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

На правах рукописи

ПОПОВА ЕВГЕНИЯ НИКОЛАЕВНА

Влияние легирования и термической обработки на стабильность структуры и механические свойства сплавов системы Ti-10Al

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Попов Артемий Александрович

Екатеринбург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3
ГЛАВА 1 Литературный обзор 9
1.1 Жаропрочные сплавы титана 9
1.2 Выделение частиц Ti_3Al (α_2) в сплавах титана 14
1.3 Постановка задачи исследования 34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ 36
2.1 Материал исследований 36
2.2 Методы исследований 43
2.2.1 Растровая электронная микроскопия 43
2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия 43
2.2.3 Рентгеноструктурный фазовый анализ 45
2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия 45
2.2.5 Механические испытания 46
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ, ЗАКАЛЕННЫХ НА МАРТЕНСИТ И СОСТАРЕННЫХ ПРИ 650°С 47
3.1 Микроструктура сплавов в закаленном состоянии 47
3.2 Влияние отпуска на микроструктуру сплавов, закаленных с 1200°С . 54
3.3. Выводы 64
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ, ЗАКАЛЕННЫХ ИЗ ДВУХФАЗНОЙ (α+β)-ОБЛАСТИ, И СОСТАРЕННЫХ ПРИ 650°С……...66
4.1. Структура сплавов после закалки из двухфазной области 66
4.2. Структура сплавов в состаренном состоянии 71
4.3. Выводы 79
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ 81
Выводы 85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 87
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Титановые сплавы, благодаря высоким характеристикам удельной прочности и удельной жаропрочности, являются одними из наиболее используемых материалов в авиационном двигателестроении [1]. Из них изготовляются детали вентилятора и компрессора низкого давления, которые работают до температур не выше 600°С. На данный момент считается, что эта температура является предельной для жаропрочных сплавов титана, причем длительность эксплуатации при этой температуре ограничивается 100 часами. В то же время сплавы на основе алюминидов титана могут работать и при более высоких температурах (650-700°С), однако их применение сдерживается низкими характеристиками пластичности и вязкости при комнатных температурах.

Хорошо известно [2-5], что для получения повышенных характеристик жаропрочности предпочтительно иметь в сплавах пластинчатую структуру, при небольших содержаниях β-фазы в пределах 5-7%, которую получают за счет деформации или термической обработки в β-области. Возможными способами увеличения длительности использования сплавов при повышенных температурах являются как дополнительное легирование сплавов тугоплавкими элементами, так и создание двухфазных $\alpha+\alpha_2$-структур. Оба этих подхода имеют существенные проблемы. Так, все тугоплавкие элементы, применяемые в титановой промышленности, а именно: молибден, вольфрам, ниобий и тантал, являются β-стабилизаторами и их введение увеличивает количество термически нестабильной β-фазы, что в свою очередь будет увеличивать деформацию при ползучести. В случае создания $\alpha+\alpha_2$ –структуры при используемых в настоящее время режимах термической обработки наблюдается эффект охрупчивания сплавов в следствие образования высокодисперсных частиц, которые достаточно равномерно распределяются как по телу зерен, так и по их границам. В этой связи на предприятиях стараются минимизировать количество выделяющейся α_2-фазы для сохранения комплекса вязко-пластических свойств.

Степень разработанности темы исследования

В работах Ильина А.А. и Скворцовой С.В. [6-9] было предложено за счет термоводородной обработки создавать два α-твердых раствора с различной легированностью по алюминию. Как следствием получения такой структуры при последующей упрочняющей обработке должно было происходить образование α_2-фазы только в зернах, обогащенных по алюминию. Фактически это обеспечивало бы создание материала, типа композиционного, с «мягкими» и «твердыми» зернами, которые в совокупности дали возможность реализовать повышенный комплекс термостабильности. Однако, по нашему мнению, при таком подходе должна преимущественно формироваться глобулярная структура с размером зерна (глобулей) порядка 1 – 2 мкм, которая не будет обеспечивать повышенное сопротивление структуры деформациям при требуемых температурах эксплуатации, во-первых, за счет «мягкой» фазы, а во-вторых, отсутствие «пластинчатости» увеличит длину свободного пробега дислокаций в матричной фазе и, тем самым, не обеспечит требуемое сопротивление деформации при нагружении.

Известно [10], что процесс формирования двухфазной $\alpha+\alpha_2$-структуры может проходить как путем образования дисперсных частиц по механизму зарождения и роста, так и по реакции упорядочения и образования областей с дальним порядком. В последнем случае при относительно крупных размерах упорядоченных областей можно избежать эффекта охрупчивания и, тем самым, создать сплав с термически стабильной двухфазной $\alpha+\alpha_2$ – структурой. Для реализации возможности различных механизмов формирования $\alpha+\alpha_2$ –структуры необходимо сформировать разные исходные структурные состояния и оценить процессы, которые обеспечивают распад пересыщенного α-твердого раствора с образованием упорядоченной фазы. Кроме того, на наш взгляд, дополнительный эффект получения термически стабильной двухфазной структуры можно получить выполнив оценку влияния легирования на несоответствие решеток α и α_2- фаз. Создание сплава с минимальным несоответствием позволит обеспечить

пониженную удельную поверхностную энергию и, следовательно, дополнительную термическую стабильность структуры.

В связи с этим **целью** данной работы является изучение закономерностей процессов формирования структуры с большим количеством интерметаллидной фазы α_2 (Ti_3Al) в модельных сплавах системы Ti-10%Al, дополнительно легированных как β-стабилизаторами (молибден, ниобий, кремний), так и «нейтральными элементами (цирконий, олово) с различной исходной структурой, созданной соответствующими режимами термической обработки, и установление ее влияния на комплекс механических свойств.

Задачи:

1. Изучить влияние легирования на формирование структуры сплавов системы Ti10%Al, закаленных с температур β-области, с последующим отпуском при температуре интенсивного выделения α_2-фазы. Оценить кинетику процесса и морфологию фаз.

2. Исследовать процессы выделения интерметаллида α_2 (Ti_3Al) в сплавах с исходной двухфазной (α+β) – структурой, закаленных и состаренных при температуре интенсивного выделения α_2-фазы. Оценить роль легирования в формировании $\alpha + \alpha_2$ - структуры.

3. Выяснить влияние легирования и условий термической обработки на формирующийся комплекс механических свойств в изученных сплавах.

Научная новизна:

Установлено, что в процессе распада α’- мартенсита, сформированного закалкой с температур β-области, в легированных сплавах системы Ti10%Al при отпуске наблюдается формирование высокодисперсной смеси α, α_2 и β – фаз внутри первичных мартенситных пластин и областей β-фазы в межпластинчатых стыках.

Показано, что формирование двухфазной $\alpha+\alpha_2$ –структуры в процессе длительного старения в легированных сплавах на основе системы Ti10%Al, закаленных с 950°С, в пластинах первичной α - фазы протекает по механизму, близкому к спинодальному.

Подтверждено, что легирование сплавов системы Ti10%Al оловом способствует увеличению количества образующейся α_2 – фазы, в то время как легирование цирконием, по крайней мере, не интенсифицирует этот процесс.

Установлено, что реализация спинодального механизма распада пересыщенного α – твердого раствора способствует получению более высоких пластических свойств при достаточно высоких прочностных, что может быть использовано при разработке технологий получения изделий из жаропрочных сплавов титана.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Изучено влияния легирования на процессы формирования структуры в сплаве Ti-10%Al при закалке с различных температур и последующем старении.

Установлена возможность управления процессом формирования упорядоченной структуры путем изменения фазового состава за счет варьирования режимами термической обработки на предварительных этапах обработки. Реализация различных возможностей создания $\alpha+\alpha_2$ –структуры позволяет управлять комплексом механических свойств изученных сплавов.

Показано, что формирования двухфазной $\alpha+\alpha_2$–структуры по гомогенному механизму позволяет обеспечить повышенную пластичность при высоких прочностных характеристиках и тем самым обеспечить повышенный ресурс работы материала при требуемых температурах.

Методология и методы исследования

Основой для работы послужили труды отечественных и зарубежных ученых в области изучения процессов распада метастабильных фаз, в том числе и в титановых сплавах. Был проведен анализ возможностей изменения механизмов

формирования упорядоченной структуры в псевдо α-сплавах титана. В работе преимущественно использованы дифракционные методы исследования: просвечивающая и растровая электронная микроскопия (ПЭМ и РЭМ) и рентгеноструктурный фазовый анализ, в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией, микро- и дюрометрией, а также исследование механических свойств при сжатии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Процессы распада мартенситной α'-фазы при отпуске и образование высокодисперсной смеси фаз внутри исходных мартенситных пластин.

2. Реализация $\alpha \rightarrow \alpha_2$ –превращения по механизму, близкому к спинодальному, в сплавах закаленных из двухфазной области.

3. Влияние легирования β - стабилизаторами и «нейтральными» элементами сплава Ti-10%Al на процессы формирования структуры и свойств изученных сплавов.

Апробация **результатов работы** выполнена путем докладов итогов исследований на конференциях и публикацией в рецензируемых изданиях, в том числе, зарубежных и из перечня ВАК.

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: научно-практической конференции «Фазовые и структурные превращения в стали и сплавах», Екатеринбург 2020; XVIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых (Екатеринбург: УрФУ, 2017); XX Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых (Екатеринбург: УрФУ 2020); XXVI Уральской школы металловедов — термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Екатеринбург: УрФУ 2022)

Работа выполнена на кафедре термообработки и физики металлов ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в рамках исследований, включённых в следующие научные программы:

«Совершенствование принципов легирования и параметров внешнего воздействия для повышения термической стабильности и уровня физико-механических свойств авиационных материалов на основе титана и никеля» в соответствии с соглашением № 19-38-90222\19 от 03.09.2019.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием проверенных и апробированных методов испытания материалов, различными современными взаимодополняющими структурными методами исследования. Результаты исследований, выполненные в настоящей работе, хорошо согласуются между собой и не противоречат известным в научной литературе представлениям и результатам. Показана воспроизводимость результатов исследования, При анализе экспериментальных данных использованы современные методы сбора и обработки исходной информации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 97 страницах, содержит 48 рисунков, 6 таблиц. Список литературы включает 76 наименований.

По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 4 статьи в журналах, определенных ВАК РФ, из них 4 статьи в международных базах цитирования Scopus и WOS.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Жаропрочные сплавы титана

Титан имеет относительно высокую температуру плавления (1668^0C), и с общих позиций можно было бы предполагать его относительно высокую жаропрочность. Однако, его характеристики жаропрочности невысоки по сравнению со сплавами на никелевой основе или даже легированными сталями с ферритной или аустенитной матрицей [5]. Такое противоречие обусловлено наличием у титана полиморфного превращения при относительно низкой температуре – 882^0C, благодаря которому силы связи, определяющие диффузионную подвижность, малы.

Исследования жаропрочных сплавов [11-15], которые интенсивно проводились в нашей стране и за рубежом в 60-80 годы 20 века, позволили показать, что необходимым условием для создания высокого сопротивления ползучести при повышенных температурах является использование в качестве основы α-фазы, в достаточной степени упрочненной легированием твердого раствора. Наиболее перспективным считается введение в α-твердый раствор элементов, которые расширяют область его существования и повышают температуру полиморфного превращения. К таким элементам в первую очередь относятся алюминий, который существенно увеличивает силы связи в α-твердом растворе и способствует росту *c/a* гексагональной плотноупакованной решетки с 1,587 для нелегированного титана до 1,593 при 6 мас.% алюминия. Увеличение *c/a* уменьшает возможность призматического и пирамидального скольжения и тем самым тормозит развитие процессов разупрочнения. На рисунке 1.1 представлена диаграмма состояния титан – алюминий [2], которая является наиболее часто используемой специалистами в области титановых сплавов. Следует отметить, что в литературе имеется несколько вариантов этой диаграммы, причем наибольшее их различие наблюдается в области концентраций, соответствующих образованию фазы Ti_3Al, которую в специальной литературе обозначают, как α_2. Как следует из рисунка 1.1 растворимость алюминия в α–титане существенно зависит от температуры, и она составляет 10; 9; 8 и 7 % мас. при 900, 800, 700 и 600 °C

соответственно. При температурах 500 – 600°С, которые сегодня являются предельными для работы сплавов в качестве жаропрочных, двухфазная область (α+Ti_3Al) начинается примерно с 5 – 6 мас.% Al. В тоже время температура полиморфного $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ превращения при этом уровне алюминия около 6% увеличивается от 882°С для чистого титана примерно до 1000°С.

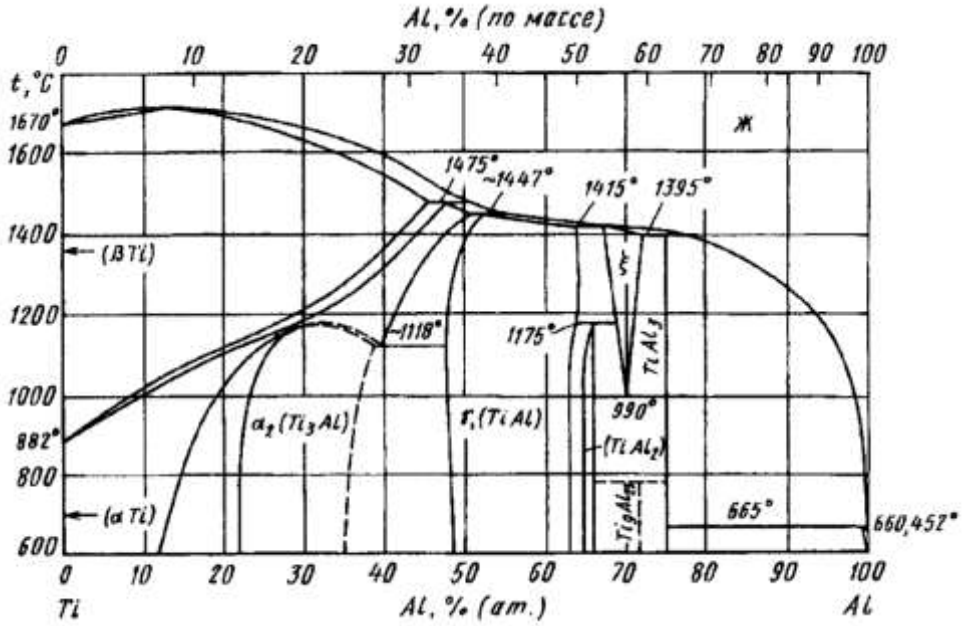


Рисунок 1.1 Диаграмма состояния титан – алюминий [2]

Образование частиц α_2-фазы наблюдается в сплавах, содержащих более 5 мас.% алюминия, особенно в тех случаях когда в сплавах присутствуют элементы внедрения, такие как кислород, углерод и азот. Розенбергом [16, с.851] был предложен структурный алюминиевый эквивалент, который отражает склонность к образованию α_2 –фазы. Этот эквивалент оценивают по соотношению:

$$[Al]_{экв} = \%\ Al + \%\ Sn/3 + \%\ Zr/6 + \%\ [N + 2O + C]/0{,}1 \qquad (1.1)$$

В некоторых случаях при оценке алюминиевого эквивалента из элементов внедрения оставляют только кислород, как наиболее сильно действующий элемент по отношению к $\alpha\rightarrow\alpha_2$ превращению. При значении этого эквивалента более 9 % сплавы становятся термически нестабильными по отношению к выделению α_2-фазы. Известно [17, 18], что образование α_2-фазы способствует планарному скольжению дислокаций и затрудняет поперечное скольжение, что в свою очередь уменьшает пластичность сплавов.

Необходимым условием для создания высокого сопротивления ползучести при повышенных температурах является использование в качестве основы α-фазы, в достаточной степени упрочненной легированием твердого раствора. К основным легирующим элементам, помимо алюминия, следует отнести элементы 4 группы Периодической таблицы элементов, а именно, олово, кремний, углерод и аналог титана – цирконий.

Олово благоприятно влияет на характеристики жаропрочности повышая длительную прочность сплавов [11]. Введение олова увеличивает прокаливаемость, улучшает технологическую пластичность сплава. Оно может входить в состав интерметаллидных фаз, частично заменяя атомы алюминия.

Кремний, хотя и является элементом замещения, но имеет значительную разницу в атомных размерах с титаном и активно проявляет ковалентные связи. Он является β-стабилизатором, но достаточно хорошо растворим и в α-фазе. Кремний предпочтительно сегрегирует на дислокациях и, тем самым, способствует повышению термической стабильности сплавов и снижению скорости ползучести металла [11,19]. С увеличением содержания кремния (до 0,5 вес. %) в титане происходит интенсивное увеличение его прочности (порядка 50МПа на каждые 0,1 мас. % *Si*). Дальнейшее увеличение его содержания ведет к менее интенсивному повышению прочности. Пластичность при изгибе достаточно высокая для сплавов, содержащих до 0,5 мас. % кремния. При дальнейшем увеличении его содержания она постепенно снижается. Значительное влияние кремний оказывает на ударную вязкость. Повышение его содержания в сплавах системы *Ti – Si* от 0,1 до 0,75 мас. % сопровождается снижением *KCU* от 1,4 до 0,15 МДж/м^2 При превышении предельной растворимости кремния в твердом растворе, происходит образование частиц силицидов. Для стабилизации структуры такого силицида необходимо некоторое количество углерода и азота. В присутствии же алюминия эта необходимость отпадает. Атомы кремния в силицидах располагаются изолированно друг от друга. При переходе от титана к цирконию и далее, т.е. при

увеличении атомного радиуса, роль атомов внедрения в стабилизации решетки возрастает [11].

Углерод обычно относят к α-стабилизаторам, однако он в значительно меньшей степени чем кислород и азот повышает температуру полиморфного превращения и весьма мало растворим в α и β-титане. Как следствие этого введение углерода в технически чистый титан приводит к повышению прочности и модуля упругости. Считается, что введение каждого 0,1% углерода в сплав в пределах его растворимости в твердом растворе повышает прочность примерно на 70 МПа [2]. Однако, как и другие элементы внедрения, для высокопрочных и особенно жаропрочных сплавов углерод в больших количествах вводить нецелесообразно.

Цирконий несущественно упрочняет матрицу, но он повышает жаропрочность твердого раствора, увеличивает прокаливаемость и модифицирует структуру. Легирование титановых сплавов цирконием сдвигает растворимость кремния в титане в сторону меньших концентраций: например, введение 3% циркония уменьшает растворимость кремния в титане с 0,40 до 0,15% при одновременном повышении эвтектоидной температуры с 860 до 940…970°С [19,20]. Как следствие этого в сплавах возможно образование комплексных силицидов, которые неблагоприятно влияют на служебные и технологические свойства.

Последнее время появляются работы, показывающие целесообразность замены циркония гафнием. Гафний, являясь аналогом циркония в Периодической таблице, понижает скорость диффузии легирующих элементов при повышенных температурах и по мнению [21], должен способствовать повышению прочности и пластичности. В работе Т. Китишима с сотрудниками [22] был предложен сплав Ti-6,5Al-2Sn-4Hf-2Nb, который показал повышенную жаростойкость.

Кроме того, в сплавах обязательно присутствие некоторого количества тугоплавких β - стабилизаторов (молибдена, ниобия, тантала или вольфрама), которые необходимы для увеличения технологической пластичности за счет

образования β- фазы. Кроме того, их введение способствует повышению стойкости к высокотемпературному окислению вплоть до 750ºС [23…25]. Как было показано в работе [26], введение в сплав вольфрама в присутствии гафния, способствовало повышению сопротивления окисляемости за счет увеличения энергии активации диффузии и образованию более однородных и компактных составных оксидов, и повышению предела текучести как при комнатной, так и при повышенной (650ºС) температуре. Однако все они, в том числе и аналог титана - цирконий, при малых концентрациях стабилизируют β-фазу, которая не отличается повышенной термической стабильностью из-за большого числа систем скольжения, свойственных ОЦК твердым растворам. Поэтому рекомендуют считать, что предельная концентрация легирующих элементов для жаропрочных титановых сплавов, работающих при температуре до 500°С, не должна превышать 4% по молибденовому эквиваленту, для сплавов, работающих до 550°С – не более 2% по молибденовому эквиваленту, до 600°С – 0,5÷1% по молибденовому эквиваленту (псевдо α-сплавы). Целесообразность введения β-стабилизаторов, кроме того, обусловлена тем, что создавая при термической обработке продукты превращения с большим количеством межфазных границ удается уменьшить длину свободного пробега дислокаций и тем самым повысить прочностные характеристики сплава.

Псевдо α-сплавы обладают высокой удельной прочностью, превосходными свойствами усталости и ползучести при повышенной температуре и поэтому они находят широкое применение в реактивных двигателях в качестве дисков и лопаток компрессора. Наиболее распространенной системой легирования таких сплавов является система Ti - Al – Sn – Zr – Mo – Si [25, 26]. Однако сплавы такой системы склонны к охрупчиванию при комнатной температуре после длительной эксплуатации при температурах близких к 600 ºС из-за выделения частиц Ti_3Al (α_2 – фаза) [2, 29].

Характеристики жаропрочности существенно зависят от типа структуры и ее параметров. Жаропрочность сплава повышается при увеличении всех параметров глобулярной структуры, увеличении объемной доли толстых пластин вторичной α-

фазы или уменьшении объемной доли тонких. С увеличением размеров колоний, толщины пластин первичной α - фазы и укрупнения β - зерен при пластинчатой структуре также повышаются характеристики жаропрочности [11, 12, 30, 31].

Термическая стабильность двухфазной структуры определяется значениями коэффициентов диффузии легирующих элементов, энергией межфазных границ раздела и шириной области гомогенности твердого раствора, на базе которого создан сплав. Чем меньше все эти параметры, тем больше термическая стабильность сплава и тем самым выше характеристики жаропрочности. Кроме того, необходимо учитывать эффекты дисперсионного упрочнения и размер зерна высокотемпературной матрицы.

1.2 Выделение частиц Ti_3Al (α_2) в сплавах титана

Выделяющиеся частицы Ti_3Al (α_2) имеют упорядоченную гексагональную решетку, структурный тип которой - DO_{19}. Периоды решетки α_2 - фазы: $a_{\alpha 2}$, = $2a_{\alpha}$; $c_{\alpha 2} = c_{\alpha}$ ($a_{\alpha 2}$ = 0,577 нм; $c_{\alpha 2}$ = 0,460 нм; c/a =0,797) [4, 28, 29]; плотность алюминида Ti_3Al равна 4,20 г/см^3. Кристаллическая решетка интерметаллида представлена на рисунок 1.2.

В связи с близостью периодов решетки интерметаллида с периодами решетки α –фазы выделяющиеся частицы, как правило, когерентны и при деформации они могут быть срезаны движущимися дислокациями, приводящими к плоскому скольжению и обширным скоплением дислокаций на границах. С увеличением размера эти α_2-частицы приобретают эллипсоидальную форму [32].

Известно [33, 34], что сплавы с упорядоченной структурой обладают более высокими прочностными характеристиками по сравнению с неупорядоченными сплавами и металлами, что, по-видимому, связано как с сильной ковалентной составляющей в силах связи, так и наличием в кристаллических решетках искажений, вызванных факторами, характерными только для данных материалов. К числу таких факторов следует отнести, прежде всего, присутствие в сплаве специфических плоских дефектов: антифазных границ (АФГ) и комплексных

дефектов упаковки (КДУ) [32].

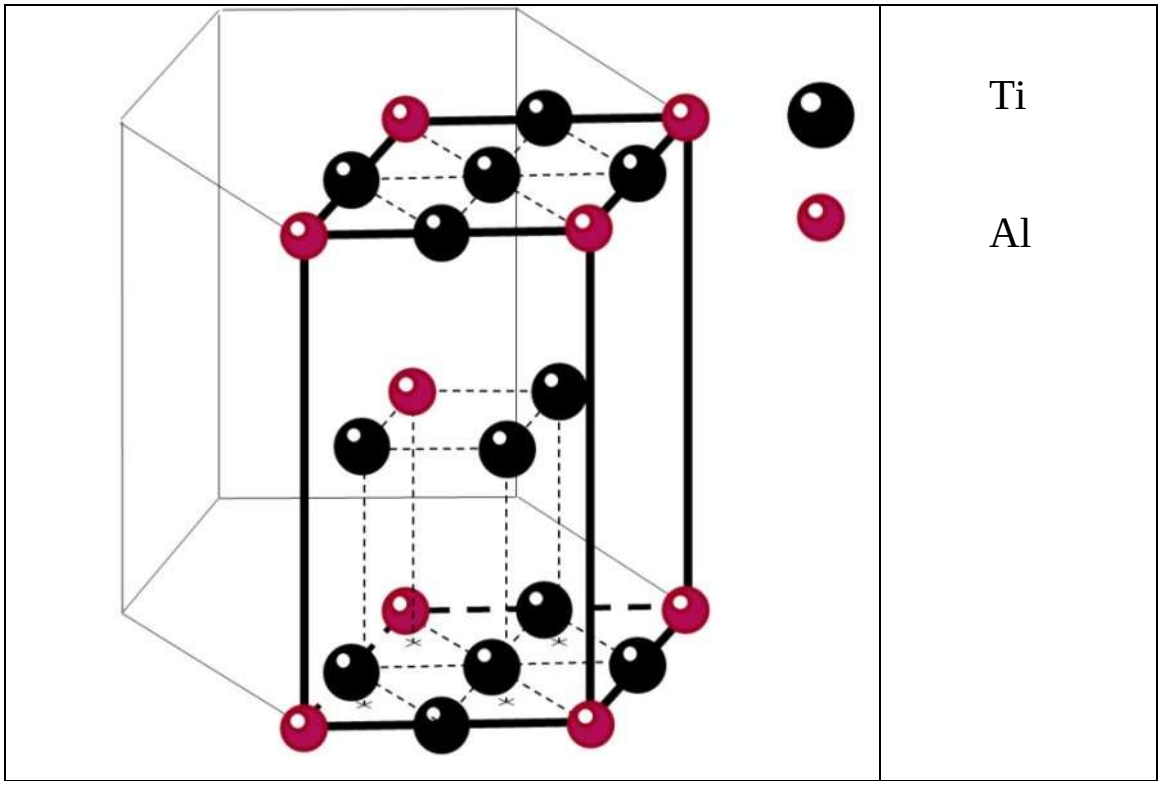


Рисунок 1.2. Кристаллическая решетка Ti_3Al (α_2 - фаза)

Выделение частиц α_2 - фазы сопровождается упрочнением сплава и потерей пластичности особенно в тех случаях, когда частицы выделяются по границам зерен. Этот вариант возможен, когда частицы образуются при относительно высоких температурах. Когерентные частицы α_2-фазы, зарождение которых происходит по дислокациям или на вакансиях, не так сильно понижают пластические характеристики, но значительно повышают сопротивление ползучести. В этой связи при назначении режимов термической обработки сплава необходимо учитывать места зарождения частиц и кинетику их образования , которые обеспечивали бы либо отсутствие частиц α_2 - фазы, либо соответствующее их распределение, не оказывающее катастрофического влияния на пластические характеристики. В работе [32] показано, что если двойная высокодисперсная стехиометрическая α_2 - фаза Ti_3Al вызывает интенсивное охрупчивание сплавов при низких температурах, то в случае значительного увеличения ее размеров

пластичность материала повышается. Объяснение этому лежит в классических механизмах взаимодействия скользящих дислокаций с частицами.

О влиянии размера α_2 –выделений на механические свойства опубликовано много работ, например [35…39]. Наблюдаемое упрочнение для дисперсных частиц является следствием взаимодействия скользящих дислокаций с когерентными частицами по механизму перерезания, а при увеличении размера частиц выше некоторого критического происходит взаимодействие по механизму огибания частиц дислокациями, что сопровождается некоторым разупрочнением по мере увеличения среднего размера выделений. В работе [38] на сплаве Ti–6.5Al–2Sn–4Zr–5Mo–1W–0.2Si показано, что для частиц размером до 7 нм при комнатной температуре испытаний рост прочности не сопровождается охрупчиванием, а при дальнейшем увеличении размера выделений наблюдается заметное уменьшение вязкостных свойств. С увеличением температуры испытания до 650°С критический размер выделений увеличивается с 3 до 15 нм., и по мере увеличения размеров выделений наблюдается рост пластичности при незначительном разупрочнении.

Образование α_2-фазы увеличивается с добавлением легирующих элементов, таких как цирконий и олово [2,5], в то время как β-стабилизаторы тормозят этот процесс. Известно, что β - стабилизирующие элементы, такие как молибден и вольфрам, обладающие низкой растворимостью в α-титане, блокируют процесс упорядочения и уменьшают охрупчивание титановых сплавов с Al [40]. Согласно данным [26] введение вольфрама способствует измельчению выделений упорядоченной фазы (рисунок 1.3).

Так, размеры частиц α_2 –фазы вдоль направлений $[\bar{1}011]_{\alpha 2}$ и $[\bar{1}101]$ в сплаве без добавления вольфрама составляют после старения при 750°С в течение 4 ч. ~33 нм и ~20 нм соответственно , в то время как добавление 4,0 мас.% вольфрама уменьшило эти размеры и после аналогичной обработки они составляли ~21 нм вдоль направления $[\bar{1}011]$ α_2 и ~14 нм вдоль направления $[\bar{1}101]$ α_2. Частицы α_2 демонстрировали эллипсоидальную морфологию с одинаковыми соотношениями сторон, а их главные оси располагались вдоль направления $[\bar{1}011]$ α_2 [41].

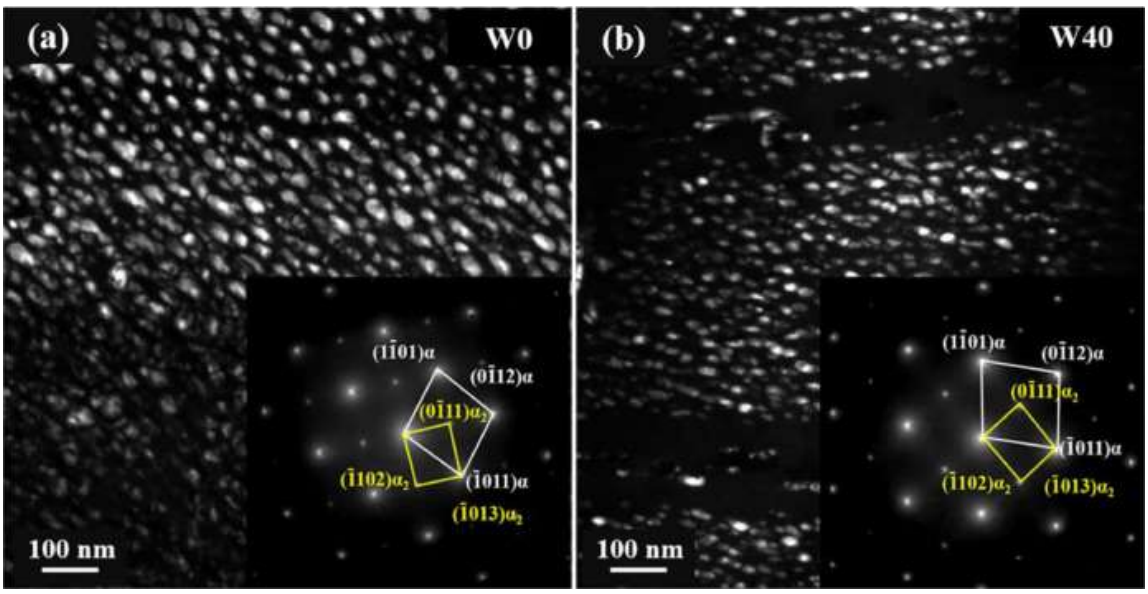


Рисунок 1.3 Микроструктура сплавов Ti-6,5 Al-2Sn-4Hf-2Nb (а) и Ti-6,5 Al-2Sn-4Hf-2Nb-4W (б) после старения при 750°С в течение 4 ч. [26]

Локшин и др. [42] обнаружили, что легирование Zr снижает растворимость алюминия в α-титане, а β - стабилизаторы повышают ее. Однако, по мнению [43, 44] для стабилизации фазы Ti_3Al возможно легирование элементами, которые могут растворяться в фазе α-Ti и, следовательно, замедлять диффузию алюминия. Большинство легирующих элементов являются β-стабилизаторами и имеют ограниченную растворимость в фазе α-Ti, за исключением слабых β-стабилизаторов ниобия и тантала, которые в небольших (3-5 мас.%) количествах растворяются в α-Ti. В последние годы в Китае разработаны высокотемпературные сплавы TA29, TA33 и Ti65, которые содержат небольшое количество Nb и Ta [45, 46]. По мнению авторов этих сплавов, при введении ниобия и тантала возможно повысить содержание алюминия, что позволит улучшить эксплуатационные характеристики и создать сплав для работы при более высокой температуре.

Основываясь на электронной структуре α_2-фазы, авторы [47] делают общий вывод о том, что элементы, увеличивающие соотношение осей c/a (например, Zr) в сплавах Ti-Al-Me, снижают растворимость алюминия в α-титане, а элементы с валентностью z > 4 (V, Mo, Nb) увеличивают ее. В этих исследованиях влияние

небольших количеств третьего элемента на смещение границ областей $\alpha \leftrightarrow \alpha + \alpha_2$ фазы определялось в основном в системе Ti-Al.

