

Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева

УДК 669.2.017:620.18

На правах рукописи

АЛИМЖАНОВА АЛИЯ МАРГУЛАНОВНА

**Разработка перспективных сплавов на основе титана с высоким
уровнем механических и технологических свойств**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Смагулов Д.У.
доктор технических наук,
профессор КазННТУ
им. К.И. Сатпаева, Казахстан

Белов Н.А.
доктор технических наук,
профессор НИТУ «МИСиС»,
Москва

Республика Казахстан
Алматы, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ	6
	ВВЕДЕНИЕ	7
1	ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ	14
1.1	Промышленные титановые сплавы	14
1.2	Влияния легирующих элементов на свойства титановых сплавов	20
1.3	Краткие сведения о гамма-сплавах на основе алюминидов титана	26
1.4	Приготовление гамма-сплавов на основе Ti-Al в вакуумной дуговой печи с использованием лигатур	32
	Выводы по разделу 1	34
2	ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	36
2.1	Исходные материалы	36
2.2	Методика приготовления лигатур Nb-Al и Mo-Al	37
2.3	Методика термообработки образцов из титановых сплавов	37
2.4	Определение плотности лигатур	38
2.5	Методика термической обработки сплавов	39
2.6	Методика исследования фазового состава и структуры сплавов	39
2.7	Методика определения механических свойств образцов титановых сплавов	41
2.8	Методика определения рентгенофазового анализа порошковых материалов ДРОН-4	44
2.9	Методика компьютерного расчета фазовых диаграмм многокомпонентных систем	46
	Выводы по разделу 2	50
3	КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИТАНА	51
3.1	Количественный анализ фазового состава сплавов системы Ti-Al-Mo-Nb	51
3.1.1	Расчет политермических разрезов фазовых диаграмм системы Ti-Al-Mo-Nb	51
3.1.2	Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы Ti-Al-Mo-Nb	53
3.1.3	Фазовый состав сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo	54
3.2	Количественный анализ фазового состава сплавов системы Ti-Al-V-Mo-Zr	58

3.2.1	Политермические разрезы фазовой диаграммы системы Ti-Al-V-Mo-Zr	58
3.2.2	Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы Ti-Al-V-Mo-Zr	59
3.2.3	Фазовые превращения в сплавах системы Ti-Al-V-Mo-Zr	60
3.3	Количественный анализ фазового состава сплавов систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V-Mo-Cr	62
3.3.1	Политермические разрезы фазовых диаграмм систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V-Mo-Cr	63
3.3.2	Изотермические разрезы фазовых диаграмм систем Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-V-Mo-Cr	64
3.3.3	Фазовый состав сплавов систем Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-V-Mo-Cr	65
	Выводы по разделу 3	67
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА	68
4.1	Выбор состава и разработка способа приготовления лигатур на основе Nb-Al и Mo-Al	68
4.2	Разработка оптимальных режимов термической обработки γ -сплава системы Ti-Al-Nb-Mo	74
4.3	Механические свойства γ -сплава системы Ti-Al-Nb-Mo после ГИП обработки	77
4.4	Результаты рентгенофазового анализа образцов	83
4.5	Микроструктура и фрактографический анализ мест изломов разорванных образцов	86
4.6	Разработка оптимальных режимов термической обработки псевдо α -сплава системы Ti-Al-Mo-V-Zr	92
	Выводы по разделу 4	97
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	103
	ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения в учебный процесс	111
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б Документ об участии в научной работе	112
	ПРИЛОЖЕНИЕ В Патент на изобретение	114
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г Сертификат	115

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.12–93 - Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила

ГОСТ 8.417–81 - Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин

ГОСТ 9450–76 - Измерение микротвердости

ГОСТ 9012–59 - Измерение твердости по Бринеллю

ГОСТ 1583–93 - Металлы. Методы испытаний на растяжение

ГОСТ 3443–87 - Оптическая металлография

Р 50–54–52–88 - Рентгеновская дифрактометрия

ГОСТ 21006–75 - Электронная просвечивающая и растровая микроскопия.

