

На правах рукописи

Хаджиева Ольга Георгиевна

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА
НА ОСНОВЕ ОРТОРОМБИЧЕСКОГО АЛЮМИНИДА ТИТАНА
ПРИ ТЕРМОВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКЕ**

Специальность 05.16.01 -

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре Термообработки и физики металлов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Попов Артемий Александрович

Официальные оппоненты:

Бродова Ирина Григорьевна, доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов

Щетников Николай Васильевич, кандидат технических наук, ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», г. Верхняя Салда, начальник отдела металловедения титановых сплавов и интерметаллидов Научно-технического центра ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»

Ведущая организация:

Открытое акционерное общество «Машиностроительный завод имени М.И.Калинина», г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится **«06» декабря 2013 г. в 15⁰⁰** на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе в ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, 3 учебный корпус, ауд. Мт-329.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан **«01» ноября 2013 г.**

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.285.04

Л.А. Мальцева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Титановые сплавы на основе орторомбического алюминиды титана Ti_2AlNb (O-фазы) находят широкое применение в авиакосмической технике благодаря высокой удельной прочности, жаропрочности и жаростойкости. С помощью различных видов упрочняющей термической обработки путем управления механизмом и кинетикой фазовых превращений и структурообразования в этих сплавах можно получить высокий уровень механических и специальных свойств. Несмотря на большой объем исследований, посвященных рассмотрению фазовых превращений в сплавах на основе O-фазы, малоизученным остается ряд вопросов, касающихся температурных интервалов и стадийности превращений, реализующихся в зависимости от режимов термической обработки. Особый интерес представляет протекание $\alpha_2 \rightarrow O$ -превращения при старении сплавов на основе O-фазы, поскольку до сих пор нет единого мнения относительно механизма его реализации: протекает ли оно с образованием промежуточных фаз или без него, и что является движущей силой процесса.

Получение деформированных полуфабрикатов из сплавов на основе орторомбического алюминиды титана затруднено, поскольку они обладают малой пластичностью даже при сравнительно высоких температурах. Для повышения технологической пластичности перспективной является термоводородная обработка (ТВО), в ходе которой в качестве временного легирующего элемента в сплав вводят β -стабилизатор водород, который выводится на заключительных этапах термической обработки. К настоящему времени под руководством академика А.А. Ильина разработаны научные основы ТВО и показана её высокая эффективность в управлении структурой и повышении механических, эксплуатационных и технологических свойств литых и деформированных титановых сплавов разных классов.

Однако исследований по влиянию водорода на температурные интервалы существования фаз, их стабильность при старении, а также на физико-механические свойства и характеристики деформируемости сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb практически не проводилось. Остаются

так же малоизученными процессы, протекающие при разводороживании сплавов, и их влияние на формирование конечной структуры и комплекса свойств.

Комплексное исследование вышеперечисленных проблем позволит разработать новые режимы термоводородной обработки сплавов на основе О-фазы для повышения их технологической пластичности и усовершенствовать существующие режимы упрочняющей термической обработки полуфабрикатов для получения высоких физико-механических характеристик.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научной деятельности кафедры «Термообработка и физика металлов» ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в рамках гранта Американского фонда гражданских исследований и развития (АФГИР) по программе «Фундаментальные исследования и высшее образование» (проект ЕК-005-Х1); аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (тема №2218, проект №2.1.2/7175); федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракты №02.740.11.160, №02.740.11.0537); государственного задания №3.829.2011 «Теоретическое и экспериментальное исследование перспективных конструкционных сплавов и функциональных материалов с интерметаллидами».

Целью настоящей работы явилось комплексное изучение закономерностей формирования структуры и фазового состава титанового сплава на основе орторомбического алюминида титана Ti_2AlNb при термоводородной обработке и разработка режима ТВО, обеспечивающего повышение технологической пластичности комплекса физико-механических свойств сплава на основе О-фазы.

В работе поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить особенности формирования структуры, фазового состава и свойств при непрерывном нагреве закаленных водородсодержащих сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb .

2. Исследовать процессы трансформации структуры, протекающие при старении интерметаллидного сплава, включая сплавы с водородом.
3. Рассмотреть влияние водорода на характеристики деформируемости сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb и формирование структуры в ходе горячей деформации, оценить возможность реализации в нем эффекта водородного пластифицирования.
4. Исследовать процессы, протекающие при разводороживании деформированных сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb , и закономерности формирования физико-механических свойств.

Научная новизна работы

1. Обнаружено обусловленное водородом увеличение разницы удельных объемов элементарных ячеек β - и O - фаз до 3,5% в закаленных сплавах, что может способствовать фазовой перекристаллизации и, как следствие, открывает возможности управления структурой исследуемого сплава методами термической обработки.

2. Исследована стадийность трансформации структуры при старении сплава на основе O -фазы в ходе $\alpha_2 \rightarrow O$ -превращения, предложена схема превращения, включающая следующие этапы: образование дефектов упаковки в теле α_2 -пластины \rightarrow приток ниобия в них \rightarrow смена типа решетки с ГПУ на орторомбическую (образование зародышей O -фазы) \rightarrow разбиение исходной пластины α_2 -фазы на последовательно чередующиеся домены O - и α_2 - фаз \rightarrow приток ниобия в домены α_2 -фазы \rightarrow смена типа решетки с ГПУ на орторомбическую \rightarrow трансформация исходной α_2 - пластины в пакет пластин O -фазы \rightarrow релаксация напряжений.

3. Обнаружено формирование особого типа взаимного расположения пластин O -фазы - зигзагообразных ферм, и смена типа ферм с зигзагообразного на пакетный вследствие введения водорода. Установлено, что большую твердость сплава обеспечивают фермы пакетного типа.

Практическая значимость

1. Установлено, что введение водорода способствует увеличению объемной доли β -фазы в структуре сплава на величину до 30% по сравнению с литым сплавом и значительному снижению деформирующих усилий. Показана возможность реализации эффекта водородного пластифицирования в исследуемом сплаве.

