

На правах рукописи

Гадеев Дмитрий Вадимович

**ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТОДАМИ
СТРУКТУРНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ДВУХФАЗНЫХ
СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНА**

Специальность 05.16.01

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2012

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

Научный руководитель: ИЛЛАРИОНОВ АНАТОЛИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: ШИШМАКОВ АЛЕКСАНДР СЕРАФИМОВИЧ,
доктор технических наук, профессор
ЗАО «Научно-производственное предприятие
ТОРМО», г. Екатеринбург
Научный консультант направления

ШВЕЙКИН ВЛАДИМИР ПАВЛОВИЧ
доктор технических наук, доцент
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург
Директор Института дополнительного
образования и профессиональной
переподготовки

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский
государственный технологический университет
имени К.Э. Циолковского», г. Москва

Защита диссертации состоится 18 января 2013 г. в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, в ауд. Мт-329 Института материаловедения и металлургии.

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

Автореферат разослан 12 декабря 2012 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.285.04
профессор, доктор технических наук



Л.А. Мальцева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Двухфазные сплавы на основе титана являются одним из важнейших конструкционных материалов и с каждым годом расширяются сферы их применения. Ответственные сферы использования (аэрокосмическая техника, судостроение, медицина и т.д.) требуют улучшения механических и эксплуатационных свойств титановых сплавов за счет оптимизации их фазового и структурного состояния методами термического и термомеханического воздействия.

Одним из важнейших параметров, который постоянно учитывается при назначении температурно-временных параметров обработки сплавов титана является температура полиморфного $(\alpha+\beta)$ - β - превращения ($T_{\text{пп}}$) при которой сплав переходит полностью в однофазное β - состояние. В настоящее время $T_{\text{пп}}$ определяется, главным образом, металлографически - методом «пробных закалок». Данный метод обладает рядом недостатков: трудоемкость, низкая производительность, в ряде случаев субъективность и т.п. и необходим поиск альтернативных методов. Также, при производстве полуфабрикатов и изделий из двухфазных титановых сплавов, при выборе режимов их термической обработки и научно-обоснованного прогнозирования в зависимости от скорости охлаждения полуфабрикатов структуры и структурных градиентов по сечению и, следовательно, свойств важную роль играет определение температурных интервалов протекания процессов распада переохлажденного β -твердого раствора при построении термокинетических диаграмм (ТКД) , особенно при охлаждении сплавов с низкой стабильностью β -фазы, в частности, жаропрочных $(\alpha+\beta)$ -мартенситного класса типа ВТ8М. Однако большинство существующих ТКД распада β -твердого раствора двухфазных титановых сплавов либо построены для температур охлаждения из однофазной β - области, хотя режимы окончательной обработки обычно включают обработку в $(\alpha+\beta)$ -области, либо характеризуются низкой детализацией структурных превращений.

Существует широкий круг физических методов анализа (дилатометрический, термический и другие), позволяющих фиксировать температурные интервалы фазовых превращений и получать информацию о значении критических точек в металлах и сплавах. Однако общедоступные

прикладные методические рекомендации по проведению подобных экспериментов для титановых сплавов практически не встречаются. Кроме того применение дилатометрического метода для анализа фазовых превращений в титановых сплавах ограничено из-за незначительного объемного эффекта при α - β -превращении, поэтому перспективным видится применение метода дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которые являются известными и достаточно распространенными исследовательскими методами, обладающими высокой чувствительностью к протеканию фазовых превращений, в том числе $(\alpha+\beta)\leftrightarrow\beta$ -превращения в сплавах титана.

Еще одним важным фактором, определяющим формирующийся комплекс свойств, является установление наличия малого количества особо дисперсных частиц или негомогенности твердых растворов, формирующихся в ходе термического воздействия. Особо важную роль данный фактор играет в жаропрочных сплавах титана типа BT18Y, а также в крупногабаритных полуфабрикатах из высокопрочных титановых сплавов $(\alpha+\beta)$ -переходного класса типа VST5553. В частности, в сплаве BT18Y при определенных режимах обработки, возможно формирование очень дисперсной интерметаллидной α_2 -фазы, катастрофически ухудшающей пластические характеристики материала, а в сплаве VST5553, вследствие совокупности низкой теплопроводности и диффузионной подвижности легирующих элементов, может наблюдаться формирование неоднородных структуры и твердых растворов при термической обработке, приводящей к понижению свойств, особенно вязкости и пластичности.

В последние годы заметно выросли аппаратные характеристики исследовательских приборов рентгеноструктурного анализа. В совокупности с постоянным развитием алгоритмического аппарата и ростом быстродействия вычислительной техники, это позволяет заметно повысить производительность и чувствительность рентгеноструктурных методов анализа по отношению к выявлению малых объемных долей фаз и негомогенности твердых растворов. Однако применительно к анализу выделения α_2 -фазы в жаропрочных псевдо- α -сплавах и определению однородности матричного твердого раствора в высокопрочных $(\alpha+\beta)$ -

сплавах переходного класса титана эти методики широко не используются.

Исходя из этого, проведение исследований по разработке и использованию методик термического и структурного анализа для определения $T_{\text{пп}}$, построения ТКД, наличия выделений интерметаллидных фаз, уровня гомогенности твердых растворов позволит снизить трудоемкость и повысить производительность как научных, так и прикладных исследований для научно-обоснованного выбора режимов обработки изделий из титановых сплавов, что является актуальной задачей.

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 государственного задания на выполнение научно-исследовательских работ Минобрнауки РФ (регистрационный номер 3.829.2011); проектов в аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 гг.)» (тема № 2244) в федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0160), гранта РФФИ №10-03-96073-р_урал.

Цель работы - отработка и адаптация перспективных методик термического и рентгеноструктурного анализа двухфазных титановых сплавов для изучения фазовых и структурных превращений, реализуемых в условиях различных видов термического воздействия (непрерывные нагрев и охлаждение, изотермическая обработка).

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

1. Разработать методику определения температуры полиморфного превращения в титановых сплавах разных классов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.
2. Оработать методику построения термокинетических диаграмм распада β -твердого раствора на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии на примере сплава ВТ8М.
3. Адаптировать методику полнопрофильного рентгеноструктурного анализа для определения характерных особенностей фазового состояния в жаропрочных сплавах типа ВТ18У после различных видов термической

обработки.

4. Используя различные методы структурного анализа, проанализировать формирование структуры, фазового состава и свойств в сплаве VST5553 при термической обработке.

Научная новизна.

1. Дана интерпретация термических эффектов на термограммах титановых сплавах различных классов, исходя из анализа стадийности протекания фазовых и структурных превращений при непрерывном нагреве и охлаждении.

2. Построены термокинетические диаграммы распада β -твердого раствора, полученного при нагреве в двухфазной области в интервале 880...960 °С, для жаропрочного сплава BT8M и определены температурно-временные диапазоны выделения α - фазы различной морфологии, позволяющие научно-обоснованно осуществлять выбор режимов термического воздействия.

