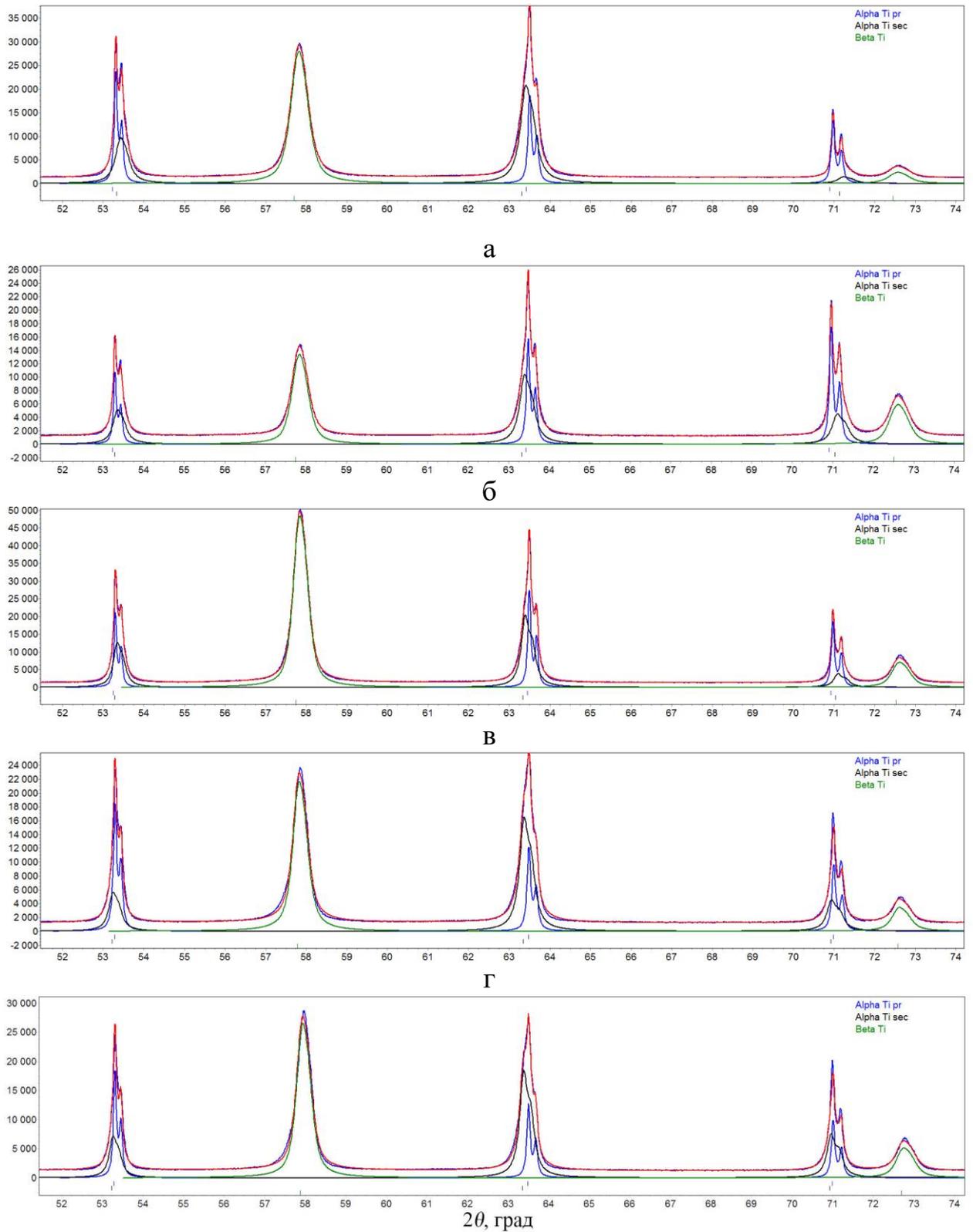
Продолжение рисунка 4.4



черный цвет – 0,008 масс. % С; красный – 0,034 масс. % С;

синий – 0,063 масс. % С

Рисунок 4.5 – Дифрактограммы сплава Ti–10V–2Fe–3Al после нагрева до 500 °С со скоростью 40 °С/мин

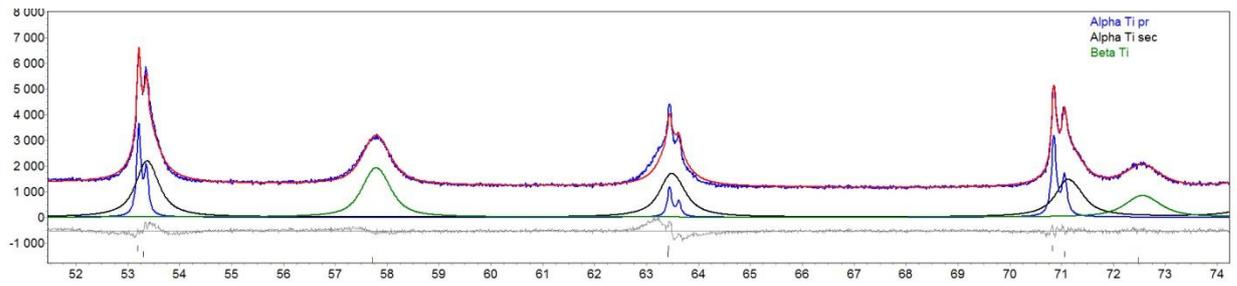


Д

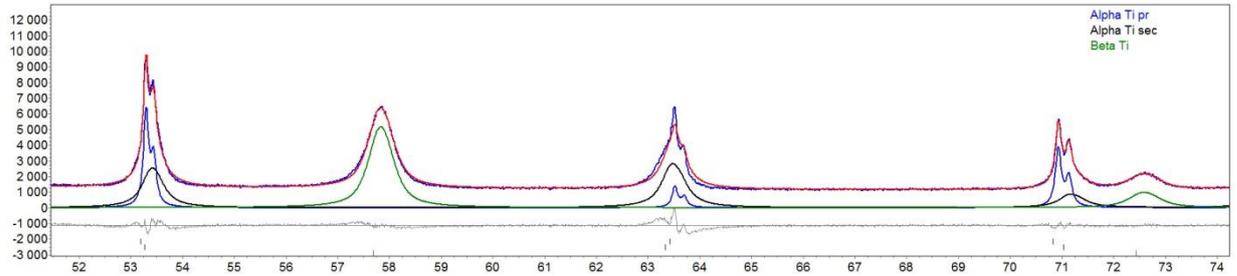
а – 2 ч.; б – 4 ч.; в – 8 ч.; г – 16 ч.; д – 32 ч.

синий цвет $\alpha_{\text{П}}$ - фаза, черный $\alpha_{\text{В}}$ - фаза, зеленый β - фаза

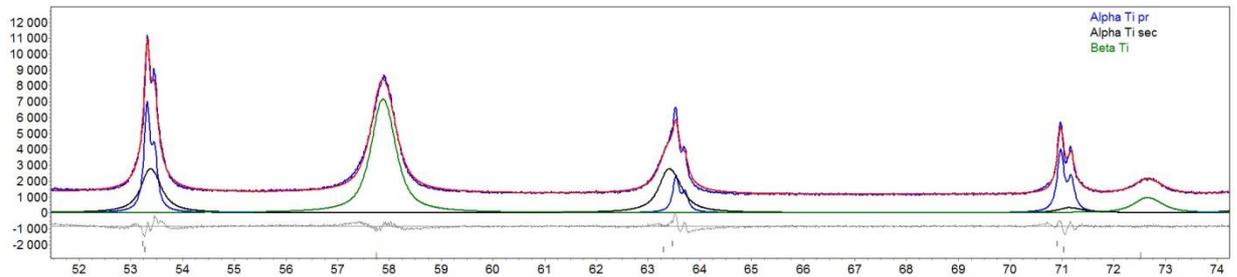
Рисунок 4.6 – Профиль линий фаз сплава Ti–10V–2Fe–3Al (0,008 масс. % C) после старения при 500 °С



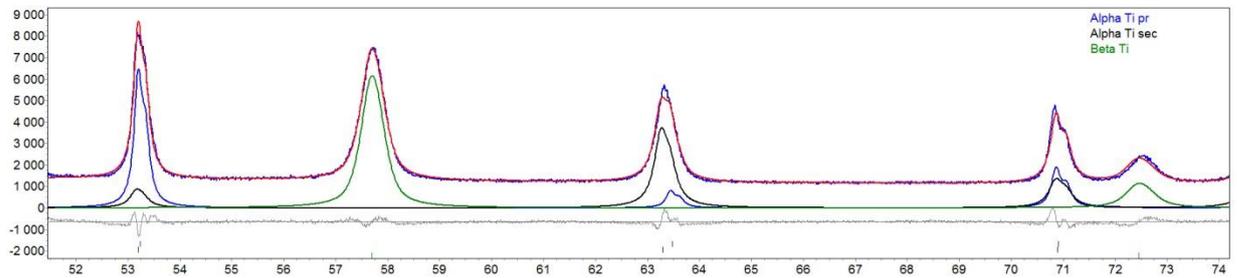
а



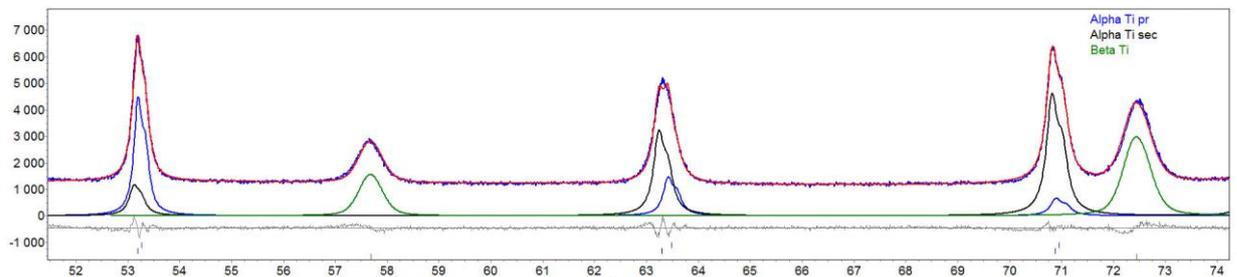
б



в



г

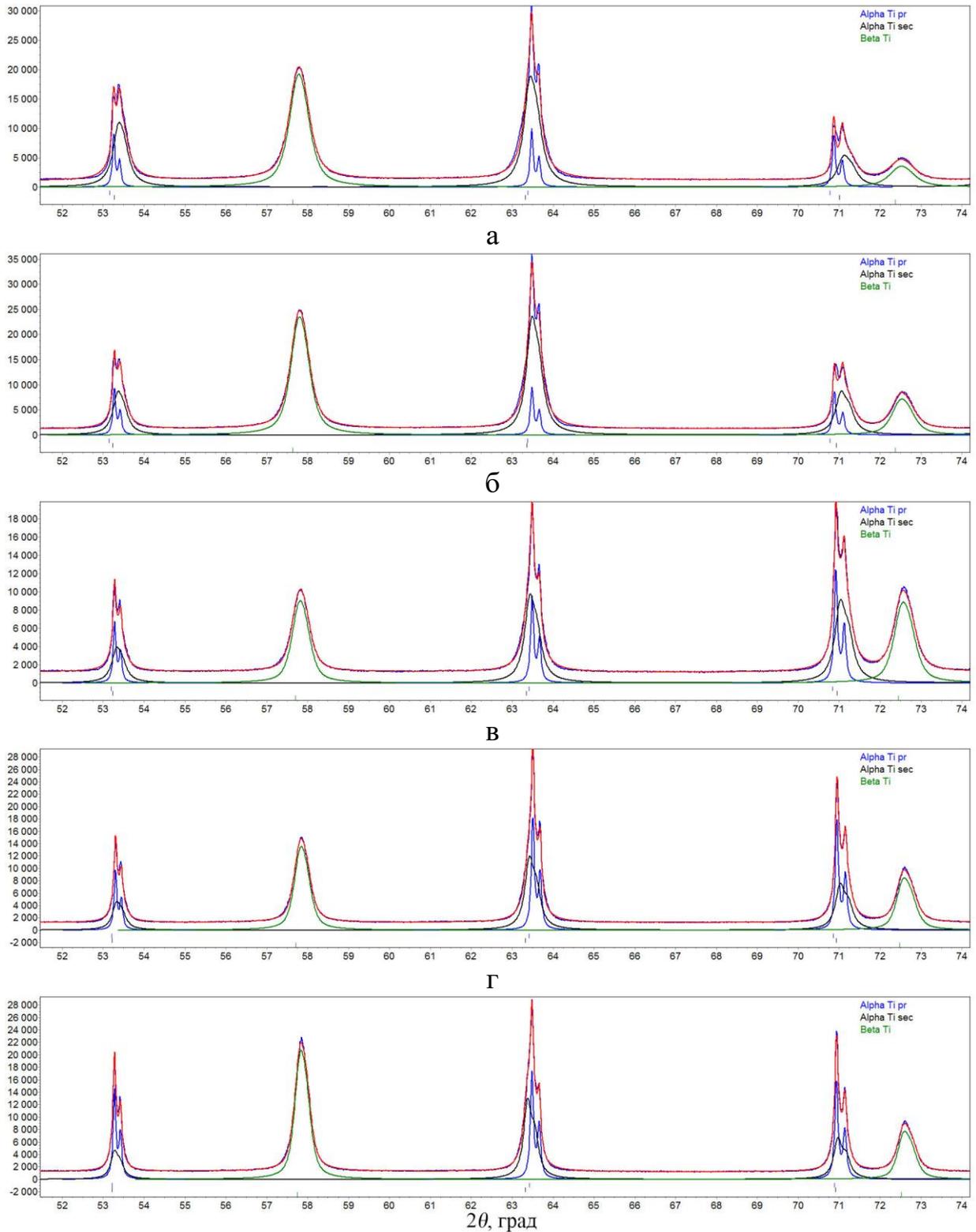


д

а – 2 ч.; б – 4 ч.; в – 8 ч.; г – 16 ч.; д – 32 ч.

синий цветом $\alpha_{\text{П}}$ - фаза, черный $\alpha_{\text{В}}$ - фаза, зеленый β - фаза

Рисунок 4.7 – Профиль линий фаз сплава Ti–10V–2Fe–3Al (0,034 масс. % C) после старения при 500 °С



а – 2 ч.; б – 4 ч.; в – 8 ч.; г – 16 ч.; д – 32 ч.

синий цветом $\alpha_{Ti\ pr}$ - фаза, черный $\alpha_{Ti\ sec}$ - фаза, зеленый β_{Ti} - фаза

Рисунок 4.8 – Профиль линий фаз сплава Ti–10V–2Fe–3Al (0,063 масс. % C) после старения при 500 °C

Дисперсность вторичной α_B - фазы, как было отмечено выше, зависит от продолжительности старения. При росте времени выдержки в ходе старения происходит увеличение толщины пластин вторичной α_B - фазы (рисунок 4.1 ÷ 4.3) и ширина её дифракционных линий на дифрактограммах уменьшается (рисунок 4.5 ÷ 4.8), что связано с увеличением размеров области когерентного рассеяния рентгеновского характеристического излучения от более толстых пластин. После старения продолжительностью 32 часа заметным становится начало разделения дифракционных линии вторичной α_B - фазы на $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ дублет (рисунок 4.6 ÷ 4.7д), что свидетельствует о приближении к верхнему пороговому уровню размера кристаллитов вторичной α_B - фазы, при котором размерный фактор перестаёт вносить существенный вклад в уширение линий [65].

В работе [91] было показано, что РСФА является эффективным инструментом для оценки дисперсности продуктов распада β - твердого раствора, и что размер ОКР сопоставим с толщиной пластин мелкодисперсной вторичной α_B - фазы. Полученные методом полнопрофильного РСФА изменения размеров ОКР вторичной α_B - фазы от продолжительности старения сплавов представлены на рисунке 4.9.

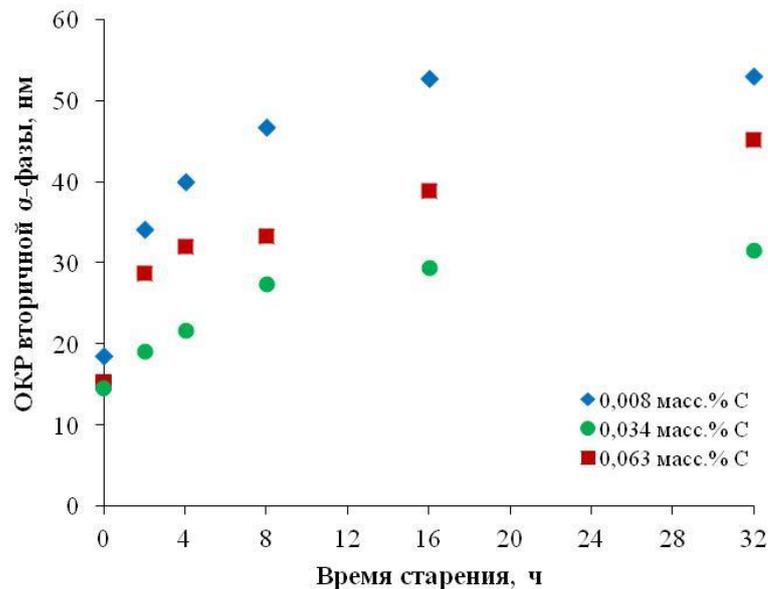


Рисунок 4.9 – Зависимость ОКР вторичной α_B - фазы от продолжительности старения (0,01, 2, 4, 8, 16, 32 ч.) при 500 °С в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода

Для исследованных химических составов сплава Ti–10V–2Fe–3Al наблюдается увеличение размера ОКР вторичной α_B - фазы от времени старения, что согласуется с данными микроструктуры (рисунки 4.1 ÷ 4.3). Анализ полученных зависимостей и микроструктуры позволяет сделать вывод, что дисперсность вторичной α_B - фазы в разных составах обусловлена, количеством центров зарождения в начальный период старения. Очевидно, чем больше центров, тем меньше размер частиц. Кроме того, в работе [26] при исследовании высоколегированных титановых сплавов, в том числе для сплава Ti–10V–2Fe–3Al обнаружено, что увеличение количества центров зарождения частиц уменьшает тенденцию к их росту и в результате уменьшается абсолютное изменение среднего размера частиц со временем [26]. Данная связь подтверждается экспериментально и в нашем случае, ОКР вторичной α_B - фазы увеличивается на 19, 13 и 17 нм, соответственно для 0,008, 0,034 и 0,63 масс. % углерода, при увеличении времени старения с 2 до 32 часов.