2. Разработан режим ТВО сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb , обеспечивающий снижение усилий при горячей деформации и формирование высокого комплекса физико-механических свойств, состоящий из следующих операций: наводороживающий отжиг с введением в сплав до 12 ат. % водорода, деформация при $900^\circ C$ с последующим охлаждением на воздухе, разводороживание в проточном аргоне (вакууме) при $600^\circ C$ в течение 4 часов.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты

1. Увеличение разницы удельных объемов элементарных ячеек β - и O -фаз до 3,5% за счет введения водорода, открывающее возможности управления структурой исследуемого сплава методами термической обработки.

2. Анализ структурных изменений и схема протекания $\alpha_2 \rightarrow O$ -превращения при старении сплава основе алюминида титана Ti_2AlNb .

3. Результаты исследований процесса распада метастабильного β -твердого раствора при старении, формирования ферм пластин O -фазы различного типа, данные по влиянию водорода на тип организации пластин в ферме.

4. Возможность реализации водородного пластифицирования в исследуемом сплаве при температуре $900^\circ C$ и понижения деформирующего усилия для водородсодержащих сплавов.

5. Режим термоводородной обработки сплава на основе орторомбического алюминида титана Ti_2AlNb , обеспечивающий повышение технологической пластичности и получение высокого комплекса физико-механических характеристик.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 20 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: IV Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2007 г.), VIII - XIV Международной Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2007-2013 гг.), XIX - XXI Уральской школе металловедов-термистов (2008, 2010, 2012 гг.), XV международной конференции молодых ученых (Екатеринбург, 2009 г.), XVII Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники (Екатеринбург, 2009 г.), VIII Всероссийской школе-конференции молодых ученых «КоМУ-2010» (Ижевск, 2010 г.), VI Всероссийской молодежной научной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тольятти, 2011 г.), V Международной школе «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2011 г.), Международной интерактивной конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» (Екатеринбург, 2012 г.), а также на международных конференциях «Титан в СНГ» (2009, 2010, 2012, 2013 гг.).

Публикации

По материалам исследования опубликовано 28 печатных работ, отражающих основное содержание диссертации, 4 из них в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов по работе, библиографического списка из 110 наименований; изложена на 135 страницах, включает 65 рисунков, 19 таблиц и приложения.

Работа выполнена при научной и методической консультации доцента, к.т.н. Илларионова А.Г.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований сотрудникам лаборатории «Объемные наноструктурные материалы» Белгородского национального исследовательского университета, г. Белгород и лично профессору, д.т.н. Г.А. Салищеву и к.т.н. Г.С. Дьяконову, а также сотрудникам лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» Тольяттинского государственного университета, г. Тольятти и лично профессору, д.т.н. Мерсону Д.Л. и м.н.с. Мерсону Е.Д.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена актуальность выбранной темы исследования, сформулированы общие цели и направления работы.

В **первой главе** проведен аналитический обзор литературы по исследуемой проблеме. Дана общая характеристика интерметаллидных титановых сплавов, подробно рассмотрены сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb . Обобщены данные о фазовых и структурных превращениях, протекающих в этих сплавах при различных видах термической обработки. Систематизированы данные по ТВО, включая влияние водорода на деформируемость интерметаллидных сплавов, анализ процессов, протекающих при разводороживании.

Сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

Во **второй главе** представлено описание исследуемого материала, технологии наводороживания, схем термической и термоводородной обработок и методик исследования. Материалом исследования служили цилиндрические заготовки диаметром 20 мм, выточенные из слитка титанового сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb следующего химического состава Ti-24,3% Al-24,8Nb-1,0Zr-1,4V-0,6Mo-0,3Si (ат. %).

Наводороживание образцов проводилось в установке Сивертса при давлении водорода 93 кПа (700 мм. рт. ст.) путем ступенчатого медленного охлаждения с печью после предварительной выдержки при температуре 900°C в течение 30 минут. В результате наводороживающего отжига были получены следующие концентрации водорода в сплаве: 5,2, 8,5, 12 ат. %.

Образцы были промаркированы следующим образом: сплав, нелегированный водородом, – сплав 1, сплав с 5,2 ат. % водорода – сплав 2, сплав с 8,5 ат. % водорода – сплав 3, сплав с 12 ат. % водорода – сплав 4.

На первом этапе работы методом пробных закалок ($T_{\text{зак.}} = 750, 850, 900, 950, 1000, 1050^{\circ}\text{C}$) установлены стадийность и температурные интервалы фазовых превращений в исследуемом сплаве и выбраны температуры дальнейшей обработки. Режим термической обработки включал нагрев на 900°C , выдержку при этой температуре в течение 1 часа, закалку в воду и последующее старение при температурах 600 и 700°C в течение 1, 2 и 4 часов.

Во второй части работы для оценки эффекта водородного пластифицирования после наводороживающего отжига сплавы подвергались деформации осадкой в горячем состоянии. Режим ТВО включал наводороживающий отжиг в температурном интервале $900\dots 600^{\circ}\text{C}$ (до получения различных концентраций водорода) с охлаждением на воздухе, нагрев на 900°C , выдержку при этой температуре в течение 30 минут, осадку на 60% с последующим охлаждением на воздухе и разводороживающий отжиг, совмещенный со старением, при температурах 600 и 700°C в течение 4 часов.

Осадка производилась при 900°C на универсальной гидравлической испытательной машине Instron 300LX со скоростью 10^{-3} сек $^{-1}$ с последующим охлаждением на воздухе. Разводороживающий отжиг деформированных образцов проводили методом горячей экстракции в газоанализаторе Bruker G8 GALILEO ON/H с использованием в качестве газа-носителя инертного газа аргона высокой чистоты (99,999%), а также в вакууме (давление $2,67 \times 10^{-3}$ Па) с использованием вакуумного поста ВУП-4.