3. Методом аналитической электронной микроскопии получены новые данные по химическому составу фаз (первичной и вторичной α -фаз, α_2 - β) образующихся в сплаве BT18U при длительной изотермической выдержке.

Практическая значимость.

1. Разработана методика проведения термического анализа титановых сплавов, установлены конкретные температурно-временные параметры обработки различных сплавов, позволяющие определять температуру полиморфного превращения этих сплавов с точностью, не уступающей методу пробных закалок.

2. Предложена методика съемки и обработки данных рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА), обеспечивающая выделение на дифрактограммах жаропрочного сплава типа BT18U линий фаз с ГПУ-решеткой (α , α' , α_2), не разделяемые в обычных условиях проведения РСФА.

3. Предложен режим термической обработки высокопрочного титанового сплава VST5553, обеспечивающий повышение показателей энергоёмкости разрушения и пластических свойств.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты.

1. Методика проведения термического анализа титановых сплавов для определения $T_{\text{пп}}$ этих сплавов с точностью, не уступающей методу пробных закалок, и построения ТКД распада β -твердого раствора полученного при нагреве в двухфазной области в интервале 880...960 °С, для жаропрочного сплава BT8M.
2. Режим термической обработки высокопрочного титанового сплава VST5553, обеспечивающий повышение показателей энергоёмкости разрушения и пластических свойств.
3. Методика проведения рентгеноструктурного фазового анализа и обработки экспериментальных данных, обеспечивающая выделение на дифрактограммах жаропрочного сплава типа BT18У линий фаз с ГПУ-решеткой (α , α' , α_2), не разделяемые в обычных условиях проведения РСФА.
4. Данные по химическому составу фаз (первичной и вторичной α -фаз, α_2 , β) образующихся в сплаве BT18У при длительной изотермической выдержке.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены и обсуждены международной конференции «Ti-2010 в СНГ», Екатеринбург, 2010; XX и XXI Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического материаловедения сталей и сплавов», Пермь, 2010; Магнитогорск, 2012; на всероссийской молодежной школе-конференции «Современные проблемы металловедения», Пицунда, 2009; V-ой российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2009; на I и II международной научной школе для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов», Екатеринбург, 2010, 2012, а также X...XIII международных научно-технических Уральских школах-семинарах молодых ученых-металловедов, Екатеринбург, 2009...2012.

Публикации. По материалам исследования опубликовано 22 печатные работы, из них 2 в издании, рекомендованном ВАК РФ. Список 11-ти работ, отражающих основное содержание диссертации, представлен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов по работе, списка литературы; изложена на 171 странице, включает 86 рисунков, 14 таблиц, список литературы содержит 127 наименований.

Работа выполнена при научной и методической консультации профессора, к.т.н. Демакова С.Л.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, дано общее направление исследований.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы по исследуемой проблеме. Рассмотрены основные виды термических методов анализа и проанализирована их применимость для определения критических температур в сплавах на основе титана. Дана краткая характеристика титановых сплавов различных классов. Рассмотрены современные методы и подходы структурных исследований, в том числе аналитическая электронная микроскопия высокого разрешения и полнопрофильный рентгеноструктурный фазовый анализ, которые могут быть применимы для систематизации данных об особенностях формирования структуры, фазового состава при различных видах обработки титановых сплавов. Поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Во **второй главе** описаны материалы и методы исследования. В работе использовалась широкая группа промышленных титановых сплавов с условным молибденовым эквивалентом ($Mo_{экв}$) в диапазоне 0,8...12,4 стандартного и экспериментального составов, а также технически чистый титан с различным содержанием примесей, полученные по промышленной технологии на ОАО «Корпорации ВСМПО-АВИСМА». Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Температуры полного полиморфного превращения всех исследованных плавок были определены стандартным методом пробных закалок в промышленных и лабораторных условиях.

Термическую обработку сплавов проводили в печах типа СНОЛ. Конкретные режимы обработок, применяемые для исследуемых полуфабрикатов, представлены в тексте глав.

Таблица 1 Химический состав и $[Mo]_{экв}$ исследованных титановых сплавов

Марка сплава	Легирующие элементы и примеси, масс. %									$[Mo]_{экв}, \%$
	Al	Cr	Mo	V	Sn	Nb	Si	Zr	Fe	
BT1-0	-	-	-	-	-	-	$\leq 0,10$	-	$\leq 0,20$	0,0
Grade2	-	-	-	-	-	-	$\leq 0,12$	-	-	
BT18Y	6,35	-	0,49	-	2,60	1,13	0,21	3,68	-	0,8
Ti-6-4	6,19	0,026	0,006	3,78	0,02	-	0,01	0,002	0,18	3,1
	6,17	0,026	0,006	3,88	0,02	-	0,01	0,002	0,18	2,8
	6,21	0,026	0,006	3,89	0,02	-	0,01	0,002	0,18	2,8
BT8M	6,30	-	3,30	-	1,00	-	0,15	1,00	-	3,3
BT3-1	5,87	1,50	2,62	-	-	-	0,35	-	0,45	6,0
BT23	7,07	0,85	2,53	4,07	-	-	-	-	0,74	8,3
BT16	2,80	-	5,00	4,50	-	-	-	-	-	8,2
VST5553	4,98	2,94	5,41	5,45	-	-	-	1,00	0,38	12,4

Анализ структуры исследуемых сплавов в исходном состоянии и после различных видов обработок проводился на оптическом микроскопе «Olympus JX51» при увеличении 100...500 крат. Изготовление шлифа для микроструктурного анализа проводилось по стандартным методикам. Исследования структуры методами растровой электронной микроскопии проводились на микроскопе JSM 6490LV. В качестве образцов служили образцы, подготовленные для металлографических исследований, но степень травления образца увеличивалась.

Термический анализ методом ДСК проводился на приборе синхронного термического анализа (СТА) «NETZSCH STA 449C Jupiter». В качестве защитной атмосферы в измерительной камере прибора СТА применялся аргон технической чистоты после дополнительной адсорбционной очистки. В качестве эталонных значений $T_{пп}$ использовались данные, полученные методом пробных закалок.

Фазовый состав исследуемых сплавов определялся методом рентгеноструктурного фазового анализа. В качестве образцов использовали

металлографические шлифы. РСФА проводился на порошковом дифрактометре «Bruker D8 Advance» в медном K_{α} - и K_{β} - излучениях в диапазоне углов $2\theta = 25 \dots 100^\circ$, при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 40 мА, с шагом $2\theta = 0,005 \dots 0,02^\circ$.

Количественный фазовый анализ проводился с помощью программно-аппаратного комплекса полнопрофильного рентгеновского анализа «Bruker Topas» версии 4.2, а также с использованием результатов металлографических исследований методом секущих.