На рисунке 4.10 представлены зависимости твердости сплава Ti–10V–2Fe–3Al от времени старения при 500 °С и содержания углерода.

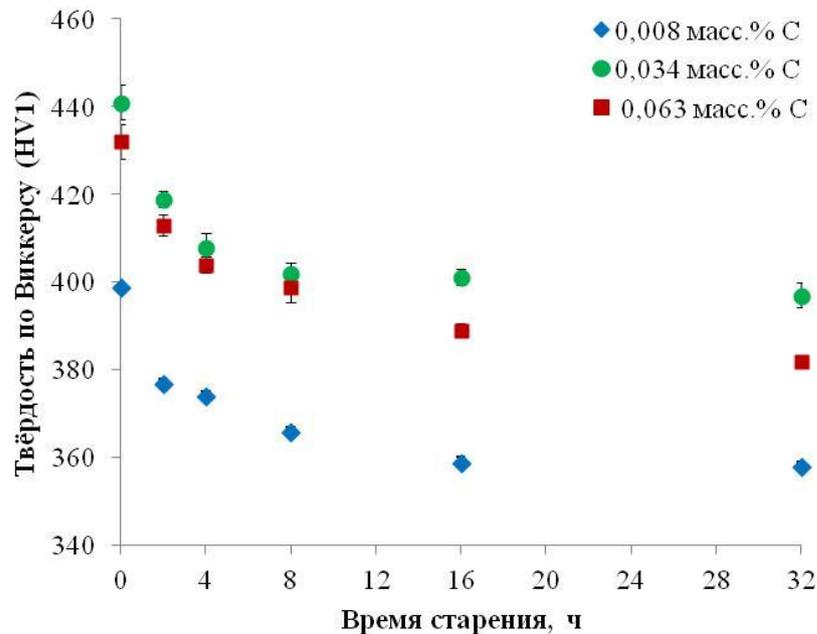


Рисунок 4.10 – Зависимость твердости по Виккерсу от продолжительности старения (0,01, 2, 4, 8, 16, 32 ч.) при 500 °С в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода

Твердость сплавов с содержанием 0,008 и 0,063 масс. % углерода после закалки составила соответственно 288 и 293 НV. После старения твердость сплавов по сравнению с закаленным состоянием повышается, что связано с выделением дисперсных частиц вторичной α_B - фазы (рисунок 4.1 ÷ 4.3). В то же время фиксируемый уровень упрочнения сплава по мере увеличения длительности старения при температуре 500 °С снижается (рисунок 4.10). Установленная зависимость изменения ОКР вторичной α_B - фазы от времени старения позволяет объяснить наблюдаемое отличие твердости между сплавами. Сопоставление данных по твердости и ОКР (рисунки 4.9 ÷ 4.10) показывает, что наблюдается характерная корреляция – при одинаковом времени старения уровень твердости выше в сплаве, имеющем меньшую величину ОКР (размер) вторичной α_B – фазы. При этом с увеличением содержания углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al дисперсность частиц вторичной α_B - фазы проходит через максимум вблизи предельной растворимости углерода в твердом растворе. Природа различной дисперсности α_B - фазы и твердости сплава при различном содержании углерода описана в следующем разделе данной главы.

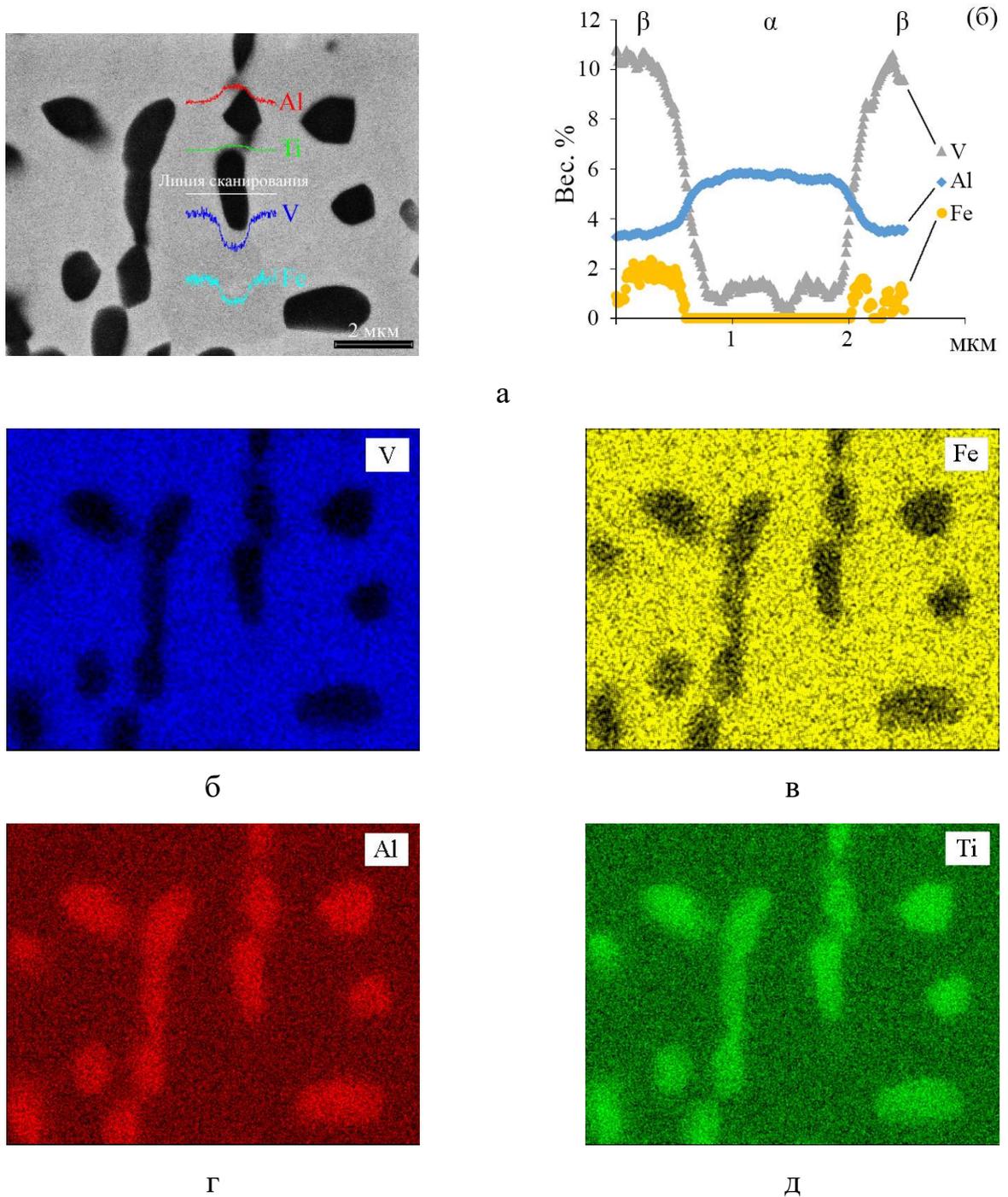
В работах [22, 28, 43, 92, 93] были продемонстрированы различные варианты зарождения вторичной α_B - фазы, образование которой может происходить как путем превращения из метастабильной фазы (α'' , ω), так и на небольшом расстоянии от границы раздела между матрицей и частицами метастабильных фаз, а также в местах локального обеднения состава матрицы β - стабилизаторами. Вторичная α_B - фаза в начальный момент старения может сосуществовать с α'' - фазой, но роль метастабильных фаз в ускорении образования вторичной α_B - фазы при нагреве к настоящему времени до конца не установлена.

4.2 Перераспределение легирующих элементов между фазами и закономерности изменения периодов кристаллических решёток фаз при старении

Механические свойства двухфазных титановых сплавов сильно зависят от параметров упрочняющей термической обработки, поэтому крайне важно понимать какие изменения происходят в структуре сплава при старении. В настоящее время мало освещёнными являются вопросы диффузионного перераспределения легирующих элементов в процессе распада β - твёрдого раствора. Входящие в состав сплава Ti-10V-2Fe-3Al легирующие элементы имеют различную максимальную растворимость в фазах титана. Алюминий преимущественно растворяется в α - фазе, а ванадий и железо главным образом растворяются в β - фазе [38, 44, 94]. В работе [34] были получены данные по содержанию легирующих элементов в α - и β - фазе сплава Ti-10V-2Fe-3Al в зависимости от температуры закалки, так, например, с понижением температуры с 750 до 600 °С концентрация железа и ванадия в β - фазе увеличивается с 2 до 4 и с 11 до 18 масс. %, соответственно.

В [47] было установлено, что зависящая от времени диффузия α - и β - стабилизаторов в процессе старения сплава Ti-10V-2Fe-3Al обуславливает состав фаз, поэтому окончательное содержание элементов в фазах может объяснить поведение твердости сплава при старении. В связи с этим, исследование данных явлений необходимо для углубления понимания структурно-фазовых превращений, происходящих в двухфазных титановых сплавах при термической обработке и их взаимосвязи с механическими свойствами. Насколько известно, для сплава Ti-10V-2Fe-3Al нет исследований, которые продемонстрировали бы влияние перераспределения элементов между β - фазой, первичной и вторичной α - фазами на соответствующее изменение их кристаллических решеток во время старения.

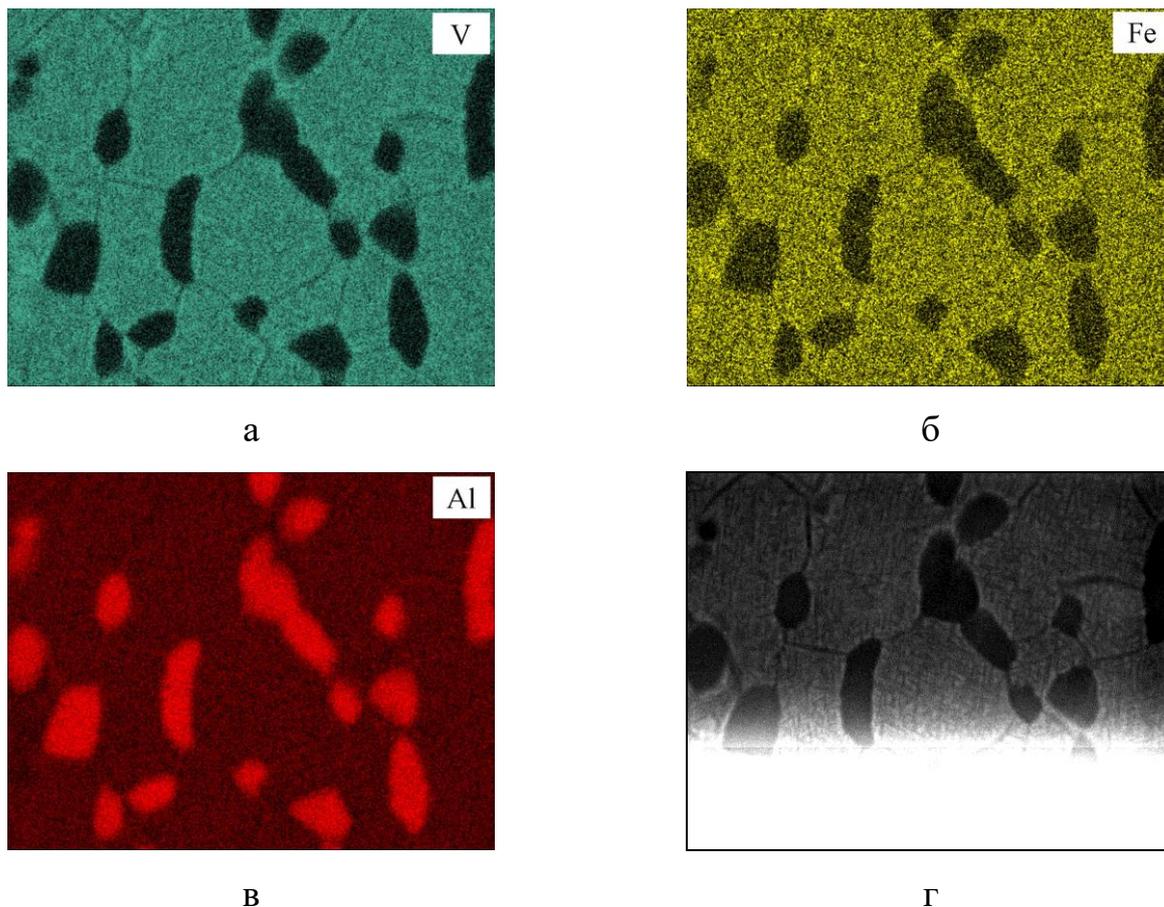
На рисунках 4.11 и 4.12 представлено распределение химических элементов между фазами сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,008 масс. % С после закалки и старения 32 часа при 500 °С.



а – при сканировании по линии; б ÷ д – карты распределения элементов между фазами

Рисунок 4.11 – Распределение химических элементов между фазами сплава Ti–10V–2Fe–3Al с 0,008 масс. % С после закалки

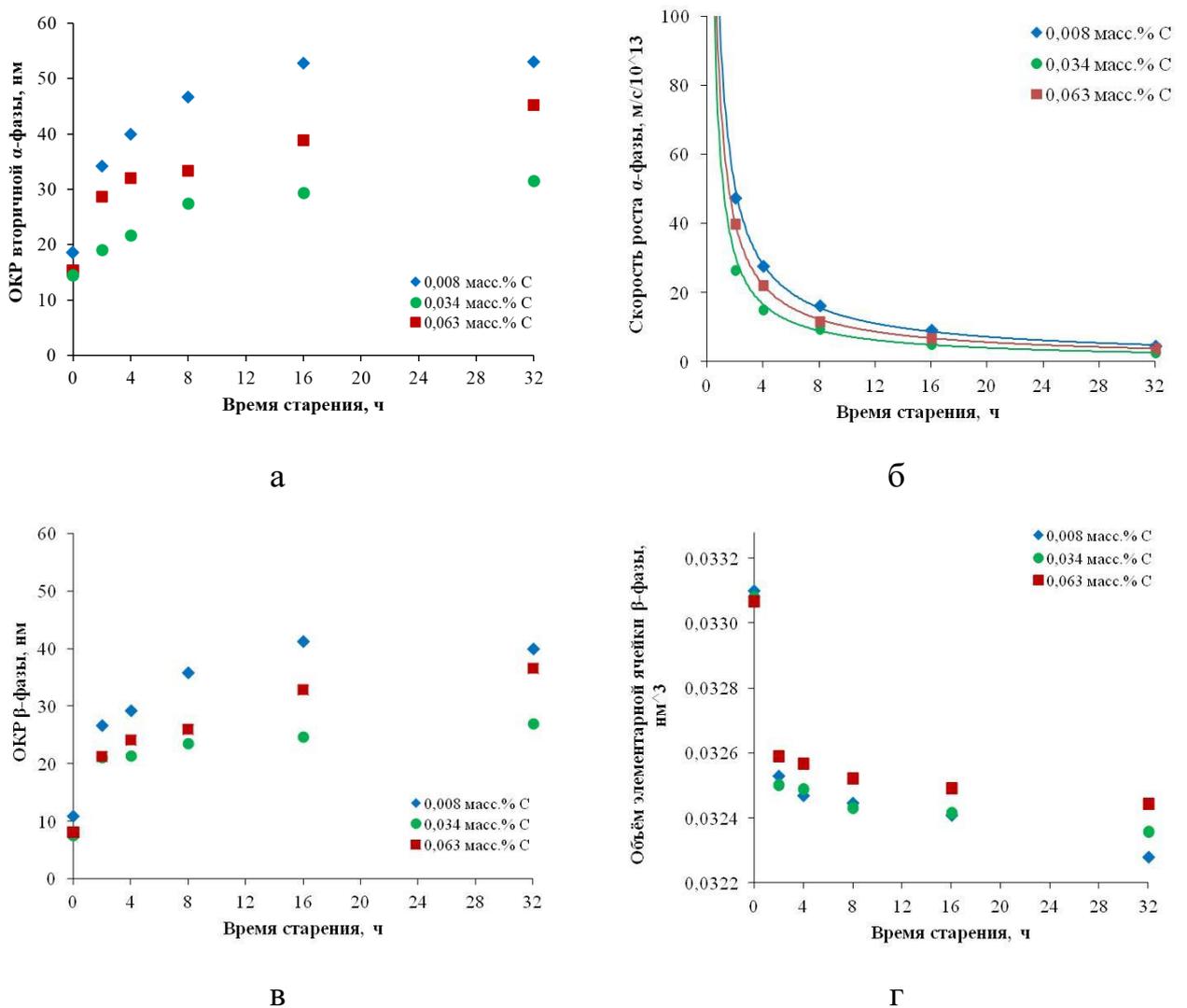
Использованный метод микрорентгеноспектрального анализа не позволяет исследовать химический состав вторичной α_B - фазы ввиду недостаточной разрешающей способности метода, так как толщина пластинок вторичной α_B - фазы менее 100 нм. На картах химического состава образца после старения можно обособленно выделить лишь локальные области вторичной α - фазы, образующейся на границах и субграницах при старении (рисунок 4.12а).



