

На правах рукописи

Пожога

ПОЖОГА ВАСИЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА НА
ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА ПРИ ТЕРМОВОДОРОДНОЙ
ОБРАБОТКЕ**

Специальность

05.16.01 – Metalловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва, 2017 г.

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Скворцова Светлана Владимировна

Официальные оппоненты: **Полькин Игорь Степанович**,
доктор технических наук, профессор,
ОАО «Всероссийский институт легких сплавов»,
начальник научно-информационного центра им.
В.И. Добаткина – главный редактор

Александров Андрей Валентинович,
кандидат технических наук,
ЗАО «Межгосударственная ассоциация «Титан»,
генеральный директор

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Национальный институт авиационных технологий», г. Москва

Защита диссертации состоится «28» декабря 2017 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой С.В. и по электронной почте skvorcovasv@mat.i.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/events/defence/index.php?ELEMENT_ID=84918

Автореферат разослан «___» _____ 2017г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Развитие авиационной техники и совершенствование силовых энергетических установок связано с разработкой и внедрением новых, более легких и жаропрочных материалов. К таким материалам относятся сплавы на основе алюминидов титана. По уровню рабочих температур, характеристикам жаростойкости и удельной жаропрочности они превосходят промышленные титановые сплавы и конкурируют с жаропрочными сталями и никелевыми сплавами. Однако сплавы на основе алюминидов титана имеют низкую пластичность при комнатной и повышенных температурах. Это существенно ограничивает возможность изготовления из них многих видов деформированных полуфабрикатов и изделий ответственного назначения.

Анализ научных публикаций последних десятилетий показывает, что наибольший интерес исследователей с точки зрения перспектив практического применения алюминидов титана вызывают сплавы на основе интерметаллидов $TiAl$ (γ -сплавы) и Ti_2AlNb («орто»-сплавы). Применение же сплавов на основе Ti_3Al (α_2 -сплавы), превосходящих по пластичности первые, а по удельной жаропрочности – вторые, остается проблематичным из-за ряда нерешенных проблем. Эти проблемы обусловлены, в первую очередь, ограниченными возможностями управления структурой и свойствами α_2 -сплавов, в том числе повышения их технологичной пластичности, традиционными методами термической и термомеханической обработок. Это связано с необходимостью экономного легирования таких сплавов «тяжелыми» -стабилизаторами (Nb, V, Mo) и, соответственно, с малой объемной долей пластичной β -фазы в их структуре.

Одними из наиболее перспективных технологий обработки жаропрочных титановых сплавов, в том числе на основе Ti_3Al , являются технологии, основанные на обратимом легировании водородом – термоводородная обработка (ТВО) и водородное пластифицирование (ВП). К настоящему времени практически доказано, что ТВО значительно расширяет возможности управления структурой и свойствами сплавов на основе Ti_3Al . Водородное пластифицирование позволяет существенно повысить их пластичность при изготовлении деформированных полуфабрикатов и заготовок изделий (штамповок, поковок и др.), что в принципе дает возможность использования режимов деформации и оборудования, применяемых для промышленных жаропрочных сплавов на основе титана (BT18У, BT9, BT25У и других).

К материалам ответственных деталей газотурбинных двигателей и энергетических установок предъявляются высокие требования по уровню и стабильности физико-механических и эксплуатационных характеристик, в том

числе по жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости, сопротивлению эрозионному воздействию и другим. Способность материала детали удовлетворять такому широкому спектру требований и сохранять работоспособность в условиях комплексного интенсивного воздействия внешних факторов различной природы определяется структурным состоянием как его объема, так и поверхности.

Это требует формирования в изделии композиционных структурных состояний, и, соответственно, применения комплексных технологий обработки. Одной из эффективных технологий формирования структур поверхностных слоев титановых сплавов с повышенными триботехническими и коррозионными свойствами является вакуумное ионно-плазменное азотирование (ВИПА). Однако возможности реализации и эффективность ВИПА для сплавов на основе Ti_3Al практически не изучены. До настоящего времени эта технология разрабатывалась только для конструктивных титановых сплавов и применительно к узлам трения медицинских имплантатов и элементов соединений ограниченной подвижности в авиационной технике. Структурное состояние, жаростойкость, стойкость к коррозии, эрозионному воздействию скоростных потоков воздушной среды модифицированных азотом поверхностных слоев и нитридных покрытий, сформированных ионно-плазменной обработкой на интерметаллидных жаропрочных титановых сплавах, не исследовались.

Поэтому исследование процессов формирования регламентированных структурных состояний объема и поверхностных слоев сплавов на основе Ti_3Al методами водородных технологий (ТВО и ВП) и ионно-плазменного азотирования с целью повышения комплекса их технологических, механических и эксплуатационных свойств является актуальной и перспективной научной и практической задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК № 14.513.11.0003 от 11.03.2013 г.

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей формирования структуры опытного жаропрочного сплава на основе Ti_3Al ($Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr$) при обратимом легировании водородом и вакуумном ионно-плазменном азотировании и её влияния на технологическую пластичность при горячей деформации, механические и эксплуатационные свойства сплава.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- установить влияние водорода на температуру $\alpha_2 + \beta / \beta$ – перехода и объёмные доли β - и α_2 -фаз в литом сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr;
- определить влияние концентрации водорода, структуры и температуры на сопротивление литого сплава горячей пластической деформации;
- определить параметры и опробовать опытную технологию прокатки листовых полуфабрикатов из водородосодержащего сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr;
- установить влияние режимов вакуумного отжига на формирование бимодальных структур в листовых полуфабрикатах сплава и комплекса их механических свойств при температурах 20 и 700°C;
- определить влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования при разных температурах на фазовый состав, микротвердость, микрогеометрию поверхности листов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr;
- установить влияние ВИПА на стойкость листов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr к солевой коррозии, термическому окислению и эрозионному воздействию.

Научная новизна:

1. Экспериментально уточнен фрагмент температурно-концентрационной диаграммы фазового состава системы сплав Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr – водород в интервале концентраций водорода от 0,006% до 0,6% масс. и температур от 800 до 1150°C, имеющий ключевое значение для выбора режимов термоводородной обработки, формирующей бимодальные структуры с регламентированным соотношением α_2 и β - фаз. Установлены температурные и концентрационные зависимости объёмных долей этих фаз в структуре наводороженного сплава.