Исследования титановых сплавов, содержащих 4, 5, 6, 7, 8% Al и один из следующих элементов: Mo, W, Fe, Cr, Mn в количестве от 1 до 12% проводились с целью оценки влияния β-стабилизирующих элементов в широком диапазоне концентраций на растворимость алюминия в α-титане, а также установления условий образования α_2- фазы и ее влияния на свойства сплавов с α + β-структурой [40]. Установлено, что наблюдается явная тенденция к снижению растворимости алюминия в α-титане с увеличением содержания β-стабилизирующих элементов в исследуемых концентрациях.

На рисунке 1.4 представлены данные Б.А.Колачева [5] о растворимости легирующих элементов в решетках интерметаллидов Ti_3Al и TiAl. Как видно из представленных данных «слабые» β-стабилизаторы тантал и ниобий хорошо растворяются и в решетке α_2-фазы. Их растворимость составляет 15 ат.% и 12 ат.% соответственно, в то время как в решетке α-фазы максимально растворяется не более 4 и 2,5 ат.% соответственно этих элементов. Т.е. в реальных жаропрочных сплавах, которые содержат суммарно не более 5 мас.% ниобия и тантала, возможен вариант, что все их атомы будут находиться именно в решетке интерметаллида, а не в α-твердом растворе. Следует отметить, что ниобий и тантал имеют близкие размеры атомов с титаном, поэтому их введение не должно сказываться существенно на периодах решетки выделяющейся α_2-фазы. Однако оба они принадлежат к пятой группе элементов в периодической системе и поэтому их введение несколько увеличивает электронную концентрацию сплава, что может способствовать уменьшению доли ковалентной составляющей сил связи в интерметаллиде. Кроме того, можно предположить, что при повышенном содержании алюминия легирование ниобием и/или танталом будет способствовать образованию несколько искаженной гексагональной решетки в сторону образования ромбической орто-фазы, которая, как известно [2, 48], обладает повышенными пластическими характеристиками по сравнению с α_2-фазой. При

этом следует отметить, что растворимость молибдена и вольфрама в решетке алюминида не превышает 1,5 ат.(0,5 мас.%) и 1,0 ат.(<0,2 мас.%) соответственно.

Решетку α_2-фазы хорошо стабилизирует и олово, растворимость которого составляет более 25 ат.%, в то время как в α-фазе растворяется не более 9 ат.%.

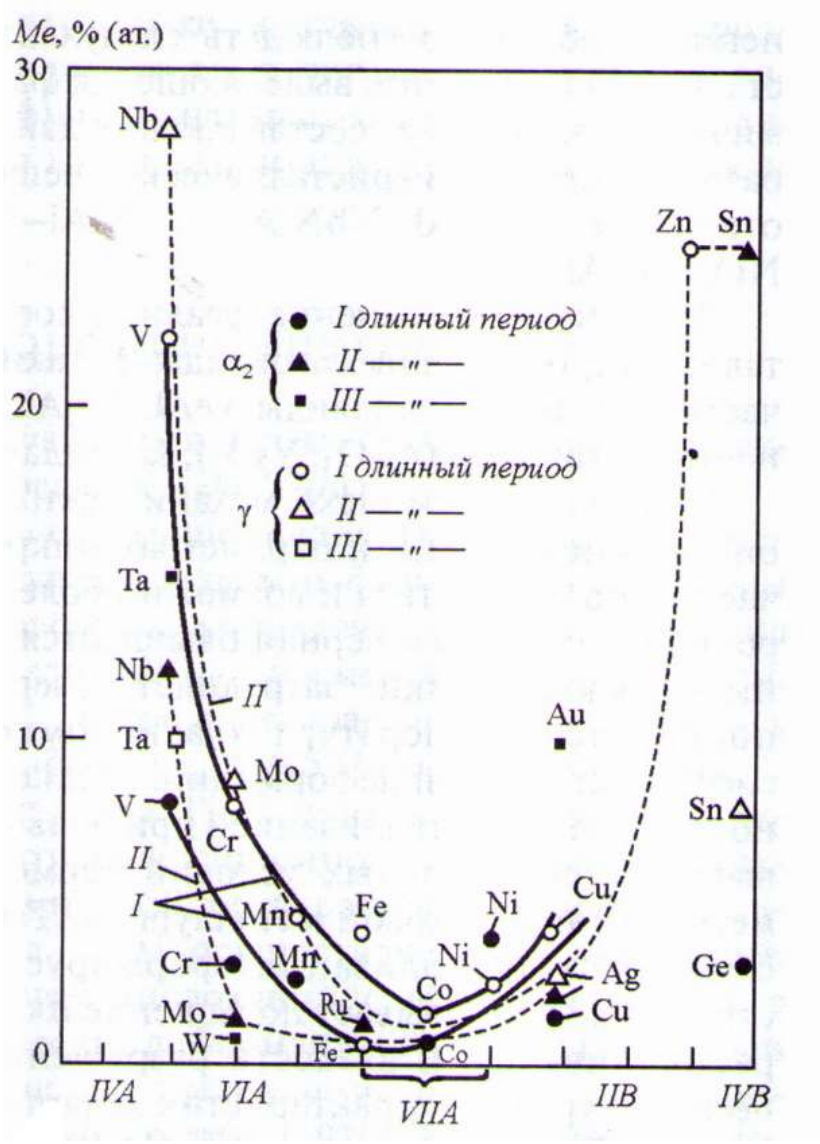


Рисунок 1.4 Растворимость легирующих элементов в интерметаллидах Ti_3Al (α_2) и TiAl (γ) [5]

В соответствии с растворимостью Al в α-титане исследуемые β-стабилизирующие элементы могут быть расположены в ряду, уменьшающем растворимость: ванадий, молибден, марганец, хром, железо, т. е. в том же количестве, что и их стабилизирующее действие на β-фазу. Это еще раз указывает

на большую растворимость Al в α-титане по сравнению с его растворимостью в β-титане.

Вероятность образования α_2-фазы возрастает с увеличением содержания кислорода в сплаве [49-51]. Кроме того, кислород повышает температуру сольвуса для растворения α_2-частиц. Эта α_2-фаза дополнительно стабилизируется O и Sn, т. е. область фазы ($\alpha+\alpha_2$) сдвигается к более высоким температурам. В таких случаях Sn заменяет Al, в то время как O остается в виде атомов внедрения. Углерод не оказывает существенного влияния на выделение частиц в сплавах с пластинчатой структурой, но способствует их образованию в сплавах с бимодальной структурой [35].

При отжиге двухфазных сплавов в (α+β) – области происходит значительное перераспределение элементов между фазами в сплавах, и α-фаза обогащается α-стабилизирующими элементами (Al, O, Sn). Значительные объемные доли когерентных α_2-частиц могут затем выделяться в α-фазе при старении, например, при 500°C (Ti-6Al-4V, IMI 550), при 550°C (IMI 685), при 595°C (Ti-6242), или даже при 700°C (IMI 834).

Наиболее подробное исследование процесса выделения α_2-фазы было проведено для сложных жаропрочных сплавов Ti-62222, IMI834, Ti-6242 , VT18u и др. В этих сплавах было обнаружено, что выделение α_2-фазы происходит при температурах до 750 °C. Было показано [15], что частицы могут образовываться по механизму зарождения и роста либо гомогенно (внутри зерен на скоплениях вакансий), либо гетерогенно на дислокациях и границах зерен. Авторы [52] сделали предположение о возможном образовании α_2-фазы по гомогенному механизму, т. е. путем фазового превращения второго рода при относительно низких температурах (до 550 ... 600 ° C). Об этом также свидетельствуют теоретические расчеты для системы Ti-Al в работе [10], где было показано, что с увеличением содержания Al увеличивается температурное упорядочение / разупорядочение. Для сплавов с 6 мас. % Al эта температура, как было показано, составляет 510 ... 520 ° C. Более того, в [32] для сплавов с высоким содержанием Al

(более 20 ат. %), этот результат был подтвержден экспериментально, но не было никаких выводов об изменении механизма формирования структуры ($\alpha+\alpha_2$). В качестве иллюстрации на рисунке 1.5 представлена структура сплава Вт18у с очень высокой плотностью однородно распределенных α_2-частиц в α-фазе, зарождение которых, по нашему мнению, произошло по точечным дефектам.

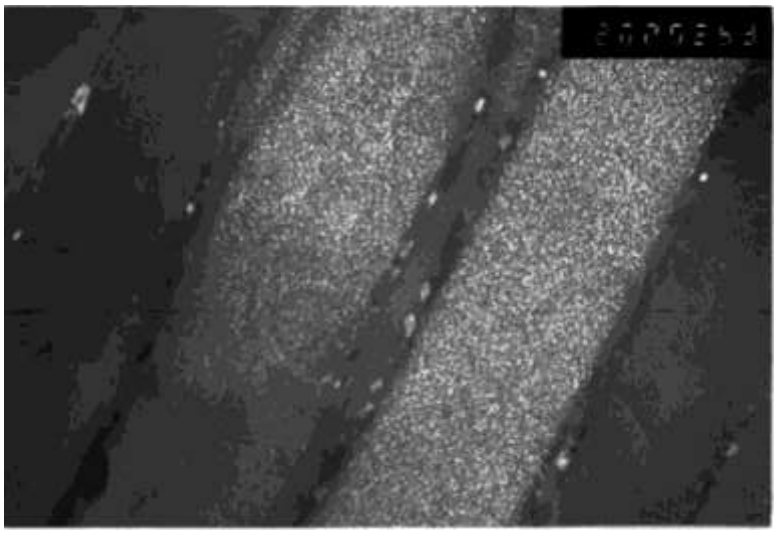


Рисунок 1.5 Темнопольное изображение структуры сплава ВТ18у после старения при 700°С в рефлексе α_2-фазы [11]

Изменение от волнообразного к плоскому скольжению наблюдается в чистом α-титане с увеличением содержания кислорода [50], аналогично тому, что наблюдается для микроструктур, содержащих когерентные α_2-частицы. Это может указывать на то, что атомы кислорода распределены неравномерно, но имеют тенденцию к образованию области ближнего порядка. Кроме того, взаимодействие атомов кислорода и алюминия способствовало развитию плоского скольжения.

При достаточно высоких концентрациях кислорода ($\varepsilon \sim 0{,}25\%$) характер скольжения меняется с волнообразного на плоский, и склонность к двойникованию резко снижается [53, 54]. Этот переход показан на рисунке 1.6. Это изменение сопровождается снижением пластичности более прочных марок титана СР. Это связано возникновением деформации, обусловленной плоскостным скольжением, и отчасти с уменьшением количества двойникования. Влияние кислорода на такой вид деформации сохраняется только при незначительных температурах (около

300°C). Это отражается во взаимодействии допустимой нагрузки на растяжение и температуры для нескольких марок титана технической чистоты (CP) [54]. При этом достаточно часто применяется горячая штамповка 3 и 4 степени, если существует значительная деформация.

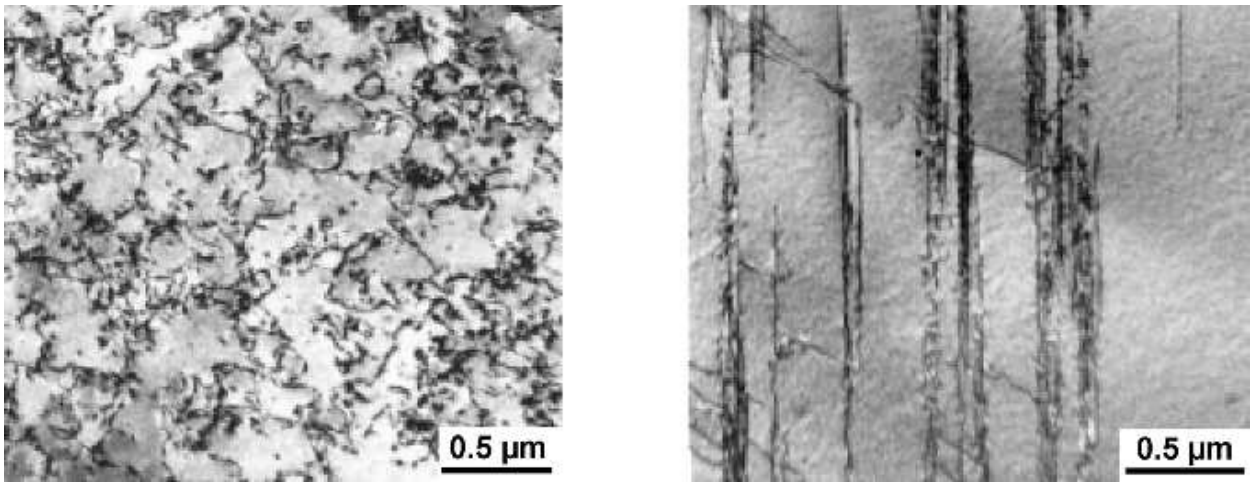


Рисунок 1.6 Микроструктура деформированного технического титана в сплавах с различным содержанием кислорода: (а) 0,15% кислорода;

(б) – 0,50% кислорода [53]

При отжиге (старении) температура имеет большее значение, чем время, поскольку температура определяет, происходит ли упрочнение α-фазы частицами Ti_3Al. Например, в сплаве Ti-6Al-4V температура сольвуса Ti_3Al составляет около 550°C. Следовательно, при старении (500°C) будут выделяться частицы Ti_3Al, в то время как окончательная термическая обработка при 600°C или выше происходит лишь для снятия напряжений. Следует отметить, что мартенситные микроструктуры могут быть изменены на тонкие пластинчатые микроструктуры α+β путем их отжига в области температур около 700-850°C. При такой обработке β-фаза образуется в виде сплошного слоя между мартенситными пластинами. Для сплава Ti-6Al-4V во многих лабораторных экспериментах использовался отжиг в течение 1 ч при 800°C для создания очень тонких пластинчатых микроструктур α+β [36, 55-57].

Для сплава Ti-6Al-4V отожженная микроструктура выглядит как после рекристаллизации, содержащей всего несколько пластинчатых полос. Пример отожженной микроструктуры представлен на рисунок 1.7. В этом случае такая микроструктура имеет вид деформированной пластинчатой микроструктуры, хотя процесс рекристаллизации может быть уже развит [55]. Заключительный этап отжига обычно выполняется при температурах выше температуры сольвуса Ti_3Al. При этом отжиг проводится лишь для снятия напряжений.

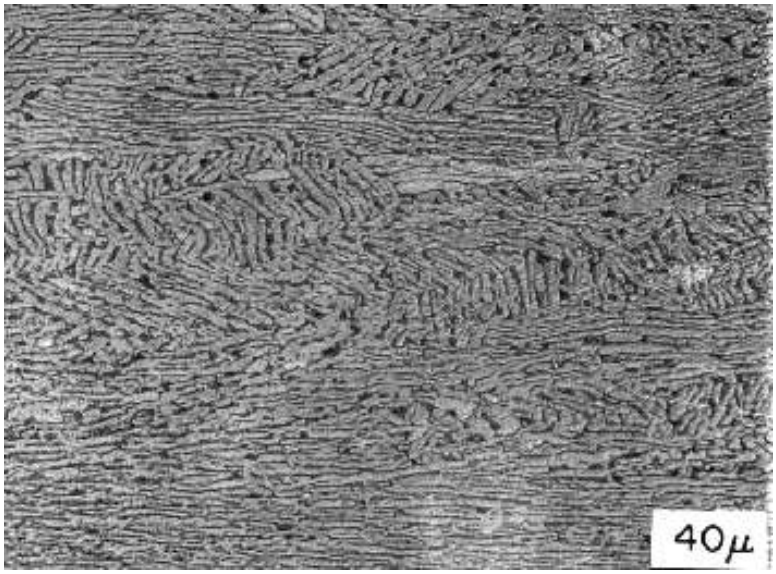


Рисунок 1.7 Микроструктура сплава 6-4 в отожженном состоянии [55]

Как уже упоминалось выше, α-фаза может быть упрочнена частицами Ti_3Al (α_2), если сплав содержит достаточное количество алюминия (около 6%). Когерентные α_2-частицы увеличивают предел текучести, но поскольку они перерезаются движущимися дислокациями, присутствие α_2-частиц приводит к образованию интенсивных плоских полос скольжения, способствующих зарождению трещин (снижение пластичности при растяжении), а также к быстрому распространению трещин в этих полосах скольжения (микротрещин). Величина этих двух эффектов зависит от длины скольжения, т. е. они очень характерны для грубых пластинчатых микроструктур и менее - для бимодальных микроструктур.

Температурный интервал выделения α_2 – фазы существенно зависит от типа и количества легирующих элементов. Для промышленных сплавов, в которых

содержание алюминия не превышает 8 мас.% показано, что частицы выделяются при температурах в интервале 750 – 400°С. Так, для сплава Ti-6Al-4V сольвус для α_{2-} частиц лежит между 550°С и 600°С в зависимости от точного содержания алюминия и кислорода [58 - 60]. В нем образуются α_2-частицы, если применяется старение при температуре 500°С 24 часа. Если окончательная термообработка проводится при более высоких температурах, например, при 600-700°С, то это приводит только к снятию напряжений, а не к старению. Следует отметить, что стандартная термическая обработка типичных высокотемпературных $\alpha+\beta$ титановых сплавов (Ti-6242, IMI 834) проводится ниже температуры сольвуса α_2 (8h 595°С и 2h 700°С соответственно), т. е. эти сплавы всегда содержат частицы α_2. Кислород, помимо того, что способствует образованию α_2, оказывает влияние на механические свойства, которые аналогичны тем, что возникают после старения. Сходство связано с тем, что только кислород, т. е. в отсутствие алюминия, может привести к образованию интенсивных полос скольжения (плоское скольжение).

Другие микроструктурные параметры, влияющие на воздействие окружающей среды на механические свойства, включают выделение когерентных частиц Ti_3Al, содержание кислорода, размер зерна (размер колонии) и т.д. Все эти микроструктурные параметры следуют общему правилу: с увеличением тенденции к плоскому скольжению и увеличением длины скольжения влияние окружающей среды на механические свойства (зарождение усталостных трещин и распространение трещин) увеличивается. Например, воздействия окружающей среды, указанные выше для текстурированных равноосных микроструктур, менее выражены для бимодальных микроструктур с той же текстурой [61]. Такое поведение объяснялось тем, что в бимодальных микроструктурах сильно текстурированные α_p-зерна отделены друг от друга пластинчатыми зернами, тогда как в полностью равноосных структурах текстурированные α-зерна связаны между собой [36].

Лютьеринг и Вайсман исследовали характеристику выделения α_2-фазы в бинарных сплавах Ti-Al [36]. По их данным, диапазон температур для выделения

α_2-фазы может быть разделен на три области таким же образом, как и представленный выше, на основе механизмов образования α_2-фазы. Но соответствующие характерные температурные области трех способов выделения α_2 -фазы в современных легированных сплавах увеличены для одной и той же концентрации алюминия.

Характеристика выделения α_2-фазы на границах и дислокациях, а также разница в выделении α_p и β_t позволяют предположить, что подходящие температура и время старения, одно-или двухэтапная обработки старения несомненно могут быть выбраны для эффективного контроля выделения α_2-фазы [59].

Существует множество исследований о влиянии термической обработки на механические свойства сплава Ti–6Al–4V, полученного более традиционными способами [59 - 62]. Следует избегать температур отжига ниже 550 °C из-за выделения дисперсных частиц Ti_3Al, что способствует возрастанию упрочнения и охрупчиванию [60]. Следует также избегать температур отжига выше температуры полиморфного превращения из-за чрезмерного роста зерен β-фазы в этом диапазоне температур. Температуры отжига в двухфазной области, несколько ниже температуры полиморфного превращения, могут повысить механическую прочность и не значительно снизить пластичность [62].

В работе [63], изучено выделение частиц в сплавах Ti- 15 ат.%Al-2 ат.%Nb и Ti-15 ат.%Al-2 ат.%Nb-0.5 ат.%Si, подвергнутых обработке старением. На рисунках 1.8 и 1.9 показаны темнопольные изображения и дифракционные картины, полученные после соответствующих обработок. Сверхструктурные рефлексы α_2-фазы отчетливо наблюдались на электронограммах обоих сплавов, за исключением образца сплава Ti- 15 ат.%Al-2 ат.%Nb, подвергнутого обработке старением при 800 ºC. Это указывает на то, что при этой температуре α_2-фаза не образовалась и только α-фаза сохраняется в процессе старения при 800 ºC.

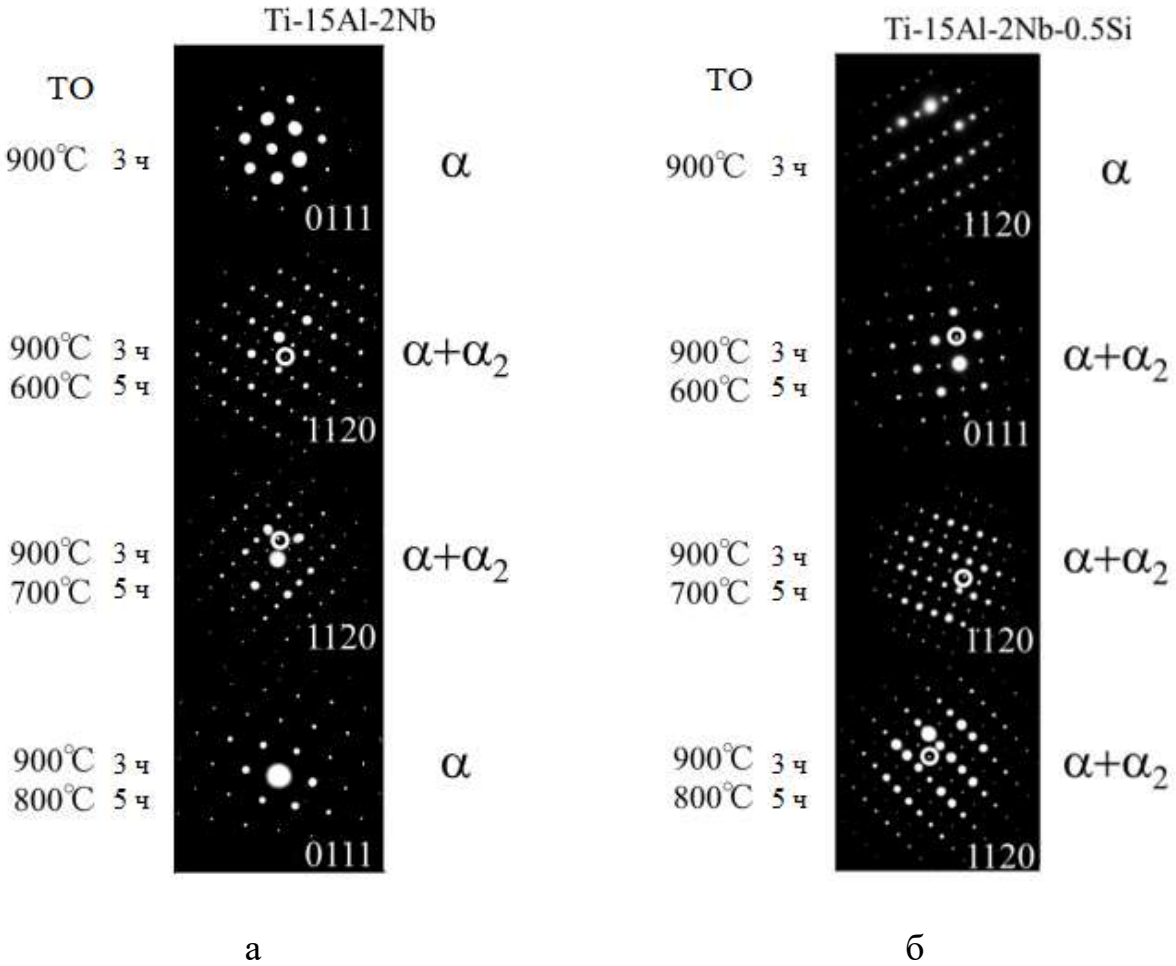
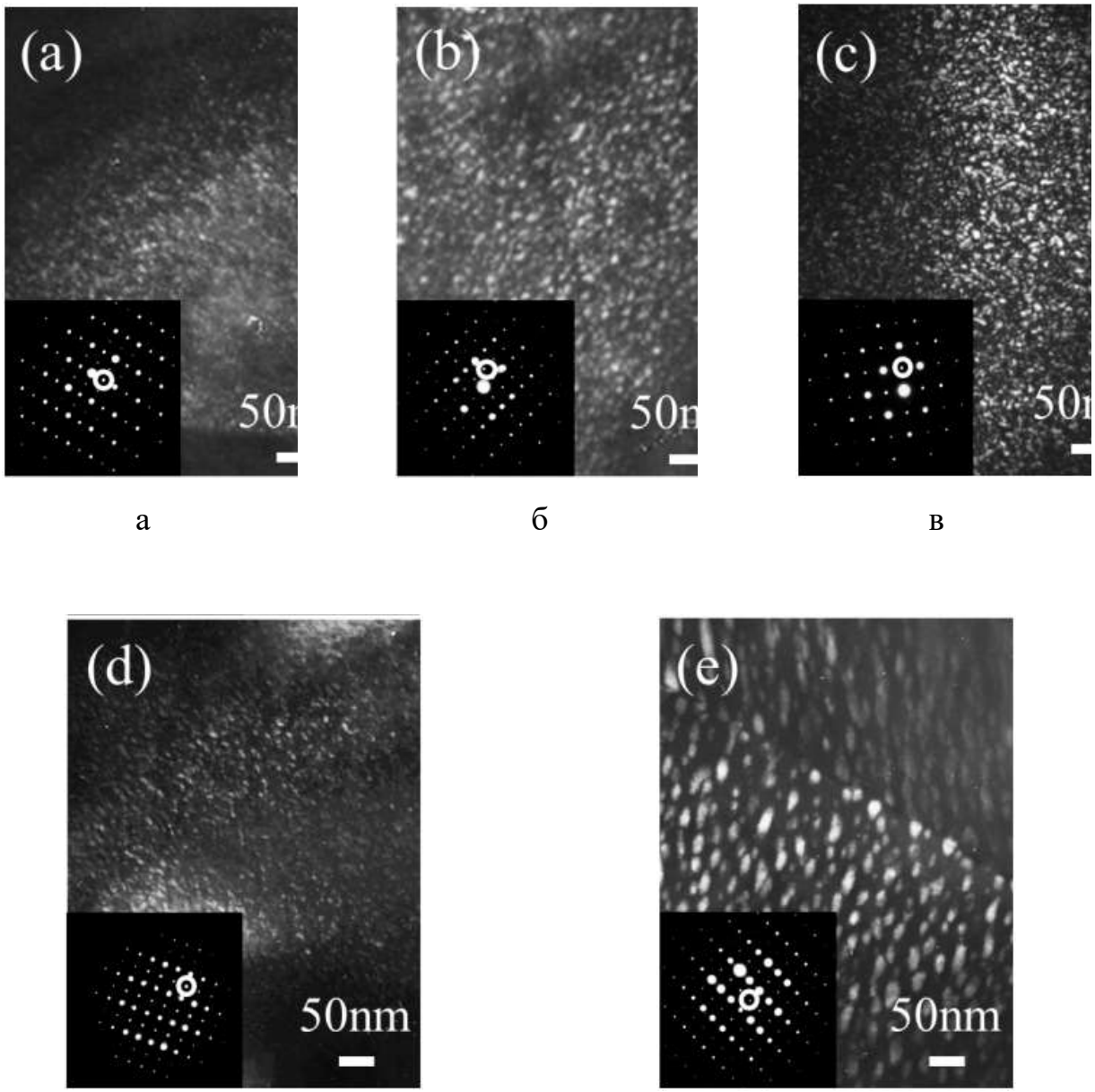


Рисунок 1.8 Дифракционные картины сплавов Ti- 15 ат.%Al-2 ат.%Nb (а) и Ti- 15 ат.%Al-2 ат.%Nb -0.5 ат.%Si (б) после старения при различных температурах [63](ТО – термическая обработка)

На темнопольных изображениях в ПЭМ, в свете сверхструктурных рефлексов α_2-фазы (рисунок 1.9), наблюдали дисперсные частицы данной фазы с однородным распределением их по телу зерна.

Размер α_2-фазы составлял около 15 нм после старения при 600 ºС. Кроме того, было обнаружено, что при увеличении температуры старения образуются большие выделения. Так α_2-фаза размером около 35 нм формировалась во время старения сплава Ti- 15 ат.%Al-2 ат.%Nb -0,5 ат.%Si при 800 ºС [63].



а б в

г д

а, б –Ti- 15 ат.%Al-2 ат.%Nb; в, г, д –Ti- 15 ат.%Al-2 ат.%Nb -0,5 ат.%Si

Рисунок 1.9 Темнопольные изображения ПЭМ в рефлексах α_2 – фазы структуры сплавов, обработанных при: а, в – 600 ºС; б, г – 700 ºС; д – 800 ºС в течение 5 часов после обработки при температуре 900 ºС в течение 3 часов с последующей закалкой в воде [63]

В работе А. Хуанга [64] сплав Ti – 14Al – 2Zr – 3Sn – 3Mo – 0,5Si гомогенизировали при 1080 ºС и закаливали в воде. Слабые отражения сверхструктуры присутствовали на выбранных участках электронограмм тонкой

фольги. В образцах, охлажденных на воздухе, α_2 выделения равномерно распределены между первичными α зернами и α пластинками преобразованных зерен с размером частиц около 10 нм. Очень мелкие α_2 выделения (от 3…5 нм) наблюдались вблизи межфазных границ, но в теле α-зерен α_2-частиц не наблюдалось. На основании полученных данных было сделано два вывода: один из них заключается в том, что закалка в воде не может полностью подавить выделения α_2 в сплаве Ti – 14Al – 2Zr – 3Sn – 3Mo – 0,5Si; другой заключается в том, что при 1080 ºC малое количество α_2-фазы наблюдалось в образцах после первой стадии термообработки, сформировавшееся во время последующего охлаждения на воздухе. Кроме того, как отмечает автор, более заметное отличие от обычного выделения α_2 наблюдалось для выделений вдоль границ α/β фазы, где упорядоченные частицы имеют игольчатую форму, как показано на рисунке 1.10. Игольчатое выделение соответствуют межфазным границам.

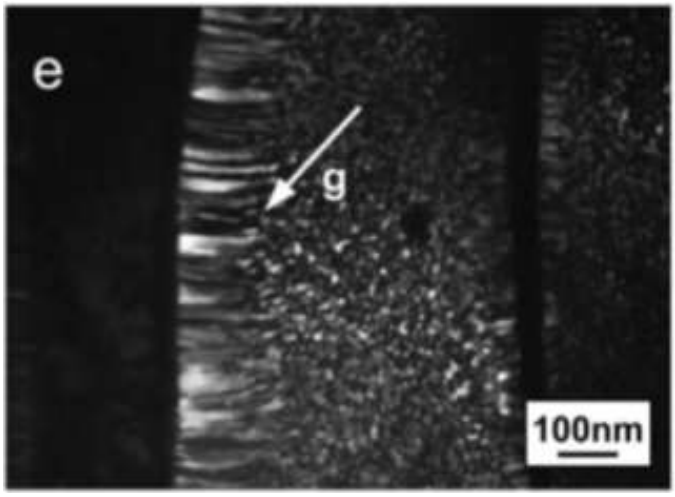
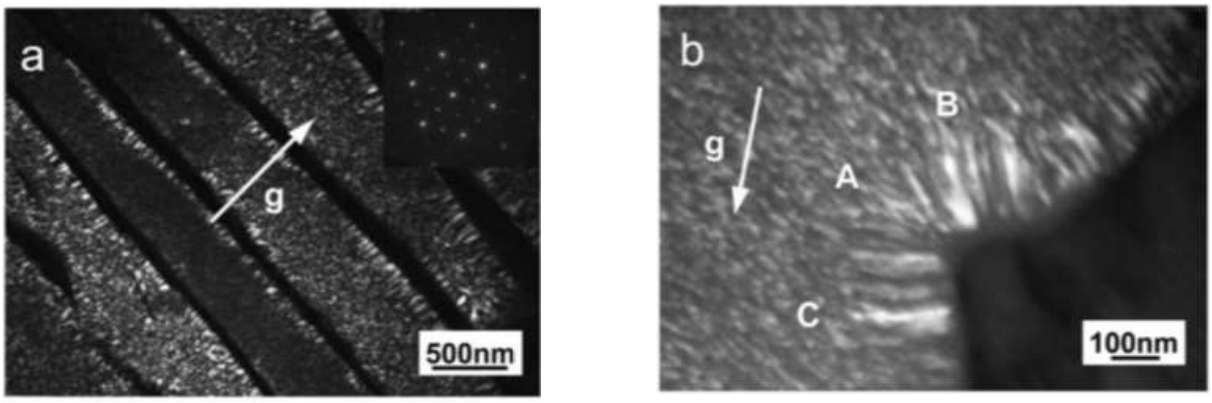


Рисунок 1.10 Темнопольное изображение в рефлексе α_2 –фазы сплава Ti - 14Al-2Zr -3Sn-3Mo-0,5Si после старения при 750ºC [64]

Игольчатое α_2 выделение преимущественно располагаются на вогнутых межфазных границах, и размер иглы увеличивается со степенью кривизны. Пример относительного размера α_2 иглы на криволинейной межфазной границе показан на рисунке 1.11 (б), где видно, что игольчатые частицы на А тоньше, чем у В и С. Такие локальные вариации строения α_2 обусловлены распределением

растворенных веществ, таких как Al и Sn, в соответствии с эффектом Гиббса-Томсона [64].