а ÷ в - карты распределения элементов между фазами; г – снимок РЭМ
 Рисунок 4.12 – Распределения химических элементов между фазами сплава
 Ti-10V-2Fe-3Al с 0,008 масс. % С после старения 32 часа при 500 °С

Для оценки перераспределения легирующих элементов между фазами при старении использованы представленные выше результаты полнопрофильного РСФА дифрактограмм (рисунки 4.5 ÷ 4.8). Проведен расчет параметров кристаллических решеток первичной и вторичной α - фазы, β - фазы в сплаве

Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода после старения. Полученные зависимости показаны на рисунке 4.13.

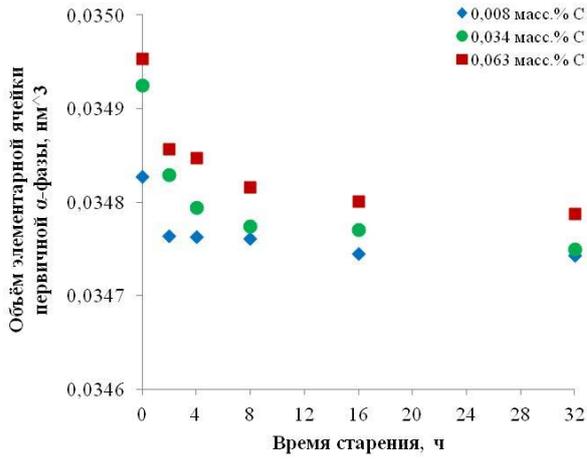


а – ОКР вторичной $\alpha_{\text{в}}$ – фазы; б – скорость роста ОКР $\alpha_{\text{в}}$ – фазы;

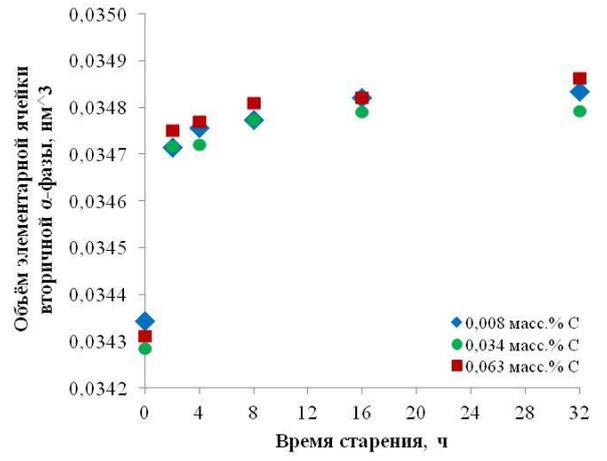
в, г – объём элементарной ячейки и период решётки β - фазы;

д ÷ м – объём элементарной ячейки, периоды решетки, параметр c/a $\alpha_{\text{п, в}}$ - фазы

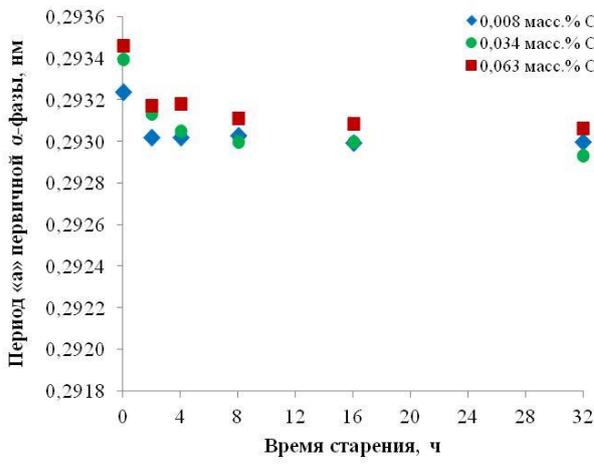
Рисунок 4.13 – Зависимость параметров, фиксируемых после старения фаз, в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с 0,008 ÷ 0,063 масс. % углерода от длительности выдержки при температуре старения 500 °С



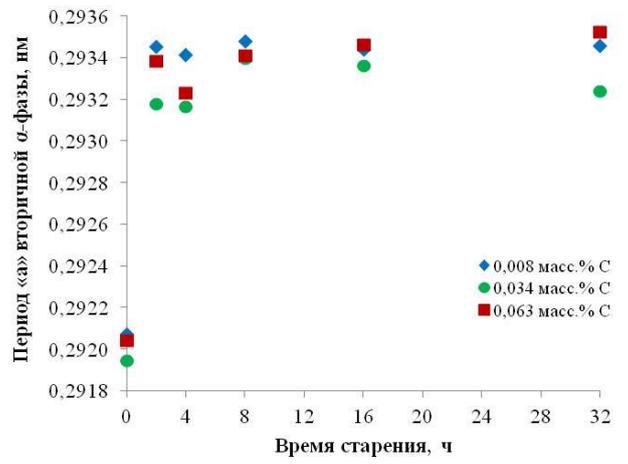
Д



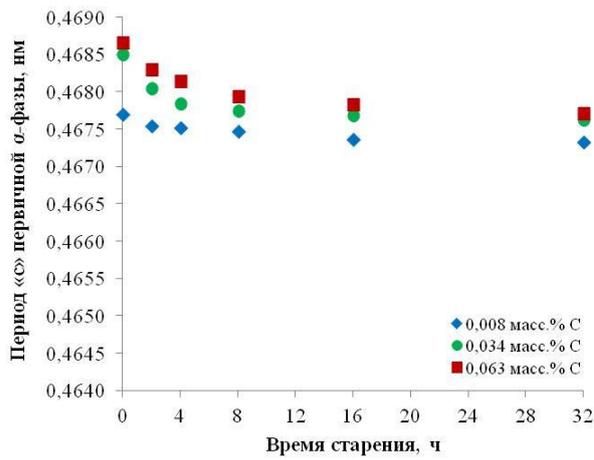
е



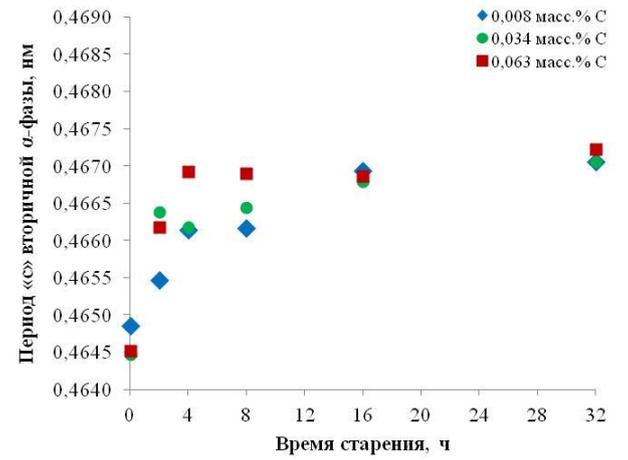
Ж



з

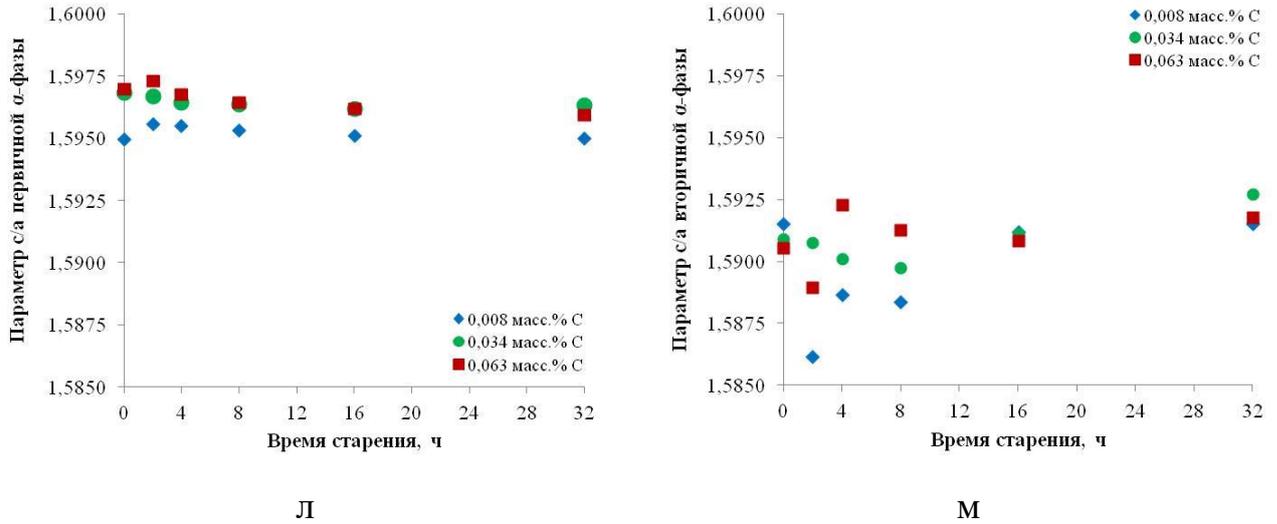


И



К

Продолжение рисунка 4.13



Продолжение рисунка 4.13

Результаты изменения ОКР вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы (рисунок 4.13 а) в зависимости от времени старения позволяют оценить скорость роста вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы ($V_{\text{ОКР}\alpha_{\text{В}}}$), рисунок 4.13б, которая была определена по формуле 4.1:

$$V_{\text{ОКР}\alpha_{\text{В}}} = \frac{d_{\text{ОКР}\alpha_{\text{В}}}}{t_{\text{стар}}} \quad (4.1)$$

где:

$V_{\text{ОКР}\alpha_{\text{В}}}$ – скорость ОКР вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы в зависимости от времени старения, м/сек $\cdot 10^{-13}$;

$d_{\text{ОКР}\alpha_{\text{В}}}$ – размер ОКР вторичной $\alpha_{\text{В}}$ – фазы, нм;

$t_{\text{стар}}$ – время старения, сек.

В начальный момент старения движущая сила превращения $\beta \rightarrow \alpha_{\text{В}}$ максимальная, скорость роста после 30 минут составляет свыше $90 \cdot 10^{-13}$ м/с, далее она снижается и после 32 часов составляет около $4,6 \cdot 10^{-13}$ м/с. Полученная скорость роста ОКР вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы порядка 10^{-13} м/с, что существенно выше скорости диффузии алюминия, ванадия и железа в α - фазе при температуре старения 500 °С, коэффициент диффузии (D) этих элементов соответственно $9,6 \cdot 10^{-25}$, $7,3 \cdot 10^{-22}$ и $4,4 \cdot 10^{-14}$ м²/с [95, 96]. Коэффициент диффузии алюминия в β - фазе при 500 °С составляет порядка $6,3 \cdot 10^{-18}$ м²/с [97]. Поэтому изменение химического состава вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы происходит существенно медленнее,

чем её рост. Согласно экспериментальным данным, [37] в начальный момент старения сплава Ti–10V–2Fe–3Al концентрация химических элементов в образовавшейся вторичной α_B - фазе существенно не отличается от их концентрации в β - фазе.

В ходе старения происходит распад β - твердого раствора, объёмная доля β - фазы в структуре уменьшается, и, стремясь к равновесию, ванадий и железо диффундируют из образовавшейся вторичной α_B - фазы в оставшийся β - твердый раствор, алюминий диффундирует из β - фазы во вторичную α_B - фазу, при этом в единице объёма β - фазы концентрация ванадия и железа увеличивается, что приводит к уменьшению объёма элементарной ячейки, периода β - фазы (рисунок 4.13 в, г). С увеличением продолжительности старения от закаленного состояния до 32 часов разница изменения объема элементарной ячейки β - фазы составляет величину порядка $0,0015 \div 0,0017 \text{ нм}^3$. Изменяется так же ОКР β - фазы, который может характеризовать ее среднюю толщину между пластинками вторичной α_B - фазы, увеличиваясь со временем старения от 2-х до 32 часов (рисунок 4.13 в).

Увеличение расстояния между пластинами вторичной α_B - фазы приводит к увеличению пути свободного скольжения дислокаций, что снижает прочностные характеристики сплава, в частности – твердость (рисунок 4.10).

Перераспределение легирующих элементов влияет на объёмы элементарной ячейки, периоды и параметр c/a кристаллической решетки первичной и вторичной α - фазы (рисунок 4.13 д ÷ м). Алюминий, ванадий и железо, как известно [15], уменьшают периоды кристаллической решетки α - фазы, но в разной степени влияют на них. В начальный момент старения содержание основных легирующих элементов ванадия и железа во вторичной α_B - фазе высокое и близко к содержанию этих элементов в β - фазе, а содержание алюминия меньше относительно равновесного. С увеличением продолжительности старения до 32 часов наблюдается рост объема элементарной ячейки, периода a и c , параметра c/a вторичной α_B - фазы (рисунок 4.13 е, з, к, м), что связано с ее обеднением ванадием и железом и обогащением алюминием за счет их диффузионного

перераспределения с матричным β - твердым раствором. Снижение в ходе старения объема элементарной ячейки, периода a и c , параметра c/a первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы (рисунок 4.13 д, ж, и, л) объясняется, исходя из анализа данных работы по распределению легирующих элементов в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al в зависимости от температуры нагрева [34], её некоторым обогащением ванадием и железом и обеднением алюминием в ходе старения по сравнению с закаленным состоянием.

Известно, что увеличение концентрации алюминия приводит к повышению параметра c/a α - фазы (за счет большего снижения периода a , чем c), легирование ванадием снижает c/a (за счет большего снижения периода c , чем a) [98, 99]. По полученным данным после всех исследуемых выдержек при старении сплава Ti-10V-2Fe-3Al период c и соотношение c/a вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы меньше, чем у первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы (рисунок 4.13 и ÷ м), что связано с более высоким содержанием ванадия и железа во вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазе и меньшим относительно равновесного содержанием алюминия, вытекающих из данных работы [34]. Период a первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы ниже, чем у вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы, что объясняется большим содержанием алюминия в первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазе (рисунок 4.13 ж, з).

Углерод является элементом внедрения и повышает периоды решетки β - и α - фазы. Увеличение содержания углерода в сплаве от 0,008 до 0,063 масс. % приводит к повышению объема элементарной ячейки β - фазы на $\sim 0,1 \text{ \AA}^3$. Молибденовый эквивалент сплавов с содержанием 0,034 и 0,063 масс. % углерода отличается незначительно на 0,03 ед. (химический состав плавок по содержанию β - стабилизаторов отличается не существенно), поэтому наблюдаемую разницу значений объемов элементарной ячейки β - фазы в данных составах можно объяснить преимущественно влиянием углерода (рисунок 4.13 в).

Объем элементарной ячейки и период c $\alpha_{\text{П}}$ - фазы сплава с содержанием 0,008 масс. % углерода имеет минимальные значения после всех исследуемых выдержек при старении, в то время как сплав с 0,063 масс. % углерода – максимальные (рисунок 4.13 д, и). Данные факты хорошо объясняются известной зависимостью [38], что углерод влияет прежде всего на период c ГПУ решетки α - фазы и в меньшей степени на период a . Зависимость параметров решетки

вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы от продолжительности старения не имеет ярко выраженной корреляции с содержанием углерода в сплаве (рисунок 4.12 е, з, к, м), что вероятнее всего связано с протеканием процессов диффузионного перераспределения на первой ступени термообработки (нагреве под закалку в $(\alpha + \beta)$ - области), результатом которого является характерное для системы Ti-C [13] более значительное растворение углерода в первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазе по сравнению с метастабильным β - твердым раствором, состав которого перед старением в этом случае будет мало отличаться по углероду в пределах исследованных составов.

Для оценки влияния легирующих элементов в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al на параметры кристаллической решетки фаз был произведен расчет изменения объема элементарной ячейки кристаллических решеток β - и $\alpha_{\text{В}}$ - фаз после старения продолжительностью 32 часа относительно закаленного состояния для β - фазы и состояния после нагрева до 500 °С для $\alpha_{\text{В}}$ - фазы и сравнение расчетных значений с экспериментально полученными методом полнопрофильного РСФА.

Содержание алюминия, ванадия и железа в β - и α - фазе в равновесии при температурах, соответствующих I (закалке) и II (старению) ступени термообработки, были получены с помощью программного моделирования фазовых превращений в системе JMatPro (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Содержание легирующих элементов в равновесии при температуре обработки на I и II ступени сплава Ti-10V-2Fe-3Al с различным содержанием углерода по данным термодинамического расчета в программе-JMatPro

Содержание углерода в сплаве, масс. %	Температура, °С	Содержание в β - фазе, ат. %			Содержание в α - фазе, ат. %		
		Al	Fe	V	Al	Fe	V
0,008	750	5,01	1,82	10,32	6,34	0,01	1,62
	500	3,58	5,61	29,63	5,86	0,02	1,24
0,034	775	5,28	1,68	10,02	6,76	0,01	1,70
	500	3,71	5,47	30,14	6,11	0,02	1,29
0,063	780	5,15	1,72	10,16	6,72	0,01	1,75
	500	3,62	5,52	30,21	6,01	0,02	1,28

Изменение объема элементарной ячейки кристаллической решетки β - фазы было рассчитано как аддитивное влияние разницы (в равновесном состоянии при температуре обработки на I и II ступени сплава Ti-10V-2Fe-3Al, согласно JMatPro) концентрации легирующих элементов в данной фазе (алюминия, ванадия, железа) умноженных на коэффициент влияния легирующих элементов на параметры кристаллической решетки фазы [100, 101]. Изменение объема элементарной ячейки кристаллической решетки вторичной α_B - фазы было рассчитано как аддитивное влияние разницы химического состава в равновесном состоянии β - фазы при температуре обработки на I ступень сплава Ti-10V-2Fe-3Al и химического состава α - фазы при 500 °C (согласно JMatPro). Учитывались концентрации легирующих элементов (алюминия, ванадия) умноженные на коэффициент влияния легирующих элементов на параметры кристаллической решетки α - фазы (таблица 4.2) [102]. Влияние железа на параметры кристаллической решетки α - фазы не учитывалось, так как данный элемент имеет минимальную растворимость в α - фазе.