2. Установлены интервалы концентрации водорода (0,4-0,6%) и температуры деформации (950 – 850 °C), в которых наиболее полно реализуется эффект водородного пластифицирования при горячей деформации литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr за счет оптимального соотношения α_2 и β - фаз и развития динамической рекристаллизации α_2 - фазы.

3. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при температурах 600-650°C деформированного листового полуфабриката сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с бимодальной структурой приводит к формированию диффузионной зоны азота глубиной 36-47 мкм и к образованию в поверхностном слое нитридов Ti₂N, TiN и Ti₃AlN, обеспечивающих высокую микротвердость поверхности. Показано, что образование упрочнённого азотом поверхностного слоя контролируется диффузией азота в мелкодисперсной смеси β - и вторичной $\alpha_2(\alpha)$ -фаз бимодальной структуры.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Доказана возможность и эффективность применения комплексной технологии обработки опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti_3Al , включающей термоводородную обработку, водородное пластифицирование и вакуумное ионно-плазменное азотирование, для повышения технологических, механических и эксплуатационных свойств сплава.

2. Разработана водородная технология прокатки листов толщиной 2 мм из литого сплава $Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr$, включающая наводороживающий отжиг сутунки размерами 150x80x20мм при температуре 850°C до концентрации водорода 0,44%, прокатку за 18 проходов при температурах от 950 до 800°C и двухступенчатый вакуумный отжиг при температурах 550°+950°C или 550°+850°C. Полученный полуфабрикат имеет высокий уровень прочностных свойств при нормальной ($\sigma_B = 1190$ МПа) и рабочей (700°C) температурах ($\sigma_B = 780$ МПа) при уровне пластичности, характерной для сплавов на основе Ti_3Al . Реализованные режимы прокатки соответствуют режимам, применяемым для промышленных жаропрочных титановых сплавов.

3. Разработана и реализована на листовых образцах сплава $Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr$ технология вакуумного ионно-плазменного азотирования при температурах 600 и 650°C. Технология позволила достичь уровня микротвердости поверхности листов 5390-5810МПа, глубины упрочнённого азотом поверхностного слоя до 47 мкм, существенно повысить сопротивление солевой коррозии, жаростойкость при температуре 700°C и сопротивление эрозионному воздействию.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных учёных, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический и рентгеноструктурный анализы, испытания на растяжение и сжатие при нормальной и повышенной температурах, испытания на коррозионную стойкость, жаростойкость, измерение микротвердости.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве $Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr$, дополнительно легированном водородом, при термическом воздействии.

2. Влияние содержания водорода, фазового состава и температуры на сопротивление деформации сплава при осадке.

3. Разработка опытной технологии прокатки листовых полуфабрикатов из водородосодержащего сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr.

4. Влияние структуры, сформированной при темповодородной обработке, на механические свойства листовых образцов сплава 14Al-3Nb-3V-0,5Zr при нормальной и повышенной температурах.

5. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на фазовый состав, микротвердость, микрогеометрию поверхности листов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr.

6. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на сопротивление сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr солевой коррозии, термическому окислению и эрозионному воздействию.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения, испытания и измерения проводились в соответствии с требованиями ГОСТ, достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных, полученных различными методами, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Апробация результатов

Материалы работы доложены на 11 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на III Международной научной школе молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, 2014), на Международных конференциях «Ti в СНГ» (Украина, г. Донецк, 2013 г.; Усть-Каменогорск, 2015 г.), на конференции «Проблемы производства слитков и полуфабрикатов из сложнолегированных и интерметаллидных титановых сплавов» (Москва, ВИАМ, 2015), на XVI и XVII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металлургов – молодых ученых (Екатеринбург, 2015, 2016), на 8-ом Всероссийском молодежном конкурсе научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики» (Москва, МАИ, 2016), на XL, XLI, XLII и XLIII Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, МАТИ, 2014, 2015; МАИ, 2016, 2017 гг.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 10 научных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах, входящих в

перечень ВАК, получен патент РФ на изобретение. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 149 страниц, включая 48 рисунков, 19 таблиц и список литературы из 124 наименований.

Основное содержание работы

Глава 1. Состояние вопроса

В главе дан анализ используемых отечественных жаропрочных сплавов и проведено их сопоставление по характеристикам жаропрочности. Рассмотрены вопросы, связанные с разработкой сплавов на основе интерметаллидов титана. Показано, что такие сплавы обладают более высокой удельной прочностью при повышенных температурах и рассчитаны для эксплуатации при температурах до 700⁰С. Однако низкая технологичность при горячей обработке давлением и недостаточная пластичность при нормальной температуре этих сплавов не только затрудняет, но и в ряде случаев исключает возможность изготовления из них некоторых видов полуфабрикатов и изделий.

Проведенный анализ научных публикаций показал, что одним из эффективных способов управления структурой и, соответственно, комплексом свойств жаропрочных титановых сплавов, особенно на интерметаллидной основе, является термоводородная обработка (ТВО). Кратко изложены ее научные основы, приведены различные технологические схемы ТВО, позволяющие эффективно управлять структурой сплавов. Показана возможность применения водородных технологий для повышения технологической пластичности труднодеформируемых сплавов на основе титана и его интерметаллидов.

Рассмотрены требования, предъявляемые к изделиям из жаропрочных титановых сплавов по уровню и стабильности физико-механических и эксплуатационных характеристик, в том числе по жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости, сопротивлению эрозионному воздействию и другим.

На основе анализа литературных источников поставлена цель работы и сформулированы конкретные задачи исследований.

Глава 2. Объекты и методы исследования¹

Исходным материалом для проведения исследований был опытный сплав

¹ Основные экспериментальные результаты получены на оборудовании ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

на основе алюминиды титана Ti₃Al (Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, масс. %). Химический состав сплава приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав опытного сплава на основе алюминиды титана

Сплав	Массовая доля химического элемента, %						
	Основные элементы						
	Ti	Al	V	Fe	Sn	Nb	Zr
Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr	основа	13,8	3,14	0,15	0,04	3.27	0,55

Слитки сплава Ø70 мм и высотой 450 мм были получены индукционной плавкой в печи с секционным водоохлаждаемым тиглем. Металлографические и рентгеноструктурные исследования проводили на образцах размерами 15×15×15 мм, вырезанных из слитка.