Микротвердость определялась с помощью прибора МНТХ производства CSM Instruments при нагрузке 9Н по методике Оливера-Фарра. Механические испытания сплава VST5553 для определения ударной вязкости в заключительной части работы проводили при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 9454-78. Также применялось нестандартизированное испытание на замедленное разрушение, в котором использовались образцы с I-образным надрезом, выполненным электроэрозионным методом. Скорость деформации исследуемых образцов составляла 1,5 мм/мин. Испытания на замедленное разрушение проводились на разрывной машине Instron 3382, определение ударной вязкости с образцов U-образным надрезом проводилось с использованием динамической системы испытания падающим грузом фирмы Instron.

Третья глава посвящена разработке методики определения температур полного полиморфного превращения ($T_{пп}$) широкой группы двухфазных титановых сплавов, а так же титана технической чистоты марок VT1-0 и Grade 2 методом ДСК.

В разделе проведен комплексный анализ влияния различных факторов (инструментальных и физических) на результаты ДСК-экспериментов и изучена возможность применения метода ДСК для прецизионного определения критических температур в сплавах на основе титана. При этом было важно, во-первых, исследовать общий вклад широкой группы экспериментальных параметров (вид контролируемой атмосферы в приборе, схема температурной программы эксперимента, скорости и температуры нагрева/охлаждения сплавов и т.д.) на вид фиксируемых в ходе ДСК-эксперимента термограмм, а во-вторых, определить характерные особенности протекания диффузионного $(\alpha+\beta) \leftrightarrow \beta$ -превращения в двухфазных титановых сплавах, оказывающие влияние на результаты

анализа.

В процессе работы над предлагаемой методикой, была определена группа необходимых требований: так как основным способом определения $T_{\text{пп}}$ титановых сплавов в настоящее время является метод «пробных закалок», то разрабатываемая методика, во-первых, должна обеспечивать точность не хуже, чем традиционная; во вторых, производительность анализа должна быть максимально возможной; в третьих, должна была быть обеспечена однообразность методики в пределах различных плавов каждой марки сплава, а также максимальная однотипность используемого подхода в пределах каждой группы сплавов.

Основные принципы и подходы к проведению ДСК-эксперимента отрабатывались на сплаве Ti-6-4 ($\alpha+\beta$)-мартенситного класса, представленного ОАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА» в рамках совместных работ. При термическом анализе превращений в сплавах учитывалось, что процессы, связанные с растворением второй фазы в матрице (например, в титановых сплавах растворение α -фазы в β -матрице при нагреве в область $T_{\text{пп}}$), идущие с поглощением тепла, характеризуются эндотермическим эффектом. Выбор определенных эндоэффектов на полученных кривых ДСК, связанных с $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ -превращением в сплавах и их анализ с целью определения $T_{\text{пп}}$ и на термических эффектах производился в соответствии с известными интервалами $T_{\text{пп}}$ исследуемых сплавов (рис. 1).

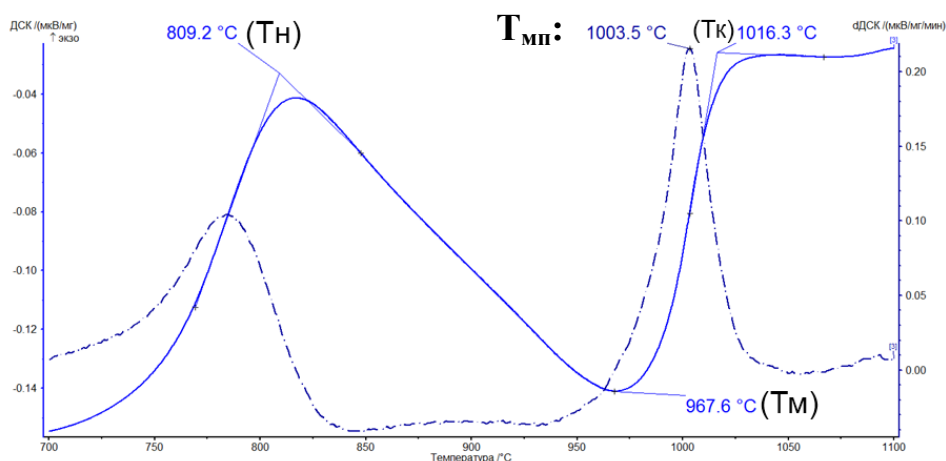


Рис. 1 Участок ДСК-кривой и кривой производной ДСК (по времени) непрерывного нагрева сплава Ti-6-4 ($T_{\text{пп}} = 983\text{ °C}$) со скоростью 50 °C/мин

Были выделены некоторые характерные температуры на фиксируемых эффектах: экстраполированное начало ($T_{\text{Н}}$) и конец эндоэффекта ($T_{\text{К}}$);

минимум эффекта (T_m). Кроме того, для всех экспериментальных термограмм была рассчитана зависимость численной производной ДСК-сигнала (по времени) от текущей температуры и на полученной зависимости определялось значение температуры максимума производной в области восходящей ветви эндотермического пика ($T_{\text{пм}}$).

В ходе анализа влияния исходной структуры сплава на вид эффектов на ДСК-кривой было обнаружено (рис. 2), что морфология выделений α -фазы оказывает значительное влияние на форму инструментально фиксируемых термических эффектов.

Показано, что при наличии в структуре исследуемого сплава крупных пластин первичной α -фазы (рис. 2,а), полученных очевидно в результате отжига сплава в двухфазной ($\alpha+\beta$)-области термограмма данного сплава (рис. 2,в) характеризуется сильной асимметричностью эндозффекта ($\alpha+\beta$) $\rightarrow\beta$ -превращения, наличием 2-х локальных минимумов.