Таблица 4.2 – Коэффициенты, отражающие влияние добавления 1 ат. % легирующего элемента на объём элементарной ячейки α - и β - фазы (по данным из [97 ÷ 99, 101])

Элемент	ΔV_α нм ³ / ат. %	ΔV_β нм ³ / ат. %
Al	- 0,0000054	- 0,0000498
Fe	- 0,0001128	- 0,0001743
V	- 0,0000613	- 0,0000830

Полученные расчетные значения изменения объема элементарной ячейки кристаллической решетки β - и α - фазы имеют один порядок со значениями, полученными методом полнопрофильного РСФА (таблица 4.3).

Данные расчетного и экспериментально полученного объема элементарной ячейки фаз подтверждают, что природа изменения параметров кристаллической решетки фаз связана с перераспределением легирующих элементов в процессе старения. Наблюдаемые отличия, по-видимому, связаны с принятым приближением использования химического состава β - фазы после закалки в

качестве начального химического состава зародившейся вторичной α_B - фазы в процессе старения и неточностью рассчитанного в JMatPro равновесного химического состава α - фазы при 500 °С и фактического состава вторичной α_B - фазы, который отличается от расчетного равновесного в присутствии первичной α - фазы.

Таблица 4.3 – Расчетные и экспериментальные значения изменения объема элементарной ячейки β - и α - фазы сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения продолжительностью 32 часа относительно закаленного состояния для β - фазы и состояния после нагрева до 500 °С для α_B – фазы

№ состава	Содержание углерода, масс. %	ΔV_{β} , нм ³ (РСФА)	ΔV_{β} , нм ³ (расчёт)	ΔV_{α_B} , нм ³ (РСФА)	ΔV_{α_B} , нм ³ (расчёт)
1	0,008	-0,001707	-0,002193	0,00049	0,000552
2	0,034	-0,001602	-0,00225	0,00051	0,000531
3	0,063	-0,001502	-0,002251	0,00055	0,000540

4.3 Оценка вклада разных механизмов в упрочнение сплава

Ti–10V–2Fe–3Al при старении

Как было установлено выше (рисунок 4.10) в ходе старения эффект упрочнения снижается при длительных выдержках и одной из причин этого является укрупнение частиц вторичной α_B - фазы. Оценка величины упрочнения при старении за счет роста частиц вторичной α_B - фазы показала, что, если учитывать только дисперсионное упрочнение, твердость должна уменьшаться больше, чем фиксируется в эксперименте. Так после 2-х часового старения разница в твердости между состаренным и закаленным состоянием в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с 0,008 масс. % C, то есть упрочнение составляет 90 ± 2 HV (377 HV – 287 HV), а после 32-х часового старения 71 ± 2 HV (358 HV – 287 HV). В тоже время, согласно данных РСФА (рисунок 4.9) по ОКР, связанным с размером частиц вторичной α_B - фазы, увеличение продолжительности старения с 2-х до 32 часов приводит к росту ОКР в 1,55 раза (34 нм / 53 нм). Как известно

[103], эффект дисперсионного упрочнения обратно пропорционален размеру выделяющихся частиц:

$$\tau \approx Gb\sqrt{f/r} \quad (4.2)$$

где

τ – критическое сдвиговое напряжение;

G – модуль сдвига в β – матрице;

b – вектор Бюргерса в β – матрице;

f – объемная доля частиц вторичной α_B – фазы;

r – размер частиц вторичной α_B - фазы).

Используемое для расчетов в этом разделе минимальное исследованное в работе время старения при 500 °С составляет 2 часа, что превышает, согласно данных [22], время условного конца распада в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al, поэтому объемная доля частиц вторичной α_B – фазы (f) должна быть практически постоянна в интервале выдержек от 2 до 32 часов. Близкие значения будут иметь значения модуля сдвига(G), вектора Бюргерса (b). Из этого следует, что на величину τ главным образом влияет параметр r – размер частиц вторичной α_B - фазы. Поэтому, если эффект упрочнения связан только с дисперсностью частиц вторичной α_B - фазы, то после 32-часового старения его величина, исходя из оценки по вышеприведенному выражению, в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с 0,008 масс. % С не должна была превышать 58 ± 2 HV (90 HV / 1,55), а она на 13 ± 2 HV больше (71 ± 2 HV). То есть кроме дисперсионного упрочнения при увеличении времени старения в сплаве происходит дополнительное упрочнение, которое, исходя из результатов работы [47] можно связать с твердорастворным упрочнением β - матрицы в результате отмеченного ранее в разделе 4.2 ее обогащения по ванадию и железу в ходе старения. Оценим возможный порядок такого упрочнения опираясь на изменение периода решетки β – фазы (рисунок 4.13 в). По данным работ [37, 104] период ОЦК - решетки β - фазы зависит от содержания в ней алюминия, ванадия, железа (в ат. %) следующим образом:

$$a_{\beta} = 3,282 - (0,154 \cdot \% \text{Al} - 0,236 \cdot \% \text{V} - 0,5445 \cdot \% \text{Fe}) \cdot 10^{-2} (\text{Å}) \quad (4.3)$$

Анализ перераспределения легирующих элементов между фазами исследуемого химического состава сплава Ti–10V–2Fe–3Al при температуре закалки и старения был выполнен с помощью программного пакета JMatPro. Было рассчитано содержание алюминия, ванадия, железа в α - и β - фазе в равновесном состоянии, полученные результаты представлены в таблице 4.1. По полученным данным, содержание алюминия больше в α - фазе, а ванадий и железо преимущественно растворяются в β - фазе. Железо практически не растворяется в α - фазе, а растворимость ванадия в α - твёрдом растворе на порядок меньше, чем в β - фазе. В настоящее время не представляется возможным оценка химического состава первичной $\alpha_{\text{П}}$ - и вторичной $\alpha_{\text{В}}$ - фазы с помощью программного моделирования структурно-фазовых превращений. Поэтому данные в таблице 4.1 позволяют только приближенно оценить химический состав фаз в равновесии.

Перевод расчетного содержания ванадия и железа в сплаве в атомные проценты показал, что при температуре 500 °С расчетное отношение % V / % Fe составляет 5,33 / 1. В связи с этим, для простоты расчетов было решено считать содержание алюминия в β - фазе при увеличении времени старения постоянным и расчет вести исходно только через условное содержание железа. Сделав такие допущения оценено изменение содержания ванадия и железа в β - фазе при увеличении времени старения с 2-х до 32-х часов по следующей формуле:

$$\Delta a = a_{32} - a_2 = - 0,236 \cdot \Delta V - 0,5445 \cdot \Delta \text{Fe} = - 0,236 \cdot \Delta \text{Fe} \cdot 5,28 - 0,5445 \cdot \Delta \text{Fe} = - 1,8024 \cdot \Delta \text{Fe} \quad (4.4)$$

Получаем $\Delta a = - 0,8$ пм и тогда $\Delta \text{Fe} = 0,4439$ ат. % (0,517 масс. %), $\Delta V = 5,28 \cdot \Delta \text{Fe} = 2,366 \cdot$ ат. % (2,466 масс. %).

В результате обогащения β - матрицы ванадием и железом при увеличении времени старения с 2-х до 32-х часов, β - твердый раствор увеличивает свой прочностной молибденовый эквивалент [5] на:

$$\Delta \text{Mo} = 2,466 \cdot \% \text{V} / 1,7 + 0,517 \cdot \% \text{Fe} / 0,7 = 2,19 \quad (4.5)$$

что дает вклад в увеличение прочности:

$$\Delta\sigma = 50 \cdot \Delta Mo = 50 \cdot 2,19 = 109,5 \text{ МПа} \quad (4.6)$$

Для титановых сплавов известна связь между σ и HV [37, 44]:

$$\sigma = 9,81 / 3 \cdot HV \quad (4.7)$$

из которой

$$\Delta HV = 3 \cdot \Delta\sigma / 9,81 \quad (4.8)$$

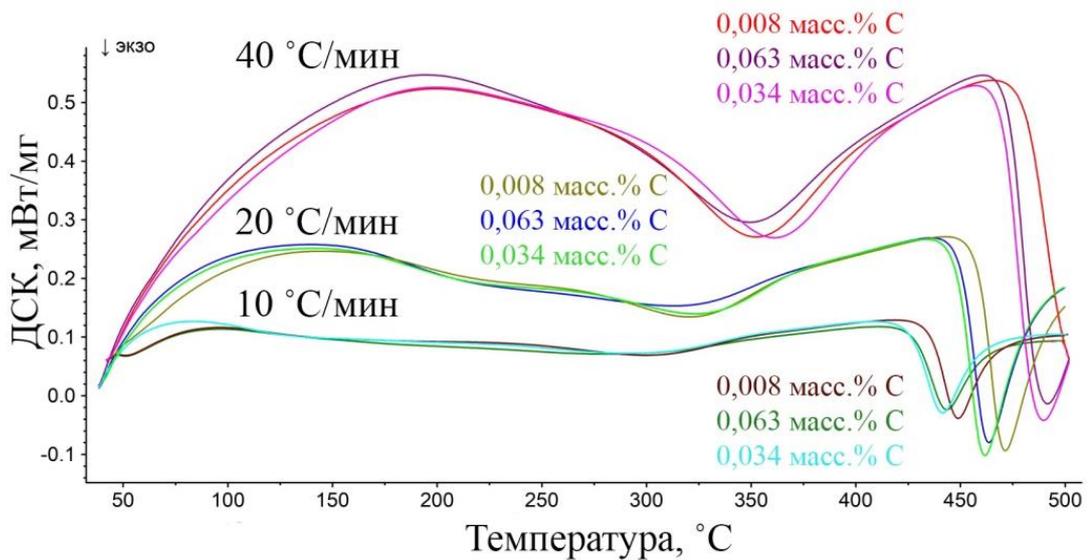
С учетом объемной доли β - фазы в структуре ($\approx 30\%$) прирост твердости по расчету составил $\Delta HV = (3 \cdot 109,5 \text{ МПа} / 9,81 \text{ м/с}^2) \cdot 0,3 = 10 \text{ HV}$. Произведенный расчет вклада твердорастворного упрочнения β - фазы за счет обогащения ванадием и железом при увеличении времени старения дал величину 10 HV, что в пределах ошибки 25 % дает необходимые $13 \pm 2 \text{ HV}$ чтобы компенсировать разупрочнение за счет роста частиц вторичной α_B - фазы.

4.4 Влияние скорости нагрева на выделение вторичной α_B – фазы в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al

К настоящему моменту мало освещенным вопросом является влияние скорости нагрева сплава Ti–10V–2Fe–3Al до температуры старения на механические свойства сплава. Известно, что инкубационный период образования вторичной α_B - фазы при старении в области температуры 500 °C составляет менее 100 секунд (рисунок 1.10) [26]. В ходе нагрева сплава при температурах 300 ÷ 400 °C в зависимости от скорости нагрева метастабильная β - фаза претерпевает превращение с образованием различной объемной доли мелкодисперсных фаз – гексагональной ω - фазы и орторомбической α'' - фазы [30]. Известно [28], что наличие данных фаз и различие в их объемной доле оказывает существенное влияние на дисперсность образующейся при старении вторичной α_B - фазы. Поэтому для исследования влияния скорости нагрева до температуры старения на образование вторичной α_B - фазы в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al было проведено исследование методом дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющем фиксировать при непрерывном нагреве с заданной скоростью протекание фазовых превращений по характерным эффектам на термограммах [105]. Закаленные с температуры ($T_{\text{шт}} - 45$) °С образцы сплава Ti–10V–2Fe–3Al с содержанием углерода 0,008, 0,034, 0,063 масс. % нагревали в платиновом тигле в атмосфере аргона на температуру 500 °С со скоростями 10, 20, 40 °С/мин и по достижении указанной температуры охлаждали в атмосфере аргона со скоростью 40 °С/мин. ДСК кривые нагрева образцов представлены на рисунке 4.14.

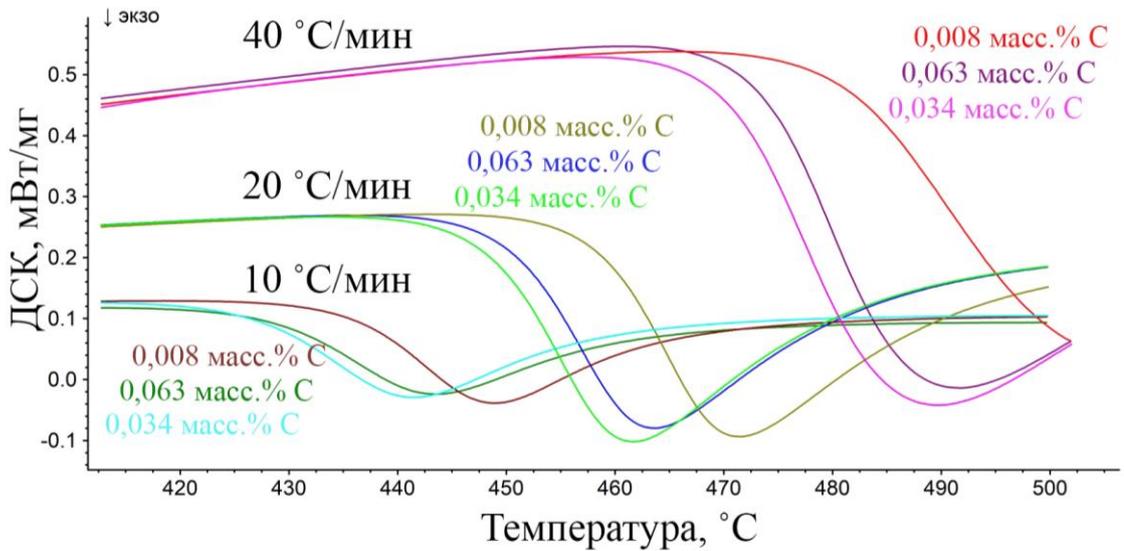
Анализ профиля ДСК кривых показал, что все шесть кривых имеют по два характерных ярко выраженных экзотермических эффекта, очевидно, связанных с разными стадиями распада метастабильного β - твердого раствора. Экзоэффекты смещаются в область больших температур с увеличением скорости нагрева.



а

а - начиная с комнатной температуры; б - с 410 °С

Рисунок 4.14 – ДСК - кривые нагрева на 500 °С с различными скоростями образцов из сплава Ti–10V–2Fe–3Al, содержащих 0,008; 0,034 и 0,063 масс. % углерода, в диапазоне температур



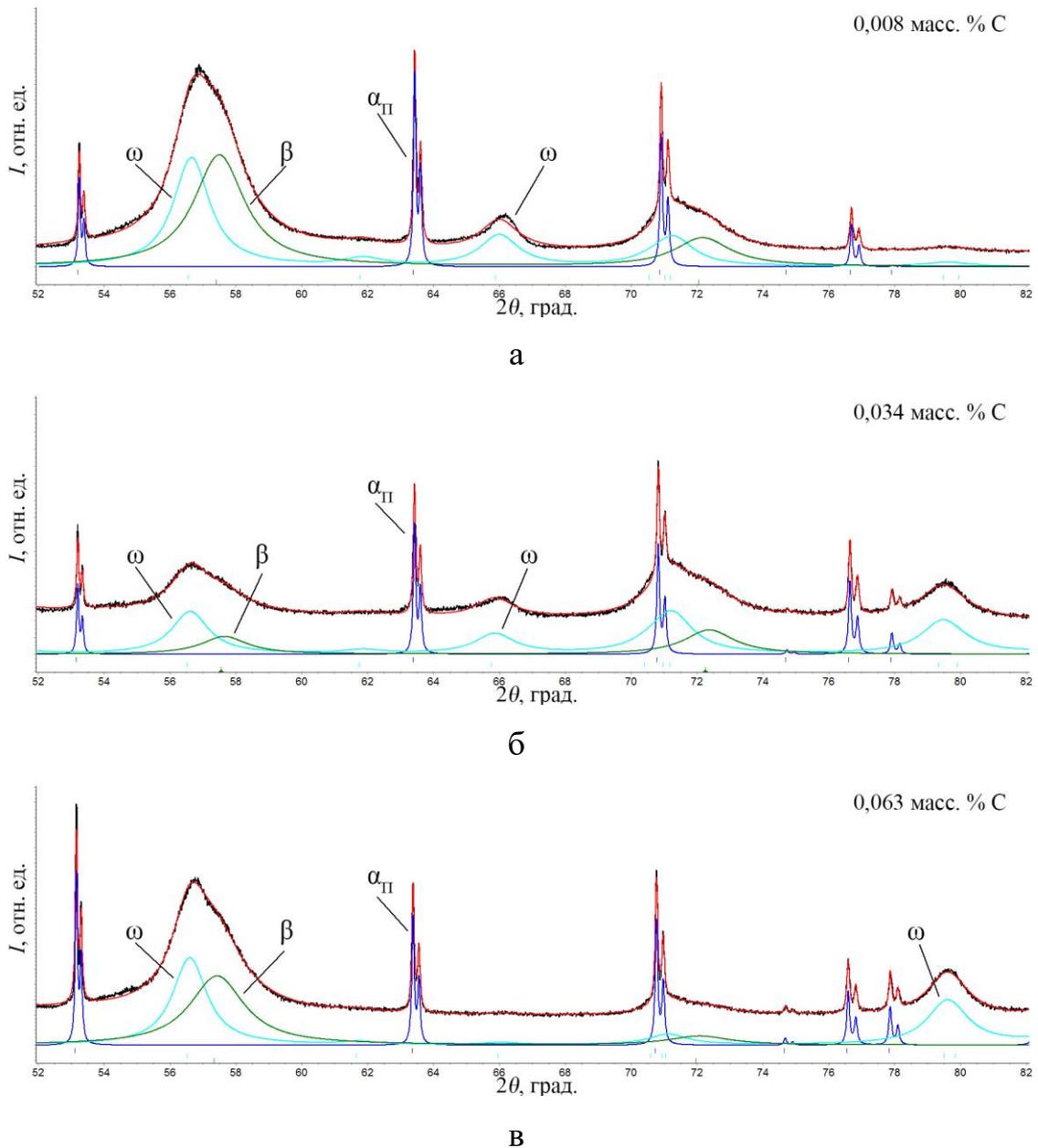
б

Продолжение рисунка 4.14

Первый экзотермический эффект, имеющий пики в области температур $290 \div 360$ °С, как было показано в работе [30], характеризует $\beta \rightarrow \omega$ - превращение, что подтверждается результатами рентгенографического исследования образцов, подвергнутых длительному старению в течение 98 часов при температуре 320 °С (рисунок 4.15), которая сопоставима с температурой экстремума низкотемпературного экзоэффекта (таблица 4.3).