Наводороживание образцов проводили в установке Сиверта в среде высокочистого газообразного водорода до концентраций 0,2; 0,4; и 0,6%² в интервале температур 900 – 950°С с последующим охлаждением до нормальной температуры. Количество введенного водорода определяли по привесу образцов с помощью точных электронных лабораторных весов A&D HR-150AG. Вакуумный отжиг проводили в печи модели «ВЕГА-3М» в интервале температур 550-950°С. Концентрация водорода после вакуумного отжига определялась спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/РСІ и не превышала 0,006%.

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m при увеличениях до 1000 крат.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре модели ДРОН-4 в фильтрованном медном (CuK_α) излучении. По результатам рентгеновской съемки проводили качественный и количественный анализ фазового состава.

Испытания на осадку проводили согласно ГОСТ 8817-82 на универсальной испытательной машине FP-100 с усилием 100 кН со скоростью деформации 2,7×10⁻³ с⁻¹.

Механические свойства определяли в соответствии с ГОСТ 1497–84 при температуре 20°С и ГОСТ 9651-84 при температуре 700°С.

Вакуумное ионно-плазменное азотирование осуществлялось в модифицированной установке «Булат-6Т» в смеси газов азота и аргона при температурах 600 и 650°С. На часть образцов после азотирования наносили

² Здесь и далее по тексту содержание водорода и других элементов указано в масс. %.

слой нитрида титана TiN конденсационным методом.

Исследование стойкости к солевой коррозии образцов проводили потенциодинамическим методом в 3%-ном водном растворе NaCl в условиях естественной аэрации при комнатной температуре.

Стойкость образцов к эрозионному воздействию определяли путем обдува их поверхности потоком сжатого воздуха, содержащего микросферы размером 80–120 мкм из алюмоборосиликатного стекла (т.н. «матирование») с последующим измерением параметра R_a и его сравнением с исходным значением.

Жаростойкость образцов определяли по их абсолютному и относительному привесу после выдержек в печи с воздушной атмосферой при температуре 700°C в течение 1, 2, 5, 10, 15 и 20 часов.

Измерение микротвердости проводили на приборе MicroMet 5101 с нагрузкой 0,5 Н, с использованием программного комплекса NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики.

Глава 3. Влияние содержания водорода на фазовый состав, структуру и деформируемость опытного сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

Методами металлографического и рентгеноструктурного анализов установлено, что фазовый состав сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в исходном литом состоянии и после наводороживающего отжига до 0,2-0,6% представлен α_2 - и β - фазами, причем объемная доля β - фазы возрастает с увеличением содержания водорода. α_2 -фаза сохраняет пластинчатую морфологию, характерную для структуры сплава в литом состоянии.

Установлено влияние температуры нагрева под закалку на фазовый состав сплава. Показано, что при закалке из α -области в сплаве с содержанием водорода от исходного (0,006%) до 0,6% реализуется мартенситное $\beta - \alpha''$ превращение.

Методом пробных закалок с последующим металлографическим и рентгеноструктурным анализом образцов уточнена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,6% масс. и температур от 800 до 1150°C. Показано, что температура $\alpha_2 + \beta / \beta$ - перехода снижается в этом интервале концентраций с 1150 до 1050°C почти линейно.

Методом металлографического и рентгеноструктурного анализа закаленных образцов определено влияние концентрации водорода и температуры на соотношение объемных долей α_2 и β -фаз в $(\alpha_2 + \beta)$ - области (рис. 1). Установлено, что наиболее резкое снижение количества α_2 -фазы

происходит при увеличении температуры выше 1000 - 1050°C в сплаве с 0,6-0,2% водорода и выше 1100°C в сплаве с исходным содержанием водорода. Это связано с интенсификацией процессов разупорядочения α_2 -фазы и последовательных $\alpha_2 \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ -превращений.

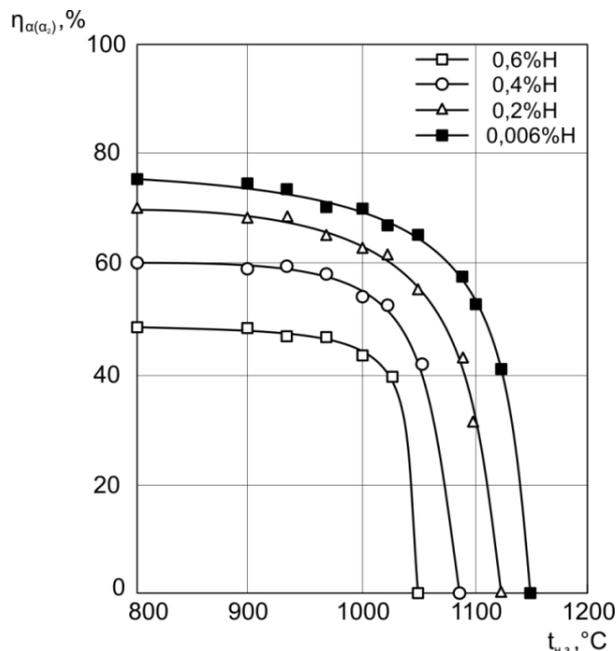


Рисунок 1 – Температурные зависимости объемной доли α_2 -фазы в сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с разным содержанием водорода.

Для определения влияния водорода на сопротивление сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr горячей пластической деформации проведены испытания образцов литого сплава (диаметр 10 мм, высота 13 мм) на осадку при температурах от 850 до 1050°C при скорости деформации $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Установлено существенное снижение удельных усилий осадки с увеличением содержания водорода в образцах при всех исследованных температурах испытаний (рис. 2 а). Показано, что повышение содержания водорода до 0,6% в наибольшей степени (на 190-200 МПа) снижает максимальное удельное усилие осадки (q_{max}) при температурах 850 - 950°C (рис. 2 а). Максимальное деформационное разупрочнение сплава ($\Delta q = (q_{max} - q_i)/q_{max}$), обусловленное динамической рекристаллизацией α_2 -фазы, реализуется в сплаве с 0,2% водорода при температуре 900°C, в сплаве с 0,4-0,6% водорода при температуре 850°C, а также в ненаводороженном сплаве при всех исследованных температурах деформации (рис. 2 б).