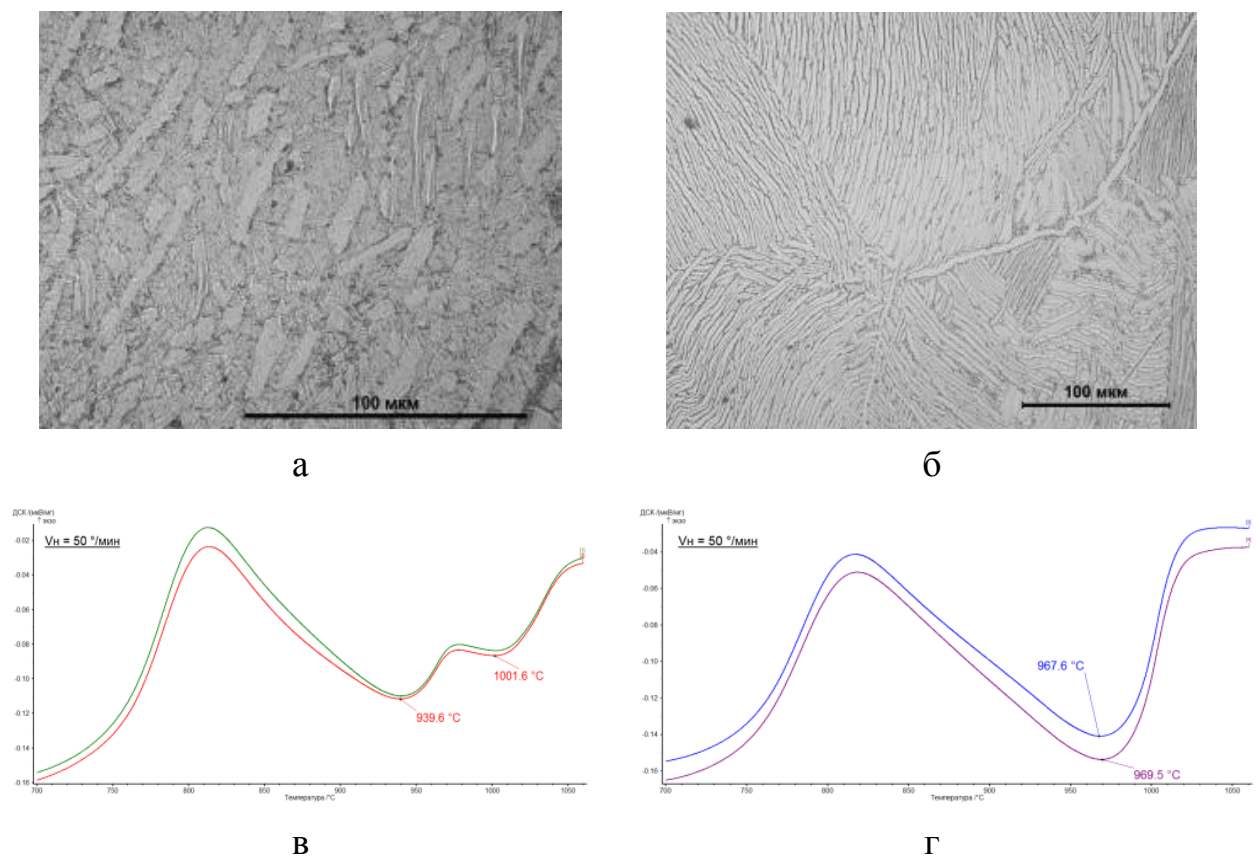


Рис. 2. Роль морфологии α -фазы в структуре (а, б) на однородность процесса растворения α -фазы в сплаве ТІ-6-4 в процессе непрерывного нагрева (в, г)

Наблюдаемый вид эндозффекта в работе связан с более высокой концентрацией α -стабилизирующих элементов, повышающих $T_{\text{пп}}$, в

первичной α -фазе, т.к. формирование данных областей происходит при более высоких температурах, в сравнении с более дисперсными вторичными α -выделениями, что приводит к замедлению процесса их растворения в ходе реализации $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ -перехода в процессе нагрева и появлению дополнительного эндоэффекта на ДСК-кривой. При исследовании образцов с более высокой однородностью структуры α -фазы (рис. 2,б), сформированной при непрерывном замедленном охлаждении из β -области сильной асимметрии термического эффекта не наблюдается (рис. 2,г), очевидно, из-за образования α -фазы в узком температурном интервале.

Исследования показали, что среди инструментальных факторов преимущественно только скорость нагрева/охлаждения оказывает заметное влияние на результаты ДСК для низко-, средне- и большинства высоколегированных сплавов титана. Влияние скорости изменения температуры возрастает с повышением уровня легирования сплава.

Опираясь на полученные результаты, для минимизации влияния исходной структуры исследуемых сплавов на форму эндоэффекта превращения в работе предложена комплексная схема температурной программы ДСК-экспериментов, включающая нагрев в однофазную β -область для растворения первичных выделений, переохлаждение с контролируемой скоростью ниже интервала $T_{\text{пп}}$ исследуемого сплава в область активного диффузионного распада переохлажденного β -твердого раствора, кратковременную выдержку и повторный ускоренный нагрев выше $T_{\text{пп}}$.

С учетом технических характеристик используемого комплекса ДСК и требованием максимальной производительности предлагаемых методик, в работе был предложен следующий базовый режим температурной программы: *нагрев со скоростью 50 °/мин до 1150 °С; переохлаждение с аналогичной скоростью до 600 °С; выдержка в течение 15 минут и повторный высокотемпературный нагрев со скоростью 50 °/мин до 1150 °С.* Применение указанного режима обработки образцов, обеспечивает необходимую степень монотонности (рис. 3) термических эффектов при максимальной производительности ДСК-исследования.

При этом для определения $T_{\text{пп}}$ проводился анализ участка кривой повторного высокотемпературного непрерывного нагрева. Преимуществами данной схемы, как показали многочисленные эксперименты, являются высокая повторяемость, а также низкая зависимость результатов

эксперимента от исходной структуры сплава.

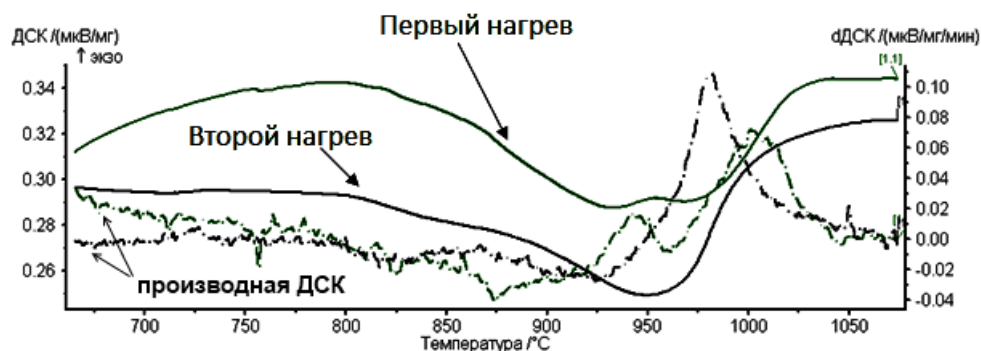


Рис. 3. ДСК-кривые первого, второго нагрева по базовому режиму и их производные в области $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$ -превращения для сплава Ti-6-4

На основе анализа массива экспериментальных данных ДСК, в работе было предложено использовать температуру максимума частной производной ДСК-сигнала $T_{мп}$ в области рассматриваемого эндотермического эффекта в качестве характеристической точки, а температуру $T_{пп}$ рассчитывать по выражению $T_{пп} = T_{мп} \pm \Delta T$, где ΔT – экспериментальная поправка, учитывающая неравновесные условия протекания превращения при ДСК-исследовании и определяемая экспериментальным путем для каждой марки сплава. Кроме того, на основе совместного анализа данных о величине поправки для ΔT различных сплавов, была определена эмпирическая зависимость данной поправки от значения условного молибденового эквивалента сплава $Mo_{экв}$, а также среднего значения $T_{пп}$ сплава. В частности, в работе показано, что для двухфазных сплавов, содержащих в среднем 5...6% алюминия, значение ΔT линейно убывает с ростом эквивалента $Mo_{экв}$ (от 18 градусов до -2 при увеличении $Mo_{экв}$ от 0,8 до 12,7 соответственно), а также с понижением среднего значения $T_{пп}$ сплава. При этом точность определения $T_{пп}$ по предлагаемой методике ($\pm 3^\circ C$) соответствует методу пробных закалок.

