

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре термообработки и физики металлов Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,

Попов Артемий Александрович

Официальные оппоненты:

Скворцова Светлана Владимировна, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, профессор кафедры «Материаловедение и технология обработки материалов»;

Жеребцов Сергей Валерьевич, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород, профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий;

Дьяконов Григорий Сергеевич, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет», г. Уфа, заведующий лабораторией многофункциональных материалов Центра «Высшая инженерная школа аэрокосмических технологий»

Защита состоится «10» ноября 2022 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.01.04 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=3856>

Автореферат разослан «__» _____ 2022г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Селиванова Ольга Владимировна

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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

Хорошо известно, 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. 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, 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 ($\alpha+\beta$) – 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 $950^\circ C$, 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 дюротрией, 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.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным

советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и WOS.

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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выполненной работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные задачи, которые решались в процессе выполнения исследований и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены и проанализированы литературные данные по тематике работы, рассмотрены основные сведения о принципах легирования жаропрочных сплавах титана и о процессах выделения упорядоченной интерметаллидной фазы Ti_3Al (α_2). На основании выполненного обзора обоснованы задачи исследования.

Во второй главе показано, что материалом исследования служили сплавы титана на основе системы $Ti-10\text{мас.}\%Al$, дополнительно легированные молибденом, ниобием, кремнием, оловом и цирконием в различных композициях. При выборе составов исходили из условия, что сплав должен относиться к группе псевдо α -сплавов. Плавку осуществляли в дуговой электрической печи Heraeus L200d путем 4-х кратного переплава в атмосфере гелия. В работе изучены сплавы следующих составов: $Ti10Al1Mo1Nb$,

Ti10Al1Mo1Nb4Zr, Ti10Al1Mo1Nb3Sn, Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si.

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

Основными методами исследования служили просвечивающая и растровая электронные микроскопии, рентгеноструктурный анализ и проведение механических испытаний на сжатие.

С использованием программного продукта JMatPro были построены фазовые диаграммы для всех составов изучаемых сплавов в зависимости от температуры нагрева. В качестве примера на рисунке 1 представлена фазовая диаграмма для сплава Ti10Al1Mo1Nb.

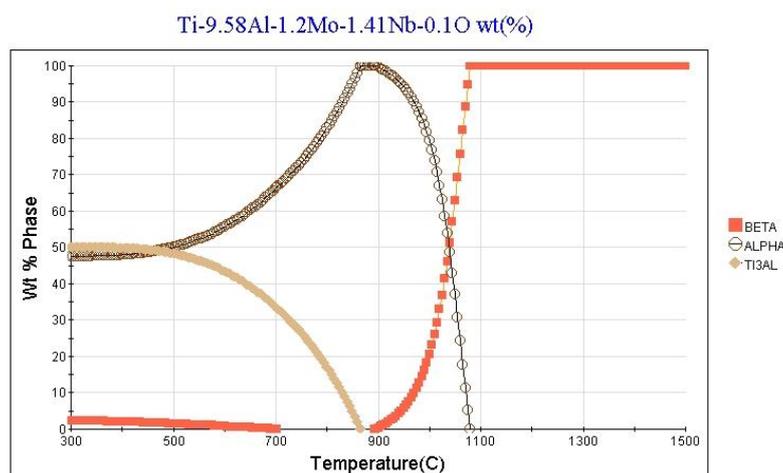


Рисунок 1. Фазовая диаграмма для сплава Ti10Al1Mo1Nb

Расчеты для сплава Ti10Al1Mo1Nb показывают, что при температурах ниже 500°C α и α_2 – фазы присутствуют в равных количествах (50:50), а с повышением температуры до 860°C количество α - фазы увеличивается, а α_2 – уменьшается так, что выше 860°C присутствует только α -фаза до 910°C. При дальнейшем повышении температуры образуется двухфазная $\alpha + \beta$ – область, которая сохраняется до 1080°C. Температура полиморфного превращения, в этом сплаве составляет 1080°C. Введение в сплав 4% циркония уменьшает количество α_2 -фазы. Так при 600°C, согласно расчетам, ее количество не превышает 40%, а при дальнейшем нагреве до 840°C она полностью

растворяется. Двухфазная $\alpha + \beta$ – область лежит в области температур 850 – 1060°C. $T_{\text{пп}}$ для этого сплава равна 1060°C.