Таким образом наилучшие условия проявления эффекта водородного пластифицирования – низкое сопротивление деформации и наибольшее деформационное разупрочнение достигаются в сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с 0,4-0,6%Н при температурах 850-950°C при объемной доле α_2 -фазы на уровне

50-60% (см. рис. 1, 2). Эти концентрации водорода обеспечивают также возможность формирования в сплаве структур бимодального типа при последующем вакуумном отжиге.

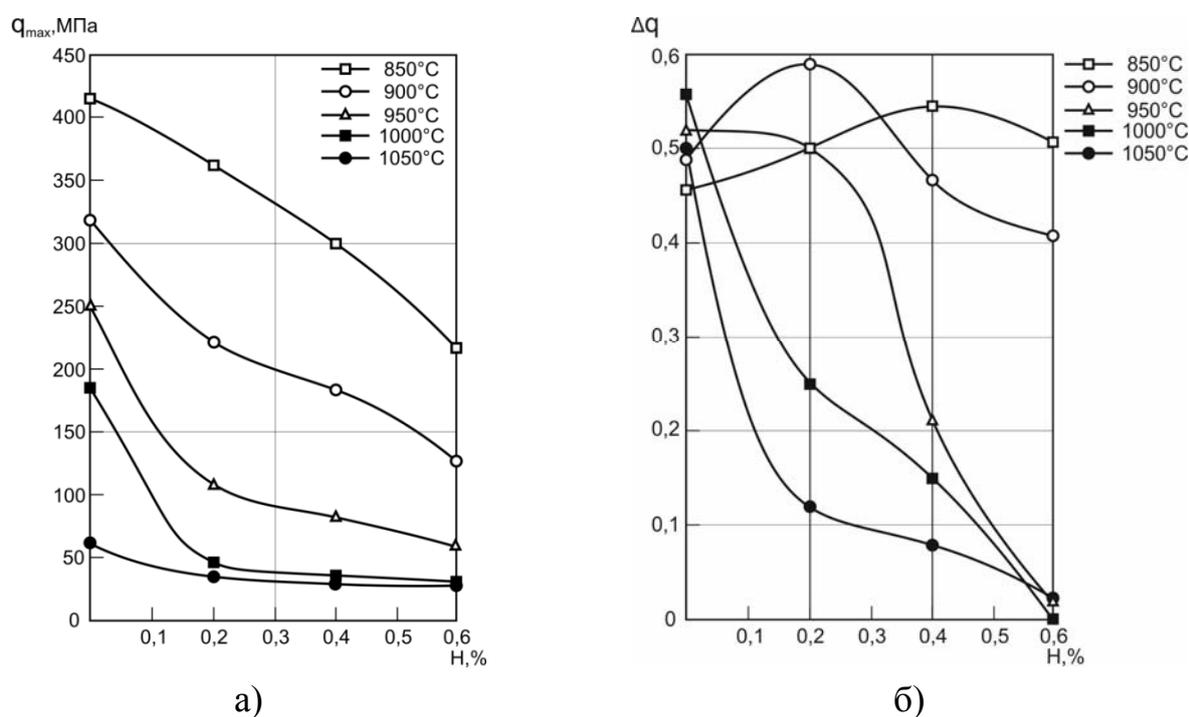


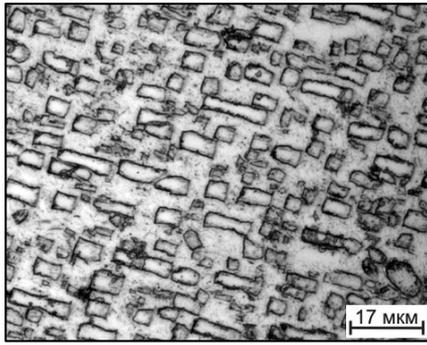
Рисунок 2 - Зависимость удельных усилий осадки (q_{max}) и величины деформационного разупрочнения (Δq) от содержания водорода в сплаве Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr и температуры деформации.

На основе полученных результатов была разработана и опробована опытная технология прокатки листовых полуфабрикатов из литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr. Сутунки размерами 150x80x20 мм, вырезанные из слитка, наводороживали до концентрации 0,44%.

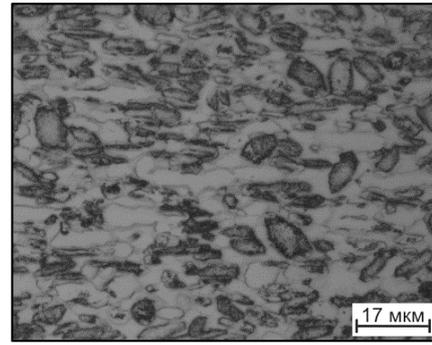
Деформацию заготовок осуществляли на прокатном стане ДУО-380 за 18 проходов с суммарной степенью обжатия 90%, причем степень обжатия за один проход ограничивалась мощностью прокатного стана, а не технологической пластичностью сплава. Прокатку заготовки до толщины 10 мм проводили при начальной температуре деформации 950°C, до толщины 5 мм – при 850°C и до 2 мм – при 800°C.

В структуре полученной заготовки толщиной 10 мм (рис. 3 а) наблюдалась фрагментация пластин, вытянутых в направлении прокатки.

Прокатка при температуре 800°C до толщины 2 мм приводит к формированию в листе более мелкодисперсной структуры с рекристаллизованной α_2 -фазой квазиглобулярной морфологии (рис. 3 б).



а)



б)

Рисунок 3 – Микроструктура листовых заготовок толщиной 10 мм (а) и 2 мм (б), после горячей прокатки в наводороженном состоянии.