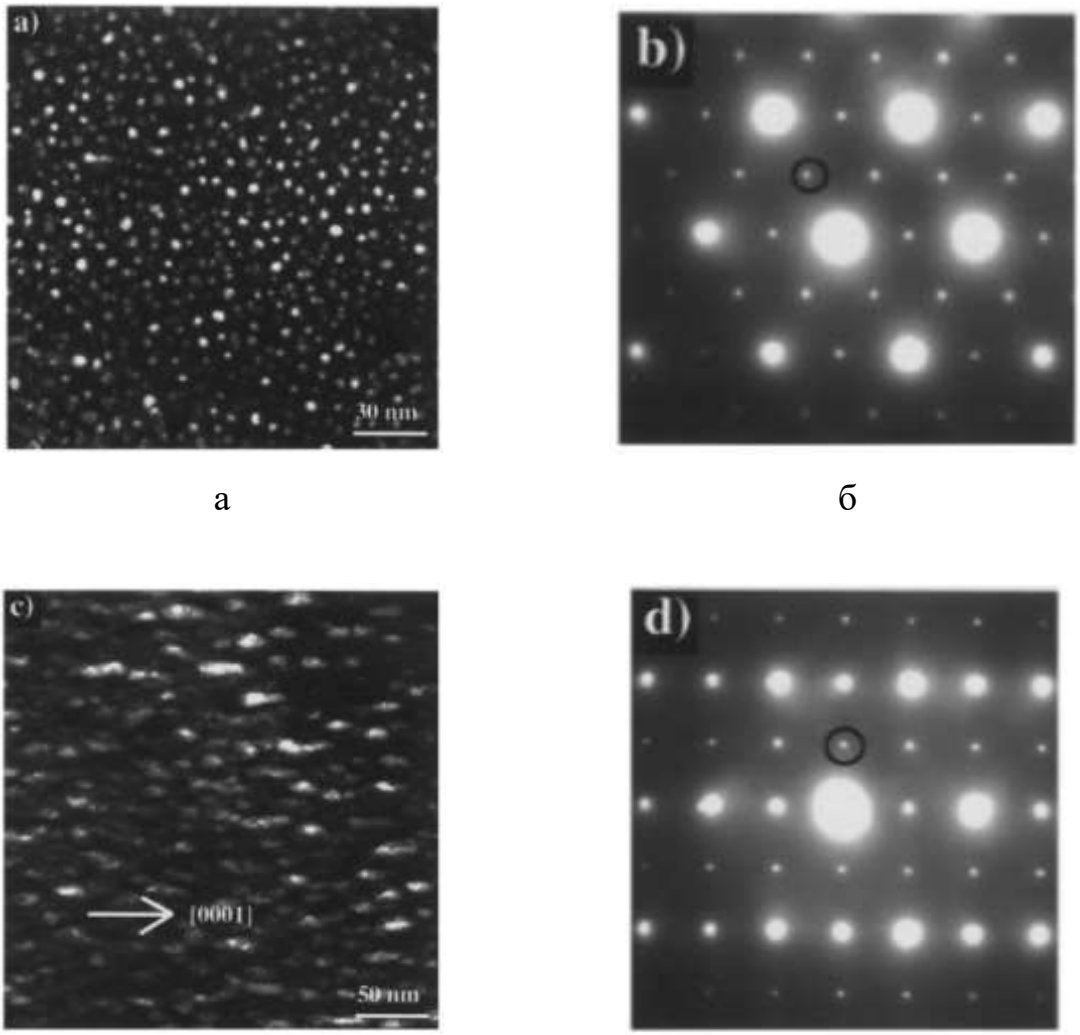
а б

а – вид частиц α_2 с $g = 11\bar{2}0$ в преобразованном β зерне; б – игольчатые α_2 с осями, нормальными к границе вогнутой фазы ($g = 0\bar{1}11$ и $Z = [11\bar{2}3]$);

Рисунок 1.11 Темнопольные изображения сплава Ti-14Al-2Zr-3Sn-3Mo-0,5Si, показывающие выделения игольчатой α_2 в разных областях [64]

В результате работы [65] было показано, что при увеличении температуры и времени старения α_2 в сплаве Ti62222 выделения растут от сферической формы до стержневидной или эллиптической. Это наблюдение Х. Чжан и другие [65] объясняют на основе несоответствия решетки между α_2 выделениями и α матрицей. На зародышеобразовании и на ранних стадиях роста очень мелкие группы, проявляющие ближний порядок α_2-типа и мелкие α_2 выделения, можно считать полностью когерентными с α матрицей как в направлениях *a*, так и в *c*. Пока выделения относительно малы, пластическая деформация, созданная на границе α/α_2, почти изотропна. Однако с ростом температуры и времени старения, как α, так и α_2, фазы становятся стабильными, их состав и параметры решетки становятся ближе к их равновесным значениям. Поэтому полученная разница в параметрах решетки для α и α_2 фазы будет образовывать более существенные поля деформаций на границе раздела, что, в свою очередь, будет влиять на рост выделений. В настоящее время было замечено, что несоответствие составляет около 1,5 % в направлениях *a*, в то время как в направлении *c* оно отрицательно. В результате анизотропное поле упругой деформации, связанное с большим несоответствием

решетки в направлениях *a* может нарастать, по сравнению с нормальными к базисной плоскости в направлении *c*. Следовательно, для уменьшения энергии деформации α_2 выделения имеют предпочтительное направление роста вдоль [0001], что в конечном итоге приводит к стержневой/эллиптической морфологии, как показано на рисунке 1.12.



а б

в г

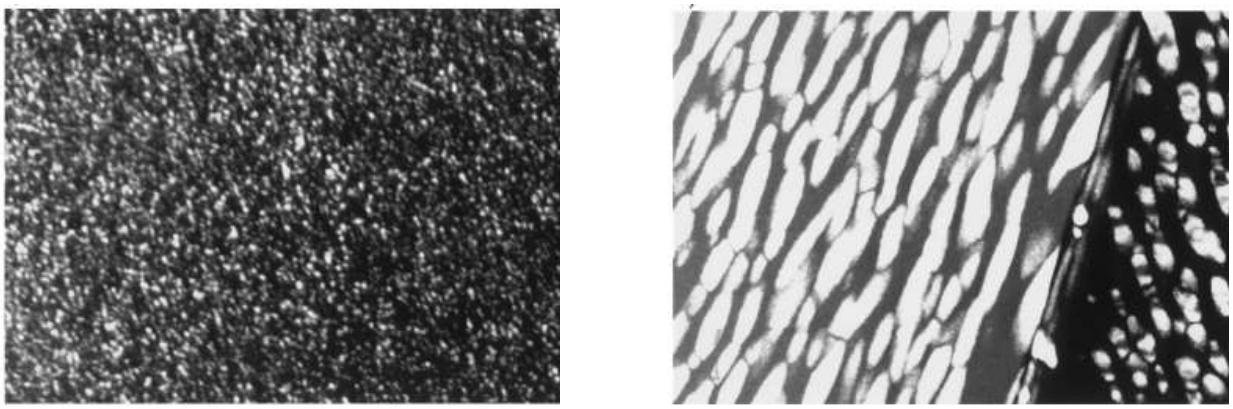
а, в – темнопольные изображения; б, г – рефлексов α_2 с направлением пучка [0001] и [11$\bar{2}$0]

Рисунок 1.12 Микроструктура образцов сплава Ti62222 после старения при 650 ºС и выдержкой 1000 часов (ПЭМ) [65]

Согласно работе [66], скорость диффузии Al, в направлении параллельном [0001], примерно в половину меньше, чем в базисных плоскостях, что безусловно влияет на распределение Al по различным кристаллографическим направлениям. На межфазных границах, обогащенных Al, диффузия Al протекает быстрее вдоль

оси *a* создающая лучшее условие роста α_2 фазы, приводящее к вытянутой форме α_2 частиц. Когда распределение Al становится более однородным по всем α зернам во время последующего старения при 750 ºС, игольчатые частицы постепенно превращаются в столбчатые, а затем в кубическую форму, чтобы уменьшить их поверхностную энергию.

В работе Вуда [29] был исследован двойной сплав Ti – Al состава 15 ат. % Al, который обрабатывали в течение 6 часов при 1200 ºС. Также проводили старение при промежуточных температурах (450…750 ºС) в течение разного времени от 4 до 500 часов. Обнаружено, что после термообработки в течение 500 часов при 650 ºС, сверхструктурные рефлексы имеют достаточную интенсивность, что позволяет получить темнопольные изображения, на которых наблюдали выделения упорядоченной α_2-фазы (рисунок 1.13). Эти упорядоченные области сначала имеют сферическую форму, а затем удлиняются и образуют эллипсоиды после более длительного времени старения. Диаметр упорядоченных областей оценивается в 5 нм после 500 часов при 650 ºС, в то время как после 500 часов при 750 ºС размеры частиц составляют 150 нм по большой оси и 30 нм по малой оси.



а б

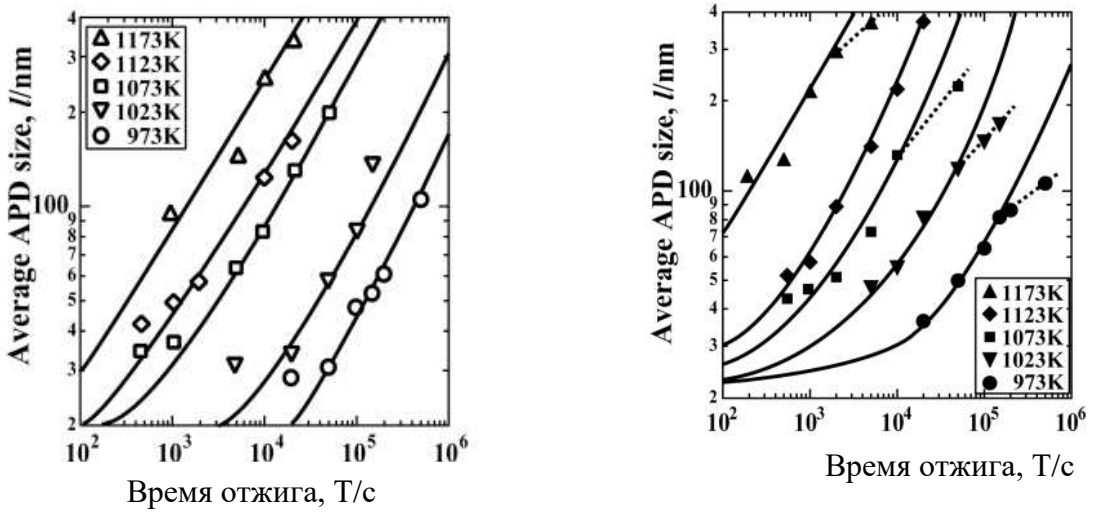
Рисунок 1.13 Темнопольные изображения в рефлексах α_2 - фазы упорядоченных областей сплава Ti – 15 ат. % Al: а – старение при температуре 650 ºС в течение 500 часов; б – старение при температуре 750 ºС в течение 500 часов (ПЭМ)[29]

Различные термические обработки показали, что слабые сверхструктурные рефлексы становятся заметными после выдержки примерно в течение 80 часов при 550 ºС. Интенсивность сверхструктурных рефлексов и, следовательно, степень упорядочения в материале, увеличивается при увеличении времени старения и температуры. Изображение в темном поле показало, что упорядоченные области изначально имеют сферическую форму, а эллипсоидальной становятся спустя какое-то время. Считается, что это из-за небольшой деформации кристаллической решетки, которая развивается в результате изменения параметра решетки. В результате работы [29], не выявлено никаких доказательств наличия изменения состава даже после старения в течение 500 часов при 650 ºС, что указывает на то, что α_2-фаза еще не сформирована. Эти экспериментальные результаты вследствие чего показывают, что упорядочение в матрице хорошо развито, когда изменения состава становятся обнаруживаемыми. Кроме того, в соответствии с условиями упорядочения по спинодальной теории требуется термодинамически обеспечить разделение фаз.

В работах [32, 67] показано, что в основном наблюдается параболический закон роста упорядоченных областей α_2-фазы в однофазной α_2-области, но встречаются и отклонения от этого закона. При относительно низкой концентрации алюминия (менее 25 ат.%) после относительно быстрого зарождения и активного роста частиц их дальнейший рост тормозится, но частицы сохраняют сферическую форму. Размер таких выделений составляет несколько десятков нанометров. В тоже время при большей концентрации алюминия наблюдается тенденция к появлению эллипсовидных выделений, которые остаются когерентными до 100-120 нм.

Однако в работе Койзуми с соавторами [68] для сплавов с 25 и 33 ат. % Al показано, что если рост антифазного домена в Ti – 25 ат. % Al (рисунок 1.14, а), подчиняется закону параболического роста после ранней стадии при любой температуре, то для сплава Ti – 33 ат. % Al наблюдаются отрицательные

отклонения от закона на поздней стадии роста антифазного домена в на всех температурах, за исключением 850 ºС (1123 К), (рисунок 1.14, б).



а б

а – сплав Ti – 25 ат. % Al; б – сплав Ti – 33 ат. % Al

Рисунок. 1.14 Средние размеры АФД в кристаллах Ti_3Al, отожженных при различных температурах в виде [68]

Как было установлено Лью с сотрудниками [69], в сплаве Ti – 15 ат. % Al распад происходит путем реакции спинодального типа. Степень химического расслоения была определена количественно, и статистически значимое разделение начинается после выдержки между 20 и 80 часами при 650 ºС, а также выдержкой между 4 и 20 часами при 750 ºС. Обогащенные и истощенные регионы показывают взаимосвязанность, что и следовало ожидать от спинодального механизма со структурой, которая увеличивается со временем путем явно классического процесса роста. Также в работе [69] было показано, что расслоение матричной фазы происходит спинодально, и поэтому нет энергетического барьера к этому существующему расслоению. Однако спинодальный распад, по-видимому, происходит только после того, как упорядочивание развито в материале, указывающем на то, что работает неклассический механизм распада. Этот механизм взаимодействия относится к классу реакций, известных как спинодали

[70], в соответствии с которыми одна стадия процесс разделения фаз зависит от другого.

1.3 Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что для получения повышенных жаропрочных свойств в сплавах желательно присутствие выделений α_2-фазы, образование которой возможно при повышенном содержании алюминия. Однако выделение α_2 в виде дисперсных частиц приводит в большинстве случаев к охрупчиванию при комнатных температурах, что не позволяет конструкторам широко применять материалы с ($\alpha + \alpha_2$) структурой.

Образование интерметаллидной α_2-фазы возможно по двум различным **механизмам: гетерогенному (зарождения и роста) и гомогенному (фазового** превращения 2 рода). В зависимости от механизма выделения образующаяся фаза может приводить к существенному различию в комплексе эксплуатационных характеристик. Также на свойства оказывает влияние и морфология фазы, которая изменяется с повышением температуры и времени старения. Однако однозначных данных о механизмах формирования ($\alpha + \alpha_2$) структуры и их роли в формировании комплекса механических свойств в литературе нет.

По нашему мнению, детальный анализ процессов распада и упорядочения в модельных сплавах позволит изучить закономерности формирования интерметаллидной фазы Ti_3Al и оценить влияние легирующих элементов на эти процессы. Полученные результаты обеспечат научно обоснованный выбор режимов термической обработки, уже существующих промышленных сплавов и позволят проводить разработку новых жаропрочных материалов.

В связи с этим целью данной работы является изучение закономерностей процессов формирования ($\alpha + \alpha_2$) структуры в высоколегированных алюминием модельных сплавах с различными исходными структурами, созданной термической обработкой, дополнительно легированных цирконием, оловом,

молибденом, ниобием и танталом в различных композициях; оценить влияние механизмов образования ($\alpha + \alpha_2$) структуры на механические свойства сплавов.

В ходе работы были решены следующие задачи:

1. Исследовать влияние легирования на особенности процессов формирования структуры после закалки из однофазной β-области и последующего длительного отпуска при 650°С.
2. Изучить процессы выделения в сплавах, предварительно обработанных в двухфазной ($\alpha + \beta$) –области, в процессе длительного старения при 650°С и оценить роль различного легирования.
3. Оценить влияние химического состава и исходной микроструктуры на механические свойства сплавов при испытаниях на сжатие.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследований

Материалом исследования служили сплавы титана на основе системы Ti-10 мас.%Al, дополнительно легированные молибденом, ниобием, кремнием, танталом, оловом и цирконием в различных композициях, химический состав которых представлен в таблице 2.1. При выборе составов исходили из условия, что молибденовый эквивалент сплава должен быть меньше 2-х, т.е. сплав должен относиться к группе псевдо α -сплавов.

Плавку осуществляли в дуговой электрической печи Heraues L200d путем 4-х кратного переплава в атмосфере гелия.

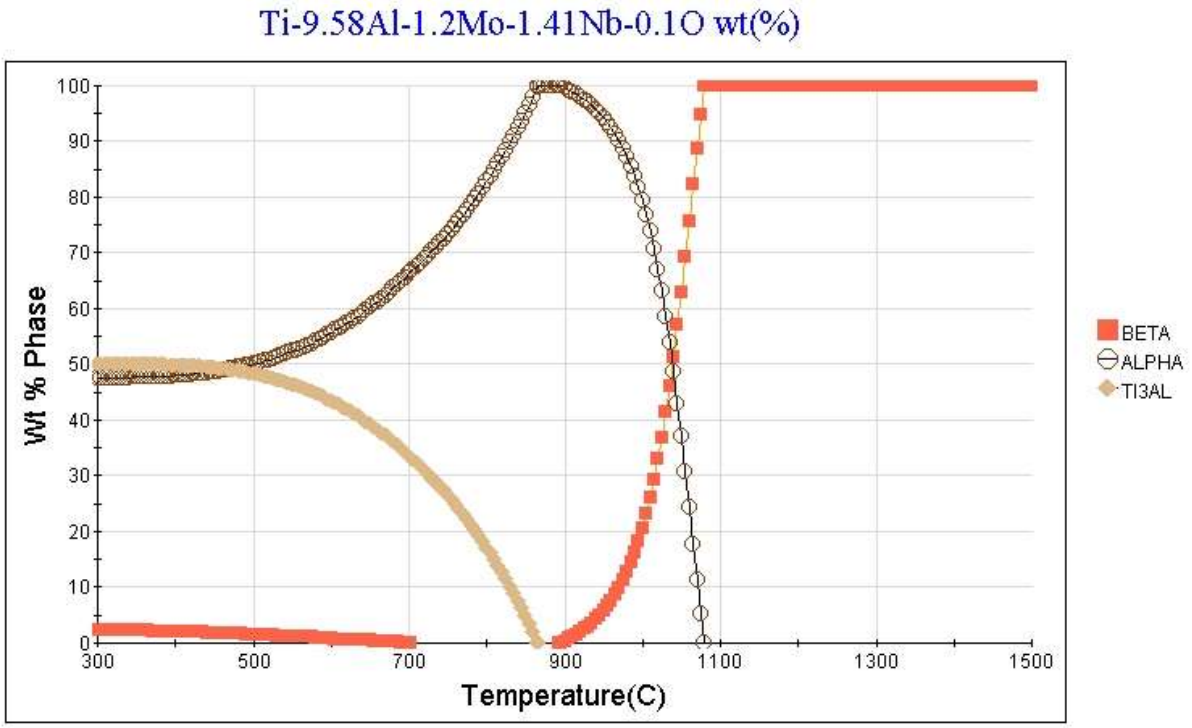
Таблица 2.1

Химический состав исследованных сплавов

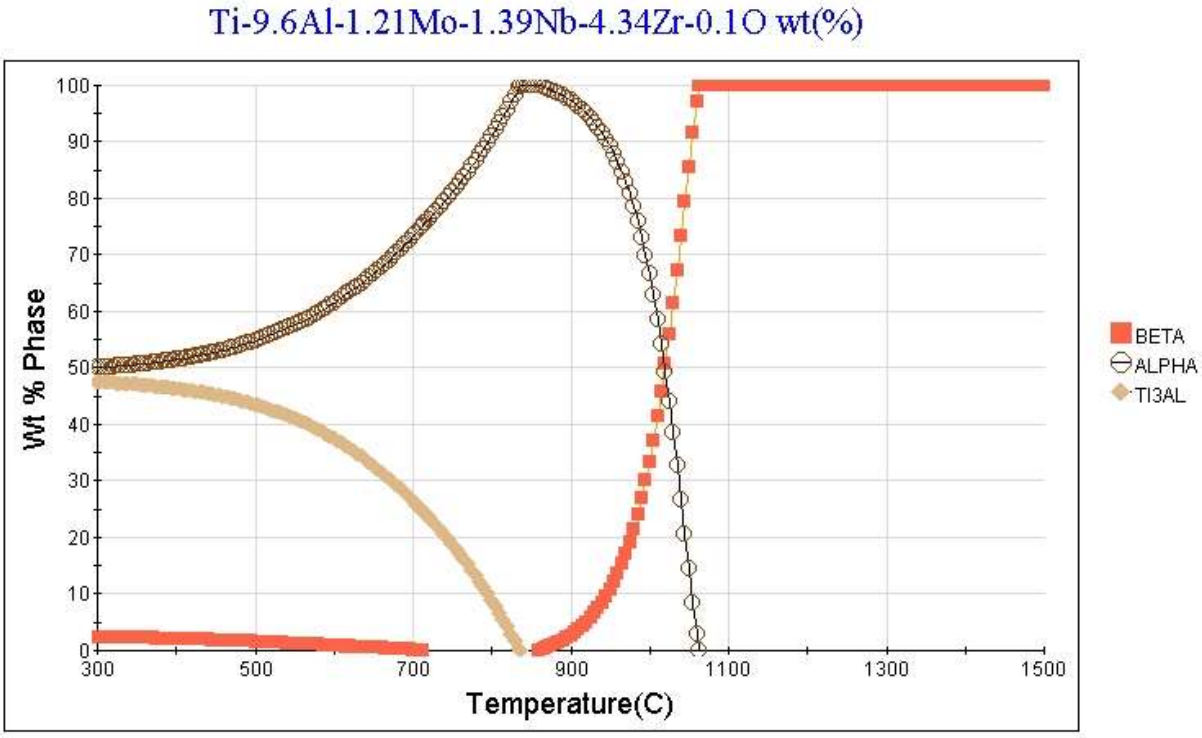
Сплав	Содержание элементов, мас.%							
	Al	Mo	Nb	Zr	Sn	Si	O	Ti
Ti10Al	9,60	-	-	-	-	-	0,1	остальное
Ti10Al1Mo1Nb	9,58	1,20	1,41	-	-	-	0,1	остальное
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	9,60	1,21	1,39	4,34	-	-	0,1	остальное
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	9,62	1,20	1,40	-	3,20	-	0,1	остальное
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	9,61	1,19	1,42	4,35	3,22	-	0,1	остальное
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si	9,6	1,22	1,27	3,8	3,03	0,18	0,1	остальное

После выплавки слитки подвергали гомогенизации в вакуумной печи при температуре 1200°С с выдержкой в течение 4-х часов с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры.

С использованием программного продукта JMatPro [71] которое применяется для моделирования широкого спектра свойств и фазового состава многокомпонентных сталей и сплавов, были построены фазовые диаграммы для составов изучаемых сплавов в зависимости от температуры нагрева (рисунок 2.1). Расчеты были проведены в интервале температур 300 – 1800°С.

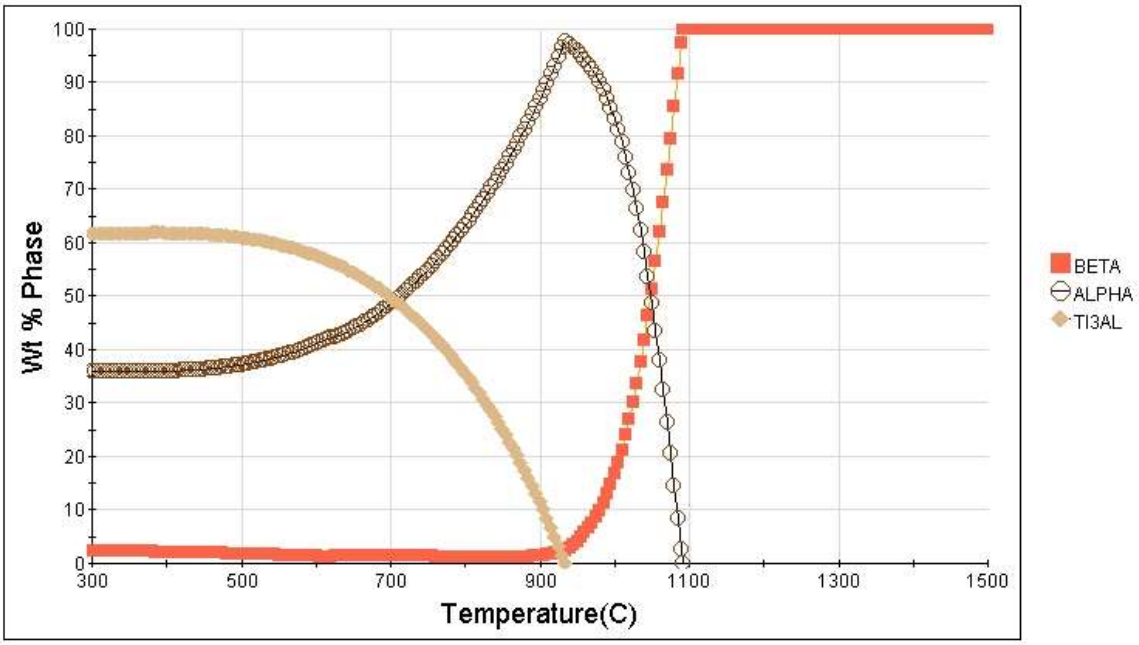

Ti-9.58Al-1.2Mo-1.41Nb-0.1O wt(%)
Wt % Phase
Temperature(C)
BETA
ALPHA
TI3AL

а


Ti-9.6Al-1.21Mo-1.39Nb-4.34Zr-0.1O wt(%)
Wt % Phase
Temperature(C)
BETA
ALPHA
TI3AL

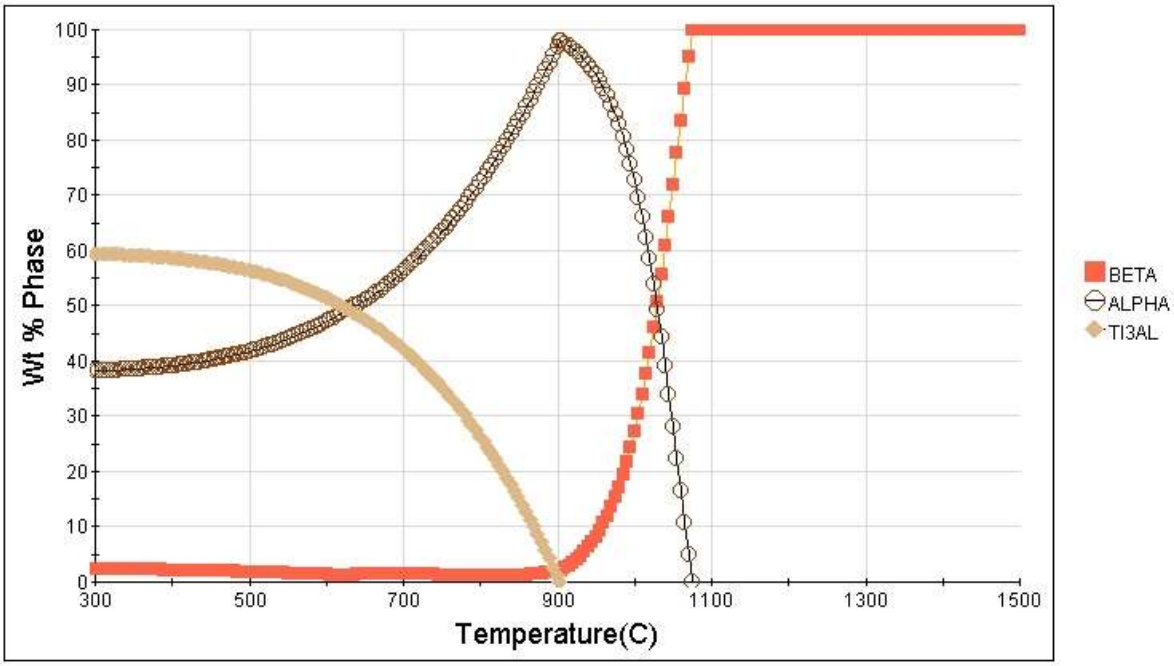
б

Ti-9.62Al-1.2Mo-1.4Nb-3.2Sn-0.1O wt(%)

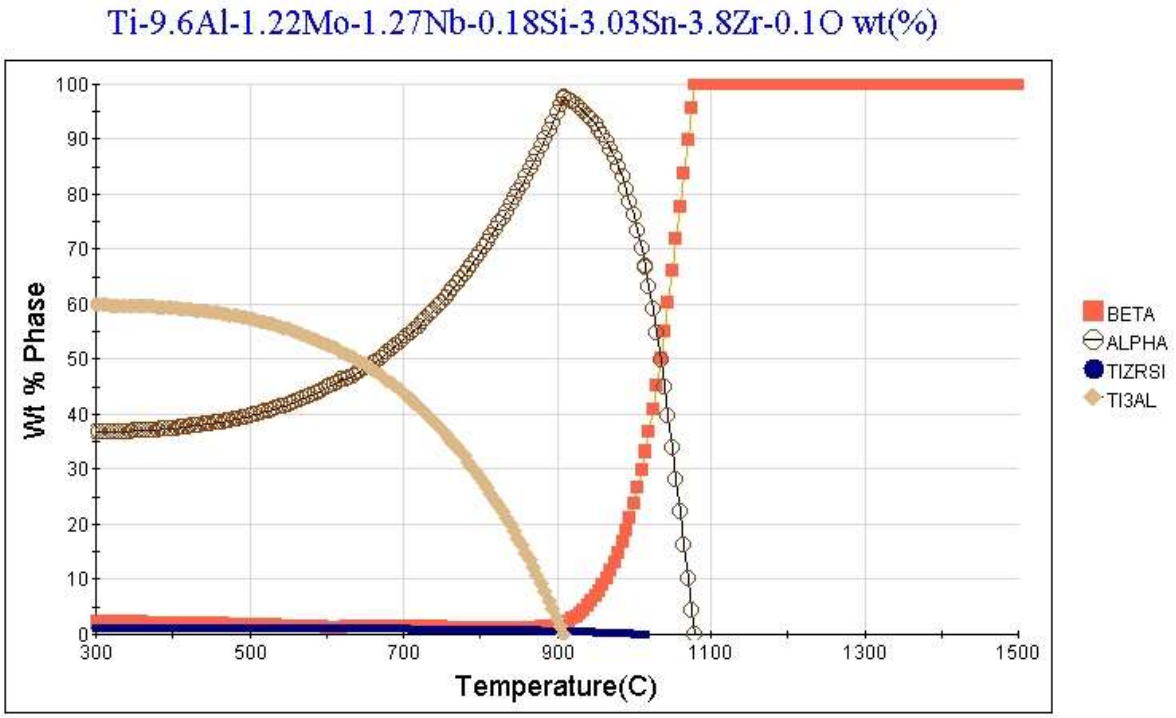


В

Ti-9.61Al-1.19Mo-1.42Nb-3.22Sn-4.35Zr-0.1O wt(%)



Г



д

Рисунок 2.1. Фазовые диаграммы изучаемых сплавов, построенные в программе JMatPro: а – сплав Ti10Al1Mo1Nb; б – сплав Ti10Al1Mo1Nb4Zr; в – сплав Ti10Al1Mo1Nb3Sn; г – сплав Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn; д - Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si

Так. расчеты для сплава Ti10Al1Mo1Nb показывают, что при температурах ниже 500°С α и α_2 –фазы присутствуют в равных количествах (50:50) (рисунок 2.1 ,а), а с повышением температуры до 860°С количество α - фазы увеличивается, а α_2 – уменьшается так, что выше 860°С присутствует только α-фаза до 910°С. При дальнейшем повышении температуры образуется двухфазная α+ β – область, которая сохраняется до 1080°С. Температура полиморфного превращения, в этом сплаве составляет 1080°С.

Согласно проведенным расчетам, введение в сплав 4% циркония уменьшает количество α_2-фазы. Так при 600°С, согласно расчетам, ее количество не превышает 40% (рисунок 2.1, б), а при дальнейшем нагреве до 840°С она полностью растворяется. Двухфазная α+ β – область лежит в области температур 850 – 1060°С. $T_{пп}$ для этого сплава равна 1060°С.