В случае введения в сплав 3% олова наоборот возрастает количество алюминидов титана, которое при 600°C составляет 55%, а по мере увеличения температуры до 920°C ее количество уменьшается до нуля и двухфазная $\alpha + \beta$ – область расположена между 920 и 1100°C. Одновременное введение в сплав 4% циркония и 3% олова не меняет выше описанные тенденции. При 600°C количество α и α_2 – фаз примерно равно, а двухфазная $\alpha + \beta$ – область лежит в интервале температур 920 – 1080°C. $T_{\text{пп}}$ для этого сплава равна 1080°C. Добавка кремния не сказывается на характере изменения фазового состава по сравнению со сплавом без кремния, но при температурах ниже 1000°C в сплаве возможно присутствие комплексных силицидов.

Для проверки полученных результатов по температурам сосуществования фаз был проведен DSK-анализ рассматриваемых сплавов, который подтвердил положение температур полного полиморфного превращения и существование двухфазной $\alpha + \beta$ области. Исходя из проведенных расчетов в качестве температур нагрева под закалку в работе выбраны:

1. 1200°C, когда нагрев осуществляется в однофазную β -область и при закалке в воду происходит мартенситное $\beta \rightarrow \alpha'$ превращение;
2. 950°C, 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 при температуре 650°C 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°C, так и исходя из выше приведенных расчетов, показывающих относительно равное количество α и α_2 - фаз при этой температуре.

В главе 3 изучено влияние легирования на структуру сплавов, закаленных на мартенсит и состаренных при 650°C. Показано, что в микроструктуре всех изученных сплавов после закалки из β -области (1200°C) фиксируется α' – мартенсит. 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.

При проведении рентгеноструктурного фазового анализа установлено, что легирование сплава Ti10Al молибденом и ниобием немного увеличивает период решетки «а» и уменьшает «с» (таблица 2). 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 обуславливает рост отношения «с/а» и удельного объема, приходящегося на один атом в решетке.

Таблица 2

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

Сплав	Закалка 1200 °C			
	а, x 10 нм	с, x 10 нм	с/а	V*, x 10 ³ нм 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

V* - Объем, приходящийся на один атом решетки

На рисунке 2 представлены типичные микроструктуры, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Пластины преимущественно формируют пакеты. Установлено, что введение в состав сплавов циркония несколько повышает дисперсность структуры. Внутри мартенситных игл наблюдаются скопления дислокаций и иногда микродвойники, в то время как в сплаве Ti-10 мас./%Al после аналогичной обработки микродвойников не наблюдали. Наибольшее количество двойников обнаружено в сплаве

Ti10Al1Mo1Nb, а дополнительное введение олова и циркония существенно уменьшает количество образовавшихся двойников (рис.2,б), что может косвенно свидетельствовать о повышении энергии дефектов упаковки вследствие такого легирования. На отдельных микроэлектронограммах наблюдаются сверхструктурные отражения от α_2 -фазы, однако самих частиц не обнаружили. Судя по интенсивности сверхструктурных отражений количество α_2 -фазы увеличивается при введении в состав сплавов олова.

Дополнительное легирование кремнием сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn не оказывает заметного влияния на микроструктуру сплава. Преимущественно наблюдается пакетная структура мартенсита. Внутри отдельных пластин наблюдаются микродвойники. Выделений силицидных частиц не зафиксировали.