Предметом исследований в **четвертой главе** являлась отработка методики построения ТКД распада переохлажденного β -твердого раствора на основе данных ДСК. В качестве объекта исследования был выбран современный жаропрочный сплав ВТ8М широко используемый для изготовления лопаток газотурбинных двигателей. Стоит отметить, что использование ТКД является наиболее полезным при прогнозировании структурных полей крупногабаритных изделий и полуфабрикатов из титановых сплавов, т.к. в

связи с низкой теплопроводностью титана в данных изделиях по сечению может наблюдаться заметная анизотропия структуры и свойств. Образцы исследуемого сплава в процессе работы были термообработаны в измерительной ячейке термоанализатора NETZSCH по следующей схеме: нагрев до температур верхнего интервала двухфазной $\alpha+\beta$ -области (880...960 °С) с шагом 20 °С, изотермическая выдержка в течение 15 минут и последующее контролируемое охлаждение со скоростями 60, 55, 40 и 20 °С/мин.

Вид зафиксированных термических эффектов (рис. 4), связанных с $\beta \rightarrow (\alpha+\beta)$ -превращением при охлаждении, выявил, что диффузионный распад β -твердого раствора при непрерывном охлаждении в сплаве проходит в несколько стадий (до 3-х стадий) в различных температурных интервалах фиксируемых методом ДСК.

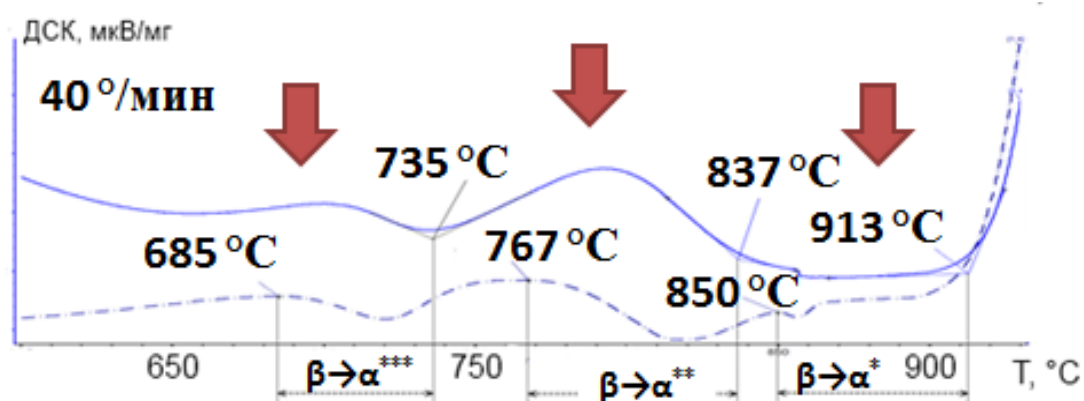


Рис. 4. Термограмма ДСК непрерывного охлаждения сплава ВТ8М с температуры 940 °С со скоростью 40°/мин

Предложена следующая методика обработки экспериментальных ДСК-кривых для определения температурных интервалов превращений при охлаждении для построения ТКД. На основе литературных данных, в качестве температуры условного начала каждой стадии превращения принималась точка экстраполированного начала экзотермического пика (913 °С, 837 °С и 735 °С), которой соответствует температура максимума второй частной производной ДСК, а в качестве температуры окончания стадии превращения - температура максимума первой частной производной ДСК-сигнала по времени (например - 850 °С, 767 °С и 685 °С на рис.4).

В случаях сильного перекрытия экзотермических эффектов от различных стадий превращения на кривой непрерывного охлаждения, авторами

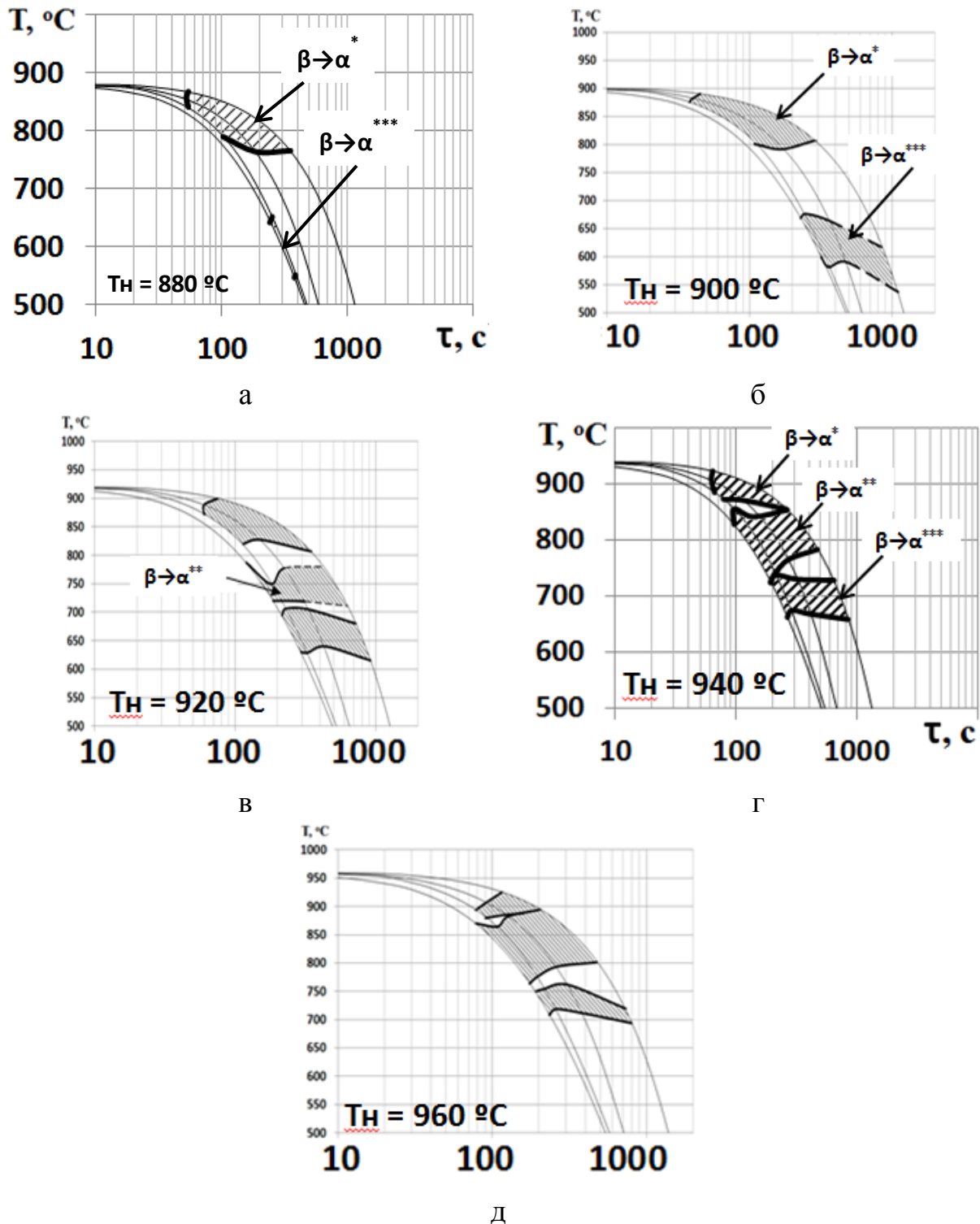
производилась дополнительная обработка экспериментальных данных, а именно алгоритмическое разделение отдельных термических эффектов в программном комплексе NETZSCH «DSC/DTA Corrections» и определение характеристических температур по кривым ДСК и частных производных индивидуальных термоэффектов.