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и на термоанализаторе DuPont-990 методом дифференциального термического анализа (ДТА). Исследование микроструктуры сплава осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах Philips 535 и JSM6490LV и методом

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JEM 2100 и JEM 200CX. Измерение твердости по Виккерсу и модуля упругости проводили с помощью прибора MHTX CSM Instruments по методике Оливера и Фарра при нагрузке 9Н. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance в $K\alpha$ медном излучении с применением энергодисперсионного детектора и щелей Соллера. Съемка велась в интервале углов $2\theta = 20 \dots 85$ град методом шагового сканирования, шаг 0,05 град, время на шаг - 3 с.

В третьей главе установлены температурные интервалы и стадийность фазовых превращений в исследуемом сплаве, изучено влияние температуры закалки и содержания водорода в сплаве на формирование структуры, фазового состава и дюрOMETрические характеристики.

Объектом исследования служили образцы в литом состоянии и после наводороживающего отжига. Для определения стадийности и температурных интервалов фазовых превращений в исследуемом сплаве были использованы метод пробных закалок из различных фазовых областей и последующий термический анализ закаленных сплавов. Обнаружено, что сплав 1 в литом состоянии и при закалке с температуры 750 °C находится в $(\beta+O)$ -состоянии, при закалке с температуры 900°C – в $(\beta +\alpha_2+O)$ -состоянии, при закалке с температуры 1000°C – в $(\beta+\alpha_2)$ -состоянии, при закалке с температуры 1050°C – в однофазном β -состоянии.

Установлено, что при непрерывном нагреве на ДТА-кривых сплавов, закаленных из двухфазных $(\beta+\alpha_2)$ - и $(\beta+O)$ - областей фиксируется несимметричный экзоэффект в интервале температур 350...850°C и два эндоэффекта в температурных интервалах 850...1000°C и 1000...1050°C, связанные с $\beta \rightarrow O$ -, $O \rightarrow (\alpha_2+\beta)$ - и $\alpha_2 \rightarrow \beta$ - превращениями, соответственно. При закалке из однофазной (β) и трехфазной $(\beta+\alpha_2+O)$ - областей на кривых ДТА наблюдается наложение температур протекания $O \rightarrow (\alpha_2+\beta)$ - и $\alpha_2 \rightarrow \beta$ - превращений в температурном интервале 900...1050°C. Кроме того, уменьшение температуры закалки с 1050°C до 900°C смещает температурный интервал $\beta \rightarrow O$ -превращения в сторону больших температур (750...850°C), а интенсивность экзоэффекта, отвечающего этому

превращению, несколько уменьшается, что связано с уменьшением объемной доли β -фазы, фиксируемой при закалке с этих температур.

Показано, что только в сплаве, в закаленном с 900°C (из трехфазной ($\beta+\alpha_2+\text{O}$)-области), при нагреве на кривой ДТА не фиксируется $\beta\rightarrow\omega$ -превращения. Образование метастабильной ω -фазы в титановых сплавах является нежелательным, поскольку её появление в структуре приводит к заметному охрупчиванию. С учетом полученных данных для дальнейших исследований была выбрана температура закалки 900°C , поскольку при нагреве сплава, закаленного с этой температуры, не наблюдается выделений хрупкой ω - фазы и фиксируется достаточное количество β -фазы, способной к распаду при последующем старении.

Было проведено исследование влияния наводороживающего отжига на изменение фазового состава сплава. Установлено, что как в литом состоянии, так и после наводороживающего отжига во всех сплавах фиксируется двухфазное ($\beta+\text{O}$)-состояние, но структура наводороженных сплавов является более однородной и не содержит областей нераспавшегося β -твердого раствора, характерных для литого состояния. Объемная доля β -фазы в литом сплаве составляет около 50%, введение 12 ат. % водорода увеличивает количество β -фазы в 1,5 раза. Введенный в сплав водород растворяется преимущественно в β -фазе, о чем свидетельствует повышение периода ее решетки (с 0,3253 нм в сплаве 1 до 0,3266 нм в сплаве 4) и почти неизменное значение периодов решетки O -фазы. Повышение объемной доли β -фазы при введении водорода приводит к снижению твердости с 4800 МПа в сплаве 1 до 4300 МПа в сплаве 4.

После наводороживания сплавы были подвергнуты закалке с 900°C . При закалке в сплаве 1, как отмечено выше, фиксируется трехфазная ($\beta+\alpha_2+\text{O}$)-структура, а в сплавах 2, 3 и 4 - двухфазная ($\text{O}+\beta$)-структура.

По данным РСФА были рассчитаны периоды решеток фаз. Выявлено, что в сплавах с водородом в ромбической решетке O -фазы не наблюдается значительного изменения периода решетки «с», зато увеличиваются периоды «а» и «b», что, однако, не приводит к изменению «ромбичности» решетки, характеризующейся отношением $a/(b/\sqrt{3})$, которая имеет близкие значения

порядка 1,09. Для объяснения этого феномена рассмотрены возможные варианты размещения водорода в наиболее вероятных, по литературным данным, местах его расположения в решетке О-фазы – октапорах. Анализ структуры О-фазы показал, что в ее упорядоченной решетке имеются различные по окружению и количеству типы октапор:

- 8 пор образованы 4 атомами Ti, 1 атомом Al и 1 атомом Nb (тип 1),
- 4 поры образованы 2 атомами Ti, 1 атомом Al и 3 атомами Nb (тип 2),
- 4 поры образованы 2 атомами Ti, 3 атомами Al и 1 атомом Nb (тип 3).

Показано, что пропорциональное увеличение периодов «а» и «b» и сохранение ромбичности на постоянном уровне обусловлено упорядоченным расположением водорода преимущественно в октапорах, образованных максимальным количеством атомов титана (типа 1), располагающихся вдоль направлений [100], [010].

Оценено влияние водорода на изменение удельных объемов ячеек фаз (объемы элементарных ячеек, приходящихся на 1 атом): согласно расчетам, в закаленном сплаве 1 удельный объем ячейки β-фазы на 2 % больше, чем О-фазы, введение водорода увеличивает эту разницу до 3,5 % в сплавах 2 и 3. Наблюдаемая разница удельных объемов О- и β-фаз, обусловленная введением водорода, близка по величине к аналогичному значению в сталях при α↔γ-полиморфном превращении (объемный эффект составляет порядка 4%). Исходя из этого, введение водорода может инициировать фазовую перекристаллизацию и, как следствие, открывать возможности управления зеренной структурой исследуемых сплавов при помощи термообработки.