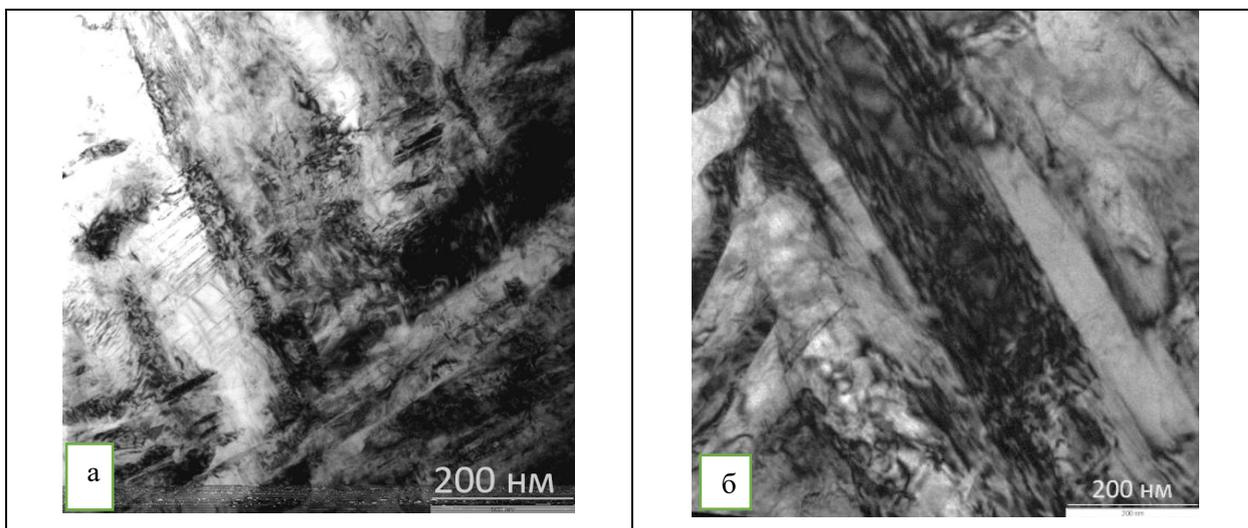


Рис.2 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б) после закалки с 1200°C (ПЭМ)

Проведение последующего отпуска при 650°C 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 (рисунок 3). Однако при этом исходная пластинчатая морфология сохраняется и распад идет в каждой отдельной мартенситной пластине (рисунок 4). С увеличением времени выдержки происходит $\alpha(\alpha') \rightarrow \alpha_2$ превращение и в результате в структуре наблюдается

смесь β и α_2 –фаз, при сохранении небольшого количества α -фазы, что следует из анализа дифрактограмм.

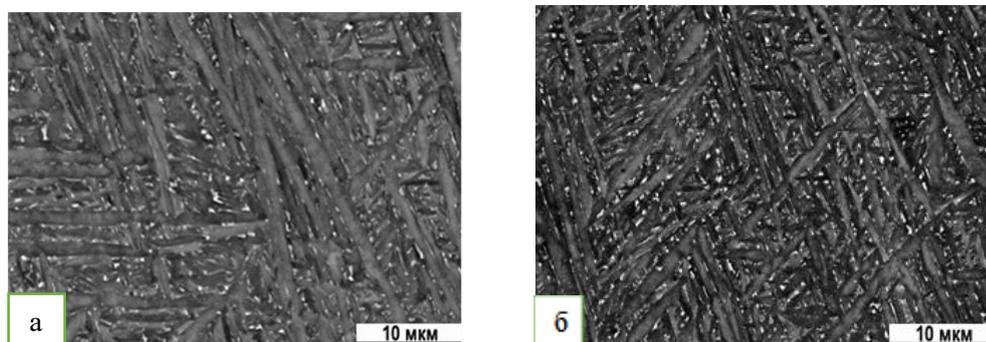


Рисунок 3 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr (б) после закалки с температуры 1200°C и длительного отпуска при 650°C в течение 300 ч.(РЭМ)

Судя по темнопольным изображениям структуры частицы α_2 –фазы относительно равноосны, в то время как в сплаве Ti10Al1 они вытягиваются с увеличением времени старения вдоль направления [001]. 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.