После ДСК-исследования были проведены структурные исследования образцов сплава методами световой и растровой электронной микроскопии (РЭМ), РСФА. Совместный анализ результатов, полученных различными методами показал, что в изученных температурных диапазонах в процессе $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$ -превращения можно выделить до трех температурных областей – высоко-, средне- и низкотемпературная, характеризующих различный характер распада переохлажденного β -твердого раствора. Установлено, что в высокотемпературной области распад происходит за счет движения межфазной α/β -границы, обеспечивая укрупнение выделений первичной α -фазы – образующиеся продукты превращения условно обозначены α^* ; в среднетемпературной области распад идет за счет образования зернограничной α -фазы, а также формирования первых колоний из крупных вторичных α -пластин, растущих от границ зерен, - данные продукты распада обозначены α^{**} , а в низкотемпературной области распад протекает за счет образования мелких пластин вторичной α -фазы (обозначены как α^{***}), зарождение которых протекало в теле зерна, характеризующихся повышенной степенью дисперсности.

В результате комплекса проведенных исследований структурных и фазовых превращений после различных условий охлаждения с разных температур двухфазной $(\alpha + \beta)$ -области методами ДСК, оптической микроскопии, РСФА и дюротрии были построены *структурные* термокинетические диаграммы распада переохлажденного метастабильного β -твердого раствора сплава ВТ8М для температур нагрева в диапазоне 960...880 °С, представленные на рис. 5.

Анализ полученных диаграмм показал, что с повышением температуры нагрева и скорости охлаждения наблюдается общее уменьшение количества стадий распада β -твердого раствора, а также сужение температурного интервала между отдельными стадиями превращения, что может быть использовано при отработке режимов термической обработки данного сплава.

В 5-й главе структурными методами, в первую очередь РСФА, были исследованы процессы структурообразования в жаропрочном сплаве ВТ18У при термической обработке – закалке с последующим кратковременным и длительным нагревом в область рабочих температур.



T_n – температура нагрева

Рис. 5 Термокинетические диаграммы распада переохлажденной β -фазы в титановом сплаве ВТ8М

Использование метода полнопрофильного рентгеновского анализа было выявило, что ускоренное охлаждение сплава в воде с температур в диапазоне ($T_{\text{сп}}-100...T_{\text{сп}}+20$) не приводит к полному подавлению диффузионных процессов в сплаве. В работе показано, что в закаленном состоянии при использовании методики РСФА с нестандартной длительной съемкой в β -излучении фиксируется некоторое количество упорядоченной α_2 -фазы (рис. 6), не выявляемой обычными рентгеновскими методами, а также впервые проведено разделение дифракционных линий первичной α -фазы и α' -мартенсита методом полнопрофильного РСФА.

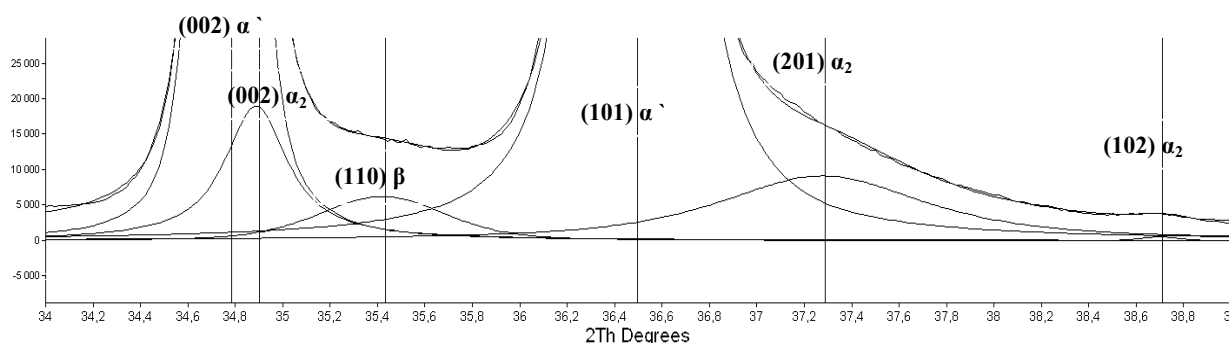


Рис. 6 Участок дифрактограммы сплава VT18У ($T_3=1035$ °С)

Также, было обнаружено, что в структуре сплава VT18У после закалки с температур в интервале $915...1035$ °С сохраняются незначительные количества остаточного β -твердого раствора, причем с ростом температуры нагрева под закалку нехарактерное для титановых сплавов снижение периода ОЦК-решетки β -твердого раствора, которое, по-видимому, связано с отсутствием в VT18У β -стабилизаторов с относительно малым атомным радиусом и присутствием значительного количества олова и циркония, имеющих больший атомный радиус, чем у титана.

В процессе последующего кратковременного (в течение 1 часа) отпуска в интервале температур $550...700$ °С происходит диффузионное перераспределение легирующих элементов между первичной α - (обеднение) и упорядоченной α_2 -фазой (обогащение) α -стабилизирующими легирующими элементами и нейтральными упрочнителями и рост частиц α_2 -фазы. В работе методом полнопрофильного РСФА проведено разделение дифракционных линий первичной- и вторичной- α -фазы в сплаве после кратковременного низкотемпературного нагрева, рассчитаны их кристаллографические параметры и определена их зависимость от температуры нагрева.

Методами аналитической электронной микроскопии в работе

исследовано изменение химического состава фаз, включая высокодисперсную α_2 -фазу наноразмерного уровня, в сплаве типа BT18У в процессе 100 часовой выдержки при 700°C. Было обнаружено, что цирконий и кремний преимущественно переходят в объем силицидных частиц, в то время как молибден и олово обогащает, главным образом, объем β -твердого раствора, а алюминий сосредотачивается в объемах α_2 -фазы и первичной α -фазы и в меньшей степени во вторичных α -выделениях.

В шестой главе работы методами рентгеноструктурного фазового анализа с применением обработки экспериментальных данных посредством полнопрофильного анализа по методу Ритвельда и растровой электронной микроскопии исследованы особенности структурного состояния высокопрочного сплава титана VST5553 после различных видов обработок.