Методом ДСК были проанализированы процессы, протекающие при непрерывном нагреве закаленных сплавов (рисунок 1). На термограмме нагрева сплава 1 наблюдаются экзоэффект в температурном интервале 700...875°C и эндоэффекты в интервалах 880...1000°C, 1010...1070°C и 1140...1170°C, которые, исходя из анализа литературных данных и собственных исследований, связаны, соответственно, с β→О-, обратными О→β- и α₂→β- превращениями, и переходом исходно упорядоченного β-твердого раствора сплава в неупорядоченное состояние (переход типа В2→А2).

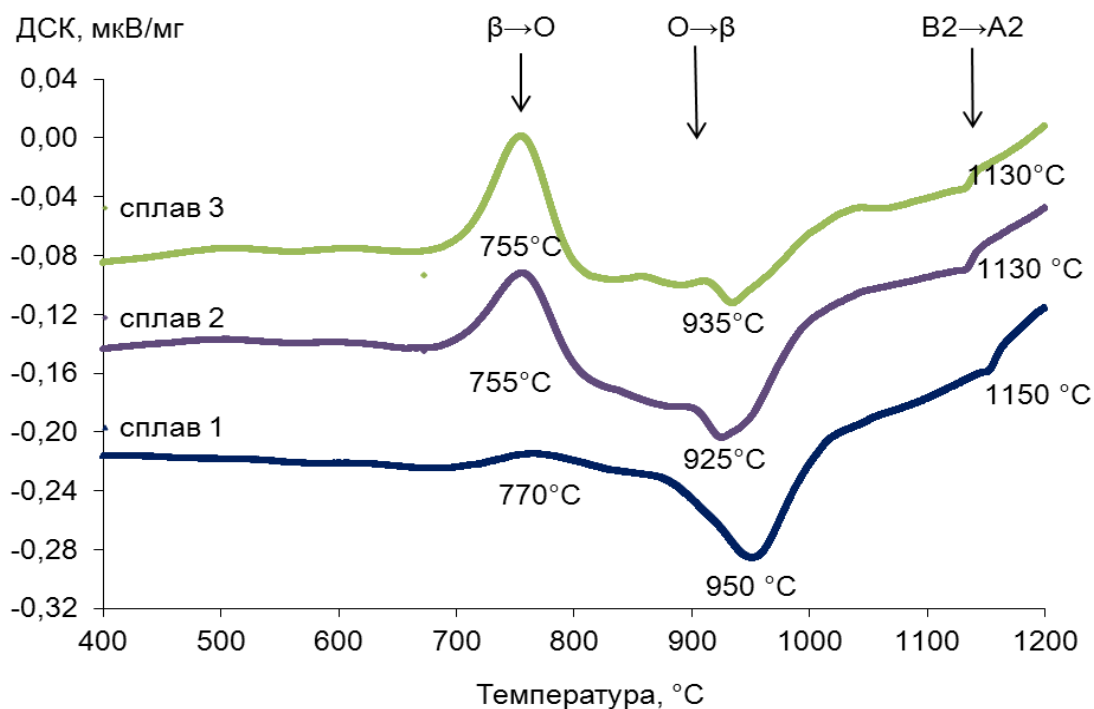


Рисунок 1. Термограммы непрерывного нагрева закаленных сплавов

На термограммах нагрева сплавов с водородом (сплавы 2 и 3) видно, что интенсивность экзоэффекта, связанного с $\beta \rightarrow O$ -превращением, существенно увеличивается и он сдвигается в область более низких температур (675...820°C). Кроме того, в температурном интервале, отвечающем обратному $O \rightarrow \beta$ -превращению, наблюдается асимметричный эндоэффект с перегибом вблизи температуры нагрева под закалку 900°C. Наблюдаемая асимметрия связана с растворением O -фазы двух разных типов: сначала растворяется O -фаза, сформированная в ходе $\beta \rightarrow O$ -превращения при рассматриваемом непрерывном нагреве закаленного сплава, затем происходит растворение O -фазы, сформированной при нагреве под закалку. Эндоэффект, отвечающий разупорядочению сплава, на термограммах нагрева сплавов 2 и 3 сдвигается в область более низких температур (температура минимума 1130°C) по сравнению со сплавом 1.

Была рассчитана энтальпия $\beta \rightarrow O$ -превращения, которая возрастает с увеличением содержания водорода с 4,8 Дж/г в сплаве 1 до 30,8 Дж/г в сплаве 3, очевидно, из-за увеличения объемной доли продуктов распада в наводороженных сплавах вследствие фиксации при закалке большей объемной доли метастабильного β -твердого раствора.

На основании полученных данных и данных о температурах эксплуатации сплава для исследования процессов старения была выбрана температура 700°C. Для оценки термической стабильности закаленных сплавов была выбрана температура старения 600°C, при которой процессы распада на термограммах практически не фиксируются, но она является близкой к области возможных температур эксплуатации.

В **четвертой главе** исследовано формирование структуры и фазового состава закаленных с 900°C сплавов с водородом и без него при старении, а также оценено влияние температурно-временных параметров старения на физико-механические характеристики сплавов с различным содержанием водорода.

Фазовый состав сплавов 1, 2 и 3, состаренных при различных температурах, приведен в **таблице 1**.