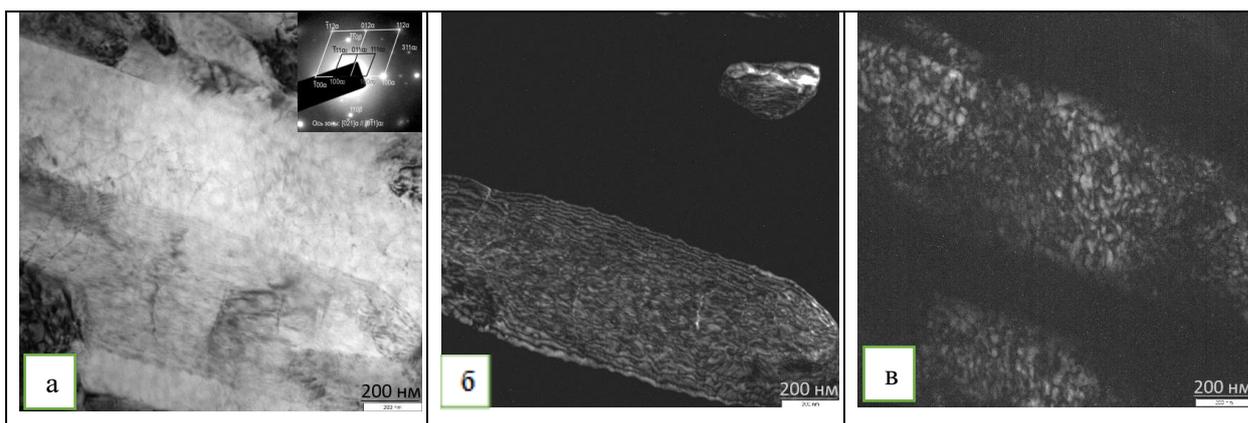


Рисунок 4 Микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb после закалки с 1200°C и отпуска при 650°C в течение 300 ч.

а – светлое поле, б – т.п. в рефлексе 110 β , в – т.п. в рефлексе 111 α_2 .(ПЭМ)

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. 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. В комплексно легированном сплаве морфология структуры подобна выше описанным (рис.5,а). 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 (рис.5,б). Внутри пластин наблюдаются выделения α_2 –фазы.

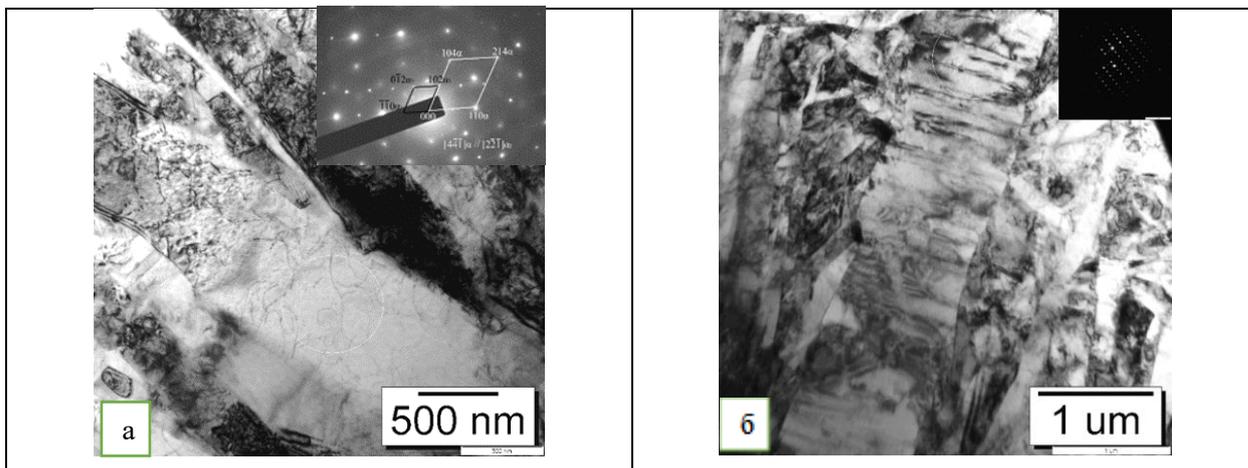


Рисунок 5 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn0,15Si (б) после закалки с температуры 1200°С и длительного отпуска при 650°С в течение 300 ч.

Как следует из полученных результатов в процессе изотермической выдержки (отпуска) при 650°С для всех изученных сплавов наблюдается уменьшение периода «а» и рост периода «с» матричной мартенситной фазы, что обуславливает 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 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°C, который 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.

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.