На полученных дифрактограммах с образцов, состаренных при 320 °С, кроме дифракционных линий матричного β - твердого раствора и первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы обнаружены линии ω - фазы, которая имеет следующие параметры – у сплава с 0,008 масс. % С $a_{\omega} = 0,4583$ нм, $c_{\omega} = 0,2833$ нм, $c/a = 0,618$; у сплава с 0,034 масс. % С $a_{\omega} = 0,4585$ нм, $c_{\omega} = 0,2838$ нм, $c/a = 0,619$; у сплава с 0,063 масс. % С $a_{\omega} = 0,4594$ нм, $c_{\omega} = 0,2831$ нм, $c/a = 0,616$. Сравнительный анализ фиксируемых параметров кристаллической решетки ω – фазы в сплавах с разным содержанием углерода показал, что с повышением содержания углерода с 0,008 до 0,034 масс. % в сплаве наблюдается рост периодов решетки a и c ω - фазы, а вместе с ними и параметра c/a . Аналогичным образом углерод влияет на параметры решетки первичной $\alpha_{\text{П}}$ - фазы, которые сохраняются на уровне закаленного состояния после старения при 320 °С. Повышение содержания

углерода в сплаве до 0,063 масс. % приводит к повышению периода решетки a ω - фазы и снижению периода c и параметра c/a .

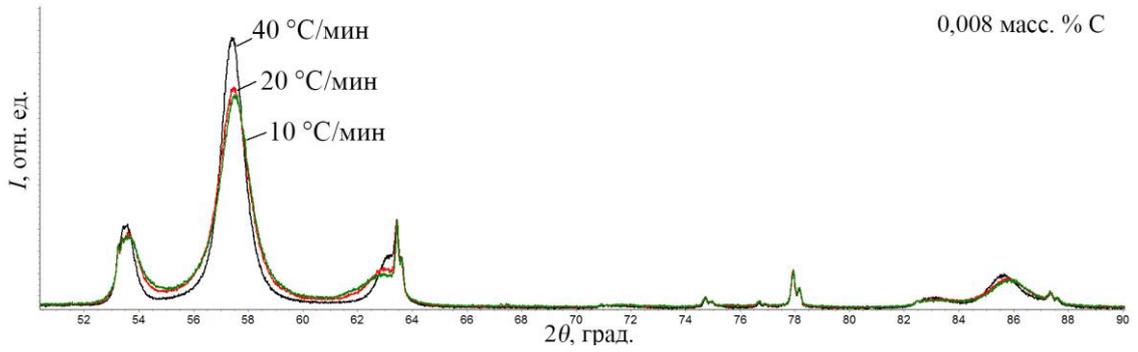


а – 0,008 масс. % С; б – 0,034 масс. % С; в – 0,063 масс. % С

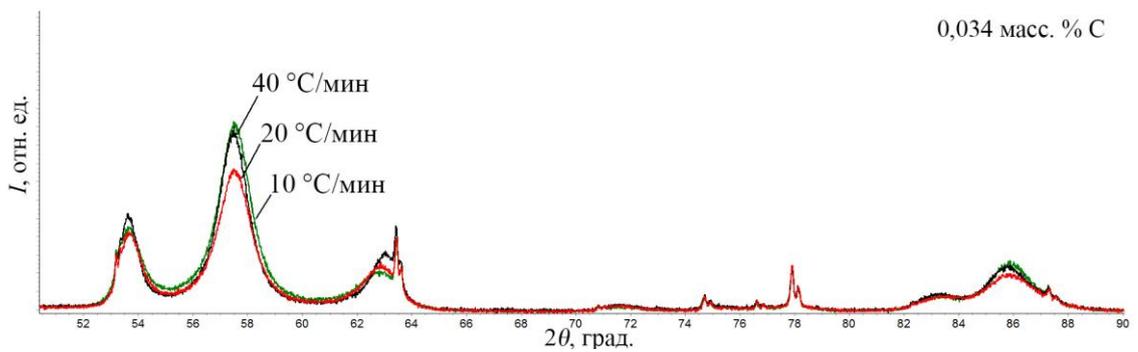
Рисунок 4.15 – Дифрактограммы сплава Ti-10V-2Fe-3Al после старения при 320 °С в течение 98 часов

Второй экзотермический эффект с пиками в области температур 440 ÷ 500 °С, согласно данных РСФА, приведенных ниже (рисунок 4.16), связан с протеканием при распаде $\beta \rightarrow \alpha_V$ (α'') превращения, где α_V - это вторичная

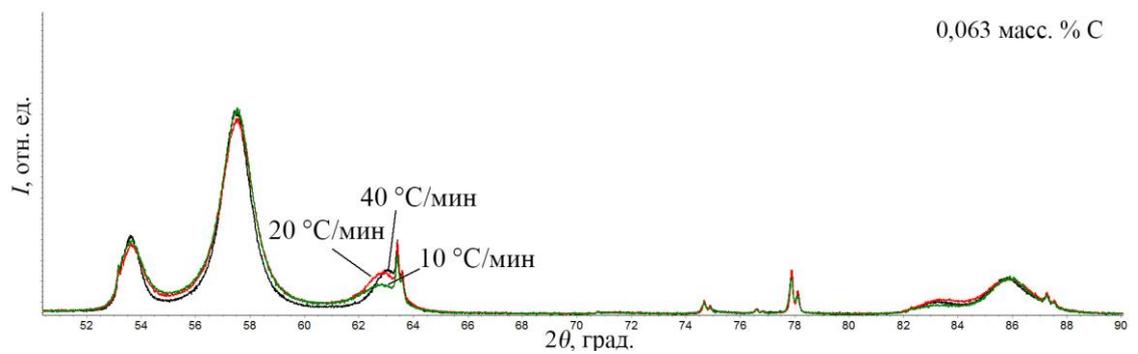
α_B - фаза с ГПУ – решеткой, а α'' – это промежуточная α'' - фаза с ромбической решеткой.



а



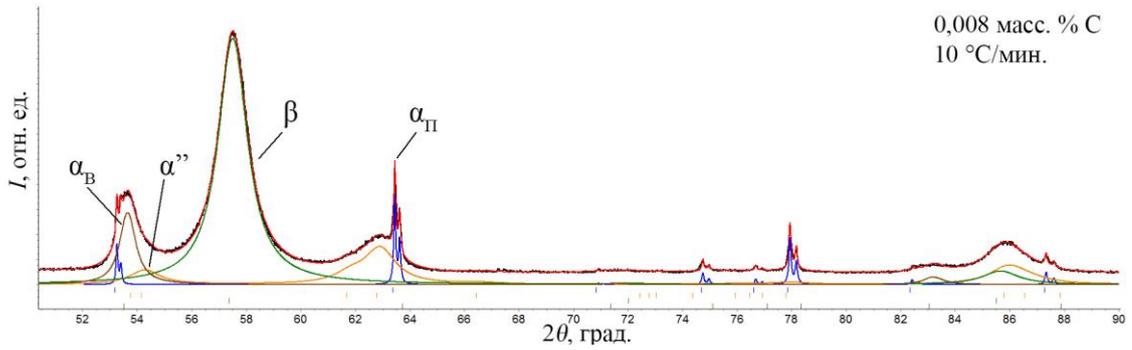
б



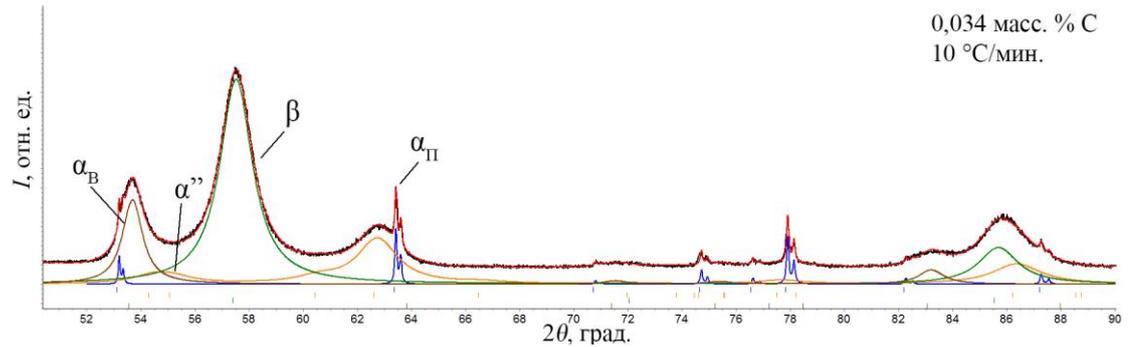
в

а, г - 0,008 масс. % С; б, д - 0,034 масс. % С; в, е – 0,063 масс. % С

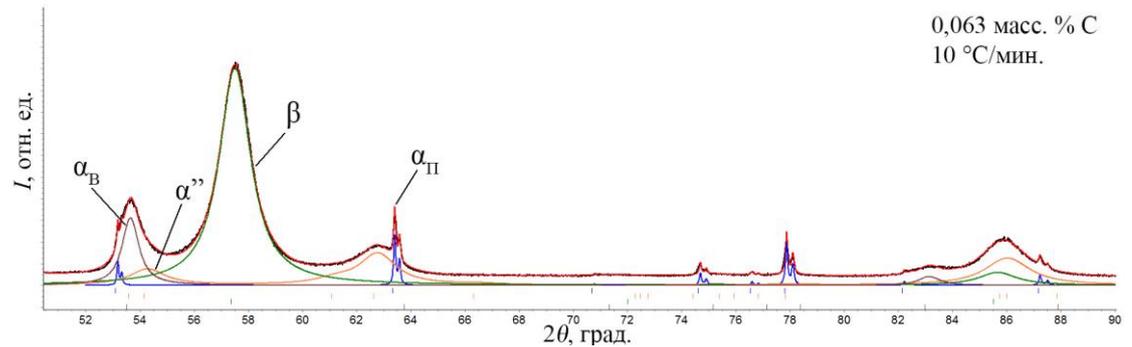
Рисунок 4.16 – Дифрактограммы сплава Ti–10V–2Fe–3Al с профилями линий фаз после нагрева с различными скоростями до 500 °С



Г



Д



е

Продолжение рисунка 4.16

В таблице 4.4 представлены ДСК данные по температуре экстремумов экзоэффектов, вызванных выделением ω - и α_B (α'') - фаз в исследованных образцах при разных скоростях нагрева на вторую ступень упрочняющей термической обработки. Сравнительный анализ полученных температур показал, что увеличение скорости нагрева сплавов с 10 до 40 °С/мин приводит к повышению температур пиков экзоэффектов, соответствующих выделению ω - и α_B (α'') - фаз, примерно на 70 и 50 градусов, соответственно (таблица 4.4). При содержании в сплаве меньшего количества углерода (0,008 масс. %)

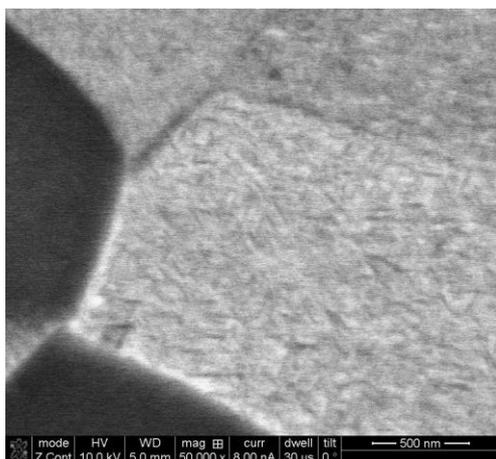
соответствующие пики выделения $\alpha_B (\alpha'')$ - фаз выше на $7 \div 10$ °С, чем при 0,034 и 0,063 масс. %.

Таблица 4.4 – Температуры пиков экзотермических эффектов на ДСК кривых, связанных с образованием ω - и $\alpha_B (\alpha'')$ - фаз в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с содержанием 0,008, 0,034, 0,063 масс. % углерода при нагреве на температуру старения 500 °С

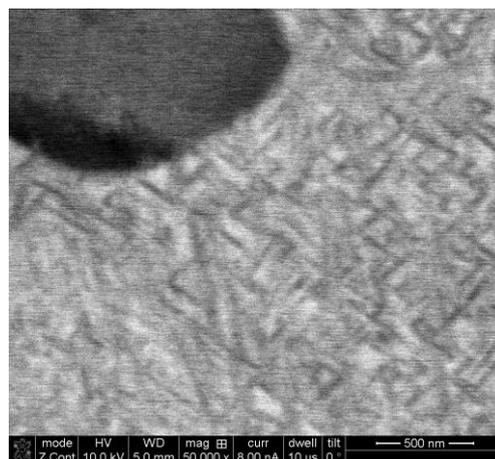
Скорость нагрева, °С/мин	0,008 масс. % С		0,034 масс. % С		0,063 масс. % С	
	ω - фаза	$\alpha_B (\alpha'')$ - фазы	ω - фаза	$\alpha_B (\alpha'')$ - фазы	ω - фаза	$\alpha_B (\alpha'')$ - фазы
10	300	449	291	442	283	444
20	320	471	323	462	313	464
40	352	выше 500	361	490	350	492

Микроструктура предварительно закаленных с температуры ($T_{\text{шт}} - 45$) °С образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al после непрерывного нагрева до 500 °С и последующего охлаждения представлена на рисунке 4.17. Сравнительный анализ структуры образцов до и после непрерывного нагрева показал, что в процессе нагрева образцов на температуру старения со всеми исследуемыми скоростями происходит распад закалённой β - матрицы (светлого контраста на снимках) с образованием однородно распределенных мелкодисперсных вторичных частиц пластинчатой морфологии (рис. 4.17 а ÷ е). При скорости нагрева 20 °С/мин вторичные частицы намного дисперснее, чем после нагрева со скоростью 40 °С/мин.

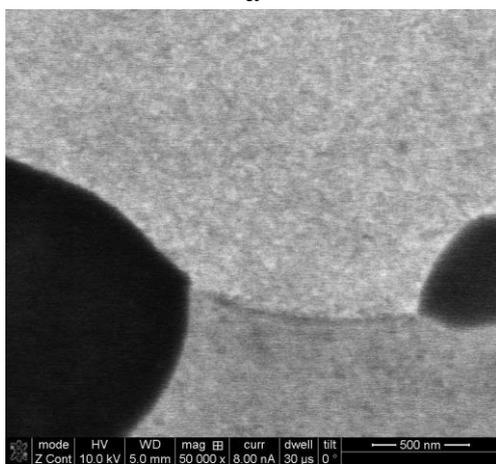
Повышение содержания углерода в сплаве так же приводит к увеличению дисперсности вторичных частиц, пластины которых практически не различимы на снимках РЭМ после нагрева со скоростью 20 °С/мин образца сплава с 0,063 масс. % углерода. Таким образом, видно, что размер, образующихся при одинаковой температуре старения сплава, вторичных пластин зависит от скорости нагрева и от содержания углерода в сплаве.