Таблица 1

Фазовый состав сплавов после закалки и различных режимов старения

Т _{ст} , °С	время	Сплав 1	Сплав 2	Сплав 3
		0 (закалка)	$\alpha_2 + O + \beta$	O + β
600	1	$\alpha_2 + O + \beta$	O + β	O + β
	2	$\alpha_2 + O + \beta$	O	O + β
	4	O + β	O	O + β
700	1	$\alpha_2 + O + \beta$	O + β	O + β
	2	O + β	O + β	O + β
	4	O + β	O + β	O + β

Показано, что увеличение температуры старения способствует переходу сплава 1 из трехфазного состояния в двухфазное за более короткое время, а сплав 3 сохраняет двухфазную структуру при всех исследованных температурно-временных режимах старения, изменяется лишь соотношение объемных долей фаз. Отмечено, что сплавы 1 и 3 не переходят в однофазное состояние ни при каких из исследованных температурно-временных режимах старения, поскольку, очевидно, температура $(\beta + O) \rightarrow O$ -превращения лежит

ниже 600°C. Установлено, что в сплаве 2 при температуре старения 600°C возможен полный распад β -фазы и фиксация однофазного О-состояния.

Были изучены причины различия в формировании фазового состава водородсодержащих сплавов 2 и 3 при температуре старения 600°C. Показано, что введение водорода в исследуемый сплав аналогично дополнительному легированию ниобием, поэтому сплавы 2 и 3 могут быть ассоциированы со сплавами состава Ti-22Al-30Nb и Ti-22Al-34Nb, соответственно. На псевдобинарных диаграммах фазового состояния область существования однофазного О-состояния на диаграмме имеет куполообразную форму с максимумом, приходящимся на концентрацию ниобия порядка 30 %. Исходя из этого, сплав 2 попадает в этот интервал и под купол О-фазы, а сплав 3 выходит за его пределы. Полученные в настоящем исследовании данные РСФА позволяют предположить, что температура перехода исследуемого сплава без водорода в однофазное О-состояние находится вблизи температуры 600°C, но несколько ниже, поэтому после старения при 600°C сплав 1 переходит в двухфазное (О+ β)-состояние; в сплаве 2 эта температура составляет порядка 600°C, поэтому после старения при этой температуре сплав 2 находится в однофазном О-состоянии. Таким образом, можно заключить, что именно разница в концентрации водорода в сплавах 2 и 3 оказывает существенное влияние на их фазовый состав после старения при 600°C.

По данным РСФА были рассчитаны удельные объемы ячеек О-фазы в состаренных сплавах. Установлено, что в сплаве 1 в ходе старения при обеих температурах наблюдается незначительное увеличение удельного объема ячейки О-фазы, связанное с увеличением растворимости ниобия в ней при температурах старения по сравнению с температурой закалки. В водородсодержащих сплавах 2 и 3, наоборот, при старении происходит уменьшение удельного объема ячейки О-фазы по сравнению с закаленным состоянием. Основной причиной этого является уменьшение растворимости водорода в О-фазе при температурах старения по сравнению с температурой закалки.

Методом ПЭМ были исследованы процессы распада метастабильного β -твердого раствора и протекание $\alpha_2 \rightarrow O$ -превращения в сплаве 1. Обнаружено, что в ходе старения при температуре 600°C в структуре сплава 1 формируется особый тип взаимного расположения пластин O-фазы: зигзагообразные ансамбли (фермы). Образуюсь, фермы пластин O-фазы взаимодействуют с пластинами α_2 -фазы, приводя к изменению их внутренней структуры: в теле α_2 -пластин появляются дефекты упаковки (ДУ), расположенные через равные расстояния. Для понижения энергии ДУ в них начинается самопроизвольный приток ниобия, в результате чего внутри пластины α_2 -фазы возникают обогащенные (в ДУ) и обедненные (вне ДУ) ниобием области. В определенный момент концентрация ниобия в ДУ достигает критической и в этой области происходит смена типа решетки с упорядоченной ГПУ на орторомбическую с образованием зародыша O-фазы. Таким образом, исходная α_2 -пластина «разбивается» на конгломерат последовательно чередующихся доменов O- и α_2 - фаз. Далее в области, остававшиеся α_2 -фазой, начинается приток ниобия из β -фазы, вновь происходит образование зародыша O-фазы его рост. Развитие процесса приводит к исчезновению доменов α_2 -фазы и трансформации исходной α_2 -пластины в пакет пластин O-фазы. Для описанных процессов была предложена схема протекания $\alpha_2 \rightarrow O$ - превращения (рисунок 2).

В ходе старения сплавов 2 и 3 при температуре 600°C распад β -фазы происходит более интенсивно, при этом по сравнению со сплавом 1 в наводороженных сплавах изменяется морфология выделений O-фазы: как было указано выше, исследуемый сплав склонен к образованию ферм O-фазы, введение водорода меняет тип ферм с зигзагообразного на пакетный, состоящий из одинаковых параллельных пластин. Увеличение времени старения приводит к усложнению внутренней структуры пластин O-фазы, в результате чего происходит трансформация их субструктуры в полидоменную¹, с образованием так называемого «полисинтетического

¹ В данном случае под понятием «домен» подразумеваются области кристалла с однородной атомно-кристаллической структурой, закономерным образом повернутые относительно друг друга.

двойника» с разориентацией доменов на угол порядка 120° . Повышение температуры старения до 700°C приводит к повторной смене типа ферм О-фазы с пакетного на зигзагообразный, внутренняя структура пластин остается сложной полидоменной.