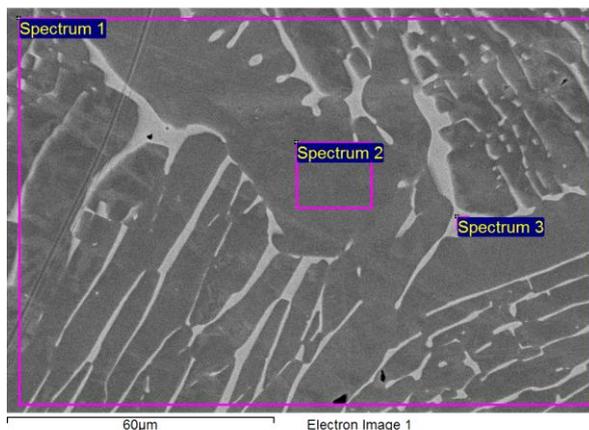
Выявленные закономерности влияния легирования на процесс образования α_2 -фазы находятся в хорошем соответствии с результатами расчетов, выполненных в программе JMatPro. Однако они противоречат мнению, что и цирконий способствует образованию α_2 -фазы. Видимо, для установления истины необходимо проведение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

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°C не превышает 0,6%.

В главе 4 рассмотрено влияние легирования на структуру сплавов, закаленных из двухфазной ($\alpha+\beta$)-области, и состаренных при 650°C. При закалке с температуры 950°C во всех сплавах формируется $\alpha+\alpha'$ - 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°C 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. Дополнительное введение кремния не меняет фазовый состав сплава в закаленном состоянии. Разделить линии α и α' -фаз после такой обработки практически невозможно и поэтому оценить влияние легирования на периоды фаз по отдельности не представляло возможности. Однако, удельный объем, приходящийся на один атом в решетке, по мере легирования несколько увеличивается.

Для примера на рисунке 6 представлена микроструктура сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr, после закалки с 950°C. 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

Рисунок 6 Микроструктура и химический состав фаз (масс.%) сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr 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. Иногда внутри пластин α -фазы наблюдается характерный контраст (рисунок 7,а), 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 (рис.7,б). Существенной разницы в морфологии структуры изученных сплавов после такой обработки не обнаружено. В тоже 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.

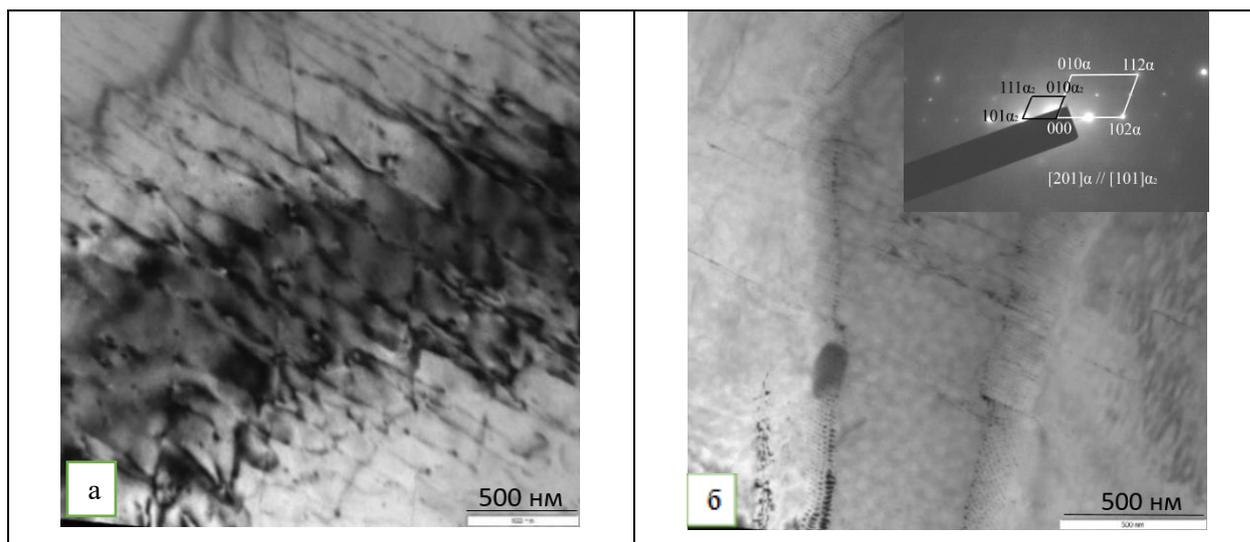


Рисунок 7 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb3Sn (б) после закалки с 950°C

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 тоже 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 $Z = \frac{1}{2}$. Поэтому при его введении происходит рост периода «с» и незначительное уменьшение «а».