В настоящее время для обработки крупногабаритных полуфабрикатов из высоколегированного титанового сплава VST5553 ($\alpha+\beta$)-переходного класса для получения высоких показателей энергоемкости разрушения широко применяется многоступенчатая термическая обработка «BASCA» (англ. Beta Annealing, Slow Cooling, Aging), включающая высокотемпературный отжиг в однофазной β -области, замедленное охлаждение до температуры $T_{\text{пл}}-90$ °C с последующей 3-х часовой выдержкой и замедленным охлаждением на воздухе, а также повторный низкотемпературный отжиг при температуре 650 °C в течение 6 часов. Исследование сплава VST5553 после обработки по режиму «BASCA» показало, что в структуре наблюдаются крупные рекристаллизованные β -зерна со сплошной α -оторочкой. В теле зерен присутствуют как крупные пакеты первичных α -пластин, преимущественно растущих от границы зерна, так и относительно мелких пластин, образовавшихся при низкотемпературном отжиге.

Было обнаружено, что в приграничных зонах и между первичными α -пластинами присутствуют зоны, свободные от вторичных выделений (рис. 7 – показаны стрелкой), которые могут служить местами преимущественного распространения трещин при разрушении.

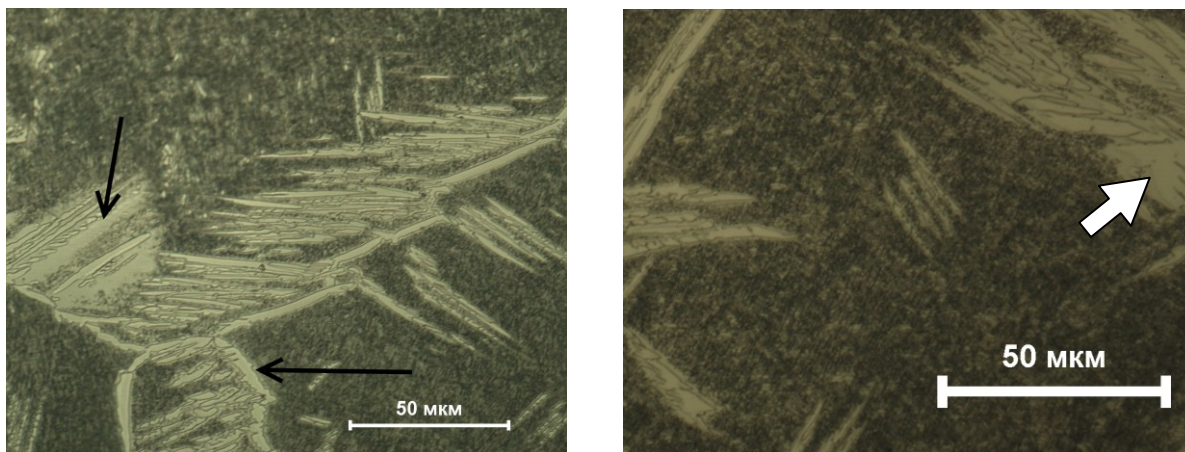


Рис. 7. Структура сплава VST5553 после обработки BASCA

Проведенные механические испытания на ударный изгиб и последующий структурный анализ поверхностей разрушения в продольных и поперечных сечениях подтвердили, что разрушение сплава при испытаниях действительно происходит главным образом по α/β -приграничным областям, а также по межпластинчатым β -прослойкам, что приводит к получению низких показателей пластичности при изгибе ($\approx 3\%$) и невысоких значений ударной вязкости (менее $0,5 \text{ МДж/м}^2$). Исследование сплава после обработки BASCA методом РСФА выявило, что дифракционные линии ОЦК-решетки β -твердого раствора характеризуются заметной асимметричностью. Используя программно-аппаратный комплекс Bruker AXS «Topas» (версия 4.2) был проведен полнопрофильный анализ дифрактометрических данных по методу Ритвельда, в результате чего было произведено расчетное разделение линий β -фазы на две (рис. 8): обедненная (β_2) на рис.8) и обогащенная по β -стабилизирующим элементам β -фаза (β) на рис.8) соответственно, что было также подтверждено данными микрорентгеноспектрального анализа.

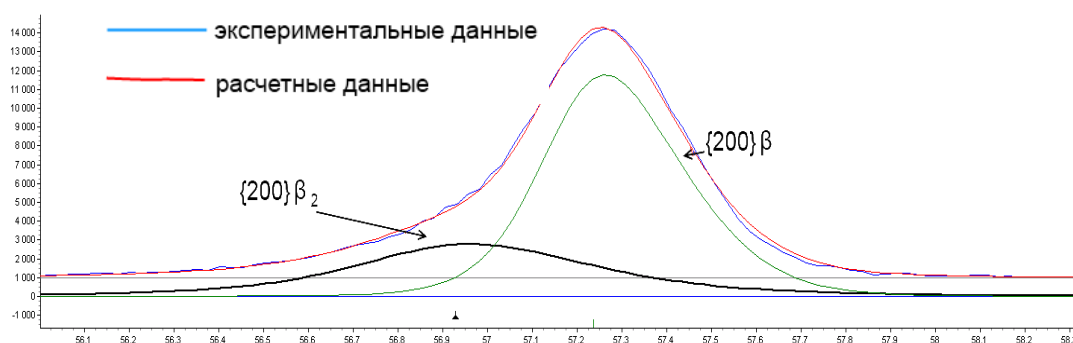


Рис. 8. Расчетные и экспериментальные данные полнопрофильного анализа участка дифрактограммы сплава VST5553

На основе совместного комплексного анализа результатов оптической металлографии и рентгеноструктурного фазового анализа, для интенсификации процессов распада β -фазы в приграничных областях с целью затруднения распространения трещины по β -прослойкам и обеспечения повышения энергоемкости разрушения и пластичности, было предложено после высокотемпературной ступени обработки BASCA использовать комплексную обработку, включающую *двухступенчатый отжиг 770 °С, выдержка 3 ч. с поднятием температуры до 790 °С, выдержка 3ч. замедленное охлаждение с печью и повторный отжиг при пониженных температурах 600 °С; 6 ч..*

При этом при высокотемпературном отжиге происходит частичное растворение первичных α -выделений, что приводит к обеднению β -фазы по β -стабилизаторам и понижению ее устойчивости, вследствие чего при низкотемпературной обработке обеспечивается повышенная глубина распада β -твердого раствора с формированием дисперсных выделений α -фазы в приграничных областях структуры.

Использование предложенного режима обработки привело к получению более гомогенного по составу β -твердого раствора (рис. 9) и практически полному отсутствию областей, свободных от продуктов распада β -фазы (рис.10). Это позволило заметно увеличить пластические характеристики сплава ($\gamma = 10\%$) и несколько - ударной вязкости сплава до 0,6 МДж/м² при сохранении необходимого уровня прочности.