ASTM B367–09. Стандартные технические условия для отливок из титана и титановых сплавов

ГОСТ 5197–85, СТ СЭВ 4839–84, СТ СЭВ 4751–84, СТ СЭВ

4840–84, ГОСТ 26790–85, ГОСТ 27758–88. Основные термины, применяемые в вакуумной технике

ГОСТ 11069–2001 – Металлический алюминий

ТУ 95.46–82 – Цирконий металлический

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- (Ti) – титановый твердый раствор
(Al) – алюминиевый твердый раствор
TL – температура ликвидус
TS – температура солидус
TNS – температура неравновесного солидуса
ΔT – интервал кристаллизации
ФД – фазовая диаграмма
ЖТС – жаропрочный титановый сплав
ТС – термодинамические свойства
ОЦК – объемноцентрированная кубическая
ГЦК – гранецентрированная кубическая
ГПУ – гексагональная плотноупакованная
α – твердый раствор на основе ГП -решетки (α-титана),
β – твердый раствор на основе ОЦК -решетки (β-титана),
β₂ – твердый раствор на основе ОЦК-решетки (с повышенным содержанием β-стабилизатора),
γ – твердый раствор на основе алюминида TiAl,
α₂ – твердый раствор на основе алюминида Ti₃ Al
Ti₅Si₃ – силицид титана
σ – фаза на основе соединения AlX₃
λ – фаза на основе соединения TiX₂ (фаза Лавеса)

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Сплав – продукт соединения двух или более компонентов один из обязательный металл (один обязательно металл), полученный путем совместного плавления или растворения соотношениях, удовлетворяющих ГОСТом и техническим условиям.

Жаропрочность – способность конструкционных материалов сопротивляться деформации разрушению при повышенных температурах ($0,3-0,8 T_{пл}$) в течение длительного времени.

Фаза – определенная часть системы, имеющая четкую границу раздела, при переходе через которую меняется структура и свойства.

Ликвидус – линия или поверхность на фазовой диаграмме, показывающая температуру начала кристаллизации сплава.

Солидус – линия или поверхность на фазовой диаграмме, показывающая температуру конца кристаллизации систем.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) – графическое изображение всех возможных состояний термодинамической системы в зависимости от температуры, давления и состава (обычно выражаемого молярными или массовыми долями компонентов).

Компонент – химический индивид, наименьшее число которого достаточно для образования всех фаз термодинамической системы.

Легирование – добавление в состав сплавов примесей для изменения физических и/или химических свойств основного материала.

Полиморфизм – способность некоторых минералов и иных кристаллических веществ иметь при одном и том же химическом составе в состояниях с различной атомной кристаллической структурой.

Химическое соединения – сложное вещество, состоящее из химически связанных атомов двух или более элементов(гетероядерные молекулы).

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы (задачи). В настоящее время трудно представить развитие и дальнейшее совершенствование современного машиностроения без широкого применения титановых сплавов. В ближайшем будущем предполагается не только двукратное увеличение объемов потребления титановых сплавов в авиационной промышленности, но и повышение спроса на титановые полуфабрикаты в других отраслях промышленности, таких как: судостроение, медицина, атомная и химическая промышленность, автомобилестроение, производство товаров народного потребления и др. [1-5].

Преимуществами титановых сплавов перед другими материалами являются их высокая удельная жаропрочность и прочность, в сочетании с большой коррозионной стойкостью. Титан и его сплавы хорошо свариваются и обладают парамагнитными свойствами.

В настоящее время разработано несколько сотен опытных композиций и более сотни промышленных сплавов титана различного назначения [1-6]. Изучению их структуры и свойств посвящены многочисленные исследования [7-14], в которых неоднократно предпринимались попытки установить количественную связь между механическими свойствами и химическим составом сплавов. Однако они не дали однозначных результатов из-за высокой чувствительности свойств сплавов к их фазовому составу и структурному состоянию, а также к колебанию содержания легирующих элементов и примесей в пределах марочных составов.