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 (рис.8), 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°C .

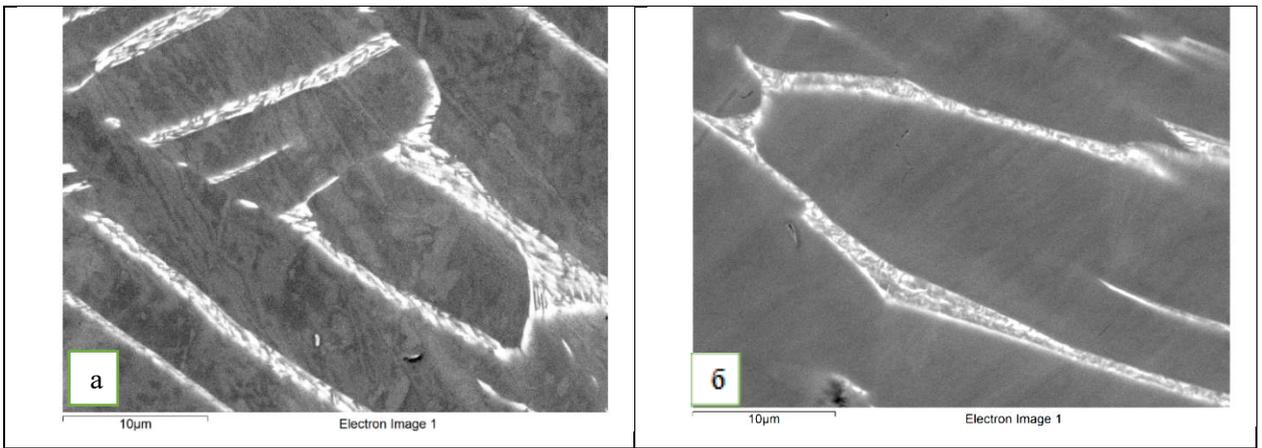


Рисунок 8 Микроструктура сплавов $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr$ (а) и $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr_3Sn$ (б) после закалки с $950^{\circ}C$ и старения при $650^{\circ}C$ в течение 300 ч.(РЭМ)

Как показали данные исследования тонких фольг, в процессе старения при $650^{\circ}C$ внутри пластин α -фазы формируется характерный «ячеисто подобный» контраст, (рис.9). 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 $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb$ и $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr$ составляет 30 – 40 нм, а при добавления олова (сплавы $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_3Sn$ и $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr_3Sn$) увеличивается до 50-70 нм. Наблюдаемые при этом границы являются антифазными (рис. 8,б), 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 10).

В сплаве, дополнительно легированном кремнием, в состаренном состоянии структура подобна структуре сплава $Ti_{10}Al_1Mo_1Nb_4Zr_3Sn$, но на межфазных границах наблюдается выделение силицидных частиц, а в теле α -пластин проявляется ячеисто подобный контраст, свидетельствующий о гомогенном механизме превращения.

В пятой главе представлены результаты по влиянию легирования и термической обработки на механические свойства сплавов.