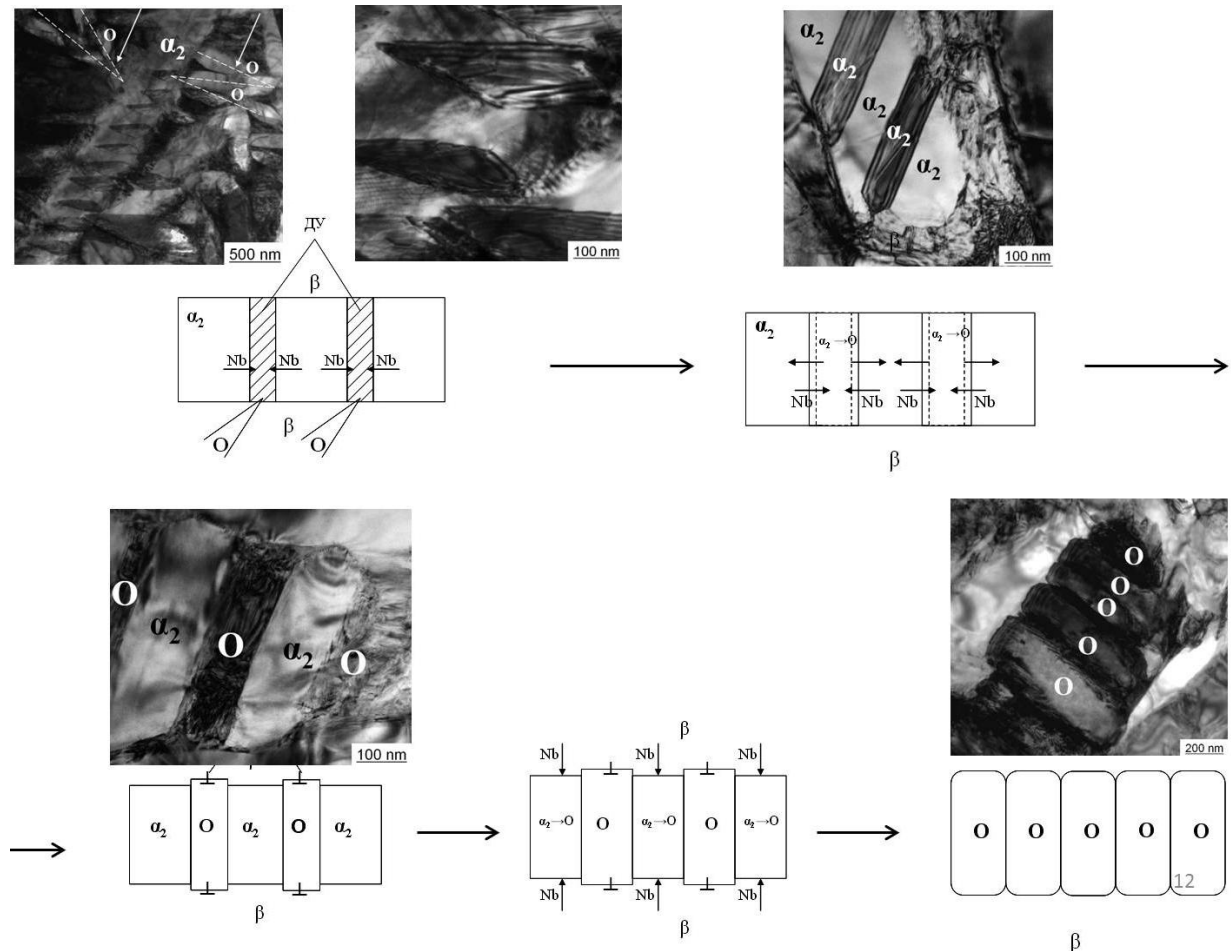


Рисунок 2. Структурные изменения и схема протекания $\alpha_2 \rightarrow \text{O}$ -превращения при старении

Было оценено влияние различных режимов старения на изменение физико-механических свойств сплавов (таблица 2). При обеих температурах старения прирост твердости в сплаве 1 по сравнению с закаленным состоянием незначителен, во-первых, из-за исчезновения из структуры α_2 -фазы, во-вторых, вследствие относительно небольшой объемной доли β -фазы, фиксируемой при закалке и способной обеспечить достаточное упрочнение сплава при старении. Прирост твердости водородсодержащих сплавов 2 и 3 гораздо выше вследствие большей объемной доли β -фазы, обеспечивающей при распаде эффективное упрочнение. Кроме того,

отмечено, что тип организации пластин в ферме также влияет на твердость сплава: в ходе старения при 600°C образуются более компактные фермы пакетного типа и сплавы имеют большую твердость, чем при старении при 700°C, когда образуются более массивные фермы зигзагообразного типа.

Таблица 2

Физико-механические характеристики сплавов после старения в течение 4 часов при различных температурах

Тст, °С	600	700	600	700
Сплав	Твердость, МПа		Модуль упругости, ГПа	
Сплав 1	4550	4600	90	74
Сплав 2	5000	4550	92	106
Сплав 3	5350	4750	107	107

В сплаве 1 после старения наблюдается понижение модуля упругости, что связано с исчезновением высокомодульной α_2 -фазы из структуры и переходом сплава из трехфазного в двухфазное состояние. В состаренных сплавах 2 и 3 наблюдается заметный рост модуля упругости, связанный с большим количеством продуктов распада – выделений более высокомодульной O -фазы, чем матричный β -твердый раствор.

В пятой главе проведено изучение влияния водорода на деформируемость исследуемого сплава осадкой при температуре 900°C и формирование его фазового и структурного состояния. На рисунке 3 приведены фотографии осаженных образцов.



а

б

в

Рисунок 3. Осаженные образцы с различным содержанием водорода:

а – сплав 1 ($\epsilon=40\%$), б – сплав 3 ($\epsilon=60\%$), в – сплав 4 ($\epsilon=75\%$)

В ходе осадки сплава 1 произошло его растрескивание, в то время как растрескивания образцов из сплавов 2, 3 и 4 не наблюдается, что свидетельствует об увеличении пластичности этих сплавов и является следствием реализации эффекта водородного пластифицирования. Этот эффект сохраняется при увеличении степени деформации до 75%.

На диаграмме деформации для всех сплавов характерен пик напряжений, за которым следует разупрочнение, по достижению степени деформации 50% деформирующие усилия сплавов с водородом и без него становятся близкими. Было оценено максимальное удельное усилие для всех сплавов и установлено, что с увеличением содержания водорода в сплаве удельное усилие осадки уменьшается на величину порядка 25% с 430 МПа для сплава 1 до 320 МПа для сплава 4.

Структура деформированных сплавов представлена равномерно распределенными в β -матрице фрагментами пластин О-фазы, раздробленных в ходе деформации и сфероидизировавшихся в течение охлаждения после нее. На ПЭМ-изображениях наблюдаются отдельные рекристаллизованные β -зерна, сформировавшиеся в результате процесса фазовой перекристаллизации при охлаждении с температуры деформации. В деформированных сплавах 2, 3 и 4 присутствие водорода приводит к активизации процессов рекристаллизации β -фазы и сфероидизации частиц О-фазы. Твердость и модуль упругости деформированных сплавов с водородом повышаются по сравнению с наводороженным состоянием, что связано с частичным распадом β -фазы во время охлаждения с температур деформации.