Среди промышленных сплавов титана особое значение имеют жаропрочные титан-алюминиевые интерметаллиды с управляемой микроструктурой, которые используются для изготовления лопаток газосжигающих турбин, тепловых электростанций и авиационных газотурбинных двигателей. Применение легких сплавов на основе Ti-Al, имеющих плотность 4-4,5 г/см³, позволит в будущем повысить эффективность энергопроизводящих турбин до 35 % и до 20 % увеличить отношение «подъемная сила/вес» авиадвигателей по сравнению с современными аналогами, созданными на основе никелевых специальных сплавов с плотностью 8-8,5 г/см³. Особое значение имеют γ -TiAl сплавы, применение которых уже позволило уменьшить массу турбин и в целом массу самолета, а также способствовало снижению потребления керосина и объема выбросов CO₂ на 15,0% [15].

Дальнейший прогресс применения TiAl – интерметаллидов в авиа турбинах связан с последовательной заменой никелевых турбинных лопаток на легкосплавные материалы в более горячих зонах газотурбинных двигателей. Для этого требуется повышение их жаропрочности и жаростойкости новых материалов до температур 600 °С и более. В США, странах Евросоюза и Китае проводятся интенсивные исследования в этом

направлении. Основная причина повышенного интереса к интерметаллидным сплавам со стороны ведущих промышленных гигантов связана с оптимальным сочетанием эксплуатационных и технологических свойств при температурах, характерных для работы газотурбинных двигателей нового поколения.

Основание и исходные данные для разработки темы. Казахстан производит в достаточном количестве высококачественный губчатый титан, который может являться исходным сырьем для перспективных титановых сплавов. Выход АО «УКТМК» (Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат) на внутренний рынок и использование отечественной титановой продукции в производстве газо-энергетических установок и в нефтегазовом секторе Казахстана, предусматривает создание производства по выпуску титановых сплавов с высоким уровнем качества.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы. В настоящее время задача получения жаропрочных титановых сплавов, способных обеспечить длительную работу машин и механизмов в диапазоне температур 600-700 °С, находится в стадии разработки, как в России и странах СНГ, так и за рубежом.

Новые титановые сплавы и изделия из них должны обладать необходимым комплексом технологических и эксплуатационных свойств (как правило, трудно сочетаемых), в частности, высокой прочностью, пластичностью, жаропрочностью и жаростойкостью. Известно, что в результате легирования, термической и термомеханической обработки можно получить нужный комплекс свойств большинства промышленных сплавов, в том числе и на основе титана [16]. Однако, трудность решения этой задачи состоит в том, что в отличие от большинства промышленных сплавов на основе железа и никеля, титановые сплавы характеризуются высокой структурной чувствительностью к концентрации легирующих элементов, режимам термической и термомеханической обработки.

В силу многофакторной зависимости структурно-фазового состава и свойств сплавов на основе титана, необходимо комплексное исследование особенностей физико-химического взаимодействия компонентов титановых сплавов на стадии их получения в области жидко-твердого состояния и последующего охлаждения. Эту задачу можно решить путем построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем на основе титана и изучения закономерностей фазовых превращений в зависимости от их состава и температуры. Знание фазовых диаграмм позволяет также установить оптимальные научно-обоснованные режимы предварительной и окончательной обработки соответствующих сплавов титана и изделий из них, включая разные виды термического и деформационного воздействия для формирования их заданного структурно-фазового состояния и свойств.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. Проведен анализ научно-технических и патентных публикаций, включающий 109 наименований

литературных источников в области разработки сплавов на основе титана с высоким уровнем механических и технологических свойств.