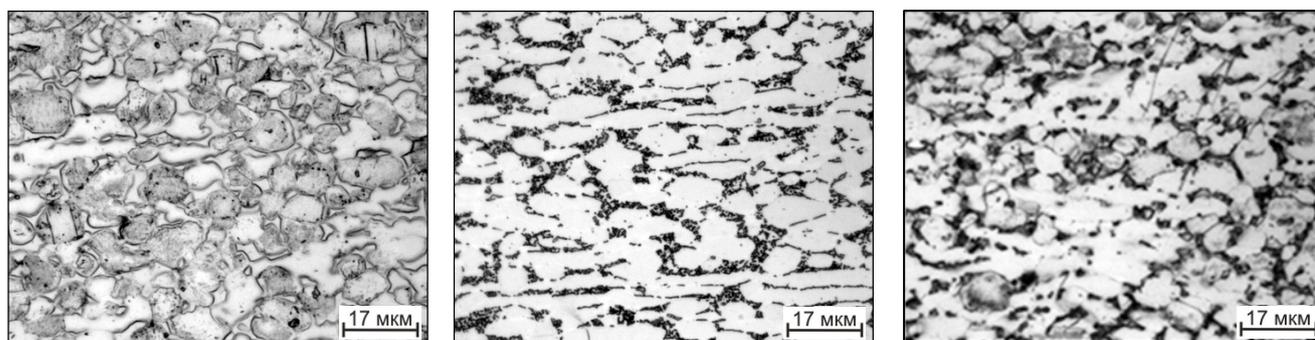
Глава 4. Влияние термической обработки и вакуумного отжига на структуру и механические свойства сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

На образцах, вырезанных из полученных листовых заготовок толщиной 2 мм, исследовано формирование фазового состава и структуры сплава с 0,44% водорода в процессе изотермического распада β -фазы при температуре 550°C, а также отжига в вакууме при температурах 850 и 950°C. Для получения ($\alpha_2+\beta$)-структуры с объемной долей α_2 -фазы не менее 50% образцы предварительно закачивали в воде с температуры 1030°C (из $\alpha_2+\beta$ -области).

В результате одноступенчатого вакуумного отжига при температурах 850 и 950°C в сплаве формируется равновесная ($\alpha_2+\beta$)-структура с равноосной рекристаллизованной α_2 -фазой и прослойками β -фазы (рис. 4 а). Объемная доля α_2 -фазы составляет около 90%.

В процессе низкотемпературного (550°C) старения в вакууме происходит распад водородосодержащей метастабильной β -фазы с образованием мелкодисперсной вторичной α_2 -фазы. При последующем вакуумном отжиге при температуре 850°C в образцах формируется структура с объемной долей первичной глобулярной α_2 - фазы около 50%, мелкодисперсной вторичной α_2 - и β -фазами (в прослойках), в соотношении 40% и 10%, соответственно (рис. 4 б). При температуре второй ступени вакуумного отжига 950°C заметно укрупнение структурных составляющих первичной α_2 -фазы (рис. 4 в). Объемная доля первичной α_2 - фазы возрастает до ~ 70%.

Исследовано влияние параметров структуры на механические свойства опытного сплава при нормальной и повышенной температурах. Результаты испытаний при нормальной температуре показали, что наилучшее сочетание прочностных и пластических характеристик достигается в сплаве с бимодальной структурой, содержащей около 70% первичной α_2 -фазы, а при температуре испытания 700°C – у сплава с 50% первичной α_2 -фазы (табл. 2).



а) б) в)

Рисунок 4 - Микроструктура листов толщиной 2 мм из сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr после одноступенчатого вакуумного отжига при температуре 850°C (а) и двухступенчатого вакуумного отжига при температурах 550 + 850°C (б) и 550 + 950°C (в).

Таблица 2 - Механические свойства сплава Ti–14Al–3Nb–3V–0,5Zr с различной структурой при температурах 20 и 700°C

Режим обработки	Тем-ра вакуумного отжига, °C	Кол-во первичной α_2 -фазы, %	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU, МДж/м ²
Наводороживающий отжиг сутунки при 850°C до 0,44%, прокатка при 950-800°C	550+850	50	$\frac{1170}{780}$	$\frac{1020}{710}$	$\frac{1,7}{36,0}$	$\frac{2,2}{44,0}$	$\frac{0,08}{-}$
	550+950	70	$\frac{1190}{730}$	$\frac{1060}{630}$	$\frac{3,1}{38,2}$	$\frac{3,9}{46,7}$	$\frac{0,11}{-}$
	850	90	$\frac{1110}{710}$	$\frac{980}{620}$	$\frac{3,6}{39,0}$	$\frac{4,8}{48,2}$	$\frac{0,16}{-}$

Примечание: в числителе результаты испытаний при нормальной температуре, в знаменателе при температуре испытания 700°C.

Максимальные показатели пластичности и ударной вязкости при обеих температурах испытаний достигаются у образцов с преимущественно глобулярной первичной α_2 - фазой.

Глава 5. Влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на структурное состояние, физико-химические и эксплуатационные свойства сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr

При выборе режимов вакуумного ионно-плазменного азотирования образцов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr учитывали, что прочность межзатомной

связи в упорядоченной кристаллической решетке α_2 -фазы существенно выше, чем в β -фазе сплавов на основе титана. Это приводит к частичной блокировке междоузлий решетки, повышению энергии активации и снижению интенсивности диффузии азота, а также уменьшению его растворимости, особенно в первичной α_2 -фазе. В этих условиях преобладающую роль в формировании диффузионной зоны азота должна играть мелкодисперсная смесь β - и вторичной α_2 -фаз, имеющая высокую протяженность межфазных границ.

Учитывая это, температуру азотирования выбрали равной 600 и 650°C, а продолжительность процесса, соответственно 1 час и 40 минут, что на 50 - 100°C выше и в среднем на 20 минут дольше, чем для титановых сплавов. Исследования проводили на листовых образцах с бимодальной структурой, содержащей около 50% первичной α_2 -фазы.

Проведенный рентгеноструктурный анализ поверхности азотированных образцов показал, что после азотирования в их структуре присутствуют обогащённые азотом α_2 - и β - фазы, а также ϵ -нитрид Ti_2N и сложный нитрид Ti_3AlN (рис. 5). Светло-желтый цвет поверхности образцов косвенно свидетельствует о наличии на ней нитрида TiN , однако его слой исключительно тонок, что не позволило достоверно выявить этот нитрид рентгеновским методом.

Исследования изменения микротвердости по глубине поверхностного слоя образцов, азотированных при 600°C, проведенные методом «косого» шлифа, показали, что глубина диффузионной зоны азота больше (порядка 45-50 мкм.), а поверхностная микротвердость меньше (5390 МПа), чем у образцов, азотированных при 650°C (34-38 мкм., 5810 МПа). Это связано с образованием большего количества стабильных при этих температурах нитридов TiN и Ti_3AlN на ранних стадиях процесса нитрогенизации и недостатком «свободных» атомов азота для диффузии вглубь металла.