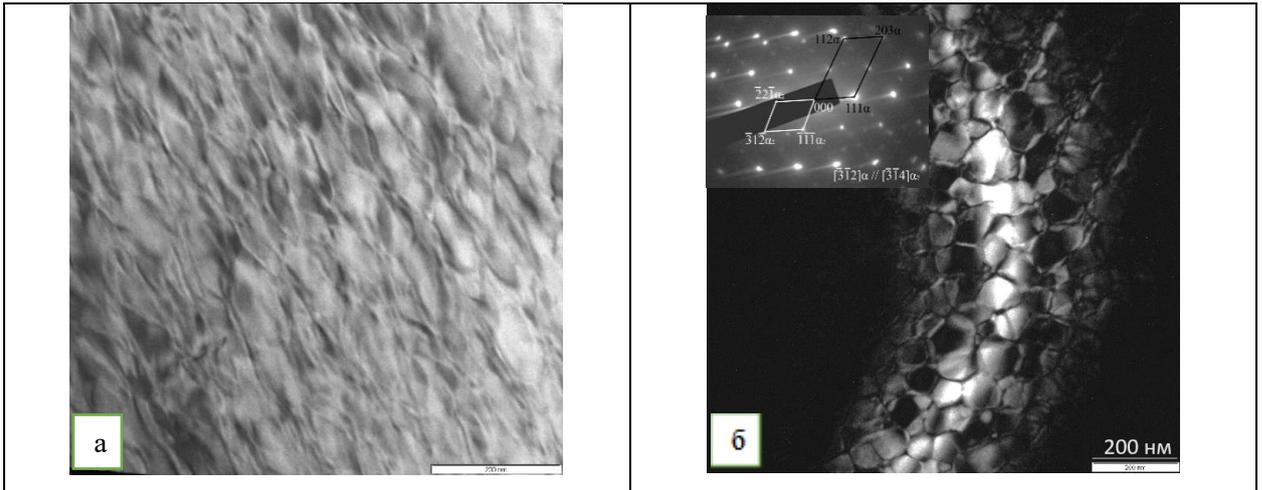


Рисунок 9 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б) после закалки с 950°C и старения при 650°C в течение 300 ч. б – т.п. в рефлексе (111) α₂ (ПЭМ)

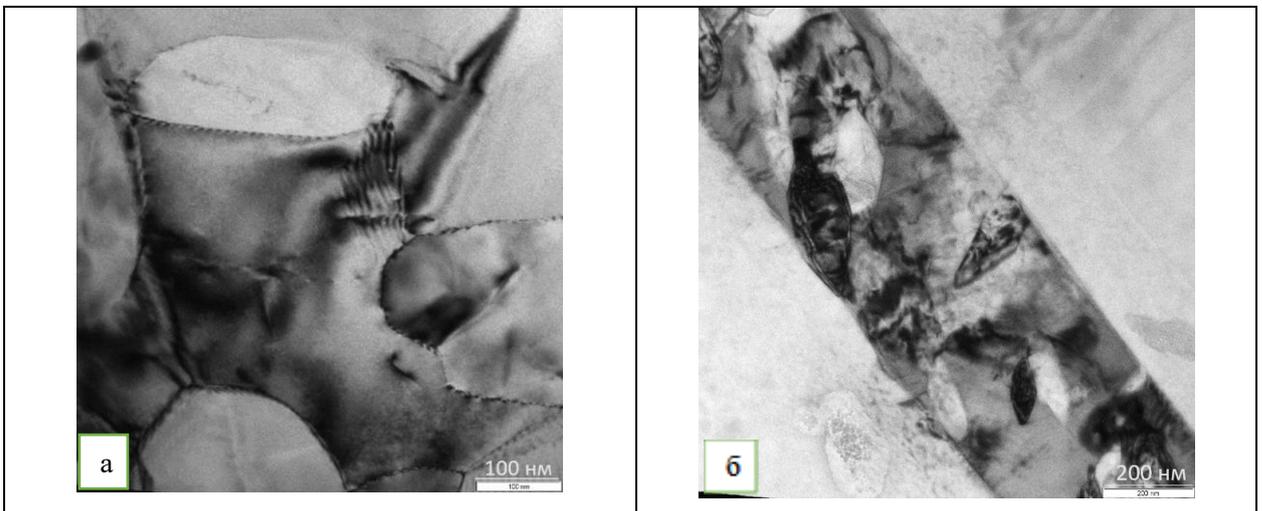


Рисунок 10 Микроструктура сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а) Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б) после закалки с 950°C и старения при 650°C в течение 300 ч.(ПЭМ)

Анализ измерения твердости сплавов показал, что твердость сплавов, предварительно закаленных на мартенсит, несколько выше, чем сплавов с исходной двухфазной структурой. 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°C 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. 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°C 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, 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.

При испытаниях на сжатие показано, что, 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 мало зависит от конкретного легирования. При этом пластические характеристики для образцов, предварительно обработанных в двухфазной области, существенно выше, чем для сплавов с исходной мартенситной структурой.