В случае введения в сплав 3% олова наоборот возрастает количество алюминида титана, которое при 600°С составляет 55% (рисунок 2.1,в), а по мере увеличения температуры до 920°С ее количество уменьшается до нуля и двухфазная $\alpha+\beta$ – область расположена между 920 и 1100°С. Следовательно, $T_{пп}$ для этого сплава равна 1100°С.

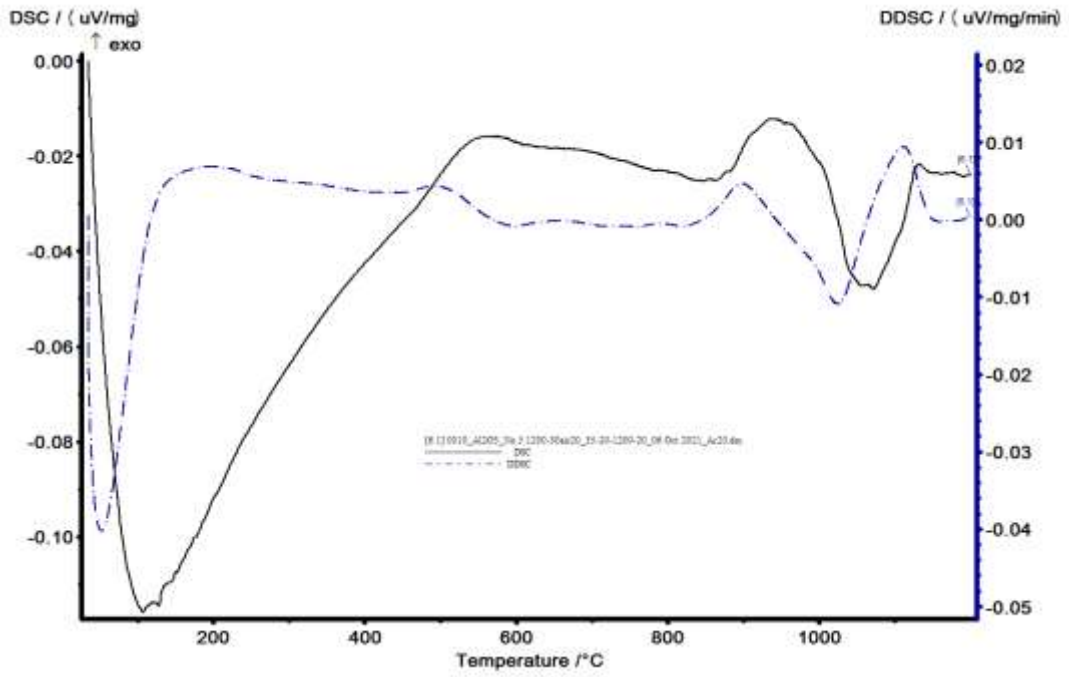
Одновременное введение в сплав 4% циркония и 3% олова (рисунок 2.1,г) показывает, что сохраняются выше описанные тенденции. При 600°С количество α и α_2 –фаз примерно равно, а двухфазная $\alpha+\beta$ – область лежит в интервале температур 920 – 1080°С. $T_{пп}$ для этого сплава равна 1080°С. Добавка кремния (рис.2.1,д) не сказывается на характере изменения фазового состава по сравнению со сплавом без кремния (см. рис.2.1,г), но при температурах ниже 1000°С в сплаве возможно присутствие комплексных силицидов.

По нашему мнению, на первый взгляд, несколько странным выглядит влияние циркония, который, согласно формуле Розенберга [5], должен увеличивать количество интерметаллида. Поэтому при проведении экспериментального исследования этому факту будет уделено отдельное внимание.

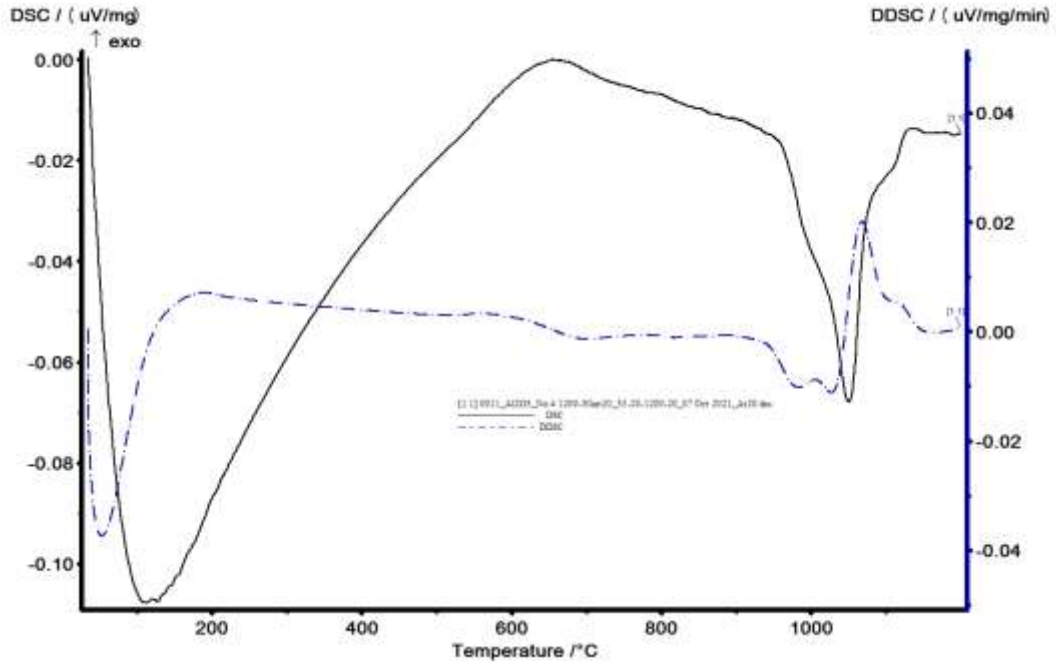
Следует отметить, что выполненные расчеты основаны на термодинамических функциях, т.е. соответствуют условиям термодинамического равновесия, которое в реальных условиях не выполняется, и получаемые экспериментальные результаты должны несколько отличаться от расчетных.

Для проверки полученных результатов был проведен DSK-анализ некоторых из рассматриваемых сплавов. На рисунке 2.2 представлены DSK кривые при нагреве сплавов Ti10Al1Mo1Nb и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn, которые предварительно были нагреты в β-область и охлаждены на воздухе. Т.е. нагреву подвергалась двухфазная $\alpha+\beta$- структура с небольшой долей β-фазы.

Как видно из рисунка 2.2 определяемые экспериментально температуры полиморфного превращения для данных сплавов находятся в удовлетворительном соответствии с данными расчетов. Так, если экспериментально в сплаве Ti10Al1Mo1Nb $T_{пп}$ равна 1110°С, то, согласно расчетам, она составляет 1080°С, а в сплаве Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn эти значения соответственно равны 1080 и 1090°С.



а



б

а - Ti10Al1Mo1Nb; б - Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn

Рисунок 2.2 Влияние температуры нагрева на величину теплового эффекта и теплоемкость изучаемых сплавов.

В районе температур 500…600°С на кривых изменения теплоемкости наблюдается максимум, свидетельствующий о протекании процессов выделения второй фазы. Как следует из анализа литературы [72] и собственных экспериментальных данных этот максимум в основном обусловлен образованием α_2 – фазы.

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют о том, что в области температур количества α и α_2 примерно равны между собой, но цирконий способствует уменьшению количества интерметаллида, а олово –увеличивает его объемную долю. Двухфазная область для всех рассмотренных сплавов лежит между 860 и 1100°С, а температура полного полиморфного превращения находится в интервале 1060-1100°С.

Исходя из проведенных расчетов в качестве температур нагрева под закалку в работе выбраны:

1. 1200°С, когда нагрев осуществляется в однофазную β-область и при закалке в воду происходит мартенситное $\beta \rightarrow \alpha'$превращение;
2. 950°С, когда нагрев осуществляется в двухфазную $\alpha + \beta$ - область и при закалке в воду сохраняется метастабильная α -фаза, а β - фаза закаливается на α' – мартенсит.

Последующая термическая обработка осуществлялась в электрических печах при температуре 650°С с выдержками до 300 часов для формирования относительно равновесной $\alpha+\alpha_2$ –структуры. Выбор температуры был обусловлен как наиболее целесообразный в случае последующей работе изделий из изучаемых сплавов при температурах порядка 600°С, так и исходя из выше приведенных расчетов, показывающих относительно равное количество α и α_2- фаз при этой температуре. Кроме того, в пользу выбора температуры окончательной термической обработки говорят и данные ДСК (см. рис.2.2), показывающие, что интенсивное выделение частиц происходит при температурах ниже 600°С и обработка при 650°С будет направлена на стабилизацию структуры.

2.2 Методы исследований

2.2.1 Растровая электронная микроскопия

Для определения микроструктуры при больших увеличениях и для микрорентгеноспектрального анализа отшлифованные образцы были исследованы с помощью растровых электронных микроскопов:

1. AURIGA CrossBeam 3956. Ускоряющее напряжение: 0,2…30 кВ (20кВ). Источник электронов: катод полевой. Детекторы: детектор вторичных электронов (топографический контраст), твердотельный полупроводниковый детектор обратнорассеяных электронов (композиционный (химический) контраст, ориентационный контраст). Приставка: приставка для микрорентгеноспектрального, энергодисперсионного анализа IncaDryCool.

2. Jeol JSM 6490LV. Ускоряющее напряжение: 0,2…30 кВ (20кВ). Источник электронов: катод из гексаборида лантана (LaB_6). Детекторы: детектор вторичных электронов (топографический контраст), твердотельный полупроводниковый детектор обратнорассеяных электронов (композиционный (химический) контраст, ориентационный контраст). Приставки: приставка для микрорентгеноспектрального, энергодисперсионного анализа IncaDryCool, приставка для микрорентгеноспектрального, волнового анализа IncaWave, детектор построения карт разориентации кристаллической решетки HKLNordlysII. Программное обеспечение IncaFeature.

2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Для проведения исследования методом тонких фольг на просвет использовался просвечивающий электронный микроскопе JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200кВ, предназначенный для исследования тонкой структуры объекта под большим увеличением (до 10^6 раз), а также проведения микродифракционных исследований.

В процессе приготовления тонкой фольги важно сохранить исходную структуру массивного образца, тем более что утонение неизбежно вызывает

перераспределение внутренних напряжений, которое в свою очередь может стать причиной перестройки дислокационной структуры.

Общее и безусловное требование к образцам, просматриваемым в электронном микроскопе – отсутствие случайных повреждений при вырезке заготовок и манипуляциях с готовыми фольгами, способных исказить исходное распределение дефектов, и ложных эффектов, возникающих при электрополировке. Поэтому приготовление образцов, не будучи самым сложным, является, тем не менее, весьма ответственным этапом электронно-микроскопического исследования.

Процесс изготовления фольги состоит из следующих этапов:

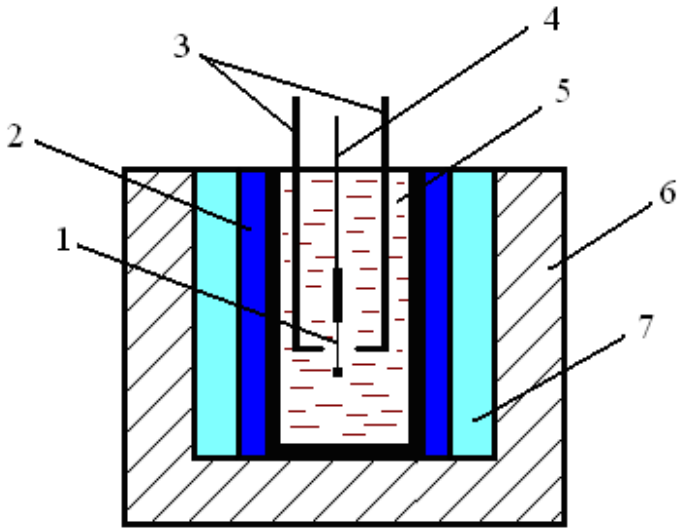
- Заготовка размером ~ 10x10x0,3 мм, отрезается от исходной отливки тонким абразивным кругом (~ 0,5 мм) при интенсивном охлаждении струей холодной воды.

- Следующий этап – утонение заготовки на наждачной бумаге путем механической шлифовки, а затем алмазными пастами до толщины ~ 100 – 60 мкм.

- Из полученной заготовки вырезаем диск (∅3 мм), диаметр которого соответствует диаметру объектов держателя микроскопа. При этом исключается возможность случайных механических повреждений, т.к. отпадает необходимость в опасной операции вырезки образца нужных размеров из окончательно утоненной пластины.

- Дальнейшее утонение образцов диаметром 3 мм проводится электролитической полировкой (рисунок 2.3). Электрополировку проводили в два этапа: первоначально в хлорно – уксусном электролите (хлорная кислота 100 мл, уксусный ангидрид – 500 мл) при напряжении 30 - 50 В, не допуская разогрева электролита выше 30 - 40°С, второй этап полировки проводили в электролите (метиловый спирт - 300 мл, бутиловый спирт - 180 мл, хлорная кислота - 30 мл). Для вторичной полировки применяли термостат,

температура электролита поддерживалась не выше –50°С, для чего применяли жидкий азот. Электрополировку проводили в открытом пинцете по всей поверхности фольги.



1 – образец; 2 – вода; 3 – электроды; 4 – держатель объекта; 5 – электролит; 6 – теплоизоляция; 7 – жидкий азот

Рисунок 2.3 Схема приготовления тонких фольг из сплавов

Полученная фольга тщательно промывается и просушивается. Просмотр фольг проводится на электронном микроскопе сразу же после изготовления, чтобы исключить окисление фольги.

2.2.3 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Рентгеноструктурный фазовый анализ проводили на установке «Bruker Advance-D8» в медном K_{α}-излучении ($K_{\alpha ср}$ = 0,15418 нм) в диапазоне углов отражения 2θ = 22…105° при напряжении 30…40 кВ и силе тока 20…40 μА.

Определение периодов кристаллических решеток α-, α_2 и β-фаз проводили в соответствии с методикой [73]. Ошибка при определении периодов решеток фаз не превышала ±0,0002 нм.

2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) сплавов изучалась на приборе синхронного термического анализа «NetzschSTA 449 C», при нагреве и

охлаждении со скоростью 20°С/мин. образцов из исследуемых сплавов размером 2,8х2,8х2,8 мм. По кривым ДСК и производной (d ДСК) определялись температуры фазовых переходов в сплавах.

2.2.5 Механические испытания

Испытания механических свойств при сжатии были выполнены на машине Instron 3382, на цилиндрических образцах при комнатной температуре по ГОСТу 25.503-97. Образцы были высотой 9 мм и диаметром 6 мм. На каждую точку испытывали по 3 образца.

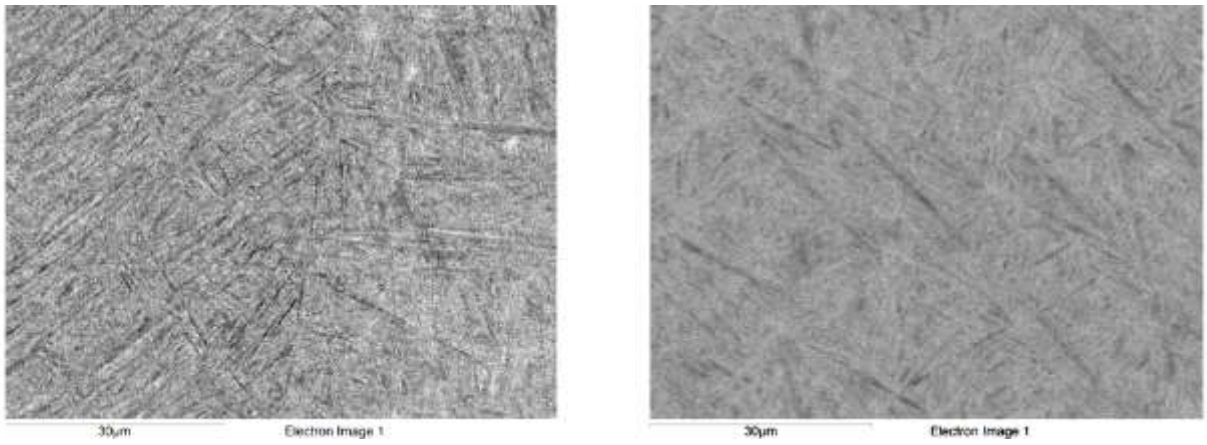
Микродюрометрические измерения проводились с помощью прибора MHTX CSM Instruments по методике Оливера и Фарра. При этом использовали следующие условия эксперимента: индентор – алмазная пирамидка, скорость нагружения 18 Н/мин, максимальная нагрузка 9 Н, время выдержки 15секунд, скорость снятия нагрузки 18 Н/мин, по 8 измерений на образец. Твердость образца определяли по глубине отпечатка. Модуль упругости оценивали по методике [74].

Измерение твердости проводили по шкале Роквелла на твердомере «Wilson» при нагрузке 150 кг по четырем измерениям с поверхности, перпендикулярной оси прутка, на расстоянии ½ радиуса от центра прутка. Измерения проводились по ГОСТу 9013–59. Полученные значения являются средним из четырех измеренных.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ, ЗАКАЛЕННЫХ НА МАРТЕНСИТ И СОСТАРЕННЫХ ПРИ 650°С

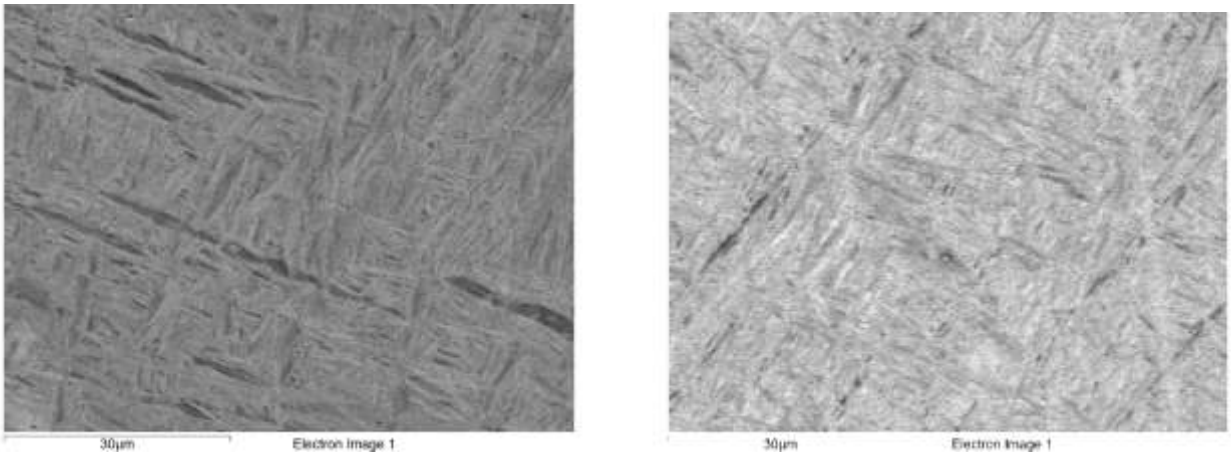
3.1 Микроструктура сплавов в закаленном состоянии

В микроструктуре всех изученных сплавов после закалки из β-области (1200°С) фиксируется α’ – мартенсит (рисунок 3.1 и 3.2). Наблюдается характерная мартенситная структура с крупными пластинами α’ –фазы. Мартенсит по своей морфологии близок к пакетному, но встречаются и хаотически расположенные пластины. В сплавах, дополнительно легированных оловом, дисперсность структуры несколько меньше, однако это влияние несущественно.



а б

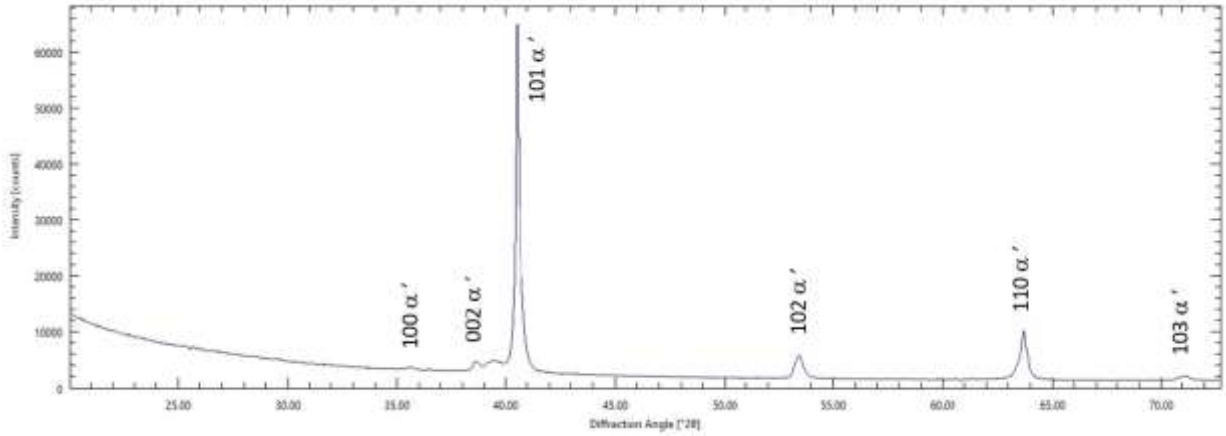
Рисунок 3.1. Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr (б), закаленных из β-области ($T_н$=1200°С)(РЭМ)



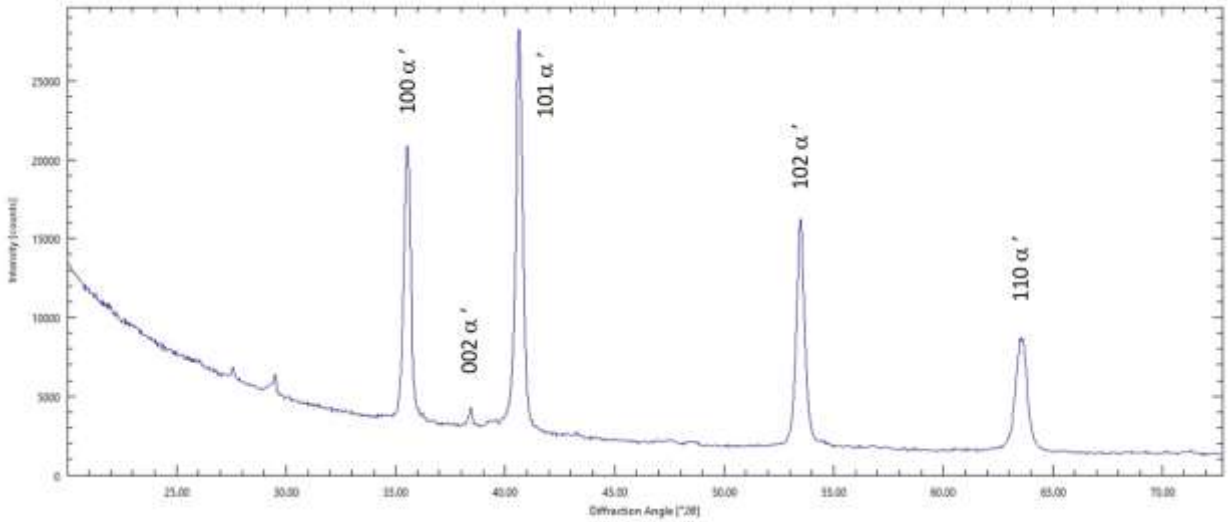
а б

Рисунок 3.2. Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb3Sn (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б), закаленных из β-области ($T_н$=1200°С)(РЭМ)

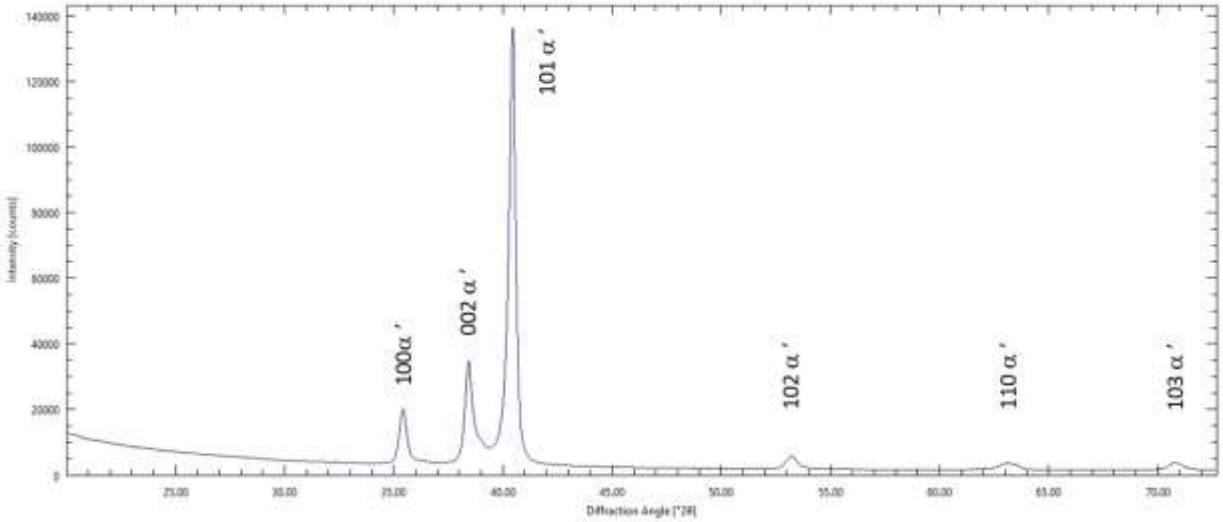
Дифрактограммы, полученные с закаленных образцов (рисунок 3.3) свидетельствуют об однофазной структуре.



а



б



в

Рисунок 3.3. Типичные дифрактограммы сплавов, закаленных с 1200°С в воду: а – сплав Ti10Al1Mo1Nb; б – сплав Ti10Al1Mo1Nb3Sn; в – сплав Ti10Al1Mo1Nb3Sn4Zr0,15Si

В таблице 3.1 представлены периоды решетки мартенситной фазы, образовавшейся при закалке сплавов.

Таблица 3.1

Периоды решетки α’ – мартенсита в сплавах, закаленных из β-области

Сплав	Закалка 1200 ºС			
	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3
Ti10Al	2,918	4,665	1,598	17,199
Ti10Al1Mo1Nb	2,920	4,657	1,595	17,194
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	2,923	4,650	1,591	17,203
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	2,924	4,647	1,587	17,204
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	2,930	4,634	1,582	17,226
Ti10Al1Mo1Nb3Sn4Zr0,15Si	2,926	4,680	1,599	17,349

* - Объем, приходящийся на один атом решетки

Как видно из представленных результатов, легирование сплава Ti10Al молибденом и ниобием немного увеличивает период решетки «а» и уменьшает «с». Дополнительное введение олова и/или циркония действует в тех же направлениях, что приводит к уменьшению отношения «с/а» и увеличению удельного объема, приходящегося на один атом элементарной ячейки. Добавка кремния в основном увеличивает период «с», что обусловливает рост отношения «с/а» и удельного объема, приходящегося на один атом в решетке.

На рисунках 3.4-3.6 представлены микроструктуры, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Пластины преимущественно формируют пакеты. Введение в состав сплавов циркония несколько повышает дисперсность структуры (рис.3.4, в,г). Внутри мартенситных игл наблюдаются скопления дислокаций и иногда микродвойники (рис.3.4,а,в), в то время как в сплаве Ti-10 мас./%Al после аналогичной обработки микродвойников не

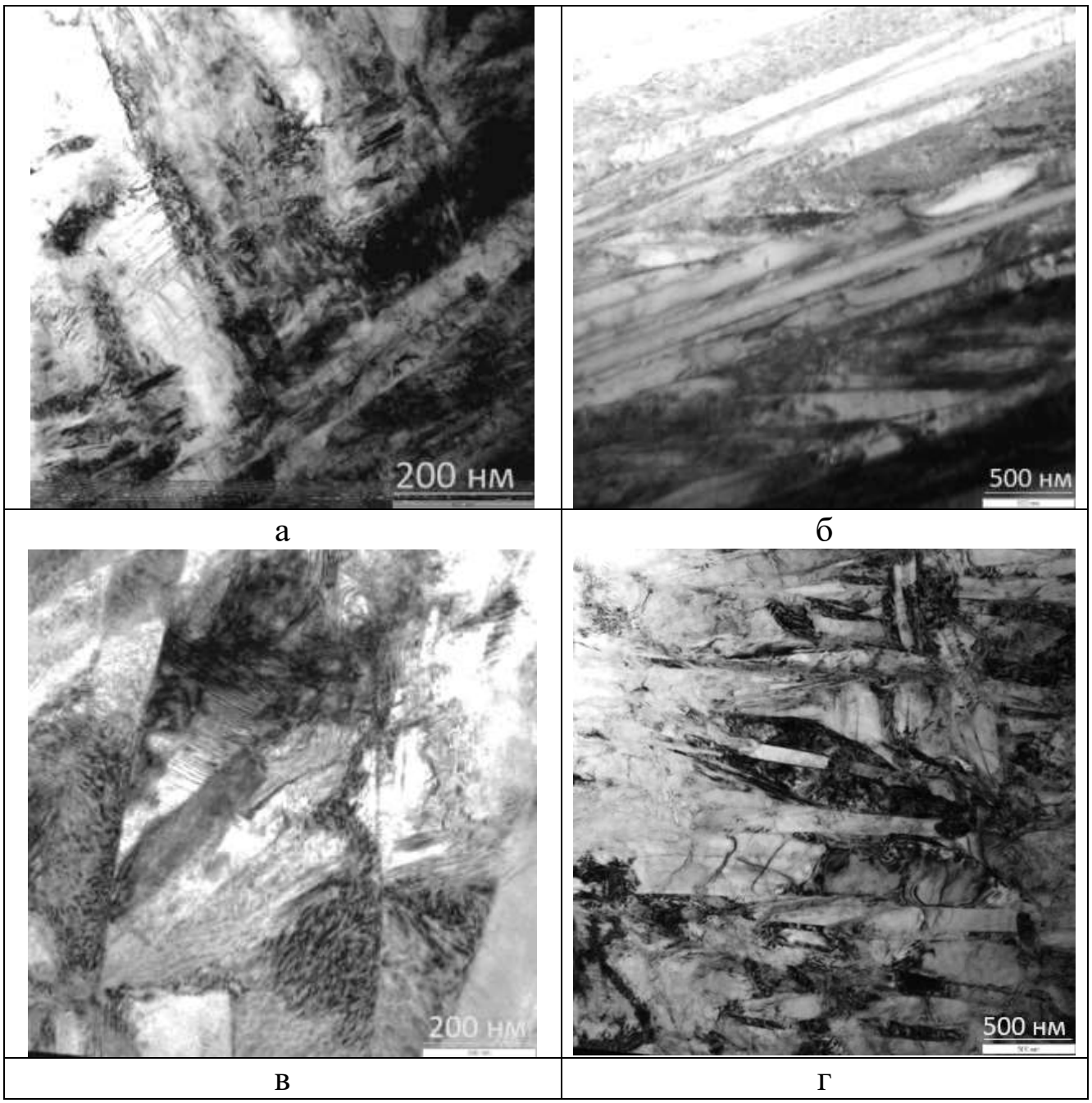


Рисунок 3.4 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а,б) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr (в,г) после закалки с 1200°С (ПЭМ)

наблюдали [75]. Наибольшее количество двойников обнаружено в сплаве Ti10Al1Mo1Nb, а дополнительное введение олова и циркония существенно уменьшает количество образовавшихся двойников, что может косвенно свидетельствовать о повышении энергии дефектов упаковки вследствие такого

легирования. На отдельных микроэлектронограммах наблюдаются сверхструктурные отражения от α_2-фазы (рис. 3.5,г и 3.6,г), однако самих частиц

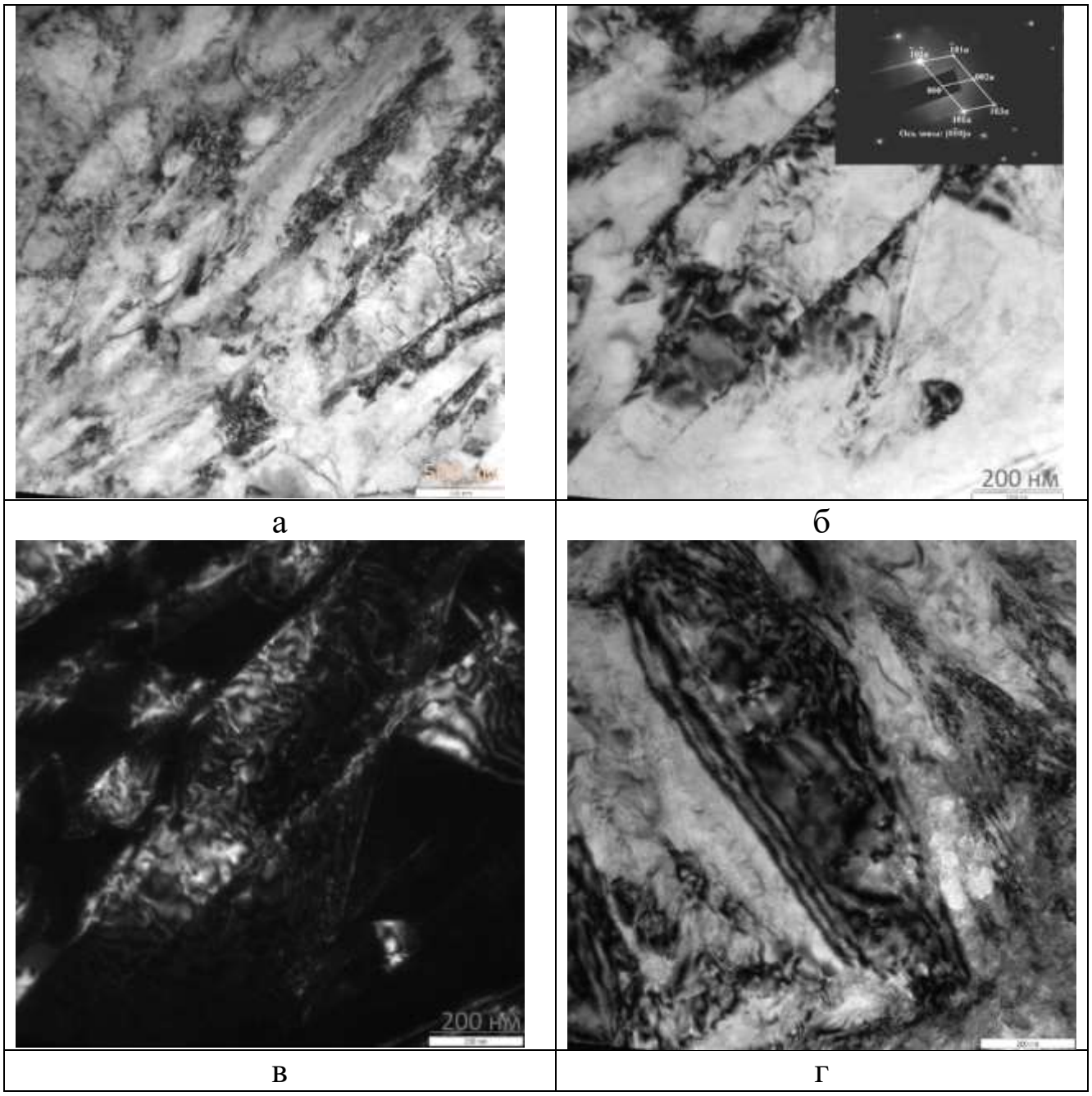


Рисунок 3.5 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb3Sn после закалки с 1200°С («в» темное поле с «б» в рефлексе 101α) (ПЭМ)

обнаружить не удалось, что обусловлено их крайне малым размером, и найти их в высоко дефектной матрице затруднительно. Судя по интенсивности

сверхструктурных отражений количество α_2-фазы увеличивается при введении в состав сплавов олова.