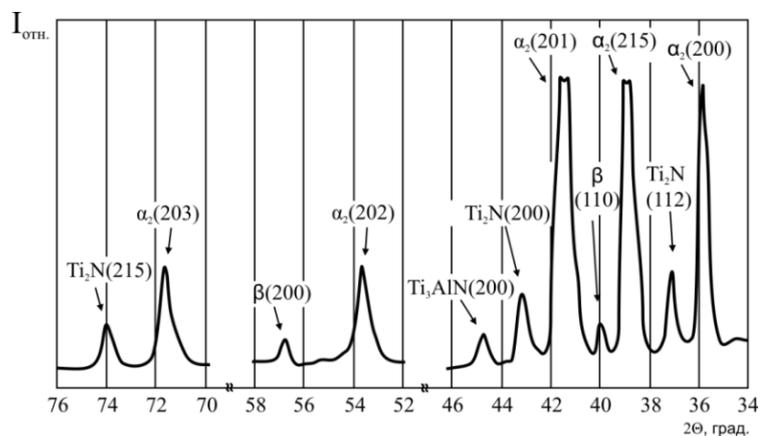


Рисунок 5 – Участки дифрактограмм образцов, подвергнутых ВИПА при температуре 600°C, 1 час.

Коррозионную стойкость материала исследовали по характеру изменения его электродного потенциала в процессе выдержки в 3% водном растворе NaCl, а также по величине установившегося (стационарного) значения электродного потенциала ($E_{ст}$). Для исследований использовали образцы со шлифованной и механически полированной после ТВО поверхностью.

Установлено что, применение ВИПА позволяет значительно улучшить коррозионные свойства образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr – повысить их стационарные потенциалы и почти на порядок снизить плотность тока пассивного состояния (рис. 6). Шлифованные образцы после применения ВИПА имеют более низкую коррозионную стойкость, чем полированные.

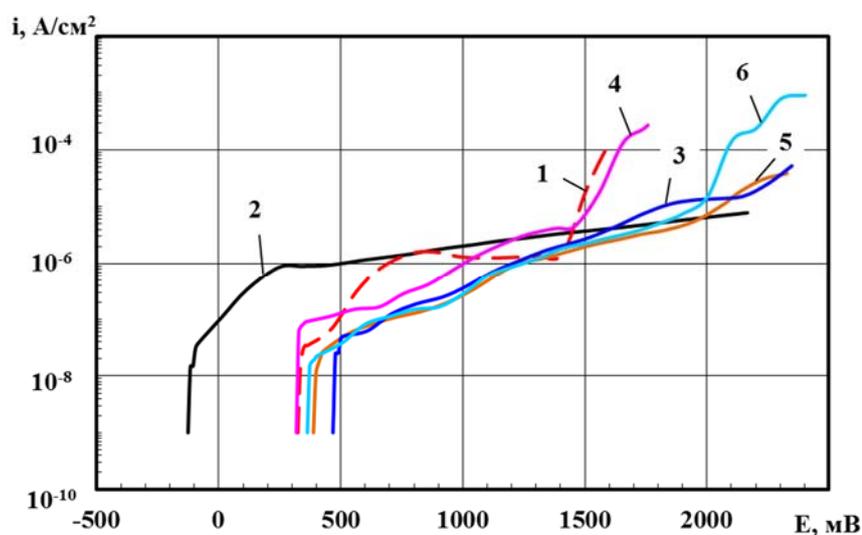


Рисунок 6 - Анодные поляризационные кривые образцов из сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, полученные в 3%-ном водном растворе NaCl: 1 – шлифованная поверхность; 2 – полированная поверхность; 3 – полированная поверхность и ВИПА; 4 – шлифованная поверхность и ВИПА; 5 – полированная поверхность и ВИПА с нанесением покрытия TiN; 6 – шлифованная поверхность и ВИПА с нанесением покрытия TiN.

Дополнительное нанесение покрытия монокрида титана TiN конденсационным методом (после проведения ВИПА) не оказывает значительного влияния на коррозионную стойкость полированных образцов. Для шлифованных образцов TiN покрытие повышает коррозионную стойкость, уменьшая плотность тока пассивного состояния $i_{пас}$ и повышая потенциал питтингообразования.

Испытания образцов на высокотемпературное окисление в печах с воздушной атмосферой при температуре 700°C показали практически линейную временную зависимость относительного привеса (рис. 7).

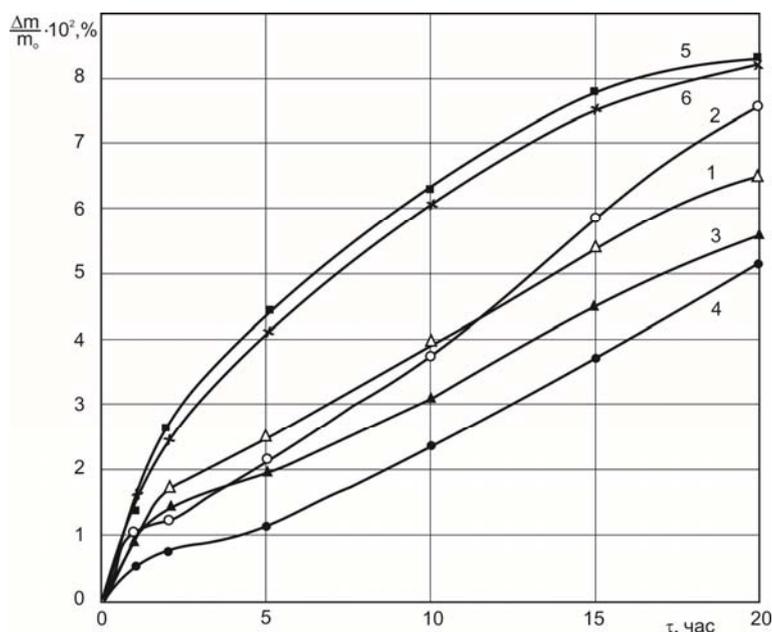


Рисунок 7 - Влияние времени выдержки при температуре 700°C на относительное изменение массы образцов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr: 1 – шлифованная поверхность; 2 – полированная поверхность; 3 – шлифованная поверхность + ВИПА; 4 – полированная поверхность + ВИПА; 5 – шлифованная поверхность + ВИПА + TiN; 6 – полированная поверхность + ВИПА + TiN. Δm – изменение массы, m_0 – исходная масса образцов.