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 обуславливают повышенное упрочнение, но низкую пластичность сплавов, что не позволяет их использовать в качестве конструкционных материалов. В том случае, когда реализуется гомогенный механизм превращения структуры можно рассматривать, как совокупность двух фаз, обладающих близкими свойствами, и тогда прочностные свойства будут определяться суперпозицией свойств отдельных фаз с учетом их объемных долей. Тогда пластичность будет определяться длиной свободного пробега дислокаций, которая связана с размерами формирующихся доменов. В этом случае следует ожидать большой 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 3

Результаты механических испытаний на сжатие образцов изученных сплавов

Сплав	Обработка		Е. ГПа	$\sigma_{0,2}^{сж}$, МПа	ε_p , %	$\sigma_b^{сж}$, МПа	ε , %
	$T_{зак}$, °С	$T_{стар}$, °С					
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

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ:

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°C. 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 $\alpha+\alpha'$ - структура, полученная закалкой из двухфазной $\alpha+\beta$ - 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 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.
5. Установлено, что легирование сплавов на основе системы Ti10Al оловом и цирконием уменьшает несоответствие решеток α и α_2 -фаз, что способствует повышению пластических характеристик сплавов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. Popov A. A. Features of the Two-Phase ($\alpha + \alpha_2$) Structure Formation in the Ti–17 at % Al alloy / A. A. Popov, K. I. Lugovaya, **E.N. Popova**, V. V. Makarov, M.A. Zhilyakova // *Physics of Metals and Metallography*. – 2020. V. 121. №8. – P. 791–796. (0,58 п.л. / 0,12 п.л.) (WoS, Scopus)

2. Popov A.A. Effect of Alloying and Initial Treatment on the Processes of Structure Formation in Hardened Ti–10% Al Alloys / A. A. Popov, **E.N. Popova** M.S. Karabanalov, N.A.Popov, K.I.Lugovaya, D.I.Davydov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2021. V. 122. №12 – P. 1228–1233. (0,58 п.л. / 0,1 п.л.) (WoS, Scopus)

3. Popov A.A. Analysis of Size Mismatch of the Lattices of α - and α_2 -phases in Model Titanium Pseudo- α -Alloys / A.A.Popov, N.A.Popov, K.I.Lugovaya, **E.N.Popova**, I.V.Narygina. // *Metal Science and Heat Treatment*. - 2022. V. 64. №1. – P. 20–25. (0,46 п.л. / 0,09 п.л.) (Scopus)

4. Popov A.A. Formation Processes of the $\alpha + \alpha_2$ Structure in Model Pseudo- α -Titanium Alloys / A. A. Popov, **E.N. Popova**, M.S. Karabanalov, N.A. Popov, K. I. Lugovaya, D.I. Davidov, A.V. Korelin // *Physics of Metals and Metallography*. – 2022. V. 123. №5. – P. 507–512. (0,58 п.л. / 0,09 п.л.) (Scopus)

Другие публикации:

5. **Попова Е.Н.** Влияние GD на структуру псевдо- α титанового сплава / В.К. Самедов, **Е.Н. Попова**, В.Ю. Ярков, К.И. Луговая, А.В. Корелин // Сборник XIX Международной научно-технической школы-семинара металлургов-молодых ученых Екатеринбург: УрФУ, 2018. С. 236-239 (0,35 п.л. / 0,07 п.л.)

6. **Popova E.N.** Investigation of the Mechanism of Precipitation of the Ti_3Al in Two-Phase Titanium-Aluminium Alloy / К.И. Lugovaya, А.А. Popov, М.А. Zhilyakova, R.I. Petrov, **E.N. Popova** // XIX International scientific-technical conference “The Ural school-seminar of metal scientists-young researchers”. – *KnE Engineering*. – 2019. – P. 239–245. (0,69 п.л. / 0,14 п.л.)

7. **Попова Е.Н.** Влияние химического и фазового состава титановых сплавов на коррозионную стойкость в биоактивных средах / Н.Г. Россина, К.О. Дрягина, **Е.Н. Попова** Сборник XX Международной научно-технической школы-семинара металлургов-молодых ученых Екатеринбург: УрФУ, 2020. С. 372-374 (0,23 п.л. / 0,08 п.л.)

8. **Попова Е.Н.** Влияние легирования на процессы выделения α_2 -фазы в псевдо α -сплаве Ti-10 масс.%Al / Е.Н. Попова, К.И. Луговая, Н.А. Попов // Сборник трудов конференции X-я Евразийской научно практической конференции «Прочность неоднородных структур» Москва: НИТУ «МИСиС» 2021. С. 55. (0,12 п.л. / 0,04 п.л.)