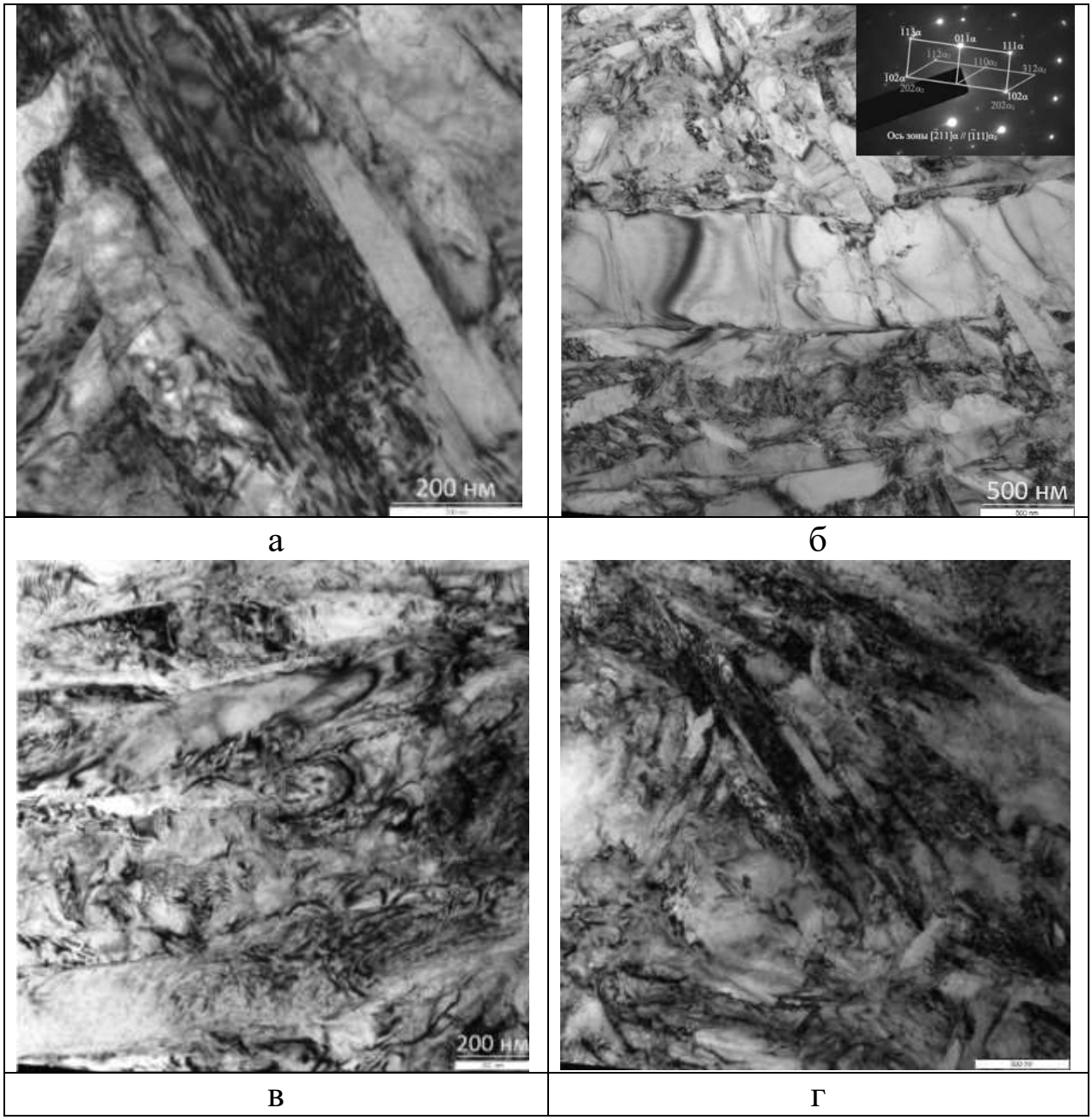
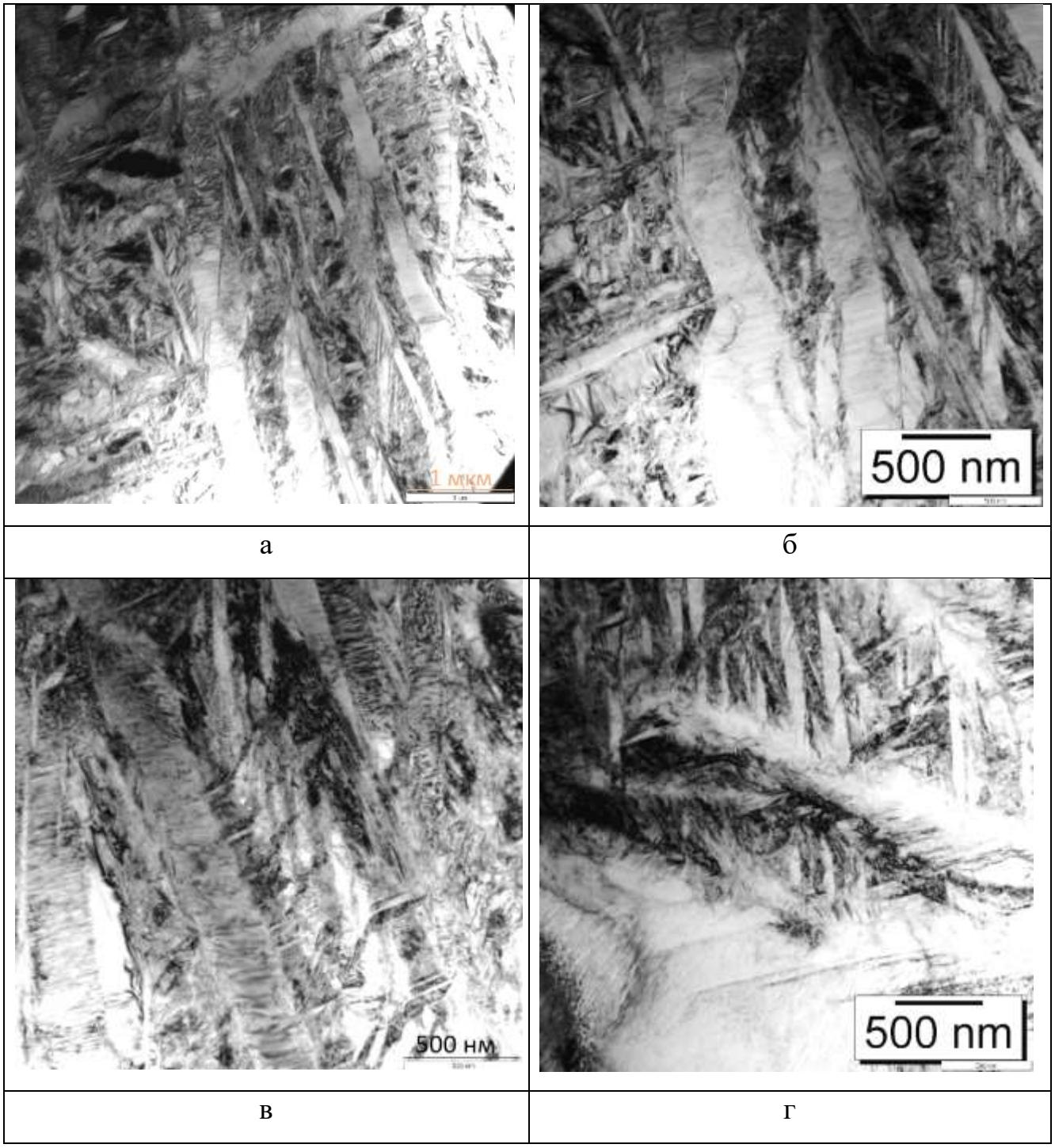


Рисунок 3.6 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3n после закалки с 1200°С (ПЭМ)

Легирование кремнием не оказывает заметного влияния на микроструктуру сплава (рис.3.7). Преимущественнно наблюдается пакетная структура мартенсита, хотя и встреваются участки с разориентированными пластинами. Внутри

отдельных пластин наблюдаются микродвойники (рис.3.7,б,в). Выделений силицидных частиц не зафиксировали.

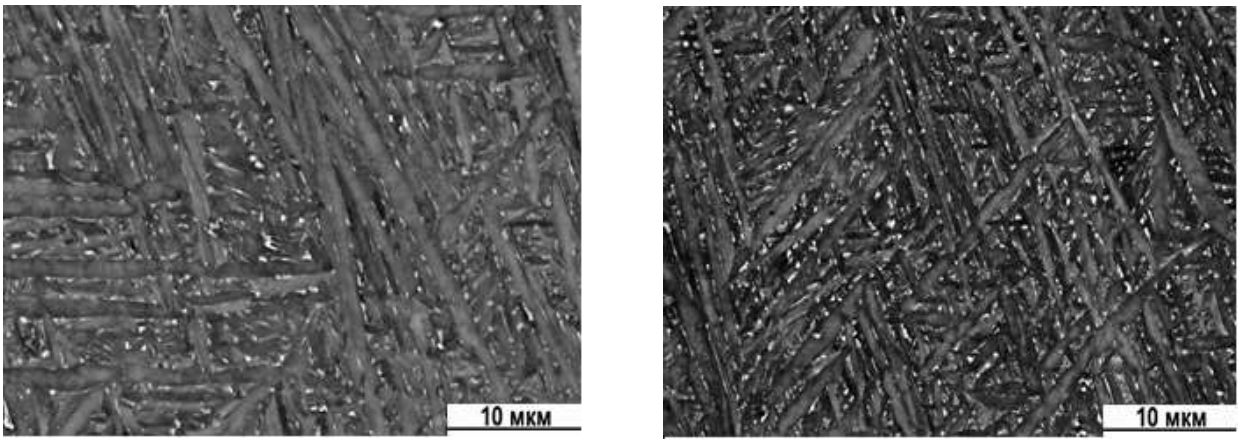


а	б
в	г

Рисунок 3.7 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3n0,15Si после закалки с 1200°С (ПЭМ)

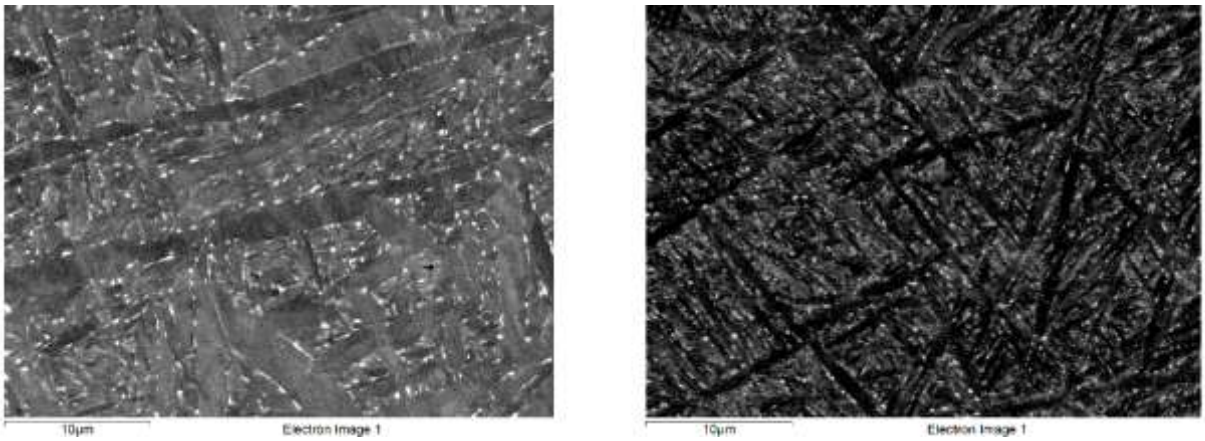
3.2 Влияние отпуска на микроструктуру сплавов, закаленных с 1200°С

Проведение последующего отпуска при 650°С привело к распаду мартенсита с образованием высокодисперсной смеси α и β фаз. Как показали исследования, выполненные с использованием растровой микроскопии, во всех изученных сплавах в состаренном состоянии β-фаза присутствует и в межпластинчатых стыках (рисунки 3.8-3.9), что можно подтвердить тем, что в микроструктуре она выглядит светлым за счет легирования «тяжелыми» элементами: молибденом и ниобием.



а б

Рисунок 3.8 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr (б) после закалки с температуры 1200°С и длительного отпуска при 650°С в течение 300 ч.(РЭМ)



а б

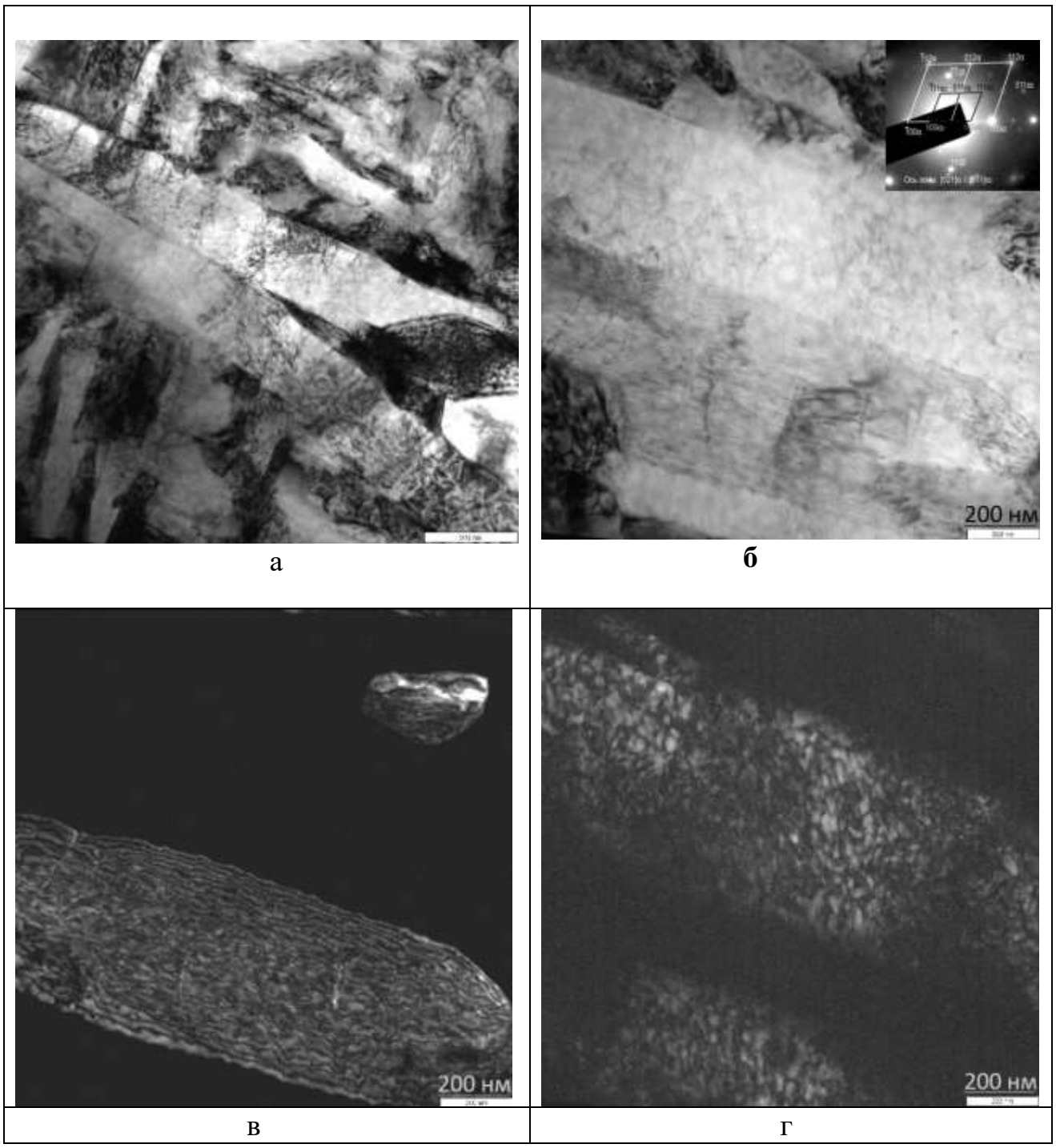
Рисунок 3.9 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb3Sn (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б) после закалки с температуры 1200°С и длительного отпуска при 650°С в течение 300 ч.(РЭМ)

Однако при этом исходная пластинчатая морфология сохраняется (рисунки 3.10 – 3.15) и распад идет в каждой отдельной мартенситной пластине. На рисунке 3.10, б получено светлопольное изображение пластины мартенсита, а на рисунках 3.10 в и 3.10,г представлены темнопольные изображения этой же пластины мартенсита, но полученные в рефлексах β и α_2 – фаз соответственно. Видно, что оба снимка дополняют друг друга и практически полностью заполняют мартенситную пластину.

С увеличением времени выдержки происходит $\alpha(\alpha')\rightarrow\alpha_2$ превращение и в результате в структуре наблюдается смесь β и α_2 –фаз, видимо, при сохранении небольшого количества α-фазы, что следует из анализа дифрактограмм. Судя по темнопольным изображениям структуры частицы α_2 –фазы относительно равноосны, в то время как в сплаве Ti10Al [75] они вытягиваются с увеличением времени старения. После 300 часовой выдержки их средний размер составляет 15-20 нм. Относительно равномерное распределение частиц и их равноосная форма позволяет предположить, что их зарождение и последующий рост осуществлялось как фазовое превращение 1 рода, т.е. реализуется гетерогенное превращение.

Введение в сплав циркония не оказывает существенного влияния на изменение микроструктуры при отпуске. В целом сохраняется пластинчатая морфология исходной мартенситной структуры, внутри пластин мартенсита при старении формируется смесь β, α_2 и α -фаз (рисунок 3.11).

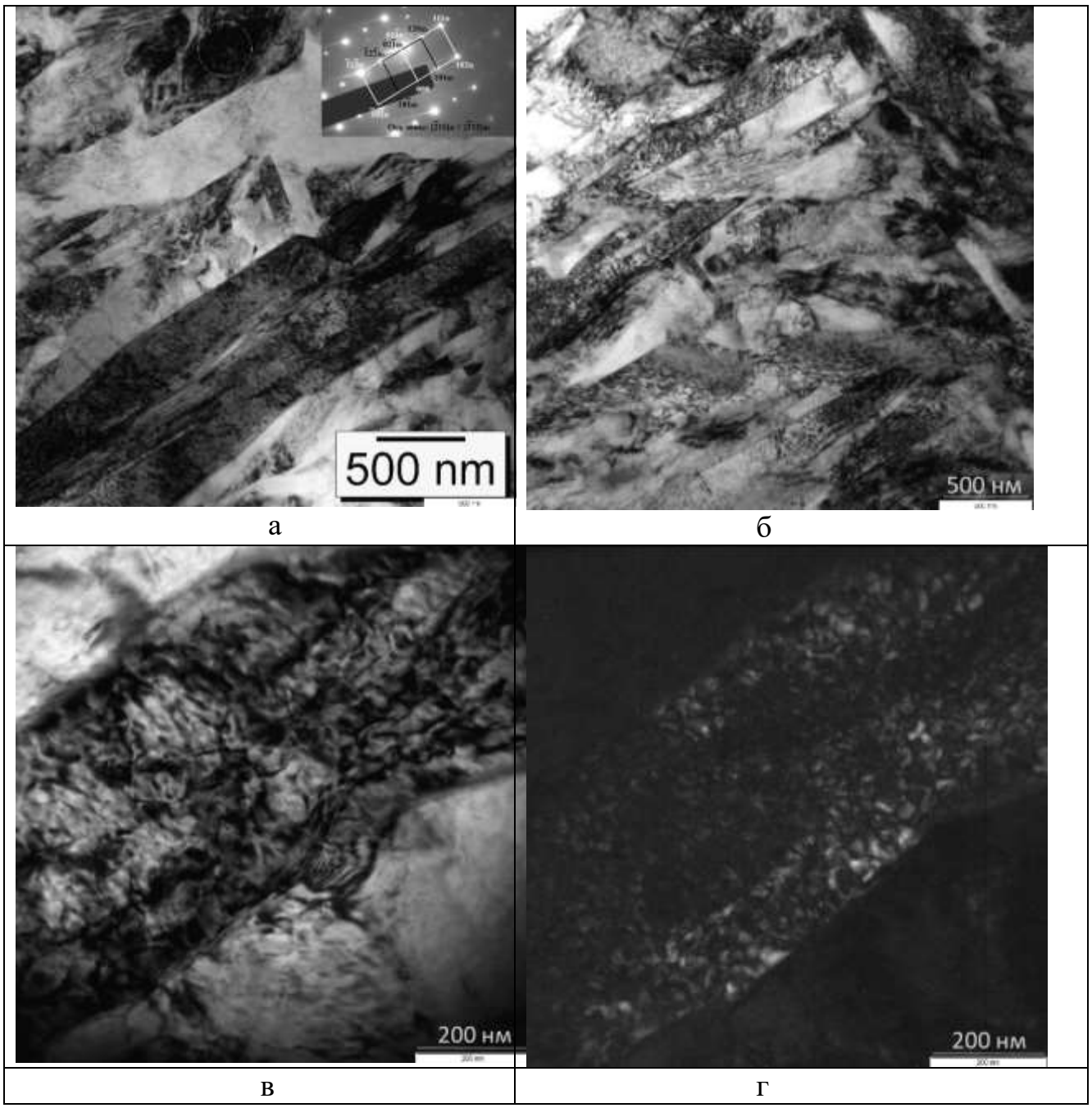
В сплаве с 3% олова морфология структуры также сохраняется, но количество образующейся α_2-фазы, судя по темнопольным изображениям, несколько больше, чем в первых двух случаях (рисунок 3.12) . Как уже отмечалось выше об этом же свидетельствует интенсивность отражений от α_2 –фазы на дифрактограммах.



а б

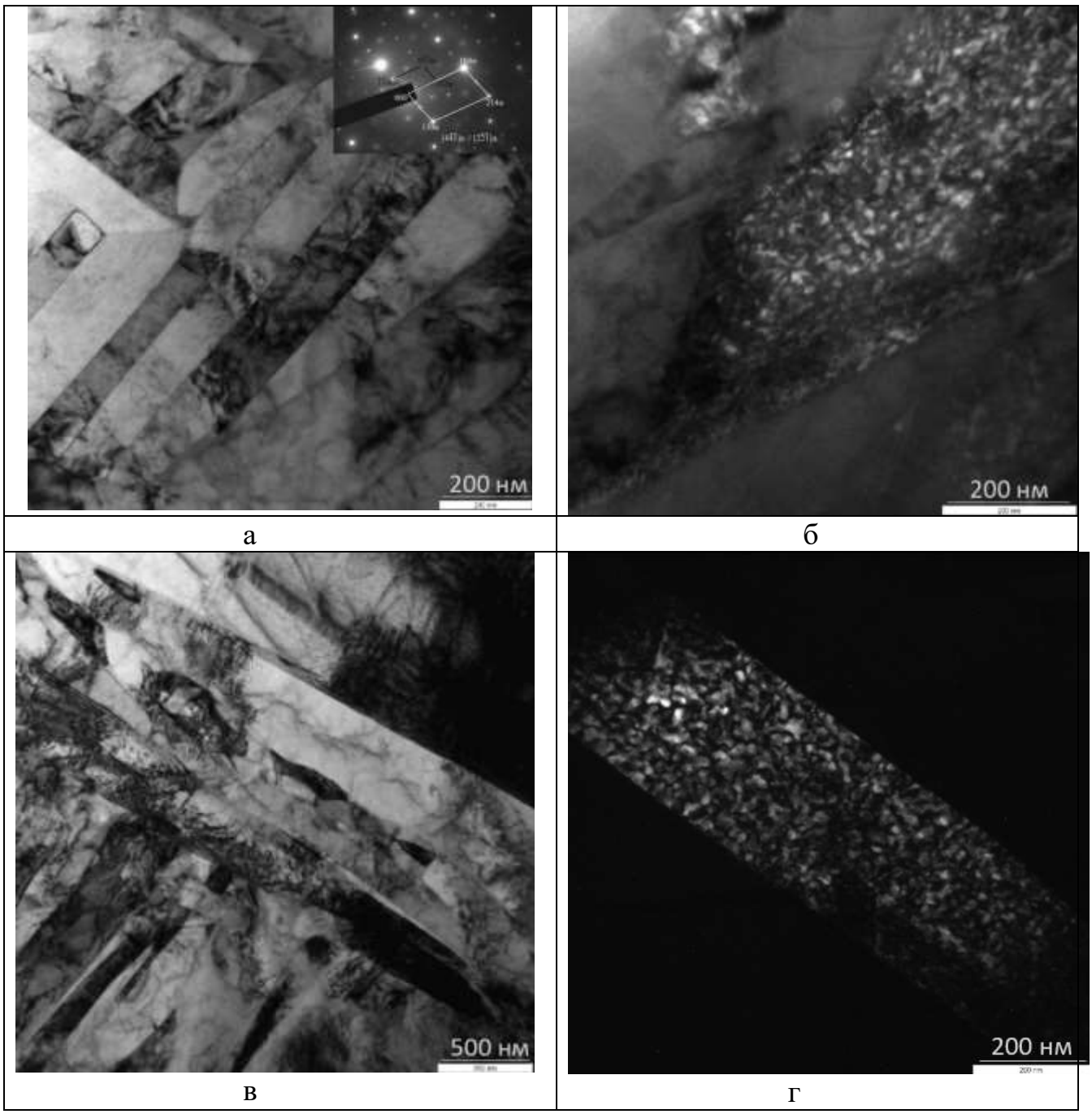
в г

Рисунок 3.10 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb после закалки с 1200°С и отпуска при 650°С в течение 300 ч. а – светлое поле, в – т.п. в рефлексе 110 β, г – т.п. в рефлексе 111α_2.(ПЭМ)



а б в г

Рисунок 3.11 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr после закалки с температуры 1200°С и длительного отпуска при 650°С в течение 300 ч. (г – темное поле в рефлексе 101 α_2)(ПЭМ)

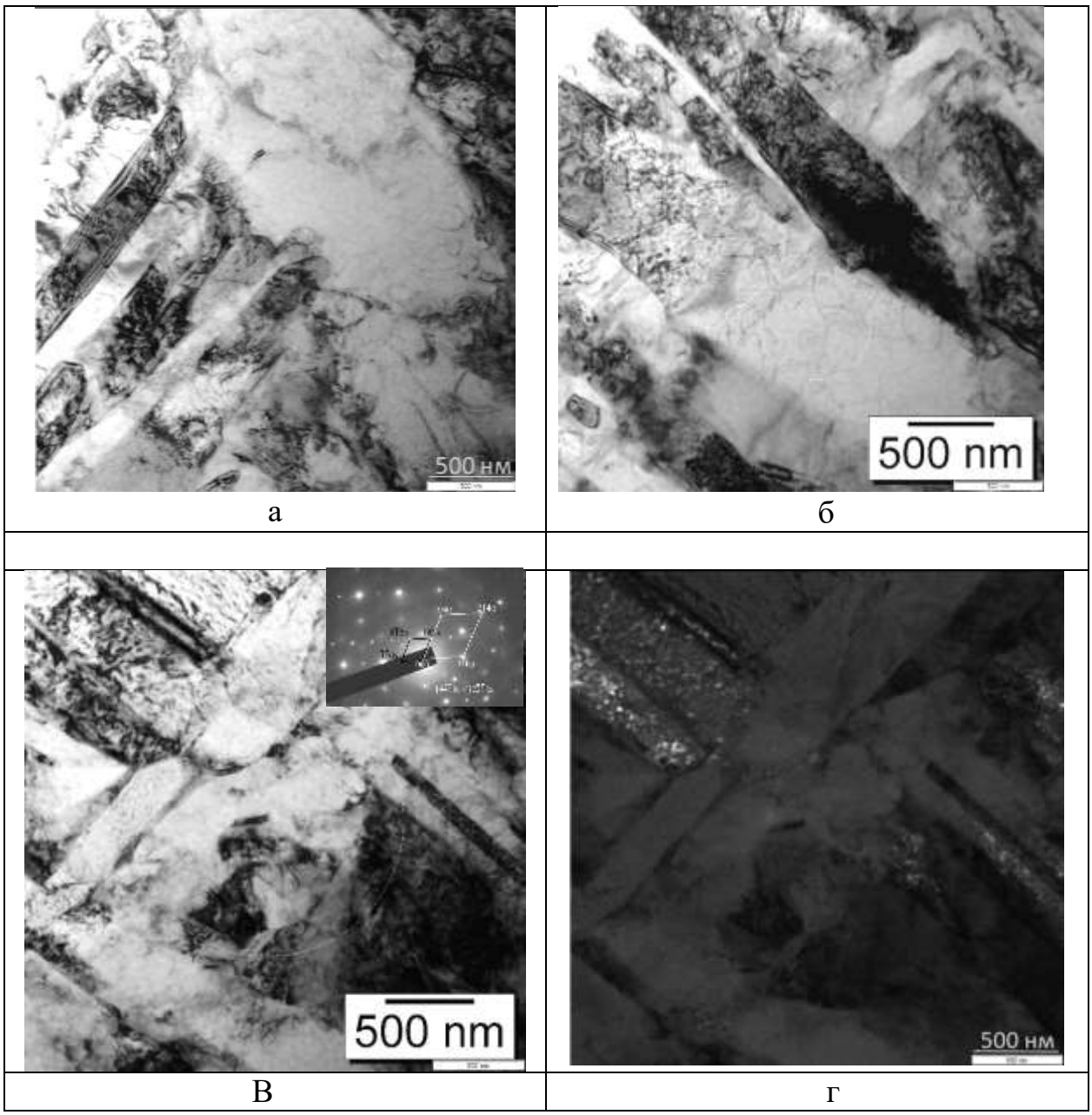


а б в г

Рисунок 3.12 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb3Sn после закалки с температуры 1200ºС и длительного отпуска при 650ºС в течение 300 ч.(ПЭМ)

В комплексно легированном сплаве морфология структуры подобна выше описанным (рисунок 3.13). Количество и размер α_2-фазы примерно соответствует сплаву с оловом после аналогичных обработок, а дисперсность исходных мартенситных пластин аналогична сплаву, легированному цирконием.