Образцы после ВИПА имели наименьший привес, причем минимальные значения привеса при всех временах выдержки были зафиксированы у образцов с предварительно полированной поверхностью. При этом скорость привеса у азотированных образцов была близка к скорости окисления образцов в исходном состоянии. Таким образом, ВИПА повышает жаростойкость сплава, по крайней мере, при исследованных временах выдержки и температуре.

Привес образцов с TiN имеет более высокие значения, чем у образцов в исходном состоянии и после ВИПА при выдержках до 20 часов. Однако скорость окисления образцов с TiN-покрытием в процессе выдержки постоянно снижается и к концу процесса имеет минимальное значение, в 2,5 раза меньшее, чем у остальных образцов.

Исследования эрозионной стойкости сплава проводили на шлифованных и полированных образцах с бимодальной структурой в исходном состоянии (после ТВО с вакуумным отжигом при температурах 550 + 850°C); после ТВО и ВИПА при 600°C; после ТВО, ВИПА и нанесения TiN – покрытия. Для оценки влияния на эрозионную стойкость оксидного (или оксинитридного) поверхностного слоя испытывали также образцы, подвергавшиеся до этого испытанию на жаростойкость.

Сопrotивление эрозионному воздействию оценивали по изменению параметра шероховатости R_a , который до испытания составлял 0,04 мкм и 0,27

мкм, соответственно, у полированных образцов и шлифованных образцов.

Установлено, что образцы с исходной полированной поверхностью обладают наименьшей стойкостью к эрозионному воздействию. ВИПА, особенно в сочетании с дополнительным нанесением нитрида титана, в наибольшей степени повышают эрозионную стойкость (рис. 8). Шлифование поверхности само по себе существенно улучшает стойкость к эрозии, за счет упрочнения поверхности вследствие наклепа при механической шлифовке. ВИПА таких образцов не приводит к улучшению эрозионной стойкости, т.к. температурное воздействие при азотировании (600°C) «снимает» наклеп. Образование оксидных (оксинитридных) слоев практически нивелирует влияние азотирования и нанесения нитридного покрытия на эрозионную стойкость. Однако в целом образцы со шлифованной поверхностью после окисления показывают более высокое сопротивление эрозионному воздействию, чем полированные, при всех режимах обработки.

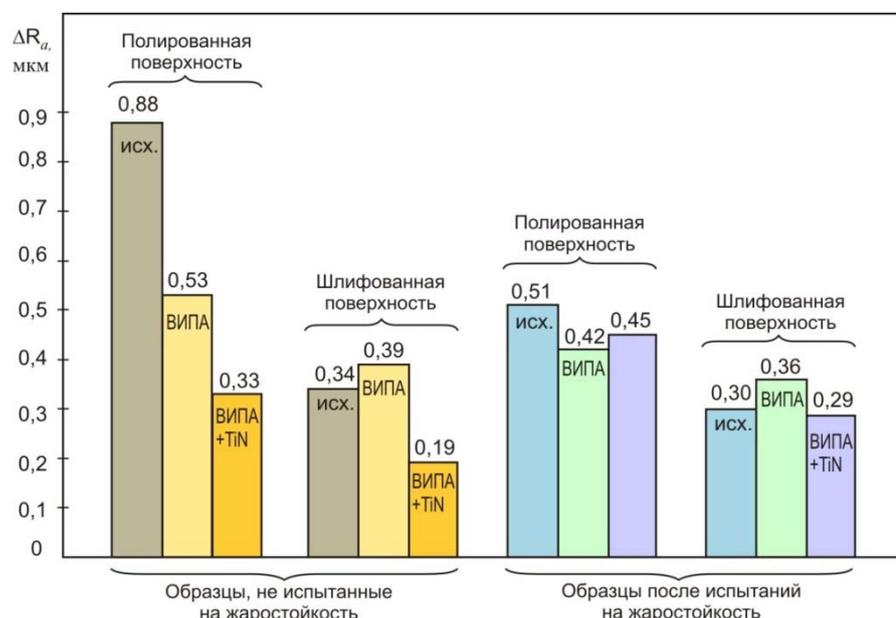


Рисунок 8 - Изменение параметра шероховатости образцов, подвергнутых различной обработке, в результате испытаний на эрозионную стойкость.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Методом пробных закалок с последующим металлографическим и рентгеноструктурным анализом образцов уточнена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,6% масс. и температур от 800 до 1150°C . Показано, что температура $\alpha_2 + \beta/\beta$ - перехода снижается в этом интервале концентраций с 1150 до 1050°C почти линейно.

2. Определено влияние концентрации водорода и температуры на соотношение объемных долей α_2 и β -фаз в $(\alpha_2 + \beta)$ - области. Установлено, что

наиболее резкое снижение количества α_2 -фазы происходит при увеличении температуры выше 1000 - 1050°C в сплаве с 0,6-0,2% водорода и выше 1100°C в сплаве с исходным содержанием водорода. Это связано с интенсификацией процессов разупорядочения α_2 -фазы и последующего растворения β -фазы.

3. Установлено влияние содержания водорода и температуры на сопротивление литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr пластической деформации при осадке в интервале температур 850 – 1050°C. Показано, что повышение содержания водорода до 0,6% в наибольшей степени (на 190-200 МПа) снижает максимальное удельное усилие осадки (q_{\max}) при температурах 850 - 950°C. Максимальное деформационное разупрочнение сплава, за счет динамической рекристаллизации α_2 -фазы, реализуется в сплаве с 0,2% водорода при температуре 900°C, в сплаве с водородом 0,4-0,6% при температуре 850°C, а также в ненаводороженном сплаве при всех исследованных температурах деформации.

4. Установлено, что оптимальным интервалом концентрации водорода для наиболее полного проявления эффекта водородного пластифицирования литого сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при температурах 950 - 850°C, а также возможности формирования бимодальных структур при последующем вакуумном отжиге является интервал 0,4 - 0,6%.

5. Предложена и реализована технология прокатки листов толщиной 2мм из сутунки размерами 150x80x20 мм сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr в литом состоянии, наводороженной до концентрации 0,44%, за 18 проходов с суммарной степенью обжатия 90% при температурах от 950 до 800°C. Установлено, что деформация в ($\alpha_2+\beta$)- области приводит к фрагментации и последующей сфероидизации исходных пластин α_2 -фазы с увеличением степени накопленной деформации.