В шестой главе исследована скорость и кинетика разводороживания в различных средах (проточный водород, вакуум) деформированных и недеформированных сплавов при температурах, использованных в работе при упрочняющей термической обработке. Также изучено формирование фазового и структурного состояния деформированных сплавов и конечного комплекса физико-механических характеристик после разводороживания.

Установлено, что при разводороживании недеформированных сплавов в атмосфере проточного аргона при температуре 900°C, соответствующей температуре закалки, для всех сплавов характерен инкубационный период

длительностью около 2 минут, после которого выход водорода активно происходит в течение 4...6 минут (в течение этого времени успевает выделиться от 93 до 98% всего водорода, содержащегося в сплавах). Рассчитана скорость выхода водорода из сплавов при температуре 900°C в атмосфере проточного аргона: 0,8 ат. %/мин для сплава 2; 1,15 ат. %/мин для сплава 3; 1,7 ат. %/мин для сплава 4. Показано, что с повышением концентрации водорода в сплаве скорость разводороживания увеличивается. Полученные данные следует учитывать при проведении высокотемпературной обработки наводороженных сплавов.

Оценена скорость разводороживания исследуемых сплавов на воздухе при прогреве перед деформацией. После нагрева на температуру 900°C, выдержки в течение 30 минут и охлаждения на воздухе сплавы 2, 3 и 4 теряют порядка 1,54, 2,96 и 5,37 ат. % водорода, а в сплаве 1 концентрация водорода повышается до 0,012 ат. % за счет поглощения из атмосферы.

Разводороживающий отжиг сплавов, деформированных осадкой при 900°C, проводился в атмосфере проточного аргона в течение 4 часов при температурах 600 и 700°C для совмещения операций разводороживания и старения.

Была проанализирована скорость разводороживания деформированных сплавов и кинетика выхода водорода при различных температурах (рисунок 4). Установлено, что более активно разводороживание происходит при температуре 700°C, уменьшение температуры отжига до 600°C в несколько раз сокращает скорость выхода водорода из сплава и увеличивает время выдержки до полного разводороживания.

Было оценено остаточное содержание водорода в деформированных сплавах после разводороживания в течение 4 часов в различных атмосферах при различных температурах. После разводороживания в атмосфере проточного аргона при температуре 700°C в сплавах 2 и 4 содержится 0,004 и 0,003 вес. % водорода, а после разводороживания при температуре 600°C – 0,024 и 0,020 вес. %, соответственно. При разводороживании в вакууме при температуре 600°C в сплаве 2 остаточное содержание водорода составляет 0,012 вес. %. Полученные конечные концентрации водорода не превышают

допустимых концентраций для конструкционных двухфазных титановых сплавов.

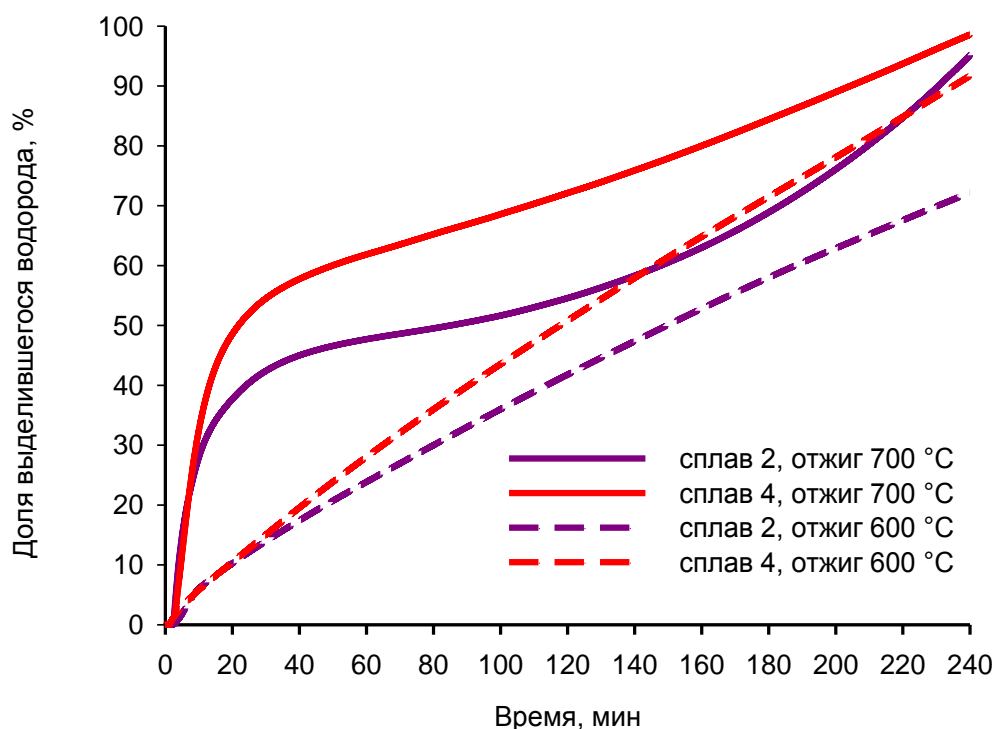


Рисунок 4. Степень разводороживания сплавов в зависимости от времени выдержки при различных температурах

После разводороживания при температуре 600°C сплаве 1 фиксируется двухфазное состояние, а в сплавах 2 и 4 – однофазное О-состояние. Структура сплавов 2 и 4 представлена фрагментами первичных пластин О-фазы, раздробленных в ходе деформации и сфероидизировавшихся в ходе охлаждения с температур деформации, и дисперсными вторичными пластинами О-фазы, сформировавшимися в ходе отжига, совмещенного со старением. В структуре сплава 1 между выделениями О-фазы наблюдаются тонкие прослойки β -фазы.