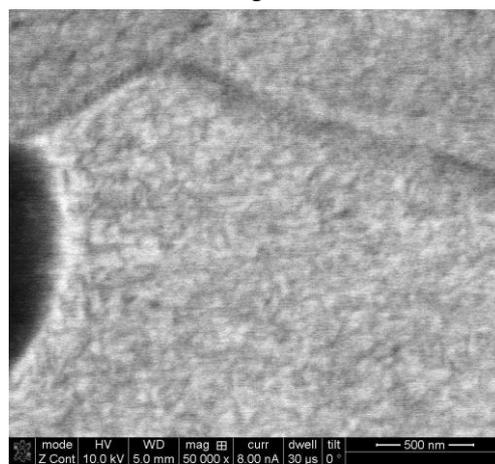
а



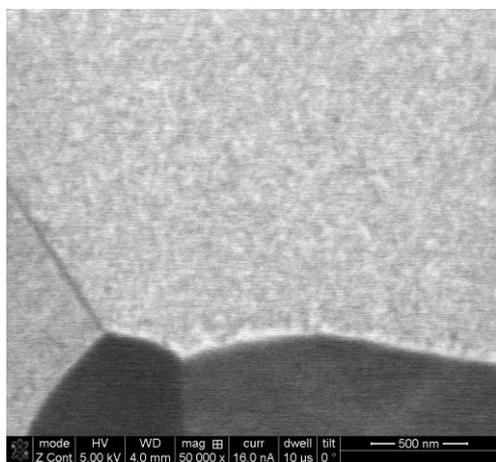
б



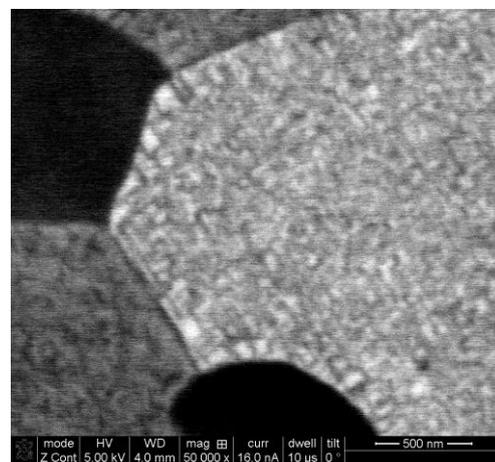
в



г



д



е

а – 20 °С / мин. (0,008 масс. % С); б – 40 °С / мин. (0,008 масс. % С);

в – 20 °С / мин. (0,034 масс. % С); г – 40 °С / мин. (0,034 масс. % С);

д – 20 °С / мин. (0,063 масс. % С); е – 40 °С / мин. (0,063 масс. % С)

Рисунок 4.17 – Микроструктура сплава Ti–10V–2Fe–3Al после нагрева на 500 °С со скоростями

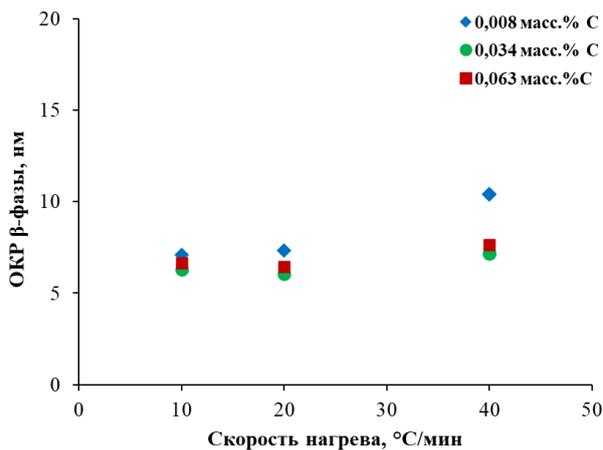
Качественная оценка размера вторичных частиц α_B (α'') - фаз, образующихся при непрерывном нагреве, может быть получена методом полнопрофильного анализа дифрактограмм, если размеры частиц менее 60 нм [5]. В работе [30] показано, что ромбичность α'' - фазы при повышении температуры уменьшается, и при 500 °С данная фаза имеет близкие периоды кристаллической решетки с α_B - фазой, поэтому идентификация пиков от этой фазы на дифрактограмме затруднена. Путем сравнения вариантов расчета полного профиля полученных дифрактограмм с данной фазой и без неё, минимальный весовой фактор недостоверности (Rwp) дифрактограмм имеет система с α'' - фазой, что свидетельствует о её наличии в исследуемых образцах после нагрева до 500° С. На рисунке 4.16 приведены данные полнопрофильного анализа дифрактограмм образцов, подвергнутых непрерывному нагреву. По этим данным после нагрева до 500 °С и последующего охлаждения в структуре сплавов присутствуют четыре фазы - α_{II} , α_B , α'' , β . Распад при старении β - твердого раствора с образованием α_B , α'' - фаз по промежуточному механизму наблюдался в работе [106].

В результате расчета дифрактограмм были определены параметры решеток фиксируемых фаз и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) α_B -, α'' -, β - фаз (таблица 4.5, рисунок 4.18). Анализ этих результатов позволил выявить следующие закономерности.

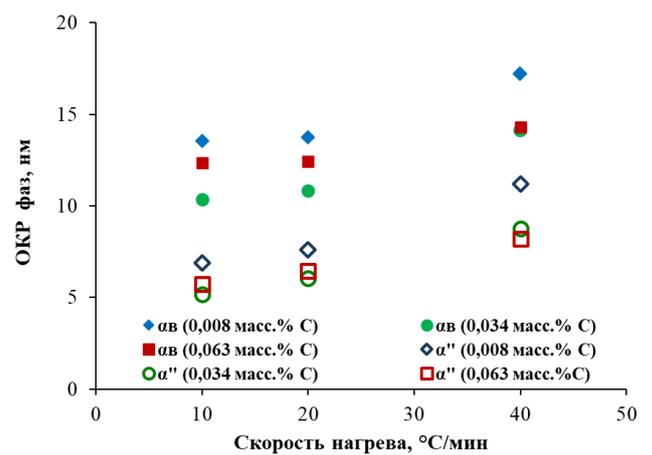
В сплаве одного состава, подвергнутом нагреву с различными скоростями, с повышением скорости нагрева имеют тенденцию к увеличению – период решетки матричного β - твердого раствора, ОКР β - матрицы, вторых фаз (α_B , α''), ромбичность α'' - фазы, характеризуемая уровнем различия периода a и параметра $b/\sqrt{3}$ в кристаллической решетке α'' - фазы, а параметр c/a для ГПУ решетки первичной и вторичной α - фазы, наоборот, к снижению (рисунок 4.18 г, а, б, ж, е).

Таблица 4.5 – Твердость сплава Ti–10V–2Fe–3Al с содержанием 0,008, 0,034 и 0,063 масс. % углерода в зависимости от скорости нагрева на температуру старения 500 °С

Содержание углерода	Состояние	HV	ОКР β , нм	ОКР α_B , нм	ОКР α'' , нм
0,008 масс. %	40 °С/мин	400	10,4	17,2	11,2
	20 °С/мин	430	7,4	13,8	7,6
	10 °С/мин	435	7,2	13,5	6,9
0,034 масс. %	40 °С/мин	440	7,1	14,1	8,7
	20 °С/мин	460	6,0	10,8	6,0
	10 °С/мин	460	6,4	10,3	5,2
0,063 масс. %	40 °С/мин	430	7,6	14,3	8,2
	20 °С/мин	450	6,4	12,4	6,4
	10 °С/мин	455	6,6	12,3	5,7



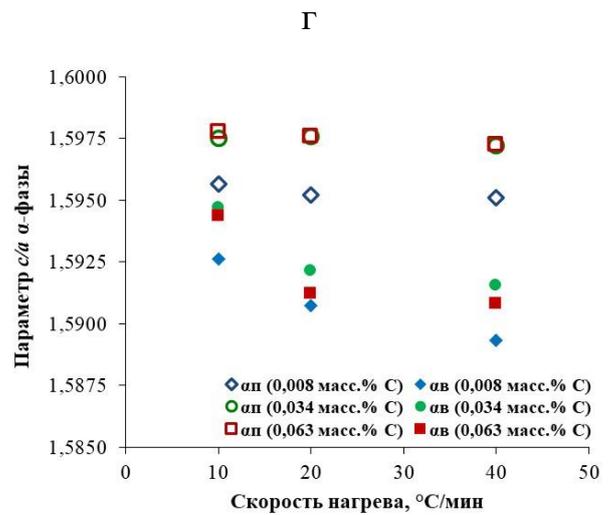
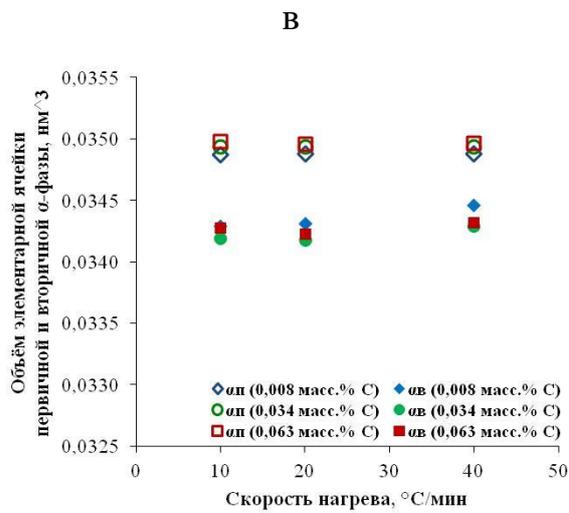
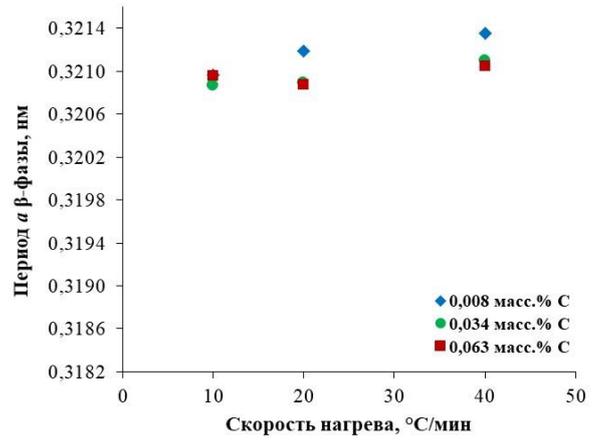
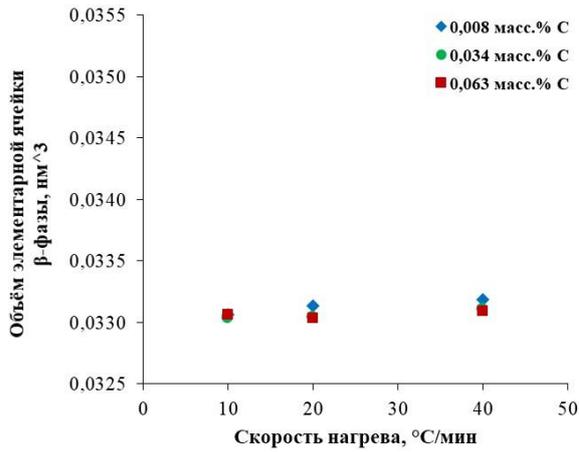
а



б

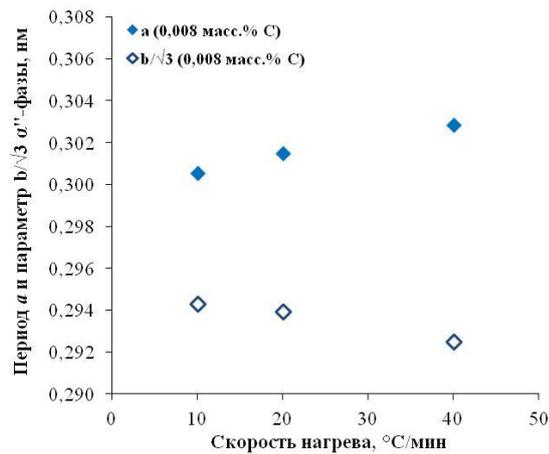
а - ОКР β - фазы; б - ОКР α_B -, α'' - фаз; в - объем элементарной ячейки β - фазы; г - период a β - фазы; д - объем элементарной ячейки α_{II} -, α_B - фаз; е - параметр c/a α_{II} -, α_B - фаз; ж - ромбичность α'' - фазы

Рисунок 4.18 – Зависимость параметров фаз, фиксируемых после старения, в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al с 0,008 ÷ 0,063 масс. % углерода от скорости нагрева на температуру старения 500 °С



Д

е



Ж

Продолжение рисунка 4.18

Наблюдаемое влияние скорости нагрева на параметры фаз мы связываем с отмеченным выше при исследовании методом ДСК (рисунок 4.17, таблица 4.3)

более поздним по температуре развитием процессов распада в β - твердом растворе с выделением вторых фаз (α_B , α'') и менее полным протеканием процессов установления термодинамического равновесного химического состава во вторичной α - фазе при увеличении скорости непрерывного нагрева. В результате этого, в матричном β - твердом растворе менее полно реализуется процесс его распада при нагреве и, соответственно, он менее обогащается в ходе распада β - стабилизаторами (ванадием, железом), способствующими снижению периода его решетки [38], а в первичной и вторичной α (α'') - фазах, наоборот, сохраняется повышенное содержание β - стабилизаторов, в первую очередь, ванадия, который, как известно, способствует снижению параметра c/a [99] и увеличению ромбичности α'' - фазы [107].

Повышение температуры начала превращения при непрерывном нагреве с более высокой скоростью способствует образованию зародышей вторых фаз большего размера, приводя к увеличению получаемых из дифрактограмм значений ОКР для этих фаз после обработки. В исследуемых сплавах величина ОКР α_B - фазы примерно в $1,5 \div 2$ раза больше, чем значения ОКР для α'' - фазы и разница между ними уменьшается при повышении скорости непрерывного нагрева (рисунок 4.18 б). По-нашему мнению, это связано с тем, что образование α'' - фазы при распаде β - твердого раствора начинается раньше, чем α_B - фазы и поэтому размер зародышей и, соответственно, выделений α'' - фазы меньше. При повышении скорости нагрева сокращается еще и время на рост этих фаз, особенно α_B - фазы, что способствует уменьшению разницы в размерах ОКР α_B и α'' - фаз.

Необходимо отметить, что для фиксируемых после обработки фаз (β , α_B , α_{II}), имеющих по 2 атома на элементарную ячейку кристаллической решетки, объем, приходящийся на элементарную ячейку, увеличивается в последовательности β - α_B - α_{II} (рисунок 4.18 в, д). Это вполне закономерно, так как именно в этой последовательности наблюдается снижение содержания в фазах β - стабилизаторов (ванадия, железа), вносящих основной вклад в уменьшение объема элементарной ячейки.

С повышением содержания углерода от 0,008 до 0,034 масс. %, при одинаковой использованной скорости непрерывного нагрева, имеется тенденция фиксации, с одной стороны, более высокого значения параметра c/a первичной и вторичной α - фазы и, с другой стороны, получения минимальных значений ОКР, характерных для вторых фаз ($\alpha_{\text{в}}$, α'') и β - матрицы, в сплаве с 0,034 масс. % углерода (рисунок 4.18 е, а, б). Первый эффект объясняется влиянием углерода на параметр c/a в ГПУ решетке α - фазы [38], отмеченным выше. Вторым эффектом, согласуется с данными работы [56], согласно которых увеличение содержания углерода в твердом растворе в титановых сплавах на основе β - фазы способствует измельчению вторых фаз при старении. В нашем случае это выполняется пока углерод полностью растворим в β - твердом растворе. В сплаве с 0,063 масс. % углерода, когда углерод частично связан в карбид на основе титана, эффект измельчения образующихся в процессе распада β - твердого раствора вторых фаз становится менее выраженным.

В работе [56] выдвинута гипотеза, что уменьшение размера выделяющейся при старении сплава Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn вторичной $\alpha_{\text{в}}$ - фазы при увеличении содержания растворенного углерода в матричной β - фазе, связано с увеличением количества образующихся в β - твердом растворе комплексов углерод - кислород - вакансии, на которых облегчено выделение $\alpha_{\text{в}}$ - фазы. В нашем случае определенным подтверждением данной гипотезы могут служить данные по изменению параметра c/a $\alpha_{\text{в}}$ - фазы в зависимости от содержания углерода в сплаве при одинаковой скорости непрерывного нагрева (рисунок 4.18 е). Как отмечено выше, с увеличением содержания углерода в сплаве параметр c/a $\alpha_{\text{в}}$ - фазы имеет тенденцию к росту и одной из наиболее вероятных причин этого является возрастание количества в этой фазе растворенного углерода и кислорода, повышающих данный параметр [38], а это как раз возможно в результате образования выше указанных комплексов углерод - кислород - вакансии. На это дополнительно указывают данные по химическому составу исследуемых сплавов – в сплаве с повышенным содержанием углерода 0,034 масс. % концентрация других элементов, повышающих параметр c/a – Al (3,13 масс. %), O (0,1 масс. %),

находится либо на более низком уровне, чем в сплаве с 0,008 масс. % углерода (Al – 3,15 масс. %, O – 0,11 масс. %), либо на сопоставимом – для азота – это около 0,003 масс. %.

В таблице 4.4 и на рисунке 4.19 представлены результаты измерения твердости исследуемых образцов, подвергнутых непрерывному нагреву до 500 °С и последующему охлаждению. Твердость образцов сплава после закалки составляет около 300 HV. После нагрева на температуру старения 500 °С со скоростями 40, 20, 10 °С/мин образцов сплава с 0,008 масс. % углерода твердость увеличивается до 400, 430, 435 HV, соответственно. При содержании углерода в сплаве 0,034 и 0,063 масс. % С после аналогичных скоростей нагрева наблюдается большее увеличение твердости до 440 ÷ 460 и 430 ÷ 455 HV, соответственно (рисунок 4.19). Полученные данные хорошо согласуются с количественными результатами оценки размеров (ОКР) упрочняющих фаз (рисунок 4.18 б). Уменьшение при медленной скорости нагрева и более высоком содержании углерода размера частиц α_B -, α'' - фаз, а, соответственно, и расстояния между ними, как известно, приводит к увеличению сопротивления движению дислокаций при деформации и повышению прочности (твердости) сплава [108], что отражено на рисунке 4.19.