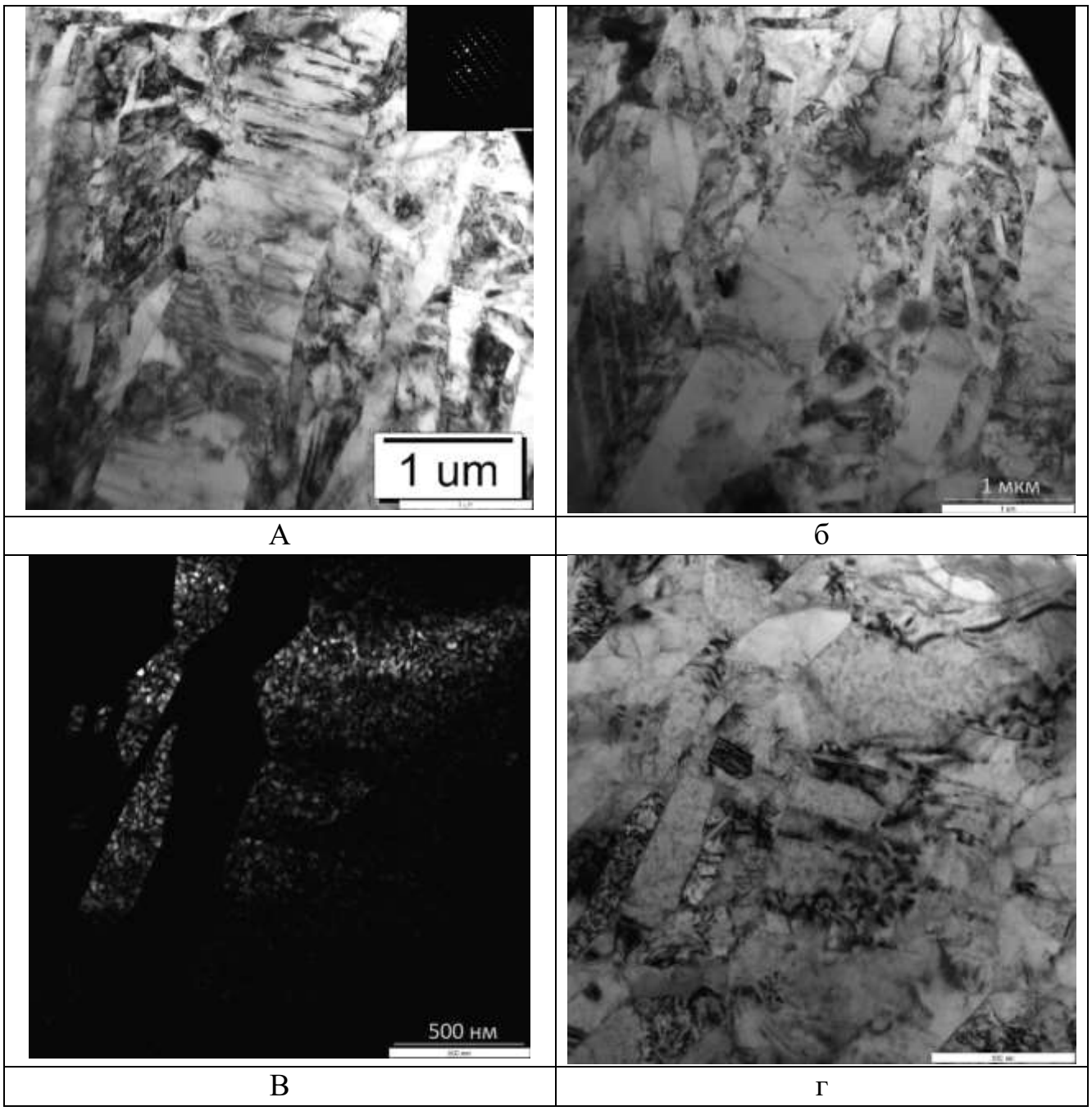
Добавка в сплав кремния не сказывается на морфологии структуры, но на отдельных межфазных границах между исходными мартенситными пластинами присутствуют частицы силицидов (рисунок 3.14, а,б). Внутри пластин наблюдаются выделения α_2 –фазы (рисунок 3.14,в)



а б

В г

Рисунок 3.13 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn после закалки с температуры 1200°С и длительного отпуска при 650°С в течение 300 ч (б – темное поле в рефлексе $102\alpha_2$ (ПЭМ).



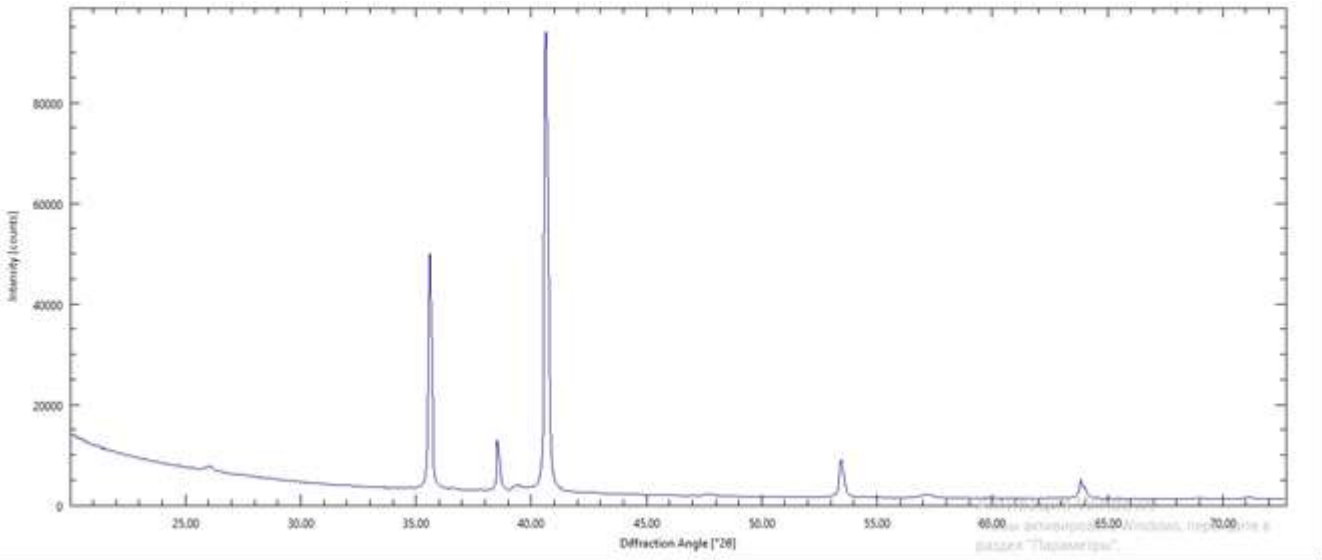
А	б
В	г

Рисунок 3.14 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si после закалки с температуры 1200°С и длительного отпуска при 650°С в течение 300 ч. (в –темное поле в рефлексе $(0\ \bar{1}10)\alpha_2$)(ПЭМ)

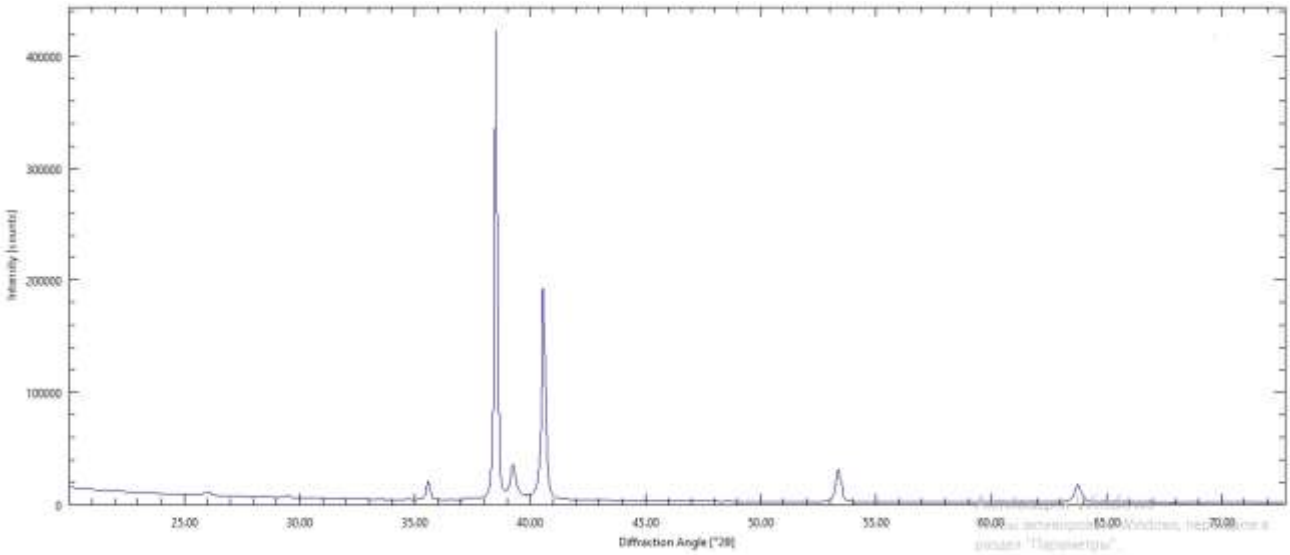
На рисунке 3.15 для примера представлены типичные дифрактограммы, полученные на образцах после отпуска в течение 100, 150 и 300 ч. Результаты расчетов представлены в таблице 3.2.

Как следует из полученных результатов в процессе изотермической выдержки (отпуске) при 650°С для всех изученных сплавов наблюдается

уменьшение периода «а» и рост периода «с» матричной мартенситной фазы, что обусловливает увеличение отношения «с/а» и, тем самым, способствует активизации движения дислокаций по базисным плоскостям. Такое изменение периодов решетки является, по нашему мнению, несколько странным, так как в при выдержке образуются частицы Ti_3Al, и, следовательно, происходит обеднение твердого раствора по алюминию, который способствует увеличению «с/а», в то время как наблюдается обратная картина. Как возможный вариант объяснения мы считаем, что этот результат обусловлен насыщением образца кислородом в процессе длительной выдержки при 650°С. Известно [72], что кислород в α-фазе способствует уменьшению периода «а» и росту «с», т.е. увеличивает отношение «с/а», что и зафиксировано в нашей работе экспериментально. Однако для доказательства этого необходимо проведение дополнительных исследований.



а



б

Рисунок 3.15 Типичные дифрактограммы сплавов, закаленных с 1200°С и отпущенных при 650°С: а – сплав Ti10Al1Mo1Nb3Sn после 150 ч. отпуска; б - сплав Ti10Al1Mo1Nb3Sn4Zr поле 300 ч. отпуска

Следует отметить, что периоды решетки α_2 – фазы слабо зависят от легирования сплава и их изменения находятся в пределах ошибки измерения. Наибольшую интенсивность отражений от α_2-фазы наблюдаются в сплаве, легированном оловом, что свидетельствует об интенсификации $\alpha \rightarrow \alpha_2$ превращения при введении в сплав олова. Дополнительное легирование цирконием уменьшает интенсивность линий от α_2 – фазы.

Выявленные закономерности влияния легирования на процесс образования α_2-фазы находятся в хорошем соответствии с результатами расчетов, выполненных в программе JMatPro. Однако они противоречат мнению, что и цирконий способствует образованию α_2-фазы. Видимо, для установления истины необходимо проведение дополнительных исследований на сплавах, содержащих различное количество циркония.

Таблица 3.2

Периоды решеток α и α_2 – фаз в сплавах, закаленных с 1200°С и отпущенных при 650°С

Ti10Al1Mo1Nb, отпуск при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				ΔV/V, %
	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	
-	2,920	4,657	1,595	17,193					
100	2,919	4,658	1,596	17,185	5,810	4,660	0,802	17,028	0,9
150	2,919	4,659	1,596	17,189	5,805	4,665	0,804	17,017	1,0
300	2,919	4,660	1,597	17,204	5,803	4,670	0,805	17,023	1,0
Ti10Al1Mo1Nb4Zr отпуск при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				ΔV/V %
	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	
-	2,923	4,650	1,591	17,203					
100	2,914	4,668	1,602	17,163	5,810	4,660	0,802	17,028	0,8
150	2,914	4,669	1,602	17,167	5,814	4,660	0,802	17,051	0,7
300	2,914	4,670	1,603	17,218	5,815	4,662	0,802	17,059	0,9
Ti10Al1Mo1Nb3Sn, отпуск при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				ΔV/V %
	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	
-	2,924	4,647	1,569	17,204					
100	2,916	4,658	1,597	17,150	5,812	4,650	0,800	17,000	0,9
150	2,914	4,660	1,600	17,134	5,812	4,656	0,801	17,025	0,6
300	2,912	4,663	1,601	17,121	5,812	4,656	0,801	17,025	0,6
Ti10Al1Mo1Nb4Zr 3Sn, отпуск при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				ΔV/V %
	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	
-	2,930	4,634	1,582	17,225					
100	2,910	4,670	1,604	17,123	5,810	4,656	0,801	17,013	0,6
150	2,910	4,673	1,605	17,134	5,810	4,660	0,802	17,028	0,6
300	2,910	4,675	1,606	17,142	5,810	4,660	0,802	17,028	0,7
Ti10Al1Mo1Nb4Zr 3Sn0,15Si, отпуск при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				ΔV/V, %
	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	
-	2,926	4,680	1,599	17,349					
100	2,922	4,682	1,602	17,309	5,820	4,673	0,803	17,134	1,0
150	2,915	4,685	1,607	17,237	5,815	4,674	0,804	17,108	0,7
300	2,912	4,686	1,609	17,206	5,815	4,674	0,804	17,108	0,6

Как показывает оценка несоответствия решеток α и α_2 –фаз максимальное несоответствие наблюдается в сплаве Ti10Al1Mo1Nb, а введение циркония и особенно олова уменьшает эту величину с 1,0 до 0,6-0,7%. Дополнительное введение кремния с увеличением времени отпуска также уменьшает величину несоответствия решеток матрицы и упорядоченной фазы, которое при 300 часовой выдержке при 650°С не превышает 0,6%.

3.3. Выводы

1. Установлено, что при закалке с 1200°С во всех изучаемых сплавов формируется α' – мартенсит с пакетной морфологией. Внутри отдельных пластин наблюдаются двойники, количество которых уменьшается при добавлении циркония и олова. Дисперсность структуры увеличивается при введении в сплав циркония.
2. Показано, что легирование сплава Ti10Al β – изоморфными элементами (Mo, Nb) и «нейтральными» элементами (Zr, Sn) увеличивает период решетки «а» и уменьшает «с» для α' - мартенсита, что приводит к уменьшению отношения «с/а» и увеличению удельного объема, приходящегося на один атом элементарной ячейки. Добавка кремния увеличивает период «с», что обусловливает рост отношения «с/а» и удельного объема, приходящегося на один атом в решетке.
3. Установлено, что в процессе отпуска при 650°С сохраняется исходная пластинчатая морфология фаз, и распад идет в каждой отдельной мартенситной пластине. С увеличением времени выдержки происходит $\alpha(\alpha')\rightarrow\alpha_2$ превращение и в результате в структуре наблюдается смесь β и α_2 –фаз, видимо, при сохранении матричной α-фазы. Выделение α_2 – фазы идет, как гетерогенное превращение.
4. Показано, что независимо от легирования в процессе отпуска при 650°С происходит уменьшение периода «а» и увеличение «с» для матричной фазы, что обусловливает увеличение отношения «с/а» и, тем самым, способствует активизации движения дислокаций по базисным плоскостям. Периоды

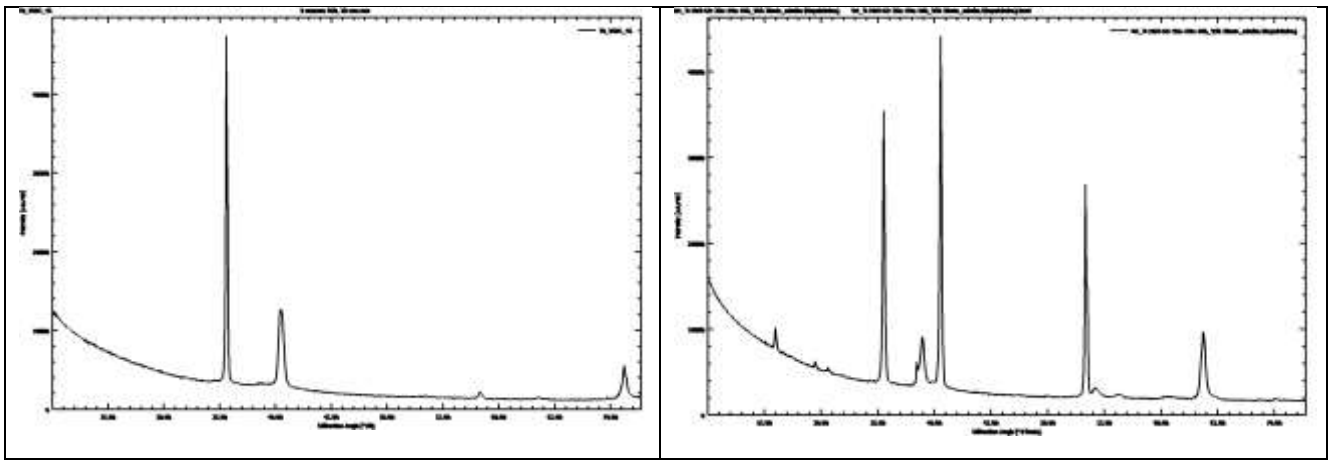
выделяющейся α_2 – фазы практически не зависят от времени выдержки при отпуске.

5. Анализ несоответствия решеток α и α_2 –фаз показал, что ведение в состав сплава циркония и/или олова уменьшает величину несоответствия, которое не превышает 0,9%, что может оказать положительное влияние на пластические характеристики сплава.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ, ЗАКАЛЕННЫХ ИЗ ДВУХФАЗНОЙ (α+β)-ОБЛАСТИ, И СОСТАРЕННЫХ ПРИ 650°С

4.1. Структура сплавов после закалки из двухфазной области

При закалке с температуры 950°С во всех сплавах формируется α+α'-структура, что соответствует данным расчетов, выполненных в главе 2. При этом мартенситная фаза образуется при закалке из β-твердого раствора, количество которого при температуре 950°С составляет порядка 15 – 20 %. В связи с тем, что исходная структура была пластинчатой, то такой ее характер сохраняется и после закалки. По данным рентгеноструктурного анализа в закаленном состоянии в сплавах Ti10Al1Mo1Nb, Ti10Al1Mo1Nb4Zr, Ti10Al1Mo1Nb3Sn присутствуют только α и α' – фазы, а при одновременном введении олова и циркония дополнительно фиксируется α_2-фаза и наблюдаются слабые отражения от β – фазы (рисунок 4.1). Дополнительное введение кремния не меняет фазовый состав сплава в закаленном состоянии. Разделить линии α и α'-фаз после такой обработки практически невозможно и поэтому в таблице периоды этих фаз представлены как единое целое.



а б

Рисунок 4.1. Дифрактограммы сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б) после закалки с 950°С

Таблица 4.1

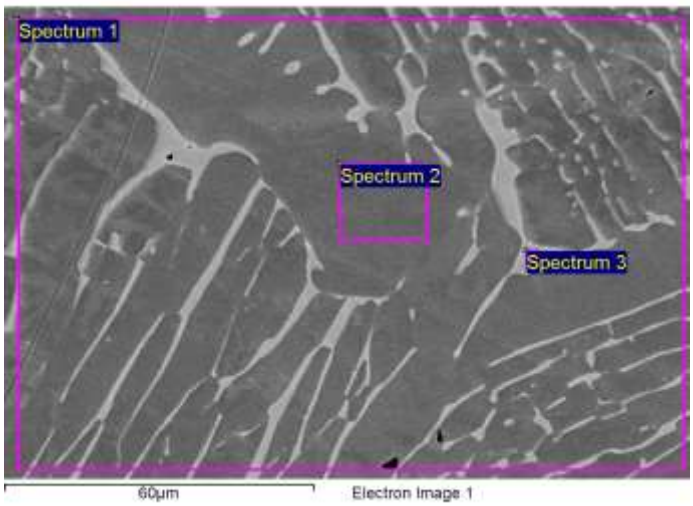
Периоды решетки α (α’) –фаз в сплавах после закалки с 950°С

Сплав	Закалка 950 С			
	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3
Ti10Al	2,9092	4,677	1,607	17,139
Ti10Al1Mo1Nb	2,913	4,650	1,596	17,085
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	2,9113	4,674	1,605	17,150
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	2,915	4,664	1,600	17,160
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	2,915	4,670	1,602	17,182
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si	2,915	4,675	1,604	17,201

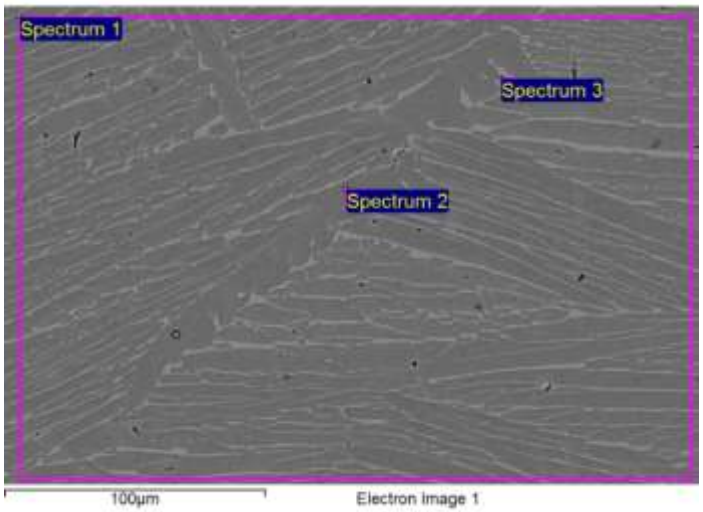
* - Объем, приходящийся на один атом решетки

В отличии от результатов гл.3, где была показана зависимость изменения периодов решетки от легирования для α’ –мартенсита, в данном случае нами не выявлены закономерности изменения периодов решетки матрицы для закаленной структуры. Это возможно объясняется тем, что в данном случае положение линий на дифрактограммах фактически обусловлено двумя фазами: первичной α-фазой и мартенситной α’ – фазой, образовавшейся при закалке из β – фазы. Однако, удельный объем, приходящийся на один атом в решетке, по мере легирования несколько увеличивается (см.табл.4.1).

Для примера на рисунках 4.2 и 4.3 представлены микроструктуры сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr, после закалки с 950°С. Следует отметить, что концентрация алюминия в α-фазе превышает 10 мас.%, в то время как в образовавшемся мартенсите она не более, чем 7,6 мас.%. При этом молибден преимущественно находится в мартенситной фазе, а ниобий частично растворяется и в α-пластинах. Аналогичная картина наблюдается и в остальных сплавах. Концентрация циркония и олова в обеих фазах практически одинакова.

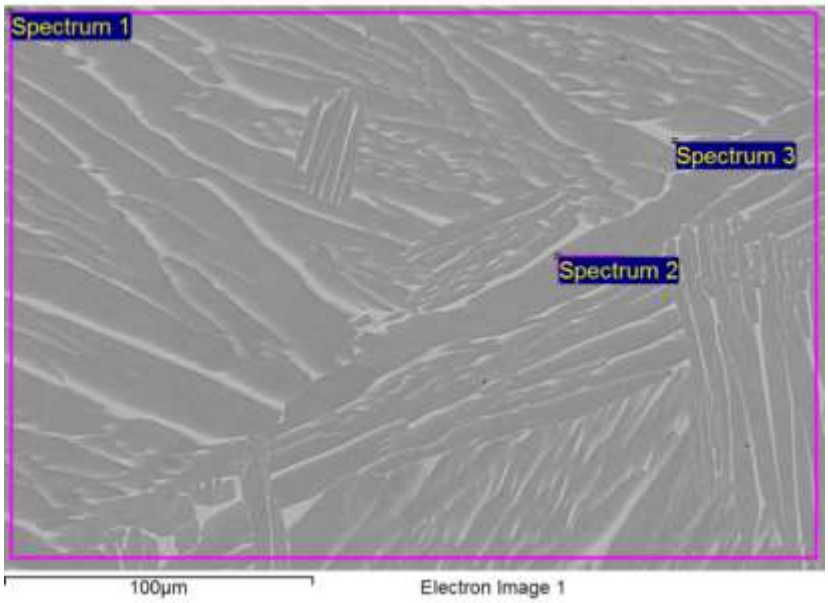


Spectrum	In stats.	Al	Ti	Zr	Nb	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	9.09	84.01	4.33	1.38	1.20	100.00
Spectrum 2	Yes	10.39	86.95	2.66	0.00	0.00	100.00
Spectrum 3	Yes	7.64	81.55	4.42	2.43	3.95	100.00



Spectrum	In stats.	Al	Ti	Zr	Nb	Mo	Total
Spectrum 1	Yes	9.01	84.63	3.97	1.23	1.15	100.00
Spectrum 2	Yes	9.66	86.54	3.05	0.75	0.00	100.00
Spectrum 3	Yes	7.03	80.94	5.17	2.04	4.82	100.00

Рисунок 4.2 Микроструктура и химический состав фаз (масс.%) сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr после закалки с 950 °С (РЭМ)

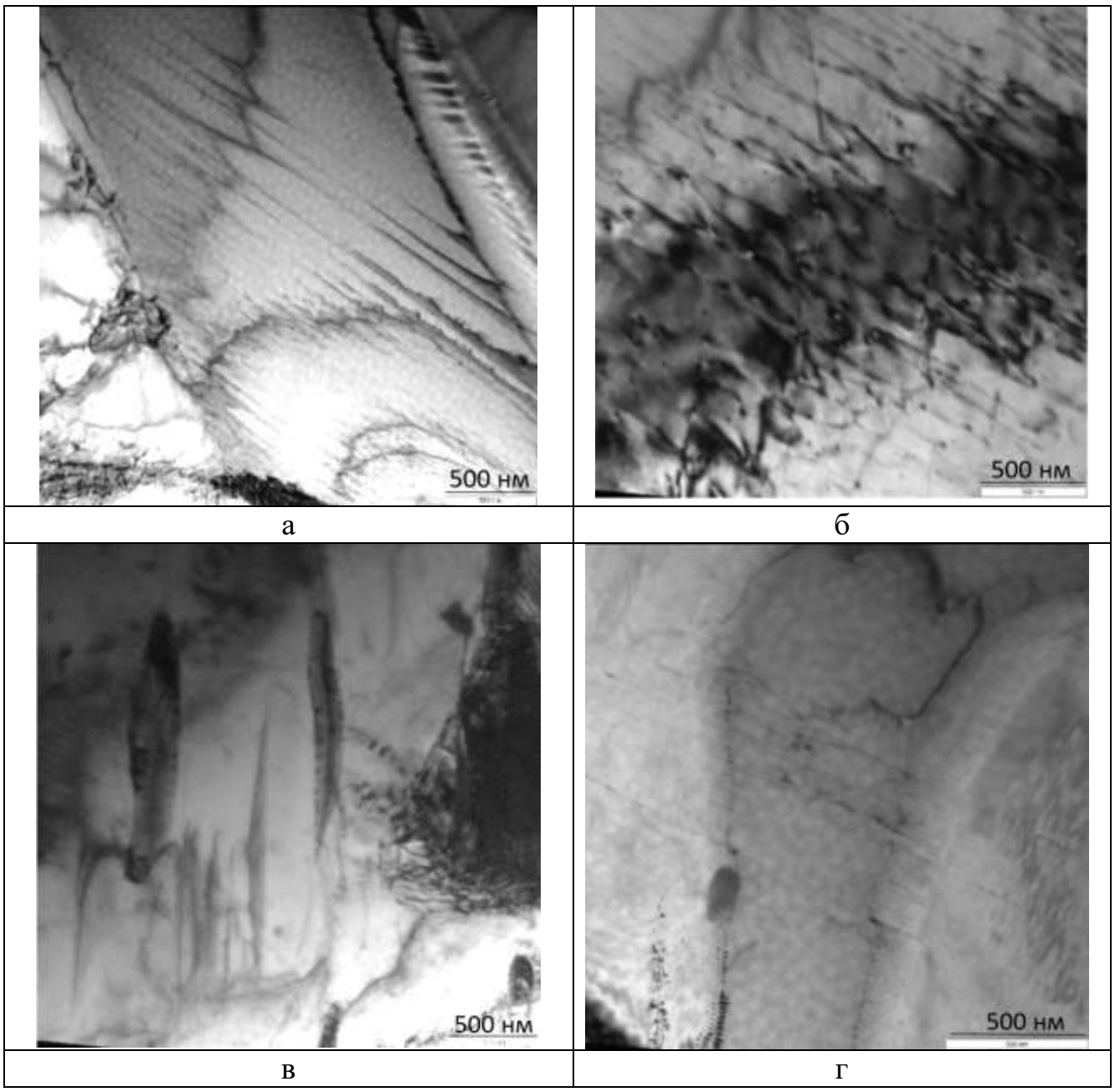


Spectrum	In stats.	Al	Ti	Zr	Nb	Mo	Sn	Total
Spectrum 1	Yes	9.35	81,39	3.67	1.49	1.09	3.01	100.00
Spectrum 2	Yes	10.01	82.86	3.33	0.71	0.00	3.09	100.00
Spectrum 3	Yes	6.55	77.63	5.37	2.75	4.46	3.25	100.00

Рисунок 4.3 Микроструктура и химический состав фаз сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn после закалки с 950°С (РЭМ)

При исследовании тонких фольг установлено, что наблюдается структура двух типов. В отдельных микрообъемах видны параллельные линии, которые напоминают двойники деформации (рисунки 4.4,а и 4.5.а). Иногда внутри пластин α-фазы наблюдается характерный контраст (рисунок 4.4,б), который обусловлен параллельным расположением дислокаций, вследствие их торможения различными препятствиями. На электронограммах при этом наблюдаются слабые рефлексы α_2-фазы и именно эти частицы являются барьерами для движения дислокаций и образованию такой планарной структуры. По нашему мнению, такая структура образуется в областях исходной β-фазы, которая испытала при закалке мартенситное превращение. Так как легированность по β-стабилизаторам в этих случаях выше, чем в образцах, закаленных из однофазной β-области, то и субструктура в этих областях ближе к двойникованному мартенситу, который соответствует α”-мартенситу. Однако рефлексов от α”-фазы мы не зафиксировали.

В пластинах первичной α-фазы наблюдается повышенная плотность дислокаций, а на электронограммах присутствуют рефлексы от α_2 –фазы. Существенной разницы в морфологии структуры изученных сплавов после такой обработки не обнаружено. В то же время интенсивность рефлексов от α_2-фазы в сплавах, легированных оловом, несколько выше, чем в остальных, что является свидетельством того, что олово инициирует процессы упорядочения в α-твердом растворе.