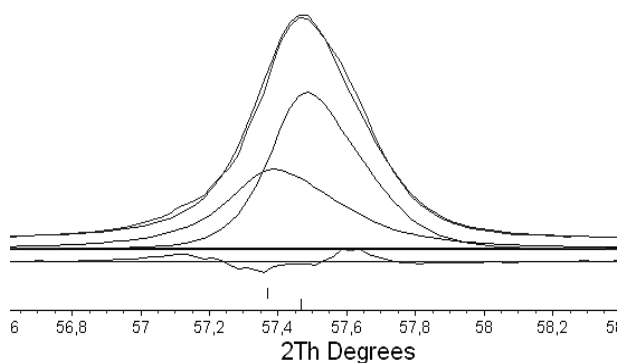


Рис. 9. Участок дифрактограммы сплава VST5553 после обработки по экспериментальному режиму

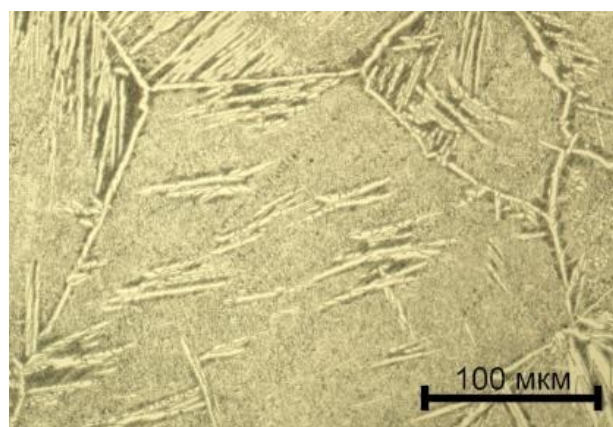


Рис. 10. Микроструктура сплава после обработки по экспериментальному режиму

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проанализировано влияние различных факторов (скорость нагрева/охлаждения, особенности морфологии α -фазы, легированность β -твердого раствора) на протекание полиморфного $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ -превращения в титановых сплавах при непрерывном нагреве и охлаждении. Предложен подход и методика определения температуры окончания полиморфного $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ -превращения для двухфазных сплавов титана различных классов методами термического анализа.

2. Методами структурного и термического анализа исследованы особенности формирования фазового состава и структуры, а также кинетика диффузионного распада переохлажденного β -твердого раствора в процессе непрерывного охлаждения сплава ВТ8М. Оработана методика и построения термокинетических диаграмм распада метастабильного β -твердого раствора методом ДСК; уточнены стадийность, а также температурные интервалы протекания структурных превращений при непрерывном охлаждении с различных температур нагрева в $(\alpha+\beta)$ -области.

3. С использованием высокочувствительных методов РСФА в сплаве ВТ18У, закаленном в диапазоне температур $(T_{\text{пп}}-100\dots T_{\text{пп}}+20)$, обнаружено и методом ПЭМ подтверждено присутствие областей упорядоченной α_2 -фазы. Выдержка закаленного сплава при температурах в интервале $550\dots 700^\circ\text{C}$ приводит к перераспределению легирующих элементов между первичной α -и упорядоченной α_2 -фазой. Методами аналитической электронной микроскопии в сплаве ВТ18У обнаружена тенденция преимущественного перехода атомов циркония в объем силицидных и интерметаллидных- α_2 частиц, в то время как олово диффундирует главным образом в объем β -твердого раствора и силицидных выделений.

4. Методами РСФА, световой и растровой электронной микроскопии исследована структура сплава VST5553 после обработки по промышленному режиму BASCA. Показано, что при использовании схемы обработки BASCA в структуре сохраняются области β -твердого раствора, свободные от продуктов диффузионного распада по которым происходит преимущественное распространение трещины при деформационных воздействиях, что приводит к снижению показателей пластичности и вязкости. Предложен модифицированный режим термической обработки, включающий промежуточную обработку после высокотемпературной

ступени в виде повторного нагрева в диапазон температур 750...790 °С и последующее старение при пониженных температурах 550...600 °С и позволяющий повысить сопротивление сплава VST5553 зарождению и развитию трещины за счет более полного протекания процессов диффузионного распада β -твердого раствора.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

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

2. Д.В. Гадеев, С.Л. Демаков, Ф.В. Водолазский, М.А. Рыжков, С.И. Степанов. Термокинетические диаграммы превращения β -фазы сплава BT8M / Научно-технический журнал «Титан», 2012. №2, с. 4...9

Другие публикации:

1. Попов А.А., Илларионов А.Г., Демаков С.Л., Гадеев Д.В., Юровских А.С., Волков А.В. Формирование структуры и свойств жаропрочных псевдо- α титановых сплавов при термической обработке // В сб. трудов Международной конференции «Ti-2010 в СНГ». Киев: Изд-во ИМФ им. Г.В.Курдюмова, 2010, с.299-302

2. Карабаналов М.С., Гадеев Д.В., Попов А.А., Илларионов А.Г. / Влияние легирования на процессы выделения интерметаллидных фаз в жаропрочных сплавах титана // Сборник научных статей международной научной школы для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов». Екатеринбург: УрФУ, 2010. С. 84 - 85

3. Гадеев Д.В., Демаков С.Л., Водолазский Ф.В., Рыжков М.А. Степанов С.И. / Термокинетические диаграммы распада β -фазы сплава BT8M системы Ti-Al-Mo-Si // Материалы XXI Уральской международной школы металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И.Носова, 2012, с. 155

4. Гадеев Д.В., Демаков С.Л., Илларионов А.Г. / Влияние термической

обработки на структуру и характер разрушения титанового сплава VST5553 // Материалы XXI Уральской международной школы металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И.Носова, 2012, с. 154

5. Гадеев Д.В., Илларионов А.Г., Демаков С.Л., Нарыгина И.В., Степанов С.И. / Выделения α_2 -фазы жаропрочных сплавах титана // Материалы V-ой российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009, с.145

6. Гадеев Д.В., Илларионов А.Г., Демаков С.Л. / Особенности формирования фазового состава жаропрочного титанового сплава BT18У во время термической обработки // Материалы XX Уральской школы металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», посвященной 100-летию со дня рождения Н.Н. Липчина» Пермь-Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-ВПО, 2010. с. 195

7. Гадеев Д.В., Рыжков М.А., Илларионов А.Г. / О возможности определения температуры полного полиморфного превращения некоторых сплавов на основе титана методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Материалы всероссийской молодежной школы-конференции «Современные проблемы металловедения». М.: ГОУ ВПО МИСиС, 2009. с.128 – 129

8. Гадеев Д.В., Ключева С.Ю. / Влияние температуры нагрева под закалку на фазовые и структурные превращения, протекающие в жаропрочном сплаве титана BT18У // Материалы международной научно-технической конференции «X Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых». Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. с. 20 – 22

9. Гадеев Д.В., Водолазский Ф.В., Демаков С.Л. / Исследование характера разрушения полуфабрикатов из высоколегированного титанового сплава // Сборник научных трудов XIII международной научно-технической уральской школы-семинара молодых ученых – металловедов. Екатеринбург: УрФУ, 2012, с. 443...447

Подписано в печать 11.12.2012 г. Объем – 1 п.л. Тираж – 100 экз.

Кафедра термообработки и физики металлов Института материаловедения и металлургии УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19