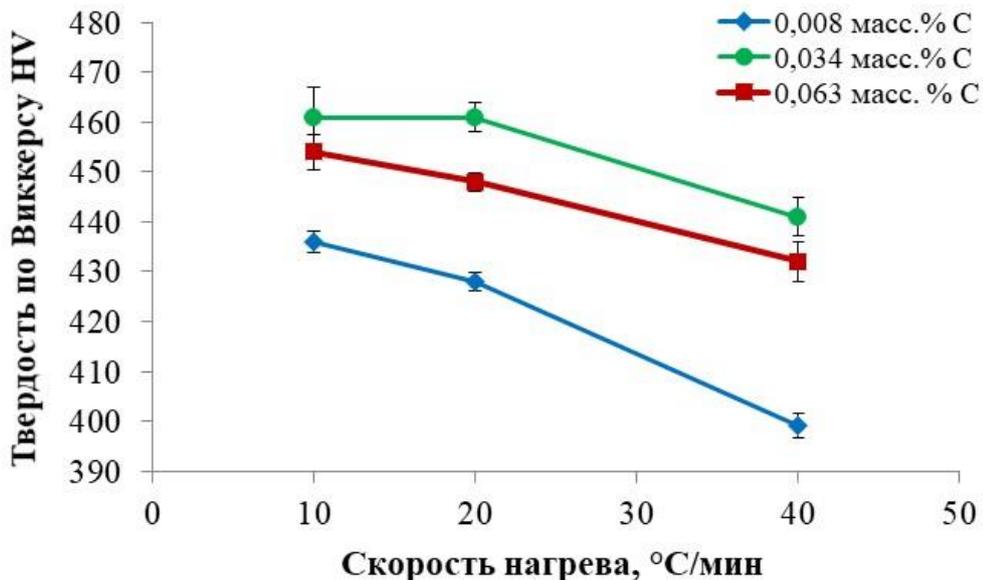


Рисунок 4.19 – Зависимость твердости по Виккерсу от скорости нагрева до 500 °С образцов из сплава Ti–10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода

Таким образом, установлено как скорость нагрева на температуру старения и содержание углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al оказывают влияние на дисперсность образующихся при нагреве α_V (α'') - фаз. Полученные в настоящем исследовании результаты весьма важны для учета факторов, оказывающих влияние на механические свойства сплава и оптимизации технологического процесса производства полуфабрикатов из сплава Ti–10V–2Fe–3Al.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что с увеличением содержания углерода до предела его растворимости в сплаве, подвергнутом старению при 500 °С, повышается дисперсность образующихся частиц вторичной α_V - фазы. Показано, что при увеличении времени старения до 32 часов размер ОКР вторичной α_V - фазы в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al при 0,008 масс. % углерода увеличивается с 19 нм до 53 нм, при 0,034 масс. % углерода с 15 до 32 нм, при 0,063 масс. % углерода с 15 до 45 нм. Осуществлена оценка скорости роста размера (ОКР) вторичной α_V - фазы от времени выдержки при старении, имеющая минимальные значения в сплаве с 0,034 масс. % углерода. Увеличение размера пластин вторичной α_V - фазы приводит к снижению твердости сплава. Однако оценка величины разупрочнения при перестаривании за счет роста частиц вторичной α_V - фазы показала, что, если учитывать только вклад дисперсионного упрочнения, то изменение твердости не совпадает с экспериментом.

2. Показано, что перераспределение легирующих элементов (алюминия, ванадия, железа) в ходе старения между β -, α_{II} -, α_V - фазами обеспечивает закономерное изменение параметров кристаллических решеток этих структурных составляющих, в частности, с увеличением времени старения происходит увеличение объёма ячейки вторичной α_V - фазы и уменьшение объёма ячейки первичной α_{II} - фазы и β - фазы. Обнаружено, что соотношение параметра c/a первичной α_{II} - фазы при старении сплава сохраняется выше, чем у вторичной α_V - фазы (1,595 и 1,59, соответственно), что связано с сохранением более высокого содержания алюминия в первичной α_{II} - фазе.

3. Анализ реализующихся механизмов упрочнения в ходе старения показал, что изменение твердости сплава с увеличением выдержки при старении зависит по крайней мере от двух составляющих – дисперсионного упрочнения за счет выделения вторичной α_B - фазы, уровень которого снижается из-за роста её размеров, и твердорастворного упрочнения β - матрицы, которое растет за счет ее обогащения β - стабилизаторами – ванадием и железом.

4. Обнаружено, что уменьшение скорости непрерывного нагрева с 40 до 10 °С/мин до температуры старения 500 °С закаленных образцов из сплава Ti-10V-2Fe-3Al способствует получению более дисперсных выделений вторичных α_B (α'') - фаз, обеспечивая более высокий уровень твердости в сплаве после охлаждения с температуры нагрева. Такое влияние скорости нагрева на структуру и свойства связано с зафиксированным методом ДСК эффектом смещения в область более низких температур интервала $\beta \rightarrow \alpha_B$ (α'') - превращения при снижении скорости нагрева, что, как известно, способствует образованию более дисперсных зародышей вторичных выделений.

5. Установлено, что увеличение содержания углерода в сплаве с 0,008 до 0,034 масс. % обеспечивает дополнительное измельчение образующихся при непрерывном нагреве с одной скоростью вторичных α_B (α'') - частиц и, соответственно, повышение характеристик твердости. В ходе полнопрофильного фазового анализа исследуемых сплавов подтверждена версия о том, что при повышении содержания углерода измельчение вторичных α_B (α'') - выделений обусловлено образованием в β – твердом растворе комплексов углерод – кислород – вакансия, способствующих ускорению образования вторичных фаз и закономерным образом влияющих на параметр c/a α_B - фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Термодинамическим расчетом определено, что предел максимальной растворимости углерода в β - твердом растворе сплава Ti-10V-2Fe-3Al составляет 0,053 масс. %. Экспериментом подтверждено, что превышение содержания углерода в сплаве выше этого предела приводит к образованию в структуре карбида титана.

2. Показано, что при повышении содержания углерода в сплаве Ti-10V-2Fe-3Al с 0,008 до 0,034 масс. %, то есть в пределах растворимости в β - твердом растворе, наблюдается рост прочности закаленного сплава при старении за счет повышения дисперсности вторичной α_B - фазы. В структуре закаленного сплава с содержанием 0,063 масс. % углерода (выше предела растворимости) обнаружены частицы карбида титана, при этом дисперсность вторичной α_B - фазы при старении уменьшается, что приводит к снижению прочности сплава в сравнении со сплавом, содержащим 0,034 масс. % углерода. При испытании на растяжение образцов сплава с 0,063 масс. % углерода частицы карбида титана на этапе локализации деформации служат местами зарождения микропор, но сравнительно небольшая объемная доля частиц карбидов титана в структуре сплава не оказывают существенного влияния на характеристики его пластичности.

3. Установлено, что при температуре старения 500 °C увеличение длительности выдержки приводит к росту размера частиц вторичной α_B - фазы сплава. Показано, что упрочнение сплава при увеличении выдержки с 2-х до 32-х часов при старении зависит по крайней мере от двух составляющих – дисперсионного упрочнения за счет выделения вторичной α_B - фазы, уровень которого снижается при росте ее размеров, и твердорастворного упрочнения β - матрицы, за счет ее обогащения ванадием и железом в результате $\beta \rightarrow \alpha_B$ - превращения.

4. Методом полнопрофильного РСФА впервые осуществлен комплексный анализ изменения параметров кристаллической решетки первичной и вторичной

α - фазы при старении сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Показано, что прогнозируемое перераспределение легирующих элементов между фазами при старении оказывает закономерное влияние на изменение периодов кристаллических решеток фаз. Обнаружено, что после нагрева на температуру старения объём элементарной ячейки вторичной α_B - фазы меньше, чем первичной α_{II} - фазы. С увеличением времени старения происходит увеличение объёма ячейки вторичной α_B - фазы и уменьшение объёма ячейки первичной α_{II} - фазы. Соотношение параметра c/a первичной α_{II} - фазы при старении сохраняется выше, чем у вторичной α_B - фазы, что связано с более высоким содержанием алюминия в первичной α_{II} - фазе.

5. Обнаружено, что уменьшение скорости нагрева закаленных образцов с 40 до 10 °С/мин до температуры старения 500 °С и увеличение содержания углерода в сплаве с 0,008 до 0,063 масс. % способствует получению более дисперсных выделений вторичных α_B (α'') - фаз с наименьшим размером при 0,034 масс. % углерода, обеспечивая более высокий уровень твердости в сплаве после охлаждения с температуры нагрева. Такое влияние скорости нагрева на структуру и свойства связано с зафиксированным методом ДСК эффектом смещения в область более низких температур интервала $\beta \rightarrow \alpha_B$ (α'') - превращения при снижении скорости нагрева, что, как известно, способствует образованию более дисперсных зародышей вторичных выделений. Подтверждено, что при повышении содержания углерода измельчение вторичных α_B (α'') - выделений обусловлено образованием в β - твердом растворе комплексов углерод – кислород – вакансия, способствующих ускорению образования вторичных фаз.

6. Рекомендовано для промышленного применения контролируемое микролегирование сплава Ti–10V–2Fe–3Al углеродом с целевым уровнем 0,03 ÷ 0,04 масс. %, обеспечивающее в термоупрочненном состоянии повышение прочностных характеристик без снижения пластичности, а также снижение скорости роста β - зерна при температурах нагрева до $(T_{III} + 50)$ °С.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективным направлением дальнейших исследований является исследование влияния частиц карбида титана на усталостную прочность сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Полученные в настоящей работе результаты позволяют рекомендовать целевое легирование сплава Ti–10V–2Fe–3Al углеродом в диапазоне 0,03 ÷ 0,04 масс. %, что позволяет получить сбалансированный комплекс прочностных и пластических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Моисеев, В. Н. Титан в России / В. Н. Моисеев // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2005. – № 8. – С. 23–29.
- 2 Хорев, А. И. Теория и практика создания современных конструкционных титановых сплавов / А. И. Хорев // *Титан.* – 2007. – № 2. – С. 26–38.
- 3 Design and development of the blackbird: Challenges and lessons learned / P. Merlin // *47th AIAA aerospace sciences meeting including the new horizons forum and aerospace exposition.* – 2009. – P. 1522.
- 4 Extending use of titanium alloys on A350XWB / S. Audion, G. Khelifati, J. Delfosse, P. Y. Oillic, R. Peraldi // *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. The Minerals, Metals and Materials Society.* – Beijing. – 2011. – P. 1935–1942.
- 5 Ильин, А. А. Титановые сплавы / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Польшкин. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
- 6 Польшкин, И. С. Статистическая оценка свойств титановых сплавов / И. С. Польшкин, Ю. Б. Егорова, Л. В. Давыденко // *Технология легких сплавов.* – 2015. – № 1. – С. 27-36.
- 7 Mueller, T. Machine learning in materials science: Recent progress and emerging applications / T. Mueller, A. G. Kusne, R. Ramprasad // *Reviews in Computational Chemistry.* – 2016. – Vol. 29. – P. 186–273.
- 8 Zheng, Y. Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β -titanium alloys / Y. Zheng, R. E. Williams, D. Wang, R. Shi, S. Nag, P. Kami, J. M. Sosa, R. Banerjee, Y. Wang, H. L. Fraser // *Acta Materialia.* – 2016. – Vol. 103. – P. 850–858.
- 9 Miller, M. K. Atom probe tomography: analysis at the atomic level / M. K. Miller. – Springer Science and Business Media, 2012. – 239 p.
- 10 Kelly, T. F. Atom probe tomography 2012 / T. F. Kelly, D. J. Larson // *Annual review of materials research.* – 2012. – Vol. 42. – P. 1–31.

- 11 Mittemeijer, E. J. Diffraction analysis of the microstructure of materials / E. J. Mittemeijer, P. Scardi. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. – 553 p.
- 12 Cam, G. Constitution of Ti–Al–C alloys in temperature range / G. Cam, H. M. Flower, D. R. F. West // *Materials Science and Technology*. – 1991. – Vol. 7. – № 6. – P. 505–511.
- 13 Yan, M. Impacts of trace carbon on the microstructure of as-sintered biomedical Ti–15Mo alloy and reassessment of the maximum carbon limit / M. Yan, M. Qian, C. Kong, M. S. Dargusch // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – Vol. 10. – № 2. – P. 1014–1023.
- 14 Storms, E. K. Refractory Materials. The Refractory Carbides/ E. K. Storms. – New York: Academic Press, 1967. – 299 p.
- 15 Колачев, Б. А. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов: учебник / Б. А. Колачев, Р. М. Габидулин, Ю. В. Пигузов. – М.: Металлургия, 1992. – 272 с.
- 16 Глазунов, С. Г. Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы / С. Г. Глазунов, В. Н. Моисеев. – М.: Металлургия, 1974. – 368 с.
- 17 Bania, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry / P. J. Bania // *JOM*. – 1994. – Vol. 46. – № 7. – P. 16–19.
- 18 Моисеев, В. Н. Бета – титановые сплавы и перспективы и их развития / В. Н. Моисеев // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1998. – № 12. – С. 11–14.
- 19 Williams, J. C. Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components / J. C. Williams, R. R. Boyer // *Metals*. – 2020. – Vol. 10. – № 6. – P. 705.
- 20 https://www.instagram.com/p/x1e7DzODu_/
- 21 Chen, C. C. Practical considerations for manufacturing high-strength Ti-10V-2Fe-3Al alloy forgings / C. C. Chen, R. R Boyer. // *JOM*. – 1979. – Vol. 31. – № 7. – P. 33–39.

- 22 Duerig, T. W. Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al / T. W. Duerig, G. T. Terlinde, J. C. Williams // *Metallurgical Transactions A.* – 1980. – Vol. 11. – № 12. – P. 1987–1998.
- 23 Terlinde, G. T. Microstructure, tensile deformation and fracture in aged Ti-10V-2Fe-3Al / G. T. Terlinde, T. W. Duerig, J. C. Williams // *Metallurgical Transactions A.* – 1983. – Vol. 14. – № 10. – P. 2101–2115.
- 24 Wang, X. Y. Effects of primary and secondary α phase on tensile property and fracture toughness of Ti-1023 alloy / X. Y. Wang, J. R. Liu, J. F. Lei, M. Z. Cao, Y. Y. Liu // *Acta Metallurgica Sinica.* – 2007. – Vol. 43. – P. 1129–1137.
- 25 Han, Y. F. Prediction of the mechanical properties of forged Ti–10V–2Fe–3Al titanium alloy using FNN / Y. F. Han, W. D. Zeng, Y. Shu, Y. G. Zhou, H. Q. Yu // *Computational Materials Science.* – 2011. – Vol. 50. – № 3. – P. 1009–1015.
- 26 Bein, S. Phase Transformation Kinetics and Mechanisms in Titanium Alloys Ti-6.2.4.6, β -CEZ and Ti-10.2.3 / S. Bein, J. Bechet // *Le Journal de Physique IV.* – 1996. – Vol. 6. – № 1. – P. 99–108.
- 27 Ham, F. S. Theory of diffusion-limited precipitation / F. S. Ham // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1958. – Vol. 6. – № 4. – P. 335–351.
- 28 Ohmori, Y. Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy / Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, S. Kobayashi // *Materials Science and Engineering: A.* – 2001. – Vol. 312. – № 1-2. – P. 182–188.
- 29 Илларионов, А. Г. Изотермический распад β -твердого раствора в титановом сплаве Ti-10V-2Fe-3Al / А. Г. Илларионов, А. В. Трубочкин, А. М. Шалаев, С. М. Илларионова, А. А. Попов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2016. – № 11 (737). – С. 36–41.
- 30 Wang, B. Microstructural evolution during aging of Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloy / B. Wang, Z. Liu, Y. Gao, S. Zhang, X. Wang // *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material.* – 2007. – Vol. 14. – № 4. – P. 335–340.
- 31 Barriobero-Vila, P. Phase transformation kinetics during continuous heating of a β -quenched Ti–10V–2Fe–3Al alloy / P. Barriobero-Vila, G. Requena, F.

Warchomicka, A. Stark, N. Schell, T. Buslaps // *Journal of Materials Science*. – 2015. – Vol. 50. – № 3. – P. 1412–1426.

32 Williams, D. B. *Transmission Electron Microscopy* / D. B. Williams, C. B. Carter. – Boston: Springer, 2009. – 775 p.

33 Miller, M. K. *Atom probe tomography* / M. K. Miller, R. G. Forbes // *Materials Characterization*. – 2009. – Vol. 60. – № 6. – P. 461–469.

34 Element partitioning behavior in commercial β titanium alloys / T. Maeda, H. M. Flower // *Proceedings of the 11th World Conference on Titanium, Kyoto, Japan*. – 2007. – P. 443–446.

35 Neelakantan, S. Plasticity induced transformation in a metastable β Ti-1023 alloy by controlled heat treatments / S. Neelakantan, D. San Martin, P. E. Rivera-Diaz-del-Castillo, S. van der Zwaag // *Materials Science and Technology*. – 2009. – Vol. 25. – № 11. – P. 1351–1358.

36 Li, C. Influence of α morphology and volume fraction on the stress-induced martensitic transformation in Ti–10V–2Fe–3Al / C. Li, X. Wu, S. Van der Zwaag // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528. – № 18. – P. 5854–5860.