Планируемый научно-технический уровень разработки предполагает, что структурно-фазовое состояние, обеспечивающее необходимый уровень свойств современных титановых сплавов, в основном, достигается путем комплексного легирования тугоплавкими металлами в сочетании с определенными режимами термической, термо-механической и термо-деформационной обработки. К недостаткам титановых сплавов относятся их термическая нестабильность в процессе длительной эксплуатации и низкая жаростойкость (сплавы окисляются при нагреве выше 500 °С), а также они характеризуются довольно низкой технологичностью. До настоящего времени проблема создания промышленных титановых сплавов нового поколения полностью не решена. Поэтому создание перспективных титановых сплавов и разработка передовых технологий, обеспечивающих высокий уровень механических и эксплуатационных характеристик, требует нового подхода к выбору состава, методов и средств внешнего воздействия на всех стадиях их технологического цикла.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.

При проведении научно-исследовательских работ использовано следующее метрологическое обеспечение:

НИТУ МИСиС (Россия, Москва, кафедра «Технология литейных производств») - вакуумная дуговая печь ArcastArc200 с медным охлаждаемым подом, сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 LM с приставкой EDX Oxford X-Max80, универсальная испытательная машина Zwick Z250, универсальный твердомер DIGI-TESTOR 930 HB 250 кгс;

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК» (Казахстан, Алматы) - вакуумно-индукционная печь (ИПП-18KW), печь муфельная (Type 1300, ModelFB1315M), шкаф сушильный (Model 615);

Институт Промышленной инженерии имени А. Буркитбаева кафедра «Станкостроение, материаловедение и технология машиностроительного производства» -электронный растровый микроскоп с энерго - дисперсионной приставкой. Jeol, JSM 6490 LA, дифрактометр ДРОН-4, рентгеновский дифрактометр X'Pert MPD PRO, металлографический микроскоп МЕТАМ ЛВ-31 (ЛОМО).

Метрологические исследования выполнялись на контрольно-измерительных приборах, поверенных в соответствии с нормативными документами.

Актуальность темы и новизна темы. Высокие эксплуатационные характеристики изделий из титана и его сплавов, обеспечивающие снижение массы оборудования, увеличение кислотостойкости и коррозионной стойкости деталей машин и механизмов, повышение жаропрочности открывают возможности их использования в аэрокосмической отрасли,

нефтегазодобывающей и химической промышленности Республики Казахстан. В ближайшем будущем, в условиях более жесткой эксплуатации современной техники и оборудования, потребность в высококачественных титановых сплавах на мировом рынке будет только увеличиваться, а требования к их качеству непрерывно возрастать. Поэтому актуальной проблемой становится разработка научных основ создания и обработки высококачественных титановых сплавов нового поколения из отечественного сырья.

Для разработки перспективных титановых сплавов необходимо осуществить научно-обоснованный поиск новых принципов легирования многокомпонентных сплавов, режимов их термической и деформационной обработки для расширения интервала рабочих температур, обеспечения жаропрочности, повышения коррозионной стойкости в агрессивных средах. Приоритетом при постановке и организации научно-исследовательских работ в этом направлении является снижение трудозатрат, связанных с подбором оптимального комплекса легирующих элементов, отработкой оптимальных технологий термической, термомеханической и термо-деформационной обработки сплавов и изделий из них.

Необходимость усложнения химического состава для обеспечения эксплуатационных характеристик сплавов и переход к многокомпонентным системам, делает задачу разработки сплавов трудно выполнимой стандартными методами и приемами. Ее решение возможно только при использовании современных методов компьютерного моделирования, методов расчета и программного обеспечения, например, Thermo-Calc [92]. Он основан на изучении закономерностей физико-химического взаимодействия в многокомпонентных системах в области жидко-твердого состояния и при последующем охлаждении сплавов.

Новизна темы. Впервые с помощью современных методов компьютерного расчета с использованием баз данных термодинамических и физико-химических свойств чистых компонентов и металлических фаз, изучены закономерности формирования фазового состава и структуры многокомпонентных сплавов на основе титана, на основе которых построены фазовые диаграммы, определены температурно-концентрационные области устойчивого существования γ -фазы и предложены оптимальные режимы термической обработки.