а	б
в	г

Рисунок 4.4 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а), Ti10Al1Mo1Nb4Zr (б,в), Ti10Al1Mo1Nb3Sn (г) после закалки с 950°С

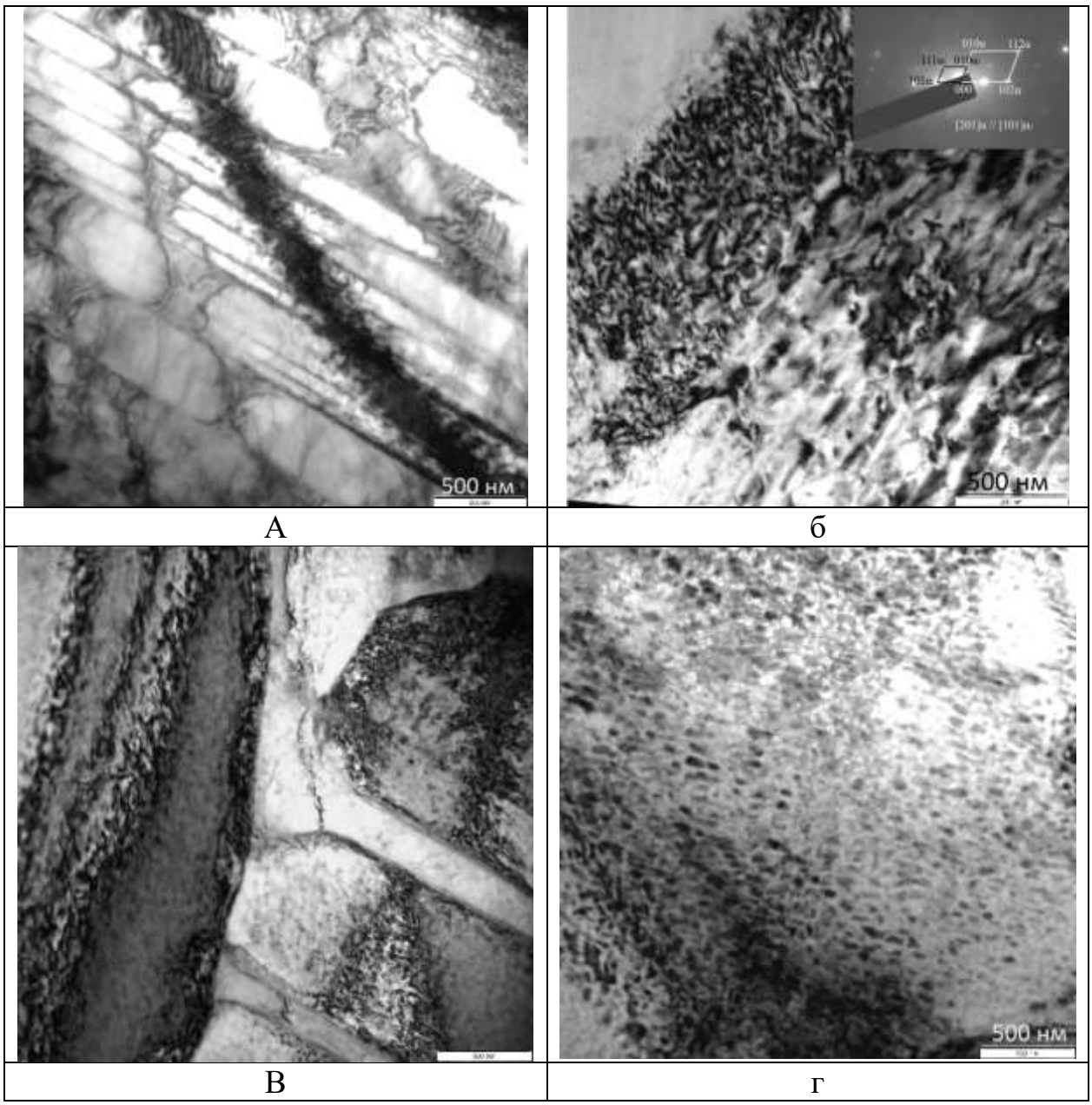


Рисунок 4.5 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (а,б) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si (в,г) после закалки с 950°С

4.2. Структура сплавов в состаренном состоянии

Старение сплавов, закаленных из двухфазной области, сопровождается распадом как α-твердого раствора с образованием двухфазной $\alpha+\alpha_2$ структуры в пластинах первичной α-фазы, так и распадом α'- мартенсита, образовавшегося при закалке из β –фазы. По данным дифрактограмм старение всех изученных сплавов при длительных выдержках приводит к образованию смеси фаз, состоящей из α, α_2 и β-фаз. Следует отметить, что легирование по-разному влияет на периоды решетки

фаз. Так, введение циркония приводит к росту периода «а» и уменьшению «с» для α-фазы. При этом период «а» α_2 –фазы также увеличивается с увеличением длительности старения, в то время как «с» остается практически постоянным. В то же время при легировании оловом в α - фазе наблюдается обратная картина, а периоды в α_2 –фазе практически не изменяются. При совместном легировании оловом и цирконием в α -фазе наблюдается уменьшение «а» и рост «с», также, как и в сплаве с оловом, а периоды α_2-фазы незначительно увеличиваются. Такой характер изменения периодов, по нашему мнению, обусловлен тем, что цирконий, заменяя титан, преимущественно располагается в базисных плоскостях оснований и, тем самым, приводит к росту «а» как в α, так и в α_2 –фазах, Олово заменяет атомы алюминия и в основном располагается в плоскостях с координатой по оси Z = ½. Поэтому при его введении происходит рост периода «с» и незначительное уменьшение «а». Результаты расчета дифрактограмм представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Периоды решеток α и α_2 – фаз в сплавах, закаленных с 950°С и состаренных при 650°С

Ti10Al1Mo1Nb, старение при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				
	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3	ΔV/V, %
-	2,913	4,650	1,596	17,085					
100	2,911	4,652	1,598	17,069	5,803	4,650	0,801	16,950	0,7
150	2,911	4,654	1,599	17,076	5,802	4,660	0,803	16,981	0,6
300	2,911	4,656	1,600	17,086	5,800	4,670	0,805	17,006	0,5
Ti10Al1Mo1Nb4Zr, старение при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				
	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3	ΔV/V %
-	2,9113	4,674	1,605	17,150					
100	2,912	4,666	1,602	17,132	5,807	4,660	0,802	17,010	0,7
150	2,914	4,666	1,601	17,156	5,813	4,663	0,802	17.057	0,6
300	2,914	4,666	1,601	17,156	5,816	4,660	0,801	17,063	0,5
Ti10Al1Mo1Nb3Sn, старение при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				
	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3	а, х 10 нм	с, х 10 нм	с/а	Удельный V*, х 10^3нм^3	ΔV/V %
-	2,915	4,664	1,600	17,160					
100	2,912	4,651	1,597	17,077	5,808	4,649	0,800	16,976	0,5

150	2,910	4,656	1,600	17,072	5,808	4,650	0,801	16,977	0,5
300	2,906	4,660	1,603	17,040	5,808	4,650	0,801	16,977	0,4
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn, старение при 650°С в течение: (ч)	α				α_2				
	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	a, x 10 нм	c, x 10 нм	c/a	Удельный V*, x 10^3нм^3	ΔV/V %
-	2,915	4,670	1,602	17,182					
100	2,912	4,665	1,602	17,128	5,810	4,655	0,801	17,009	0,7
150	2,914	4,668	1,602	17,163	5,810	4,660	0,801	17,028	0,8
300	2,914	4,670	1,603	17,171	5,810	4,665	0,803	17,046	0,7

Следует отметить, что несоответствие решеток α и α_2 –фаз несколько уменьшается по мере увеличения времени старения. Минимальные значения несоответствия получены в сплаве, легированном оловом. С увеличением легированности несоответствие решеток несколько увеличивается.

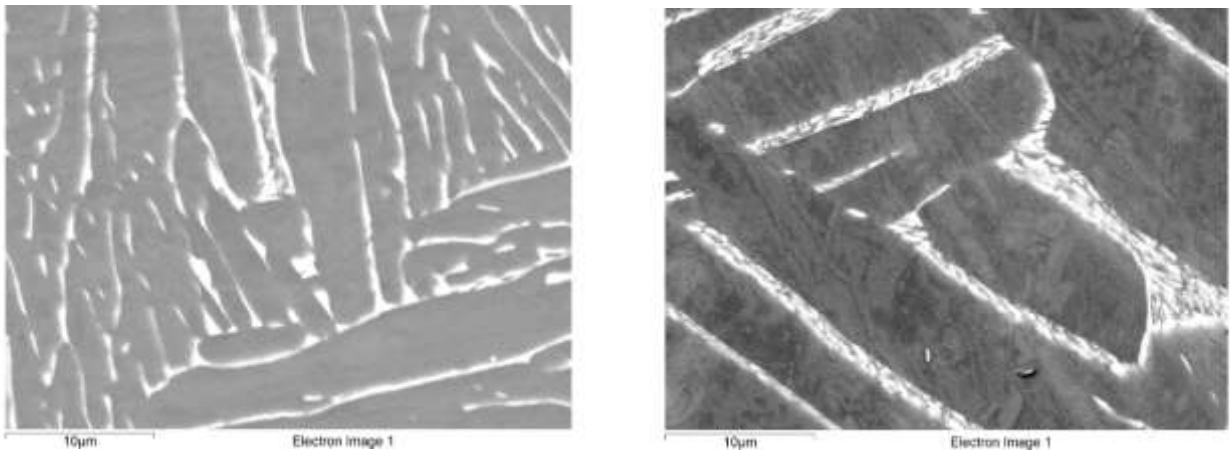
По нашему мнению, в сплавах, по мере уменьшения несоответствия решеток формирующаяся структура должна обладать пониженной удельной поверхностной энергией и, следовательно, сплав должен иметь дополнительную термическую стабильность.

На снимках (рисунках 4.6, 4.7), полученных в растровом микроскопе, хорошо видно, что в теле первичных α- пластин формируется двухфазная структура, а в пластинах β-превращенной фазы происходит распад мартенсита, который несколько отличается от распада мартенсита в образцах, закаленных с 1200°С.

Как показали данные исследования тонких фольг, в процессе старения при 650°С внутри пластин α-фазы формируется характерный «ячеисто подобный» контраст, (рисунки 4.8…4.11). На электронограммах присутствуют четкие отражения от α_2 –фазы, что свидетельствует о формировании $\alpha+\alpha_2$-структуры. Размер этих ячеек после старения в течение 300 часов, судя по темнопольным изображениям, в сплавах Ti10Al1Mo1Nb и Ti10Al1Mo1Nb4Zr составляет 30 – 40 нм, а при добавления олова (сплавы Ti10Al1Mo1Nb3Sn и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn) увеличивается до 50-70 нм. Наблюдаемые при этом границы являются антифазными (рисунки 4.8, а,в, 4.10, а и 4.11, а,в), что свидетельствует о протекании упорядочения, как фазового превращения 2-го рода. Таким образом, в

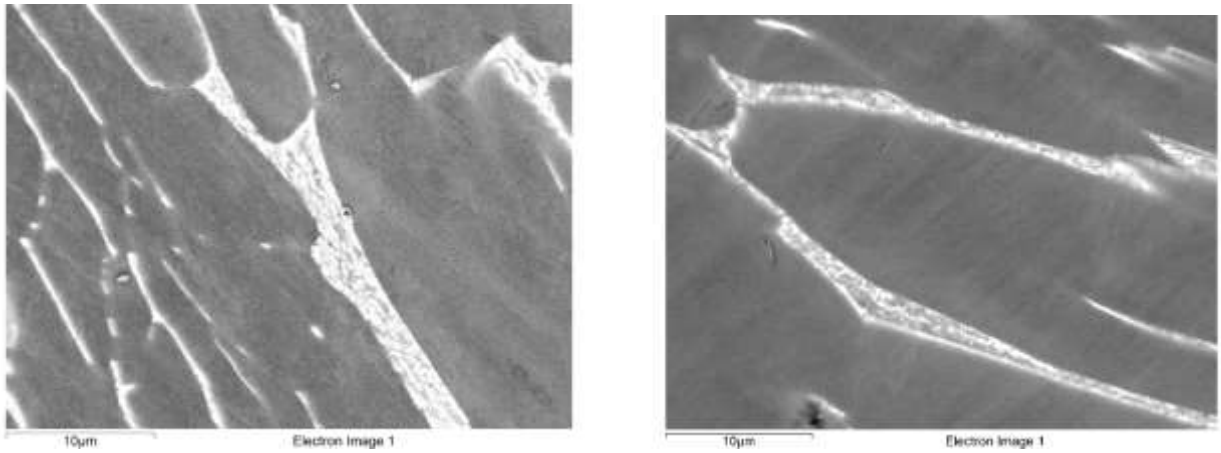
отличие от распада мартенситной структуры с образованием дисперсных упорядоченных частиц α_2 – фазы, в данном случае наблюдается гомогенное превращение когда процесс протекает как спинодальный распад.

Внутри пластин исходных мартенситных пластин формируется субзеренная структура, состоящая из смеси α (α_2) и β – фаз (рисунок 4.8,б и 4.11,г).



а б

Рисунок 4.6 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr (б) после закалки с 950°С и старения при 650°С в течение 300 ч.(РЭМ)



а б

Рисунок 4.7 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb3Sn (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б) после закалки с 950°С и старения при 650°С в течение 300 ч.(РЭМ)

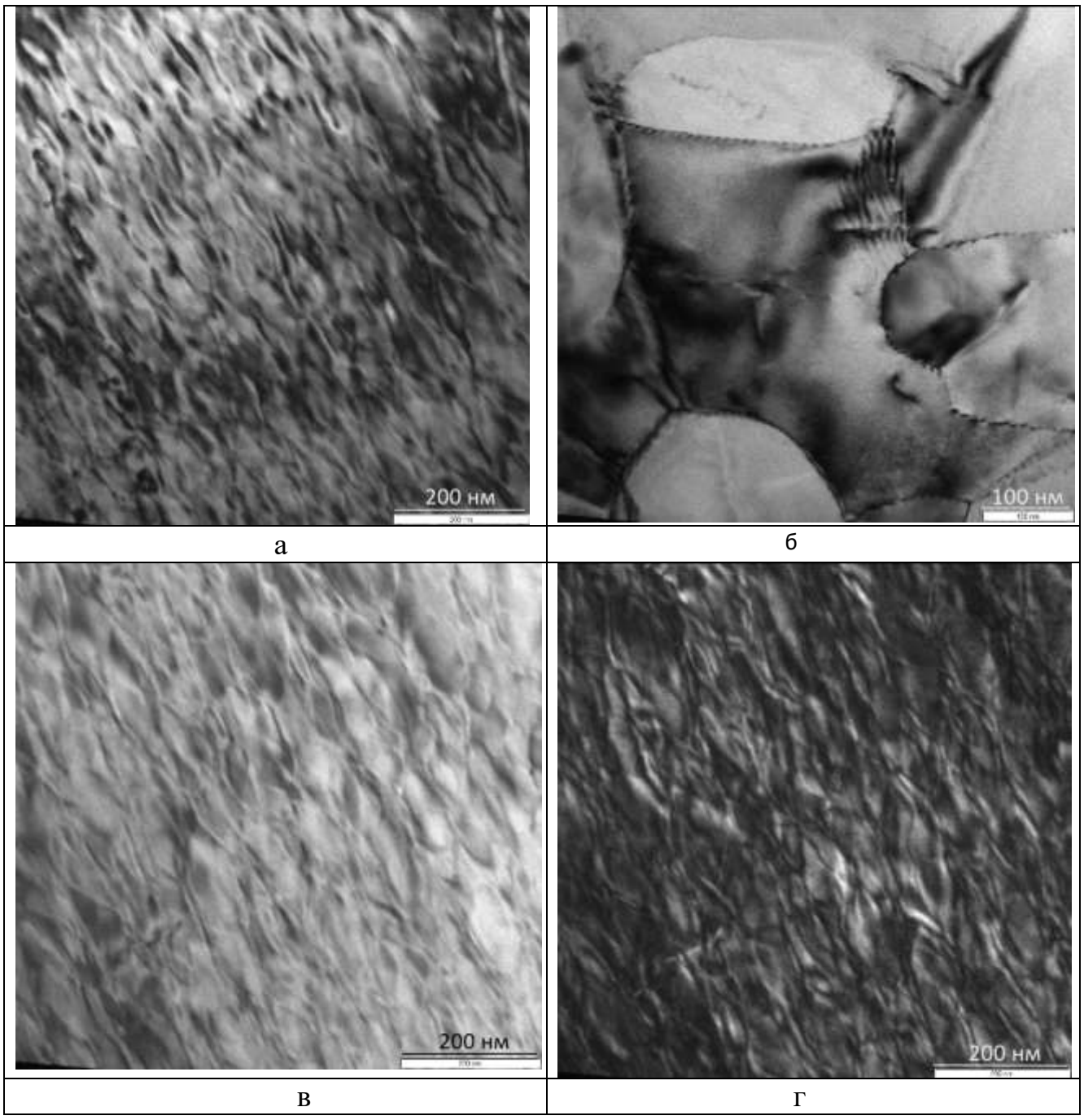


Рисунок 4.8 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb после закалки с 950°С и старения при 650°С в течение 300 ч. (ПЭМ)

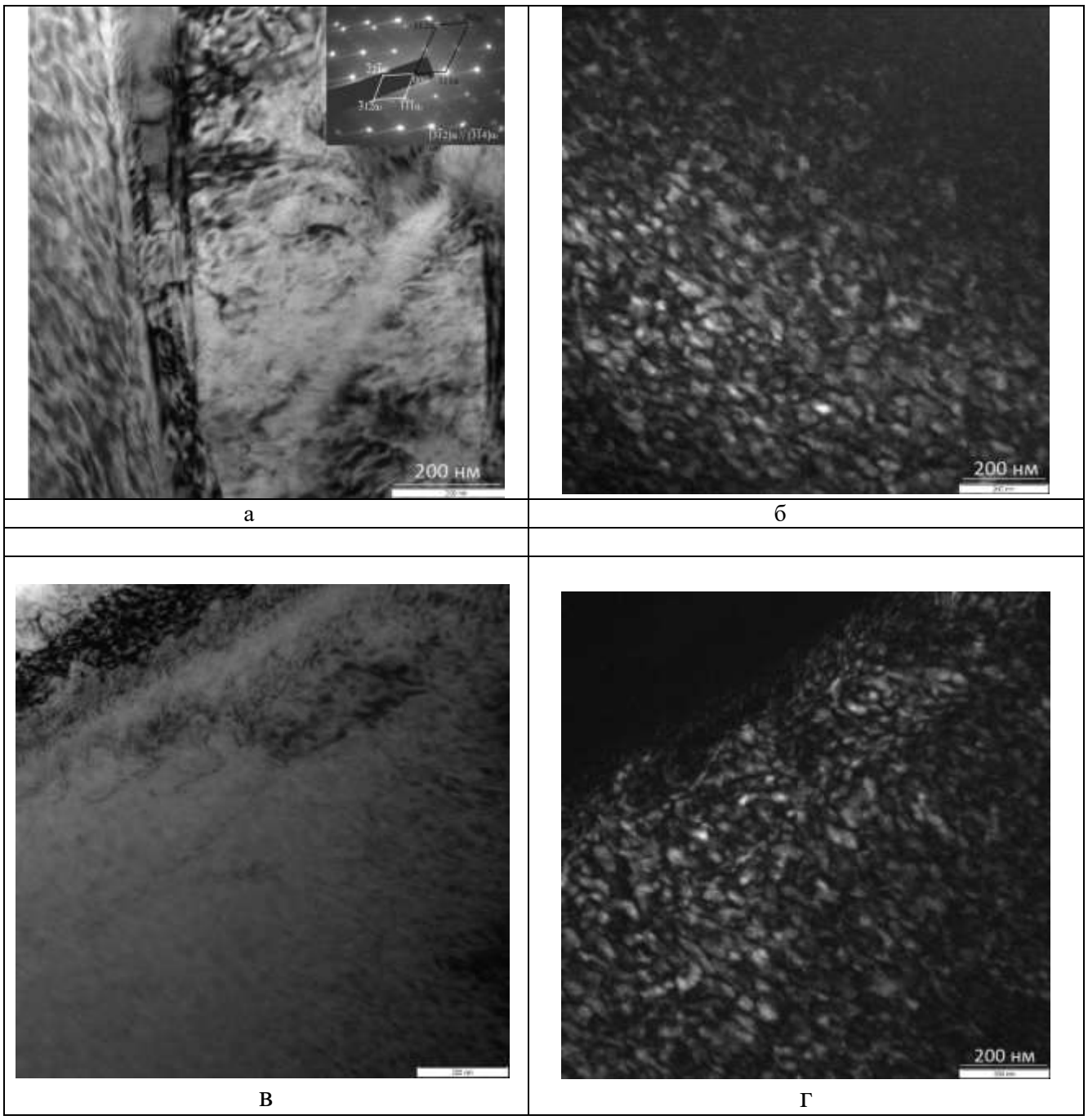


Рисунок 4.9 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr после закалки с 950°С и старения при 650°С в течение 300 ч. (б, г – темное поле в рефлексе $111\alpha_2$) (ПЭМ)

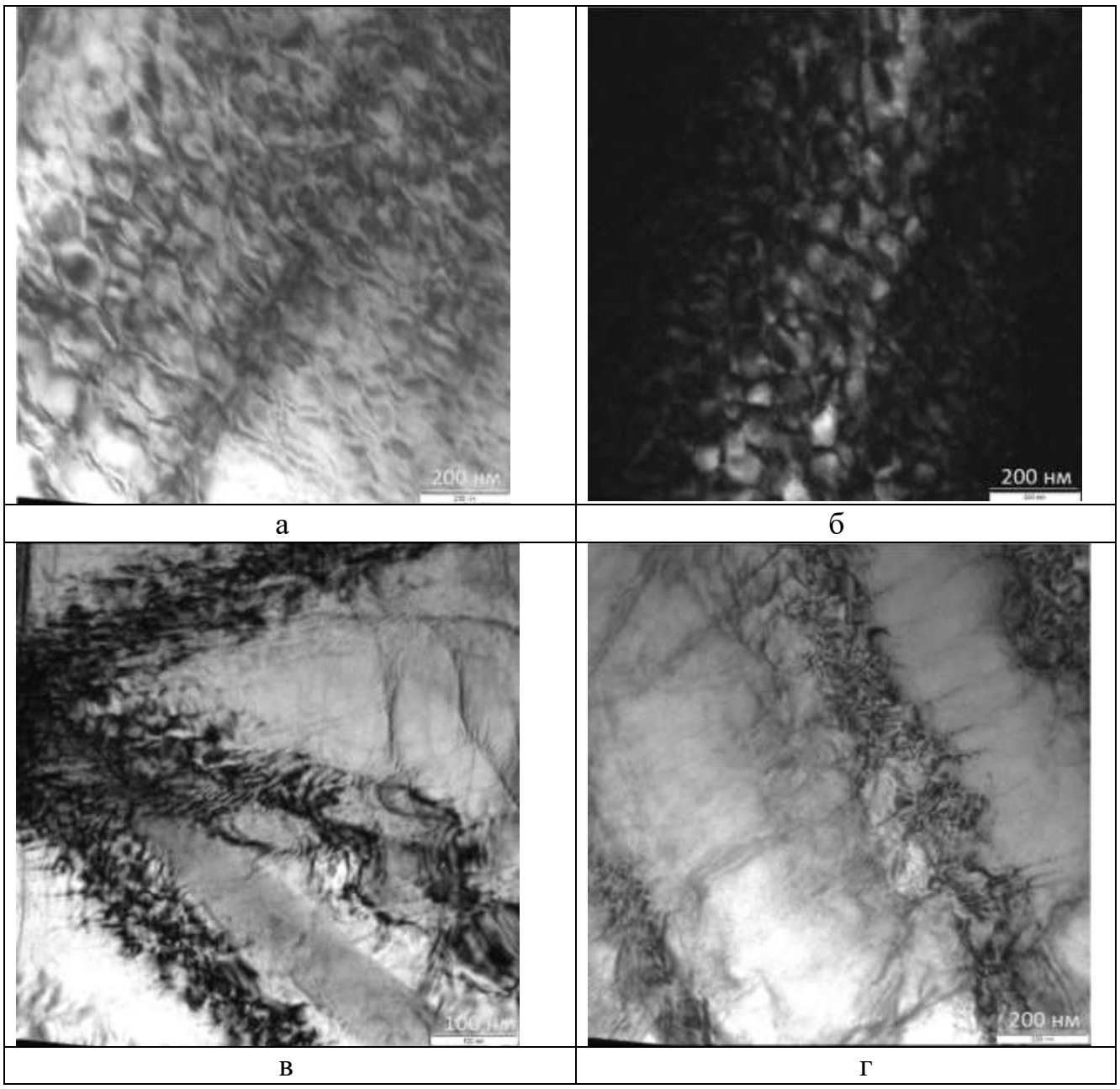


Рисунок 4.10 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb3Sn после закалки с 950°С и старения при 650°С в течение 300 ч. (ПЭМ)

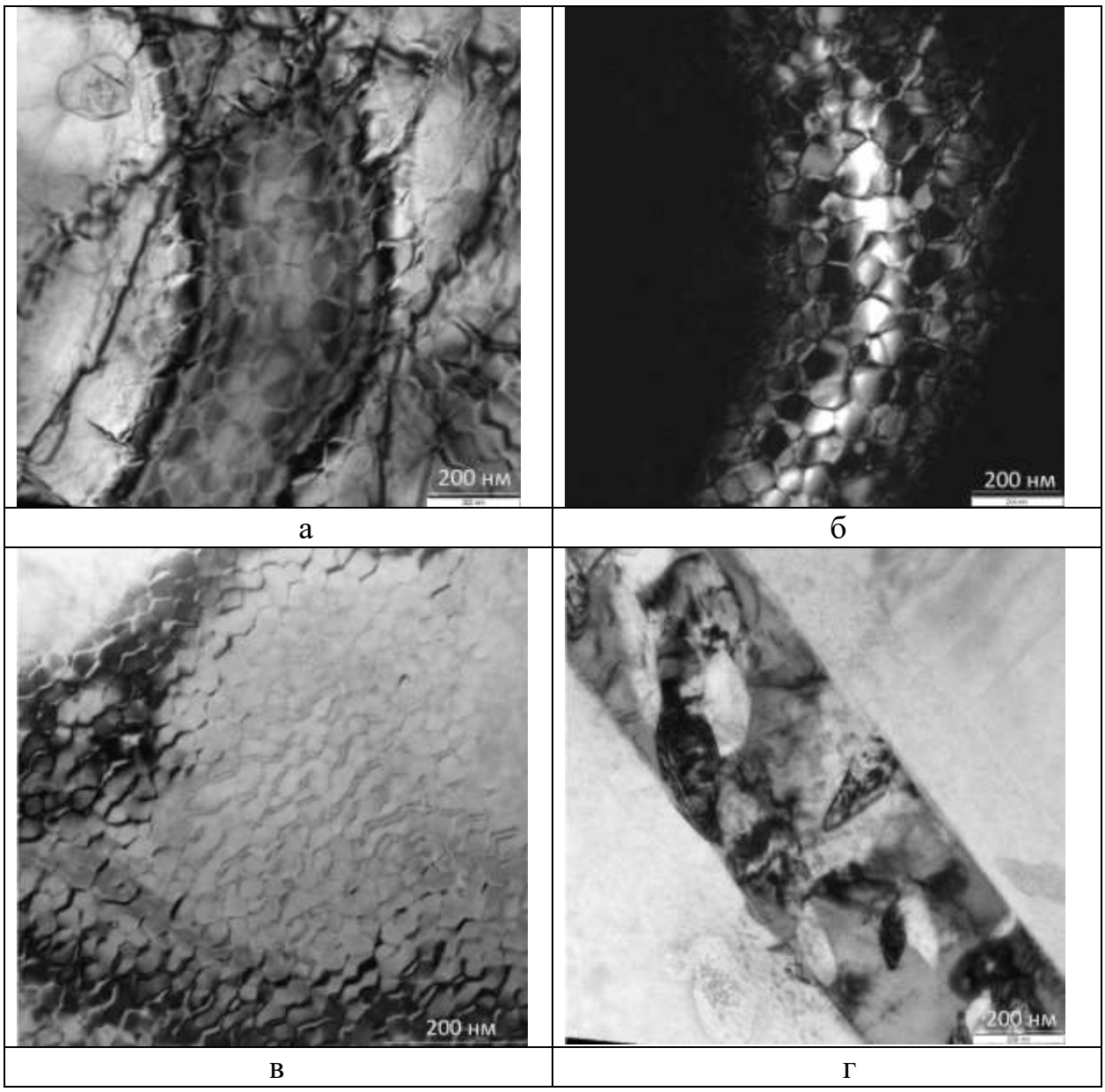
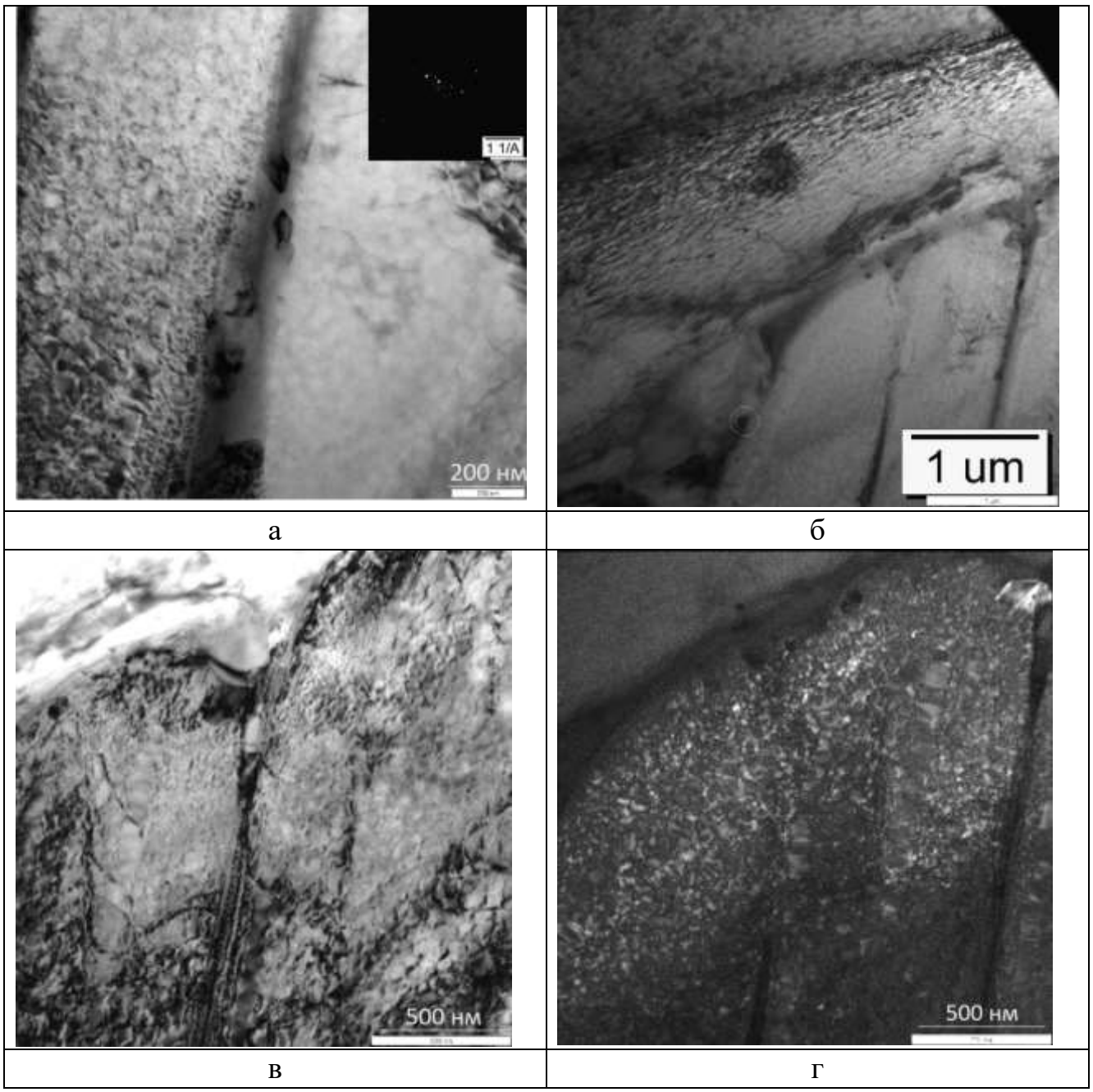


Рисунок 4.11 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn после закалки с 950°С и старения при 650°С в течение 300 ч.(ПЭМ)

В сплаве, дополнительно легированном кремнием, в состаренном состоянии структура подобна структуре сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn, но на межфазных границах наблюдается выделение силицидных частиц (рисунок 4.12,а,в), а в теле α - пластин проявляется ячеисто подобный контраст, свидетельствующий о гомогенном механизме превращения.



а	б
в	г

Рисунок 4.12 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si после закалки с 950°С и старения при 650°С в течение 300 ч. д – темное поле в рефлексе… (ПЭМ)

4.3. Выводы

1. Установлено, что в сплавах, закаленных из двухфазной области, формируется $\alpha+\alpha'$-структура с небольшим количеством α_2-фазы, количество которой возрастает при введении олова в состав сплава.
2. Показано, что что введение 4% циркония и 3% олова в сплавах, закаленных из двухфазной области, приводит к увеличению периода «а» и уменьшению

«с» матричной фазы, что должно способствовать лучшей деформируемости материала, и тем самым повышению пластических характеристик.