В отожженных при температуре 700°C сплавах 1, 2 и 4 фиксируется двухфазное (О+ β)-состояние. В структуре всех сплавов наблюдаются тонкие прослойки β -фазы и отмечается рост как размеров сфероидизированных частиц, так и вторичных пластин О-фазы по сравнению с температурой разводороживания 600°C.

Определены физико-механические характеристики разводороженных деформированных сплавов. Твердость сплава 1 после отжига при обеих исследованных температурах составляет 5000 МПа. Твердость водородсодержащих сплавов 2 и 4 после отжига при температуре 600°C составляет 5000 и 5300 МПа, соответственно; увеличение температуры отжига до 700°C приводит к перестариванию и понижению твердости обоих сплавов до 4600 МПа. При этом разводороживающий отжиг деформированных сплавов как с водородом, так и без него обеспечивает получение близких значений модуля упругости (порядка 112...118 ГПа) при обеих температурах.

По результатам исследования предложен режим ТВО исследуемого сплава, обеспечивающий снижение усилий при горячей деформации и формирование высокого комплекса физико-механических свойств после разводороживания, включающий следующие операции: наводороживающий отжиг с введением в сплав до 12 ат. % водорода, деформация при 900°C с последующим охлаждением на воздухе, разводороживание в проточном аргоне (вакууме) при 600°C в течение 4 часов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. В закаленных сплавах обнаружено обусловленное водородом увеличение разницы удельных объемов элементарных ячеек β - и O -фаз до 3,5 %, что может способствовать фазовой перекристаллизации и, как следствие, открывает возможности управления структурой исследуемого сплава методами термической обработки.
2. Установлены стадийность и температурные интервалы фазовых превращений при непрерывном нагреве исследуемых сплавов. Показано, что введение водорода смещает $\beta \rightarrow O$ - и обратное ему $O \rightarrow \beta$ - превращение в область более низких температур по сравнению со сплавом без водорода. Рассчитана энтальпия $\beta \rightarrow O$ –превращения: для сплава 1 она составляет 4,8 Дж/г, для сплава 2 – 24 Дж/г, для сплава 3 – 30,8 Дж/г.

3. Обнаружено, что в ходе старения сплава без водорода при температурах 600 и 700°C формируется особый тип взаимного расположения вторичных пластин О-фазы – зигзагообразные фермы. Взаимодействие этих ферм с пластинами α_2 -фазы оказывает влияние на их внутреннюю структуру, инициируя $\alpha_2 \rightarrow O$ -превращение. Предложена схема протекания $\alpha_2 \rightarrow O$ -превращения. Установлено, что введение водорода способствует смене типа ферм с зигзагообразного на пакетный, состоящий из одинаковых параллельных пластин. Старение сплавов с водородом при температуре 700°C инициирует трансформацию субструктуры О-пластин в полидоменную, с образованием так называемого «полисинтетического двойника» с разориентацией доменов на угол порядка 120°.

4. Установлено, что введение водорода способствует увеличению объемной доли β -фазы в структуре сплава и снижению деформирующих усилий при 900°C на величину порядка 25 % при увеличении содержания водорода в сплаве до 12 ат. %. Показана возможность реализации эффекта водородного пластифицирования в исследуемом сплаве. Обнаружено, что в ходе охлаждения сплавов с температур деформации происходит частичный распад β -фазы с образованием мелкодисперсных частиц О-фазы, что в конечном итоге приводит к увеличению твердости и модуля упругости деформированных сплавов.

5. Исследована кинетика разводороживания исследуемых сплавов при температурах закалки и деформации. Показано, что с повышением концентрации водорода в сплаве скорость разводороживания увеличивается. Рассчитана скорость разводороживания сплавов в атмосфере проточного аргона при температуре 900°C: для сплава 2 скорость выхода водорода составляет 0,8 ат. %/мин, для сплава 3 - 1,15 ат. %/мин, для сплава 4 - 1,7 ат. %/мин. Показано, что разводороживающий отжиг деформированных сплавов при температуре 600°C в течение 4 часов позволяет сформировать как равновесный фазовый состав, так и однородную структуру и высокие значения твердости и модуля упругости (~5000 МПа и ~115 ГПа, соответственно).

6. Предложен режим ТВО сплава на основе орторомбического алюминида титана, обеспечивающий снижение усилий при горячей деформации и формирование высокого комплекса физико-механических свойств, состоящий из следующих операций: наводороживающий отжиг с введением в сплав до 12 ат. % водорода, деформация при 900°C с последующим охлаждением на воздухе, разводороживание в проточном аргоне (вакууме) при 600°C в течение 4 часов.

Основное содержание диссертации опубликовано в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Илларионов, А.Г. Влияние водорода на формирование структуры и фазового состава в сплаве на основе Ti_2AlNb / А.Г. Илларионов, С.В. Гриб, А.А. Попов, С.Л. Демаков, М.С. Карабаналов, О.Г. Хаджиева, О.А. Елкина // Физика металлов и металловедение. – 2010. Т. 109. – №2. – С. 154-164.
2. Хаджиева, О.Г. Влияние водорода на процессы структурообразования и деформируемость сплава на основе орторомбического алюминида титана / О.Г. Хаджиева, А.Г. Илларионов, А.А. Попов // Титан. – 2012. – №4. – С.19-24.
3. Хаджиева, О.Г. Влияние водорода на структуру закаленного сплава на основе орторомбического алюминида титана и фазовые превращения при последующем нагреве / О.Г. Хаджиева, А.Г. Илларионов, А.А. Попов, С.В. Гриб // Физика металлов и металловедение. – 2013. Т. 114. – №6. – С. 577-582.
4. Хаджиева, О.Г. Влияние старения на структуру и свойства закаленного сплава на основе орторомбического алюминида титана (Ti_2AlNb) / О.Г. Хаджиева, А.Г. Илларионов, А.А. Попов // Физика металлов и металловедение. – 2014. Т. 115. – №1. (в печати).

Подписано в печать 30.10.2013 г. Объем – 1 п.л. Тираж – 100 экз. Заказ №

Ризография НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19