Научная новизна полученных результатов:

- впервые с помощью программного продукта Thermo-Cal изучены фазовые превращения в многокомпонентных титановых сплавах систем, Ti-Al-Nb-Mo и модельной системы, для которой обнаружено полное соответствие между расчетными и экспериментальными значениями границ температурно-концентрационных областей;

- рассчитаны и построены, поли термические и изотермические разрезы и проекции поверхностей ликвидус и солидус соответствующих многокомпонентных диаграмм состояния;

- установлено, что концентрационные области устойчивого состояния γ -фазы имеют место при более низком содержании основного легирующего элемента алюминия (40-43%) по сравнению с известными стандартными промышленными сплавами (44-52%);

- на основе установленных закономерностей фазовых превращений научно обоснован выбор оптимального состава титанового сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo, а также предложены оптимальные режимы плавки, литья и термической обработки;

- построены концентрационные зависимости физических характеристик (температура плавления, плотность, теплоемкость, теплопроводность, электропроводность) систем Nb-Al и Mo-Al и определены оптимальные составы лигатур, гарантирующих эффективное усвоение легирующих элементов и их равномерное распределение в объеме расплава.

- получены многокомпонентные γ -сплавы титана системы Ti-Al-Nb-Mo, состав которых рассчитан с помощью программного продукта Thermo-Calc, и определены их структура, фазовый состав, механические и технологические свойства при комнатной и повышенных температурах.

- предложен оптимальный режим термической и термомеханической обработки разработанных сплавов на основе титана, обеспечивающий получение беспористого материала с повышенными механическими и технологическими свойствами при температурах эксплуатации.

Связь работы с научно-исследовательскими работами.

Диссертационная работа выполнена в рамках Государственного гранта Комитета науки МОН РК по проекту №4521/ГФ4 - «Разработка перспективных титановых сплавов с высокой прочностью и технологичностью» (2015-2017 годы)». Приоритетное направление - «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции». Работа выполнена в лаборатории исследовательского профиля КазННТУ им. К. И. Сатпаева (Satbayev University), в лаборатории редких металлов «РГП НЦ КПМС РК» и инженеринговом центре «Инновационные литейные технологии и материалы» при ННТУ МИСиС (Россия).

Цель исследований - разработка перспективных сплавов на основе титана с высоким уровнем механических и технологических свойств из казахстанского сырья с использованием расчетных методов компьютерного моделирования и количественного анализа структурно-фазового состояния многокомпонентных систем.

Объектами исследований являются

- многокомпонентные титановые сплавы, легированные алюминием и тугоплавкими металлами – ниобием, молибденом, ванадием;

- лигатуры систем Nb-Al и Mo-Al.

Предметом исследований являются термодинамические расчеты температурно-концентрационных областей существования фазовых составляющих на диаграммах состояния Ti-Al-Nb-Mo; определение структур многокомпонентных титановых сплавов, оптимальных химических и

фазовых составов; способы их получения, режимы термической и деформационной обработки сплавов, обеспечивающие высокий уровень механических и технологических свойств.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы (НИР) в целом.

1) Рассчитать с помощью программного продукта Thermo-Calc и построить поли термические и изотермические разрезы промышленного титанового сплава Ti-Al-V-Zr и показать наличие корреляции между его рассчитанным и действительным фазовым составом.

2) Рассчитать с помощью программного продукта Thermo-Calc и построить политермические и изотермические разрезы многокомпонентного титанового сплава системы Ti-Al-Nb-Mo и установить оптимальный состав легирующих элементов для получения устойчивого состояния γ -сплава.

3) Определить состав лигатур Nb-Al и Mo-Al, удовлетворяющий основным требованиям, предъявляемым к лигатурным сплавам по температуре плавления, плотности, теплопроводности, электропроводности, обеспечивающий максимальное усвоение легирующих элементов.

4) Приготовить опытные многокомпонентные титановые сплавы системы Ti-Al-Nb-Mo в соответствии с рассчитанным по программе Thermo-Calc составом, определить их структуру, фазовый состав и свойства после литья, отжига и ГИП - обработки.

5) Разработать режимы литья, термической и термомеханической обработки, обеспечивающие получение необходимого структурно-фазового состояния и комплекса эксплуатационно-технологических свойств нового титанового сплава.