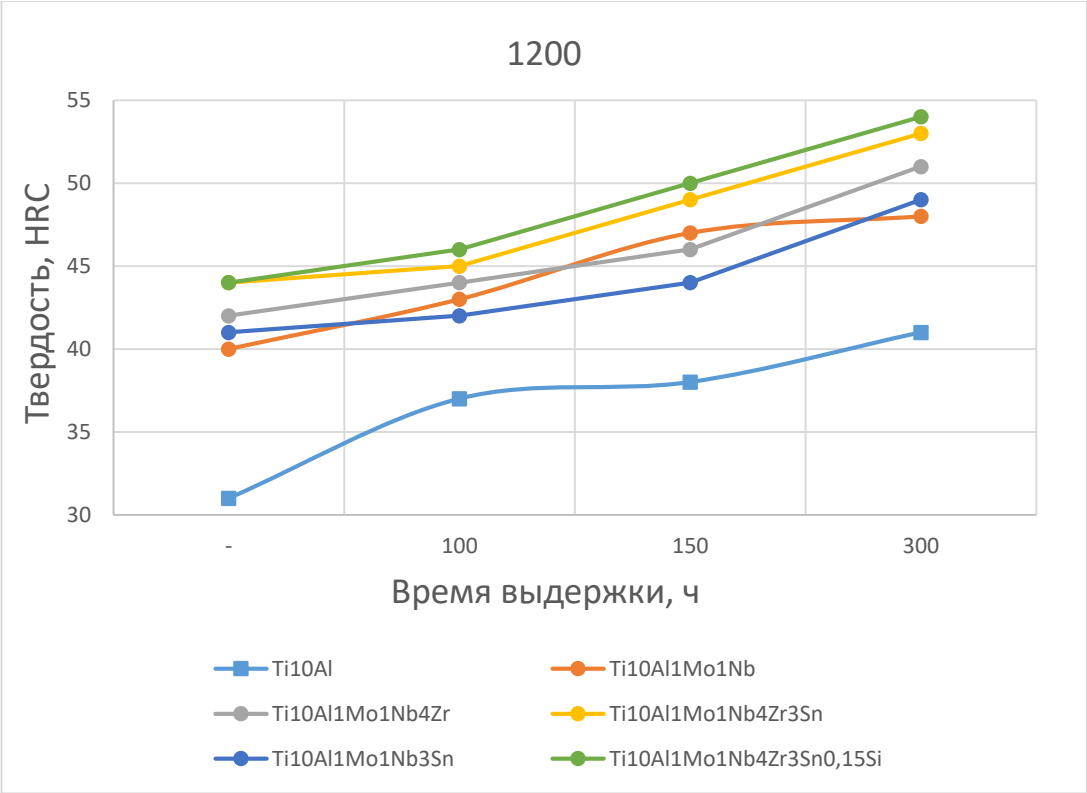
3. Установлено, что если исходной структурой сплавов является двухфазная $\alpha+\alpha'$- структура, полученная закалкой из двухфазной $\alpha+\beta$ – области, то в процессе старения в первичных пластинах α- фазы формируется $\alpha+\alpha_2$ – структура по механизму близкому к спинодальному, а в мартенситных пластинах образуется субзеренная структура, состоящая из смеси фаз.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

Анализ измерения твердости сплавов показал, что твердость сплавов, предварительно закаленных на мартенсит, несколько выше, чем сплавов с исходной двухфазной структурой (Рис. 5.1 и 5.2). При этом легирование способствует некоторому упрочнению сплавов. Так, по сравнению с базовым составом (Ti10Al), в сплавах с мартенситной структурой легирование увеличило твердость на 10-13 ед.HRC, а для сплавов с двухфазной структурой это увеличение было несколько меньше и оно составляло 6 – 8 ед. HRC. Максимальной твердостью в обоих случаях обладал комплексно легированный сплав Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn.

В процессе старения при 650°С наблюдали монотонный рост твердости, интенсивность которого больше в сплавах с исходной мартенситной структурой. При этом характер кривых изменения твердости аналогичен типичным кривым упрочнения, когда в сплавах реализуется процесс зарождения и роста выделений по гетерогенному механизму [76]. В первые 100 часов выдержки во всех сплавах увеличение твердости не превышает 2 – 3 ед. HRC, а более заметное упрочнение происходит при дальнейшем старении (отпуске). Максимальный прирост твердости в процессе старения при 650°С за 300 часов выдержки составил 9 – 10 ед. HRC и он наблюдался для сплавов, легированных цирконием.

В тех случаях, когда старению подвергали сплавы с исходной двухфазной структурой (рис.5.2), темп упрочнения был существенно более вялым, чем в первом случае, и независимо от состава сплава прирост твердости за 300 часов старения составил не более 6 – 7 ед. HRC. По нашему мнению, такой характер изменения твердости свидетельствует о другом механизме упрочнения, нежели в первом случае, и, следовательно, другом механизме образования $\alpha + \alpha_2$ –структуры. Как было показано в гл.4, таким механизмом является процесс упорядочения, который протекает как гомогенное превращение. Изменение твердости в таком случае будет определяться количественным соотношением фаз с учетом их прочности, т.е. реализуется более линейный закон упрочнения.



.

Рисунок 5.1. Влияние времени отпуска на твердость изученных сплавов, закаленных с 1200°С

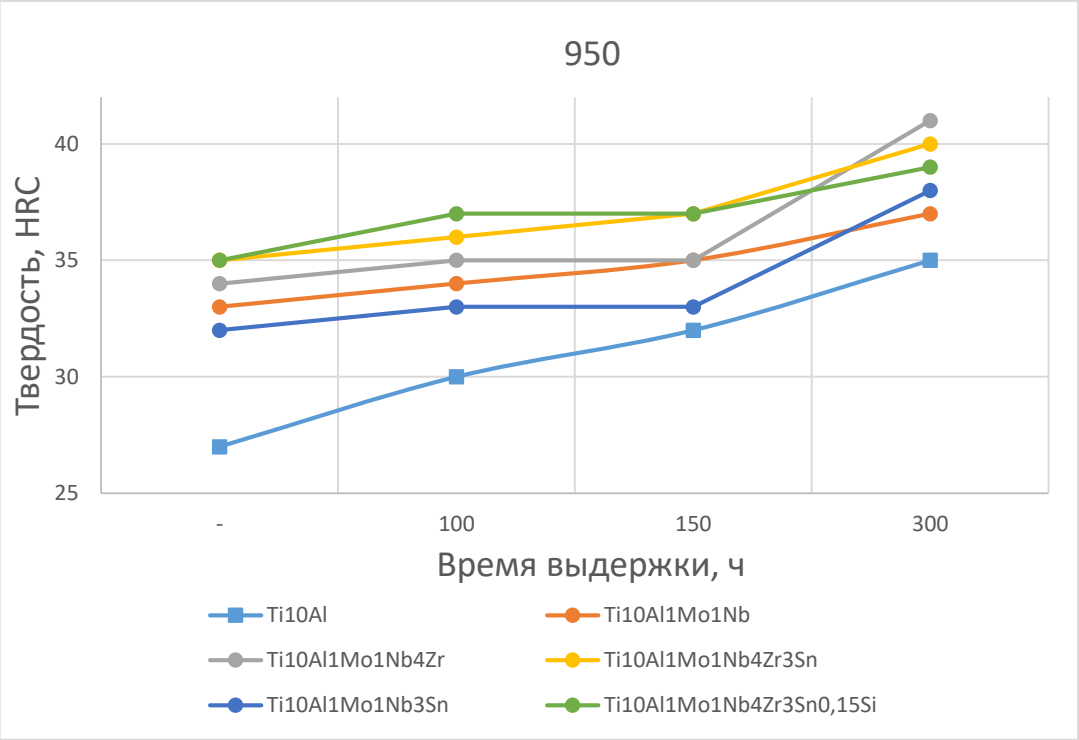


Рисунок 5.2. Влияние времени старения на твердость изученных сплавов, закаленных с 950°С

На рисунках 5.3 - 5.4 представлены типичные диаграммы, полученные при испытании на сжатие образцов после закалки с температур 1200 и 950°С и старения при 650°С в течение 300 часов, а в таблицу 5.1. сведены средние значения рассчитанных характеристик. Как и следовало ожидать прочностные характеристики сплавов, легированных относительно базового состава Ti10Al, после закалки на мартенсит выше, чем после закалки из двухфазной области. Последующее старение сопровождается некоторым ростом прочностных свойств, причем величина этого прироста несущественно зависит от конкретного легирования. При этом пластические характеристики для образцов, предварительно обработанных в двухфазной области, существенно выше, чем для сплавов с исходной мартенситной структурой.

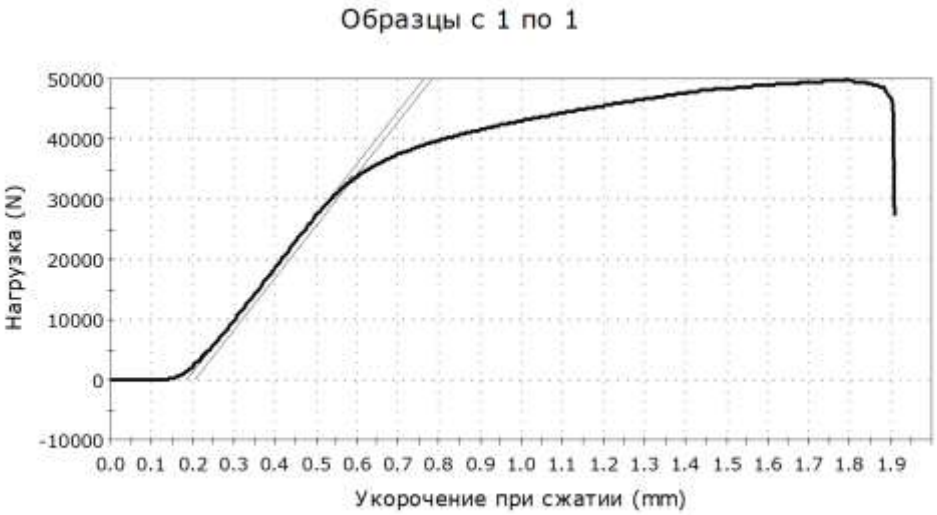


Рисунок 5.3. Диаграмма сжатия образца сплава Ti10Al1Mo1Nb, закаленного с 1200°С

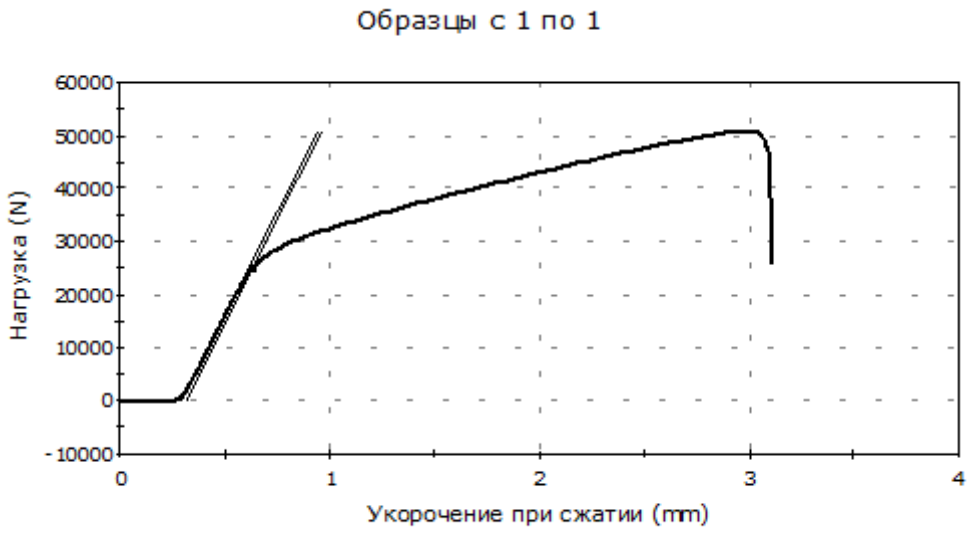


Рисунок 5.4. Диаграмма сжатия образца сплава Ti10Al1Mo1Nb, закаленного с 950°С

По всей видимости, в зависимости от механизма формирования $\alpha+\alpha_2$ – структуры реализуются различные механизмы упрочнения сплавов. В случае, когда образование дисперсных частиц происходит по механизму зарождения и роста, упрочнение обусловлено взаимодействием скользящих дислокаций с выделениями по механизмам перерезания и огибания частиц дислокациями. Эти оба механизма обусловливают повышенное упрочнение, но низкую пластичность сплавов, что не позволяет их использовать в качестве конструкционных материалов. В том случае, когда реализуется гомогенный механизм превращения структуру можно рассматривать, как совокупность двух фаз, обладающих близкими свойствами, и тогда прочностные свойства будут определяться суперпозицией свойств отдельных фаз с учетом их объемных долей. Пластичность при этом будет определяться длиной свободного пробега дислокаций, которая связана с размерами формирующихся доменов. В этом случае следует ожидать больший запас пластичности и такой материал можно рассматривать, как конструкционный. Последний вывод требует дополнительных исследований и

проведения испытаний не только на сжатие, но и на растяжение, когда реализуется более жесткая схема нагружения.

Таблица 5.1

Результаты механических испытаний на сжатие образцов изученных сплавов

Сплав	**Обработка**		**E. ГПа**	**$\sigma_{0,2}^{сж}$, МПа**	**$\varepsilon_р$, %**	**$\sigma_в^{сж}$, МПа**	**ε, %**
	$T_{зак}$,°C	**$T_{стар}$,°C**					
Ti10Al	**1200**	**-**	92,1	720	22,5	1385	27,0
		650	99,8	870	17,5	1420	23,0
	950	**-**	90,2	615	41,0	1105	54,0
		650	93,2	850	7,9	1370	13,5
Ti10Al1Mo1Nb	**1200**	**-**	92,1	1075	10,3	1410	12,5
		650	95,9	1285	5,4	1600	6,5
	950	**-**	93,4	815	21,4	1300	23,5
		650	98,6	960	15,2	1490	19,4
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	**1200**	**-**	98,0	1095	14,1	1500	18,6
		650	105,8	1285	7,5	1710	9,0
	950	**-**	86,5	840	13,0	1305	17,5
		650	109,2	970	16,5	1440	18,5
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	**1200**	**-**	90,4	1170	10,0	1420	11,5
		650	94,4	1200	7,3	1605	11,0
	950	**-**	91,5	900	16,5	1285	21,0
		650	98,8	1075	17,5	1425	19,5
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	**1200**	**-**	91,6	1100	6,5	1490	8,0
		650	95,0	1280	3,4	1700	6,0
	950	**-**	92,5	905	15,0	1410	18,0
		650	99,6	1055	22,5	1560	24,0
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si	**1200**	**-**	92,0	1440	2,0	1690	2,9
		650	95,1	1450	4,5	1820	6,0
	950	**-**	92,2	985	11,0	1640	13,0
		650	96,0	1005	13,0	1730	16,0

Выводы

1. Показано, что наиболее сильное упрочнение при легировании сплава Ti10Al оказывают цирконий (4%) и олово (3%), особенно в том случае, когда при закалке формируется мартенситная структура.
2. Проведение последующего отпуска/старения способствует дальнейшему упрочнению, которое обусловлено формированием $\alpha+\alpha_2$ – структуры. При

этом прирост прочности для сплавов с мартенситной структурой составляет не менее 150…200 МПа, в то время как для сплавов с исходной двухфазной структурой он не превышает 130…140 МПа

3. Установлено, что пластические характеристики для образцов, предварительно обработанных в двухфазной области, существенно выше, чем для сплавов с исходной мартенситной структурой, что обусловлено различными механизмами формирования структуры. Реализация гомогенного механизма превращения в исследованных сплавах обусловливает большую подвижность дислокаций и, тем самым, повышенную пластичность материала.
4. Показано, что уменьшение несоответствия между решетками α и α_2 – фаз, которое не превышает 0,7% при реализации гомогенного упорядочения, способствует повышению пластичности сплава при близких значениях прочностных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены процессы распада метастабильных фаз в сплавах системы Ti-10%Al, дополнительно легированных молибденом, ниобием и/или цирконием и оловом в процессе длительного старения при 650°С. Установлено, что легирование оловом увеличивает количество формирующейся α_2 –фазы при старении, в то время как цирконий не оказывает существенного влияния на этот процесс.

2. Показано, что, если при закалке в сплавах формируется α'- мартенсит, то в процессе его последующего распада при отпуске образование $\alpha+\alpha_2$ – структуры осуществляется путем зарождения и роста упорядоченных частиц α_2 –фазы. Распад мартенсита происходит в пределах первичных мартенситных пластин с образованием смеси α, α_2 и β – фаз и областей β-фазы в межпластинчатых стыках.

3. Установлено, что если исходной структурой сплавов является двухфазная α+α'- структура, полученная закалкой из двухфазной α+β – области, то в первичных пластинах α- фазы формируется $\alpha+\alpha_2$ – структура по механизму близкому к спинодальному, а в областях с исходным мартенситом образуется субзеренная структура с размером субзерен 30 – 40 нм.

4. Показано, что реализация гомогенного механизма превращения способствует получению более высоких пластических свойств при достаточно высоких прочностных, что может быть использовано при разработке технологий получения изделий из жаропрочных сплавов титана.

5. Установлено, что легирование сплавов на основе системы Ti10Al оловом и цирконием уменьшает несоответствие решеток α и α_2 –фаз, которое при реализации гомогенного превращения не превышает 0,7%, что способствует повышению пластических характеристик сплавов.

Сформулируем основные моменты, вытекающие из анализа полученных в работе экспериментальных данных.

В зависимости от создаваемой исходной структуры образования двухфазной $\alpha+\alpha_2$- структуры может осуществляться как по гетерогенному механизму путем зарождения и роста упорядоченных частиц α_2- фазы, так и по гомогенному процессу формирования упорядоченной структуры, напоминающему спинодальный распад, за счет развития процессов восходящей диффузии.

Показано, что гетерогенное превращение протекает в сплавах в том случае, если при предварительной обработке в результате закалки из однофазной β – области в сплавах формируется мартенсит. При последующем отпуске в результате наличия большой плотности дислокаций и, следовательно, большого количества центров зарождения в сплавах происходит зарождение и рост упорядоченной α_2-фазы.

В тех случаях, когда в основном объеме материала при предварительной термической обработке мартенситное превращение не происходит, что достигается закалкой сплавов из двухфазной области, в процессе последующего старения происходит реализация распада по гомогенному механизму и в пределах пластин первичной α - фазы формируется $\alpha+\alpha_2$-структура.

Установлено, что что легирование сплава Ti10Al β – изоморфными элементами (Mo, Nb) и «нейтральными» элементами (Zr, Sn) увеличивает период решетки «а» и уменьшает «с» для α’ - мартенсита, что приводит к уменьшению отношения «с/а» и увеличению удельного объема, приходящегося на один атом элементарной ячейки. Добавка кремния увеличивает период «с», что обусловливает рост отношения «с/а» и удельного объема, приходящегося на один атом в решетке.

Показано, что легирование сплавов на основе Ti10Al с β – изоморфными элементами оловом интенсифицирует процесс выделения α_2 – фазы, в то время как легирование цирконием не оказывает заметного влияния на этот процесс.

Проведение механических испытаний на сжатие позволило показать, что реализация спинодального механизма распада способствует получению более высоких пластических свойств при достаточно высоких прочностных, что может быть использовано при разработке технологий получения изделий из жаропрочных сплавов титана.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Полученные в исследовании результаты выполнены на модельных сплавах и слитках малых размеров. Они используются в качестве опорного материала для анализа структуры и свойств сплавов, выплавляемых в промышленных условиях на Корпорации ВСМПО-АВИСМА, и нацелены на создание новых жаропрочных сплавов и оптимизацию режимов их термической обработки. Планируется обосновать разработанные режимы обработки, основанные на реализации гомогенного превращения, как наиболее перспективный путь получения двухфазных $\alpha+\alpha_2$-сплавов, обладающих достаточным запасом пластичности и вязкости.

Создание двухфазных $\alpha+\alpha_2$- сплавов, которые обладают достаточной вязкостью при комнатных температуре, позволит, по крайней мере, увеличить ресурс работы материала в области рабочих температур, что обеспечит повышенные характеристики двигателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике / Б.А. Колачев, [и др.]; под ред. А.Г. Братухина. М.: Изд-во МАИ, 2001. 416 с
2. Ильин А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин. М.: ВИЛС – МАТИ. 2009. 520 с.
3. Борисова Е.А. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова, [и др.]; М.: Металлургия, 1980. 464 с.
4. Белов С.П. Металловедение титана и его сплавов/ С.П. Белов, [и др.]; М.: Металлургия, 1992. 352 с.
5. *Колачев Б.А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / *Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов*. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
6. *Ильин А.А.* Влияние дополнительного легирования водородом на формирование фазового состава и структуры титанового сплава Ti-8,3Al-2,1Mo-2,2Zr-0,2Si/ Ильин А.А., Скворцова С.В., Засыпкин В.В., Спектор В.С., Гвоздева О.Н.// Металлы. 2011. № 6. с. 32-35.
7. Ильин А.А. Формирование термически стабильной структуры в титановом сплаве с повышенным содержанием алюминия при термоводородной обработке// Ильин А.А., Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Пожога В.А.// Титан. 2012. № 2 (36). с. 4-10.
8. Скворцова С.В. Водородная технология как эффективный технологический способ управления структурой, механическими и технологическими свойствами сплавов на основе титана и алюминида титана/ Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Пожога В.А., Слезов С.С., Ягудин Т.Г.// Титан. 2016. № 4 (54). с. 49-53.
9. Скворцова С.В. Закономерности формирования субмикрои нанокристаллических структур в α и псевдо-α титановых сплавах при термоводородной обработке и пластической деформации/

Скворцова С.В., Мамонов А.М., Афонина М.Б., Засыпкин В.В.// Титан. 2013. № 4 (42). с. 27-32

10. Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В. Теоретический анализ процессов упорядочения в сплавах на основе Ti_3Al. 1. О механизме упорядочения в сплавах на основе соединения Ti_3Al // Металлы. 1994. № 1. С. 134-138.

11. Попов А.А. Металловедение и термическая обработка сплавов титана. Структура и свойства //А.А. Попов, А.Г.Илларионов, Н.Г.Россина, С.В. Гриб // Екатеринбург. УрФУ, 2012. 268 с.

12. Солонина О.П. Жаропрочные титановые сплавы / Солонина О.П., Глазунов С.Г.// М., Металлургия . 1976. 448 с.

13. Колачев Б.А. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, Р.М. Габидуллин, Ю.В. Пигузов// М.: Металлургиря. 1992 – 272 с.

14. Металловедение титана и его сплавов / Под ред. Колачева Б.А. и Глазунова С.Г. // М., Металлургия, 1992. 353 с.

15. Lütjering G., Williams J.C. Titanium, 2nd edition / Germany, Springer. 2007. 442 p.

16. Колачев Б.А. Титановые сплавы разных стран/ Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д.//М., ВИЛС. 2000. 316 с.

17. Radecka A. Ordering in α Titanium Alloys / A. Radecka, V.A.Vorontsov, J. Coakley, R.M. Rahman, D. Dye//John Willey & Sons. Inc. 2016

18. Williams J.C. Accurate description of slip character / J.C. Williams, A.W. Thompson, R.C. Baggerly //Scr. Mater. V.8 (1974) P.625-630

19. Попова М.А. Роль алюминидов и силицидов в формировании структуры и свойств жаропрочных сплавов титана : дис. …канд. техн. наук : 05.16.01 / М.А. Попова; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 132 с.

20. Antony K.C. Composition and structure of silicide precipitation in complex titanium (6Al-3Sn-3Zr)-silicon alloys. - Trans. AIME, 1968, 242, № 7. P.1454-1456.

21. Imgram A.G. Tensile properties of binary titanium-zirconium and titanium-hafnium alloys / A.G. Imgram, D.N. Williams, H.R. Ogden // J. Less. Com. Metals. V.4 (1962). P.217-225

22. Kitashima T. Prediction of oxidation behavior of near-α titanium alloys / T. Kitashima, T. Kawamura // Scr. Mater. V.124(2016) P.56-58

23. Xiao W.I. Microstructure and oxidation behaviors of near-α Ti-6.5Al-4Sn-4Zr-0. 5Mo-based alloys with Ir addition /W.I. Xiao, D.H. Ping, Y. Yamabe-Mitaraj // J. Mater. Sci. V.48 (2013) P. 3363-3369

24. Xu Jun-Y. Significant enhancement of high temperature oxidation resistance of pure titanium via minor addition of Nb and Si / J,Y. Xu, Z.Z. Shi, Z.B. Zhang, H.C. Huang, H.F. Liu// Corros.Sci. V.166 (2020). P. 108430

25. Жаропрочный и жаростойкий титановый сплав. Патент RU 2471880

26. Xu J. Effect of tungsten addition on microstructural stability and properties of Ti-6,5Al-2Sn-4Hf-2Nb-based high temperature titanium alloys // J. Mater. Sci. & Technol. V.93 (2021) P.147-156

27. F.Sun, J.Li, H.Kou, B.Tang, J.Cai Mater. Sci. Eng. A. 626 (201527-253

28. V.K.Chandravanshi, A.Brattacharjee, S.V.Kamat, T.K.Nandy J. Alloys Compd. 589 (2014) 336-345

29. Wood H. Short range order and phase separation in Ti–Al alloys / H. Wood, G.D.W. Smith and A. Cerezo // Materials Science and Engineering A. 1998. V. A250. P. 83-87.

30. Солонина О.П. Жаропрочные титановые сплавы. / О.П.Солонина, В.П.Кураева, Н.Ф.Жебынева, Н.М.Улякова, Н.М.Падюкова // ТЛС, 1980, № 2. С. 53-59.

31. Хэмонд К. Металловедение жаропрочных и титановых сплавов / К. Хэмонд, Дж. Наттинг // Деформация и свойства материалов для авиационной и космической техники. М.: Металлургия, 1982. С.73…111.

32. Blackburn M. J. The ordering transformation in titanium: aluminium alloys containing up to 25 at. Pct aluminium // Transactions of the metallurgical society of AIME, Vol. 239, 1967. P. 1200 – 1208.

33. Полькин И С. Алюминиды титана и сплавы на их основе / И. С.Полькин, Б. А. Колачев, А. А. Ильин //Технология легких сплавов. 1997. № 3. С. 32-39.

34. Ночовная Н.А. Исследование влияния режимов изотермического деформирования и термической обработки на структуру и механические свойства опытного жаропрочного Ti-сплава / Н.А. Ночовная, В.Г. Анташев, А.А. Ширяев, [и др.] // Технология легких сплавов. – 2012. – № 4. – С. 92…98.

35. Zhang S.Z., Xu H.Z., Li G.P. et. al 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 // Materials science and engineering A. Vol. 408. 2005. P.290-296.

36. Lütjering G, Weissmann S. Mechanical properties of age-hardened titanium-aluminum alloys // Acta Metallurgica, Vol. 18. Iss. 7. 1970. P. 785–795.

37. Juan Li, Yaqun Xu, Wenlong Xiao, Chaoli Ma, Xu Huang. Development of Ti-Al-Ta-Nb-(Re) near-α high temperature titanium alloy: Microstructure, thermal stability and mechanical properties // Journal of Materials Science & Technology. V. 109. 2022. P. 1-11.

38. Zhang WJ, Song XY, Hui SX, Ye WJ, Wang WQ. Phase precipitation behavior and tensile property of a Ti–Al–Sn–Zr–Mo–Nb–W–Si titanium alloy. Rare Met. 2018;37(12):1064.

39. Zhang W.-J. α_2 phase precipitation behavior and tensile properties at room temperature and 650 °C in an (α + β) titanium alloy/ Zhang W.-J., Song X.-Y., Hui S.-X., Ye W.-J., Yu Y., Li Y.-F.// Rare Metals. V. 40, 2021. № 11, P. 3261 - 3268

40. The science, Technology and Application of Titanium. Proc. Intern. Conf. London, 21-24 May 1968. Pergamon Press. Oxford. London e.a. 1970. 1202 p.

41. Juan Li, J. Cai, Y.Xu, W. Xiao, X. Huang, C. Ma Influences of thermal exposure on the microstructural evolution and subsequent mechanical properties of a near-α high temperature titanium alloy // Mater. Sci. and Engin., A. V. 774, 13 February 2020, 138934

42. Lokshin F.L., Korobov N.A., Banin N.A. // Light alloys technology. 1973. №5. P. 44.

43. Marker C. Thermodynamic description of the Ti-Mo-Nb-Ta-Zr system and its implications for phase stability of Ti bio-implant materials/ C. Marker , S.L. Shang , J.C. Zhao , Z.K. Liu , //Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 61. (2018). P.72–84 .

44. L. Na , W.H. Warnes , Estimation of the Nb-Ti-Ta phase diagram IEEE Trans. Appl. Supercond. 11 (2001) 3800–3803

45. J.M. Cai , C.X. Cao , Alloy design and application expectation of a new generation 600°C high temperature titanium alloy J. Aerosp. Mater. 34 (4) (2014) 27–36

46. Juan Li a , b , Yaqun Xu a , Wenlong Xiao a , ∗, Chaoli Ma a , Xu Huang Development of Ti-Al-Ta-Nb-(Re) near- α high temperature titanium alloy: Microstructure, thermal stability and mechanical properties// Journal of Materials Science & Technology 109. (2022). P.1–11

47. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. - М.: Металлургия, 1988. 224 с.

48. Jörg Kumpfert "Intermetallic Alloys Based on Orthorhombic Titanium Aluminide" // Advanced Engineering Materials 2001, 3, No. 11. P.851-864.

49. Liu Z., Welsch G. Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys // Metallurgical Transactions A. Vol. 19A, Iss. 3, 1988. P. 527-542

50. Williams J.C., Sommer A.W., Tung P.P. The influence of oxygen concentration on the internal stress and dislocation arrangements in α titanium // Metallurgical Transactions, Vol. 3, Iss. 11, 1972. P. 2979-2984.

51. Gray, G.T The influence of oxygen on the structure, fracture, and fatigue crack propagation behavior of Ti-8.6 Wt Pct Al /Gray, G.T., Luetjering, G., Williams, J.C. //Metallurgical Transactions A, 1990, 21(1), стр. 95–105

52. Popov A.A., Popova M.A., Rossina N.G. The effect of alloying on the ordering processes in near-alpha titanium alloys // Materials Science and Engineering: A, Vol. 564. P. 284–287.

53. Paton N.E., Williams J.C., Rauscher G.P.: *Titanium Science and Technology*, Plenum Press, New York, USA, (1973) p. 1049

54. Boyer R., Welsch G., Collings E. W., eds.: Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM, Materials Park, USA, (1994) p. 227

55. Peters M., Lütjering G., Gysler A.: Influence of texture on fatigue properties of Ti-6Al-4V // Metallurgical Transactions A 1984/ 15(8), c. 1597-1605

56. Lütjering G., Gysler A., Wagner L.: Sixth World Conference on Titanium, Les Editions de Physique, Les Ulis, France, (1988) p. 71

57. Lütjering G., Gysler A.: Titanium Science and Technology, DGM, Oberursel, Germany, (1985) p. 2065

58. Sallica-Leva E., Caram R., Jardini A.L., Fogagnolo J.B.. Ductility improvement due to martensite α’ decomposition in porous Ti–6Al–4V parts produced by selective laser melting for orthopedic implants // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. Vol. 54, 2016. P. 149 – 158.

59. Dong, J.,Li,F.,Wang,C.. Micromechanical behavior study of α phase withdifferent morphologies of Ti–6Al–4V alloy by micro indentation. // Materials Science and Engineering: A, Vol. 580. 2013. P. 105–113.

60. Venkatesh, B.D., Chen, D.L., Bhole, S.D., 2009. Effect of heat treatment on mechanical properties of Ti–6Al–4V ELI alloy. // Materials Science and Engineering: A, Vol. 506. P. 117–124.

61. Lütjering G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α+β) titanium alloys. // Materials Science and Engineering: A, Vol. 243, 1998. P. 32–45.

62. Fan, Y., Shipway, P.H., Tansley, G.D., Xu, J., 2011. The effect of heat treatment on mechanical properties of pulsed Nd: YAG welded thin Ti6Al4V. // Advanced Materials Research, Vol. 189-193, 2011. P. 3672-3677.

63. Shimagamil K. Solid Solution Hardening and Precipitation Hardening of α_2-Ti_3Al in Ti-Al-Nb Alloys / K. Shimagamil et.al. // Materials Transactions A. 2017. V. 58. I. 10. P. 1404-410.

64. Huang A.J. Acicular α_2 precipitation induced by capillarity at α/β phase boundaries in Ti-14Al-2Zr-3Sn-3Mo-0,5Si titanium alloy / A.J. Huang et.al. // Acta Materialia. 2003. V.51. I.16. P. 4939-4952.

65. Zhang X.D. Precipitation of ordered α_2 phase in Ti-6-22-22 alloy / X.D. Zhang et.al. // Acta Materialia. 1998. V.13. P. 4485-4495.

66. Mishin Y. Diffusion in the Ti-Al system / Mishin Y, Herzig Chr. // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 589-623

67. Woodfield A. P. The effect of long-term high temperature exposure on the structure and properties of the titanium alloy Ti 5331S / A. P. Woodfield et.al. // Acta Metallurgica. 1988 V. 36. P. 507-515.

68. Koizumi Y. Effect of Al Concentration on Growth of Antiphase Domains in Ti_3Al / Y. Koizumi et.al. // Materials Research Society. 2002. V. 705. P. Y7.10.1-Y7.10.6

69. Liew H. Experimental studies of the phase separation mechanism in Ti-15at % A1 / H. Liew et.al. // Materials Science and Engineering: A. 1999. V.270. P. 9-13.

70. Soffa W.A. Decomposition and ordering processes involving thermodynamically first-order order → disorder transformations / W.A. Soffa, D.E. Laughlin // Acta Metallurgica. 1989. V. 37. I. 11. P. 3019-3028.

71. 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.

72. Цвиккер У. Титан и его сплавы. - М.: Металлургия, 1979. 511 с.

73. МР 18-36 / СМИ – 75. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. – М.: ВИЛС. – 1975. 39с.

74. Oliver W.S. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.S. Oliver, G.M. Phar // Journal of Materials Research. – Vol. 7. – No. 6. – 1992. – P. 1564…1583.

75. Луговая К.И. Изучение процессов формирования двухфазной структуры в сплавах системы Ti-Al : дис. канд. техн. наук : 05.16.01 / К.И. Луговая; Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург: УрФУ, 2021. 116 с.

76. Чуистов К.В. Старение сплавов / Киев: Наукова Думка. 2005. 224 с.