6. Установлены закономерности фазовых превращений и формирования структуры сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с 0,44% водорода при распаде водородосодержащей метастабильной β -фазы в процессе старения в вакууме при температуре 550°C и последующего вакуумного отжига при температурах 850 и 950°C. Разработаны двухступенчатые режимы термовакuumной обработки, формирующие бимодальную структуру сплава с объемной долей первичной α_2 -фазы (размером 4-5 мкм) в 50 и 70%, соответственно, и мелкодисперсной смесью вторичной α_2 -фазы и β -фазы.

7. Определены кратковременные механические свойства сплава при температурах 20 и 700°C. Показано, что наибольшие прочностные характеристики при нормальной температуре достигаются у сплава с объемной долей первичной глобулярной α_2 - фазы 70%, а при температуре испытания

700°C – у сплава с 50% этой фазы. Максимальные показатели пластичности и ударной вязкости при обеих температурах испытаний достигаются у образцов с преимущественно глобулярной первичной α_2 - фазой.

8. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr с бимодальной структурой при температурах 600 и 650°C приводит к образованию в поверхностном слое нитридов Ti₂N, TiN и Ti₃AlN. Азотирование при температуре 650°C обеспечивает более высокую, чем при 600°C, микротвердость (5810 МПа), но меньшую глубину упрочненной диффузионной зоны азота (36 мкм) и вызывает образование на поверхность пор.

9. Показано, что образование упрочненного азотом поверхностного слоя происходит в основном за счет диффузии азота в мелкодисперсной смеси β - и вторичной $\alpha(\alpha_2)$ - фаз бимодальной структуры сплава.

10. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при 600°C в наибольшей степени повышает коррозионную стойкость (стойкость к солевой коррозии) сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr при условии предварительной полировки поверхности образцов. Дополнительное после азотирования нанесение покрытия нитрида титана TiN заметно повышает сопротивление солевой коррозии шлифованных образцов.

11. Показано, что вакуумное ионно-плазменное азотирование повышает жаростойкость сплава на основе Ti₃Al при температуре 700°C. Нанесение нитридного покрытия оказывает сложное влияние на жаростойкость. Привес образцов с TiN имеет более высокие значения, чем у образцов в исходном состоянии и после ВИПА при выдержках до 20 часов. Однако скорость окисления образцов с TiN-покрытием в процессе выдержки постоянно снижается и к концу процесса имеет минимальное значение, в 2,5 раза меньшее, чем у остальных образцов.

12. Установлено, что вакуумное ионно-плазменное азотирование при 600°C с дополнительным нанесением покрытия TiN в наибольшей степени повышает стойкость сплава как с полированной, так и со шлифованной поверхностью к эрозионному воздействию.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Список публикаций в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК

1. *Ильин, А.А.* Формирование термически стабильной структуры в титановом сплаве с повышенным содержанием алюминия при термоводородной обработке / *Ильин А.А., Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Пожого В.А.* // Титан. 2012. – №2. с. 4-10.

2. *Мамонов, А.М.* Использование водородных технологий при

производстве деформированных полуфабрикатов из сплава на основе алюминиды титана с повышенным комплексом механических свойств / *Мамонов А.М., Скворцова С.В., Овчинников А.В., Спектор В.С., Гвоздева О.Н., Пожого В.А.* // Титан. 2013. – №2. с. 13-17.

3. *Ильин, А.А.* Управление структурой и свойствами полуфабрикатов из алюминиды титана методами водородной обработки / *Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Пожого В.А., Умарова О.З.* // Технология легких сплавов. 2013. -№3 с. 28-34.

4. *Скворцова, С.В.* Формирование термически стабильной композитной структуры в титановом сплаве с повышенным содержанием алюминия при вакуумном отжиге / *Скворцова С.В., Спектор В.С., Гвоздева О.Н.* // Титан. 2014. – №2. с. 11-15.

5. *Мамонов, А.М.* Влияние комплексной технологии обработки на структурное состояние, физико-химические и эксплуатационные свойства сплава на основе алюминиды титана / *Мамонов, А.М., Чернышева Ю.В., Сарычев С.М., Нейман А.П., Пожого В.А.* // Титан. 2015. – №3. с. 38-45.

6. *Скворцова, С.В.* Влияние термоводородной обработки на термическую стабильность структуры и комплекса механических свойств титанового сплава с повышенным содержанием алюминия / *Скворцова, С.В., Афонина М.Б., Гвоздева О.Н., Ручина Н.В., Пожого В.А.* // Титан. 2015. – №4. с. 12-16.

7. *Скворцова, С.В.* Водородная технология как эффективный технологический способ управления структурой, механическими и технологическими свойствами сплавов на основе титана и алюминиды титана / *Скворцова, С.В., Гвоздева О.Н., Пожого В.А., Слезов С.С., Ягудин Т.Г.* // Титан. 2016. – №4. с. 28-32.

8. *Умарова, О.З.* Формирование структуры и механические свойства жаропрочного сплава на основе алюминиды титана при термической обработке / *Умарова О.З., Пожого В.А., Бурашнина Р.Р.* // Вестник Московского Авиационного института. 2017. – Т. 24. №1. с. 160-169.

Список публикаций в других научных журналах и сборниках трудов

1. *Пожого, В.А.* Влияние термической обработки на формирование структуры в сплаве на основе Ti_3Al , дополнительно легированного водородом / *Пожого В.А., Гвоздева О.Н.* // Сб. тезисов докладов ММНК «XLII Гагаринские чтения». – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2016. – Т. 4. с. 426-427.

2. *Гвоздева, О.Н.* Влияние структуры, сформированной при термоводородной обработке, на комплекс механических свойств сплава на основе Ti_3Al / *Гвоздева О.Н., Пожого В.А., Лукашук А.А.* // Сб. тезисов

докладов ММНК «XLIII Гагаринские чтения – 2017» – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017. – с. 239-240.

3. Патент РФ №2525003, 2014г. / Сплав на основе алюминиды титана и способ обработки заготовок из него / Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В., Спектор В.С., Пожого В.А., и др., всего 7 человек // Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 Июня 2014г.