37 Li, P. Secondary hardening behavior in Ti alloy / P. Li, T. Zhang, X. Sun, H. Zhang, D. Wang, Q. Sun, L. Xiao, J. Sun // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – Vol. 759. – P. 640–647.

38 Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер. – М.: Металлургия, 1979. – 512 p.

39 Ahmed, T. Partial isothermal sections of Ti–Al–V ternary diagram / T. Ahmed, H. M. Flower // *Materials science and technology*. – 1994. – Vol. 10. – № 4. – P. 272–288.

40 Miodownik, A. P. ω -phase formation in V-Al and Ti-Al-V alloys / A. P. Miodownik, P. Tsakirooulos // *Philosophical Magazine A*. – 1995. – Vol. 71. – № 6. – P. 1389–1408.

41 Samiee, A. The effect of continuous heating on microstructure development in thermo-mechanically processed Ti-10V-3Fe-3Al alloy produced by

powder metallurgy / A. Samiee, M. Ahmed, L. Yang, E. Pereloma // *Materials Characterization*. – 2020. – Vol. 161. – P. 110172.

42 Ahmed, M. The evolution of microstructure and mechanical properties of Ti–5Al–5Mo–5V–2Cr–1Fe during ageing / M. Ahmed, T. Li, G. Casillas, J. M. Cairney, D. Wexler, E. V. Pereloma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 629. – P. 260–273.

43 Nag, S. ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5Fe β titanium alloy / S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J. Y. Hwang, M. Harper, H. L. Fraser // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57. – № 7. – P. 2136–2147.

44 Collings, E. W. *The physical metallurgy of titanium alloys* / E. W. Collings. – American Society for Metals, 1984. – 261 p.

45 Ivasishin, O. M. Aging response of coarse-and fine-grained β titanium alloys / O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, S. L. Semiatin, C. H. Ward // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 405. – №. 1-2. – P. 296–305.

46 Li, T. The influence of partitioning on the growth of intragranular α in near- β Ti alloys / T. Li, M. Ahmed, G. Sha, R. Shi, G. Casillas, H. W. Yen, Y. Wang, E. V. Pereloma, J. M. Cairney // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 643. – P. 212–222.

47 Li, P. Secondary hardening behavior in Ti alloy / P. Li, T. Zhang, X. Sun, H. Zhang, D. Wang, Q. Sun, L. Xiao, J. Sun // *Material Science and Engineering. A*. – 2019. – V. 759. – P. 640–647.

48 Wang, C. Y. High throughput analysis of solute effects on the mechanical behavior and slip activity of beta titanium alloys / C. Y. Wang, L. W. Yang, Y. W. Cui, M. T. Perez-Prado // *Materials and desing*. – 2018. – Vol. 137. – P. 371–383.

49 Flewitt, P. E. J. *Physical methods for materials characterization* / P. E. J. Flewitt, R. K. Wild. – CRC Press, 2017. – 749 p.

50 Zou, C. Revealing the local lattice strains and strengthening mechanisms of Ti alloys / C. Zou, J. Li, W. Y. Wang, Y. Zhang, B. Tang, H. Wang, D. Lin, J. Wang, H. Kou, D. Xu // *Computational Materials Science*. – 2018. – Vol. 152. – P. 169–177.

51 Zaefferer, S. A study of active deformation systems in titanium alloys: dependence on alloy composition and correlation with deformation texture / S. Zaefferer // *Material Science and Engineering. A.* – 2003. – Vol. 344. – P. 20–30.

52 Kwasniak, P. Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: restoring forces and stacking faults calculated from first principles / P. Kwasniak, H. Garbacz, K. J. Kurzydowski // *Acta Materialia.* – 2016. – Vol. 102. – P. 304–314.

53 Zeng, L. R. Influence of alloy element partitioning on strength of primary α phase in Ti-6Al-4V alloy / L. R. Zeng, H. L. Chen, X. Li, L. M. Lei, G. P. Zhang // *Journal of Materials Science and Technology.* – 2018. – Vol. 34. – P. 782–787.

54 Chen, Z. Q. Effect of carbon additions on microstructure and mechanical properties of Ti-15-3 / Z. Q. Chen, M. H. Loretto // *Journal of Materials Science and Technology.* – 2004. – Vol. 20. – № 3. – P. 343–349.

55 Chen, Z. Q. Influence of 0.2 wt. % C on the aging response of Ti-15-3 / Z. Q. Chen, D. Hu, M. H. Loretto, X. Wu // *Journal of Materials Science and Technology.* – 2004. – Vol. 20. – № 6. – P. 756–764.

56 Wu, X. Analytical electron microscopy of C-free and C-containing Ti-15-3 / X. Wu, J. Del Prado, Q. Li, A. Huang, D. Hu, M. H. Loretto // *Acta Materialia.* – 2006. – Vol. 54. – № 20. – P. 5433–5448.

57 Zhang, S. Z. Effect of carbon and aging treatment on precipitation of ordered α_2 in Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.7Nd alloy / S. Z. Zhang, H. Z. Xu, G. P. Li, Y. Y. Liu, R. Yang // *Materials Science and Engineering: A.* – 2005. – Vol. 408. – № 1-2. – P. 290–296.

58 Chu, M. Effect of carbon on microstructure and mechanical properties of a eutectoid β titanium alloy / M. Chu, I. P. Jones, X. Wu // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2005. – Vol. 14. – № 6. – P. 735–740.

59 Wain, N. The influence of carbon on precipitation of α in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr / N. Wain, X. J. Hao, G. A. Ravi, X. Wu // *Materials Science and Engineering: A.* – 2010. – Vol. 527. – № 29–30. – P. 7673–7683.

60 Precipitation sequences in beta metastable phase of Ti-5553 alloy during ageing / A. Settefrati, M. Dehmas, G. Geandier, B. Danand, E. Aeby-Gautier, B.

Appolaire, G. Khelifati, J. Delfosse // Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. – 2011. – P. 468–472.

61 Banoth, R. Effect of boron and carbon addition on microstructure and mechanical properties of metastable beta titanium alloys / R. Banoth, R. Sarkar, A. Bhattacharjee, T.N. Nandy, G. N. Rao // Materials and Design. – 2015. – Vol. 67. – P. 50–63.

62 Alam, T. On the role of C addition on alpha precipitation in a beta titanium alloy / T. Alam, P. Kami, L. Cao, S. Nag, C. J. Bettles, X. Wu, R. Banerjee // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Vol. 45. – № 3. – P. 1089–1095.

63 Cao, S. A strong and ductile Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta-C) alloy achieved by introducing trace carbon addition and cold work / S. Cao, X. Zhou, C. V. S. Lim, R. R. Boyer, J. C. Williams, J. C. Williams, X/ Wu // Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 178. – P. 124–128.

64 Chen, Z. Q. Role of alloying elements in microstructures of beta titanium alloys with carbon additions / Z. Q. Chen, Y. G. Li, M. H. Loretto // Journal of Materials Science and Technology. – 2003. – Vol. 19. – №. 10. – P. 1391–1398.

65 Uvarov, V. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials / V. Uvarov, I. Popov // Materials Characterization. – 2013. – Vol. 85. – P. 111–123.

66 Методическая инструкция. Определение температуры полиморфного превращения в титановых сплавах методом пробных закалок. ВИЛС.

67 ПИ 1.2.785-2009 Производственная инструкция. Металлографический анализ титановых сплавов.

68 ASTM E 112 Стандартная методика определения средней величины зерна.

69 ASTM E8/8M-16a. Standard test methods for tension testing of metallic materials. American Society for Testing and Materials, Annual book of ASTM Standards, 2016.

70 TOPAS. v3, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS, 2005.

71 Scherrer, P. Bestimmung der inneren struktur und der gröÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen / P. Scherrer // Kolloidchemie Ein Lehrbuch. – Springer, Berlin, Heidelberg. – 1912. – С. 387–409.

72 Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. – М.: Физматлит, 1961. – 604 с.

73 Mittemeijer, E. J. Diffraction analysis of the microstructure of materials / E. J. Mittemeijer, P. Scardi. – Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2004. – 553 p.

74 Ivasishin, O.M. A comparative study of the mechanical properties of high-strength β -titanium alloys / O.M. Ivasishin, P. E. Markovsky, Y. V. Matviychuk, S. L. Semiatin, C. H. Ward, S/ Fox // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 457. – P. 296–309.

75 Kar, S. K. Quantitative microstructural characterization of a near beta Ti alloy, Ti-5553 under different processing conditions / S. K. Kar, A. Ghosh, N. Fulzele, A. Bhattacharjee // Materials characterization. – 2013. – Vol. 81. – P. 37–48.

76 Du, Z. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a new β high strength titanium alloy / Z. Du, S. Xiao, L. Xu, J. Tian, F. Kong, Y. Chen // Materials and Design. – 2014. – Vol. 55. – P. 183–190.

77 Uvarov, V. An estimation of the correctness of XRD results obtained from the analysis of materials with bimodal crystallite size distribution / V. Uvarov, I. Popov // CrystEngComm. – 2015. – Vol. 17. – P. 8300–8306.

78 Saunders, N. Using JMatPro to model materials properties and behavior / N. Saunders, U. K. Z. Guo, X. Li, A. P Miodownik, J. P. Schille // JOM. – 2003. – Vol. 55. – № 12. – P. 60–65.

79 Гадеев, Д. В. Использование метода термического анализа для определения температуры полного полиморфного превращения двухфазного титанового сплава / Д. В. Гадеев, А. Г. Илларионов, А. А. Попов, М. А. Рыжков, Е. В. Колосова, М. А. Попова, П. С. Альтман, Н. Н. Бондарюк // Титан. – 2010. – № 1. С. 24-30.

80 Гадеев, Д. В. Исследования фазовых превращений методами структурного и термического анализа в двухфазных сплавах на основе титана: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Гадеев Дмитрий Вадимович. – Екатеринбург, 2012. – 158 с.

81 Barriobero-Vila, P. Influence of phase transformation kinetics on the formation of α in a β -quenched Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–1Zr alloy / P. Barriobero-Vila, G. Requena, S. Schwarz, F. Warchomicka, T. Buslaps // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 95. – P. 90–101.

82 Hamajima, T. Importance of slip mode for dispersion-hardened β -titanium alloys / T. Hamajima, G. Lütjering, S. Weissmann // *Metallurgical Transaction*. – 1973. – Vol. 4. – №. 3. – P. 847–856.

83 Primary α -phase VST5553 alloy with lamellar structure properties effect / M. S. Kalienko, A.V. Volkov, V. A. Kropotov, M. A. Konovalov, V. A. Dukhtanov // *Proceedings of the 12-th World Conference on Titanium*. – 2012. – P. 1303–1311.

84 Raghunathan, S. L. Micromechanics of Ti–10V–2Fe–3Al: In situ synchrotron characterisation and modelling / S. L. Raghunathan, A. M. Stapleton, R. J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – №. 20. – P. 6861–6872.

85 Conrad, H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium / H. Conrad // *Progress in Materials. Science*. – 1981. – Vol. 26. – P. 123–403.

86 Finlay, W. L. Effects of three interstitial solutes (nitrogen, oxygen, and carbon) on the mechanical properties of high-purity, alpha titanium / W. L. Finlay, J. A. Snyder // *JOM*. – 1950. – Vol. 2. – №. 2. – P. 277–286.

87 Wang, J. In-situ investigation on tensile deformation and fracture behaviors of a new metastable β titanium alloy / J. Wang, Y. Zhao, W. Zhou, Q. Zhao, S. Huang, W. Zeng // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – Vol. 799. – P. 140187.

88 Softening due to void nucleation in metals / J. W. Hutchinson, V. Tvergaard // *Fracture Mechanics: Perspectives and Directions (Twentieth Symposium)*. ASTM International. - 1989. – P. 61–83.

- 89 Moody, N. R. The role of defect size on the fracture toughness of powder processed Ti-10V-2Fe-3Al / N. R. Moody, W. M. Garrison, J. E. Costa, J. E. Smugeresky // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – Vol. 23. – P. 1147–1150.
- 90 Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction* / B. D. Cullity. – Addison-Wesley Publishing, 1956. – 514 p.
- 91 Kalienko, M. S. Use of full-profile X-ray analysis for estimation of the dispersity of the secondary alpha phase in high-strength titanium alloys / M. S. Kalienko, A. V. Zhelnina, A. V. Volkov // *Crystallography Reports*. – 2020. – Vol. 65. – P. 412–416.
- 92 Azimzadeh, S. Phase transformations in Ti-6.8 Mo-4.5 Fe-1.5 Al / S. Azimzadeh, H. J. Rack // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – Vol. 29. – № 10. – P. 2455–2467.
- 93 Prima, F. Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω -particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy / F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – № 4. – P. 645–648.
- 94 Murzinova, M. A. The Effect of β stabilizers on the structure and energy of α/β interfaces in titanium alloys / M. A. Murzinova, S. V. Zherebtsov, D. N. Klimenko, S. L. Semiatin // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2021. – Vol. 52. – № 5. – P. 1689-1698.
- 95 Nakajima, H. Diffusion of iron in a diluted α -Ti-Fe alloy / H. Nakajima, K. Yusa, Y. Kondo // *Scripta Materialia*. – 1996. – Vol. 34. – P. 249–253.
- 96 Xu, W. W. A first-principles study of the diffusion coefficients of alloying elements in dilute α -Ti alloys / W. W. Xu, S. L. Shang, B. C. Zhou, Y. Wang, L. J. Chen, C. P. Wang, X. J. Liu, Z. K. Liu // *Journal of Physical Chemistry*. – 2016. – Vol. 18. – P. 16870–16881.
- 97 Lee, S. Y. Diffusion of aluminum in β -titanium / S. Y. Lee, O. Taguchi, Y. Iijima // *Materials Transactions*. – 2010. – Vol. 51. – №. 10. – P. 1809–1813.

98 Mengucci, P. Effects of build orientation and element partitioning on microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-6Al-4V alloy produced by laser sintering / P. Mengucci, A. Gatto, E. Bassoli, L. Denti, F. Fiori, E. Girardin, P. Bastianoni, B. Rutkowski, A. Cryrska-Filemonowicz, G. Barucca // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2017. – Vol. 71. – P. 1–9.

99 Aurelio, G. Metastable phases in the Ti-V System: Part I. Neutron diffraction study and assessment of structural properties / G. Aurelio, A. Fernandez Guillermet, G. J. Cuello, J. Campo // *Metallurgical and Materials Transaction A*. – 2002. – Vol. 33. – P. 1307–1317.

100 Bignon, M. Martensite formation in titanium alloys: Crystallographic and compositional effects / M. Bignon, E. Bertrand, P. E. Rivera-Díaz-del-Castillo, F. Tancret // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 872. – P. 159636.

101 Tretyachenko, L. Aluminium–titanium–vanadium / L. Tretyachenko // *MSI Eureka in Springer Materials*. – 2004. – V. 11. – P. 26–53.

102 Fitzner, A. The effect of aluminium on twinning in binary alpha-titanium / A. Fitzner, D. L. Prakash, J. Q. Da Fonseca, M. Thomas, S. Y. Zhang, J. Kelleher, M. Preuss // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 103. – P. 341–351.

103 Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн. – М.: Бином, 2014. – 402 с.

104 Shao, G. ω -phase formation in V-Al and Ti-Al-V alloys / G. Shao, A. P. Miodownik, P. Tsakirooulos // *Philosophical Magazine A*. – 1995. – Vol. 71. – P. 1389–1408.

105 Илларионов, А. Г. Влияние старения на структуру и свойства холоднодеформированных сплавов ВТ22И, Ti-10V-2Fe-3Al, легированных водородом / А. Г. Илларионов, А. А. Попов, М. Ю. Коллеров, А. В. Корелин // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – Т. 89. – № 6. – С. 37–42.

106 Pilyugin, V. P. Structural transformations in single-crystalline titanium under high-pressure cold and cryogenic deformation / V. P. Pilyugin, Yu. V. Khlebnikova, L. Yu. Egorova, T. R. Suaridze, N. N. Resnina, A. M. Patselov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116. – № 12. – P. 1263–1272.

107 Dobromyslov, A. V. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups / A. V. Dobromyslov, V. A. Elkin // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – Vol. 438. P. 324–326.

108 Nie, J. F. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys / J. F. Nie // *Scripta Materialia*. – 2003. – V. 48. – №. 8. – P. 1009–1015.

Приложение

Справка об использовании результатов



ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«КОРПОРАЦИЯ ВСМПО-АВИСМА»

Парковая ул., д. 1, г. Верхняя Салда,
Свердловская область, Россия, 624760

Телефон: (34345) 62-366, 51-583

Факс: (34345) 51-498, 51-540

E-mail: info@vsm-po-avisma.ru

<http://www.vsm-po.ru>

ОКПО 07510017, ОГРН 1026600784011,

ИНН/ КПП 6607000556 / 997550001

16.03.2022 № 223/05826

На № _____

«Уральский федеральный
университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Ученому секретарю университета

В диссертационный совет
УрФУ 2.6.01.04

Мира ул., д. 19
г. Екатеринбург, 620002

Факс / телефон (343)374-50-74
(343)375-48-05

Об использовании результатов

Сообщаем Вам, что материалы диссертационной работы Желниной Анны Владимировны «Влияние содержания углерода в титановом сплаве Ti-10V-2Al-3Fe на структурно-фазовое состояние и механические свойства, формируемые при термическом воздействии», представленной для защиты кандидатской диссертации по специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов, используются в ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» при корректировке химических составов высокопрочных сплавов на основе титана.

С уважением,
Директор по науке и технологиям
ВСМПО

М.О. Ледер