Все задачи логически взаимосвязаны, решаются в определенной последовательности и направлены на достижение общей цели, поставленной в диссертационной работе.

Методологическая база - В процессе исследований применялись следующие современные приборы:

1) оптический микроскоп AXIO Zeiss-A.1 для регистрации микроструктуры опытных сплавов;

2) электронный растровый сканирующий микроскоп JEOLJXA-8230 (Япония) для изучения тонкой структуры дисперсных систем;

3) рентгеновский дифрактометр ДРОН-4 для определения фазового состава.

Использовано следующее стандартное лабораторное оборудование

1) вакуумная печь сопротивления ВЭ-3-16 с графитовым нагревателем и поддержанием вакуума 5×10^{-5} мм рт.ст;

2) лабораторная вакуумная дуговая печь Arc200 (США);

3) муфельная электрическая печь SNOL – 1,6.2,3.0,8/9 – М1 с точностью поддержания температуры около 10К;

4) шлифовально-полировальные станки BUEHLER Phoenix;

5) универсальная электромеханическая испытательная машина Zwick Z250;

6) универсальный твердомер DIGI-TESTOR 930 НВ 250 кгс по результатам измерения твердости, программный продукт компьютерного моделирования «Thermo-Calc», основанный на базе данных о физико-химических взаимодействиях в многокомпонентных системах на основе титана.

Положения, выносимые на защиту.

1) Фазовый состав в политермических и изотермических разрезах стандартного промышленного титанового сплава марки ВТ20Л (система Ti-Al-V-Zr) и корреляция между расчетными и экспериментальными данными.

2) Фазовый состав и температурно-концентрационные области устойчивого существования γ -фазы в новом разработанном многокомпонентном титановом сплаве системы Ti-Al-Nb-Mo, содержащем 40 и 43% алюминия.

3) Состав лигатур Nb-Al и Mo-Al, удовлетворяющий основным требованиям, предъявляемым к лигатурным сплавам по физико-химическим свойствам – температуре плавления, плотности, теплопроводности и электропроводности.

4) Структурно-фазовое состояние и эксплуатационно-технологические свойства новых разработанных сплавов титана и выбор оптимальной концентрации основного легирующего элемента – алюминия.

5) Режим термической и термомеханической обработки, обеспечивающий получение высококачественного много-компонентного титанового сплава с необходимым уровнем структуры, эксплуатационных и технологических свойств.

Все задачи логически взаимосвязаны, решаются в определенной последовательности и направлены на достижение общей цели, поставленной в диссертационной работе.

Методологическая база.

В процессе исследований использовались следующие современные приборы и оборудование: оптический микроскоп AXIOZeiss – А.1; электронный растровый сканирующий микроскоп JEOLJXA-8230 (Япония); рентгеновский дифрактометр.

Использовано следующее стандартное лабораторное оборудование: лабораторный газостат в ОАО «Композит», вакуумная печь сопротивления ВЭ-3-16 с графитовым нагревателем и поддержанием вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., лабораторная вакуумная дуговая печь Arc200 (США), муфельная электрическая печь SNOL – 1,6.2,3.0,8/9 – М1 с точностью поддержания температуры около 10К, шлифовально-полировальные станки BUEHLER Phoenix, универсальной электромеханической испытательной машине Zwick Z250, универсальный твердомер DIGI-TESTOR 930 НВ 250 кгс, установка для проведения термического анализа, программа Thermo-Calc (Швеция).

1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

1.1 Промышленные титановые сплавы

Создание жаропрочных материалов требуется высокопрочные свойства с повышением температуры, при котором возможно только при создании термических структур.

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

Авторы описывают, что влияния легирования на жаропрочные свойства из прочности химической связи, чем больше атомов элементов, тем сильнее жаропрочность сплава. Чем сильнее силы атомов связаны между собой по характеристике температуре и величине среднеквадратных изменений их равновесия в решетке при легирования, тем больше увеличит жаропрочность сплава и силы связи.

По сравнению со сплавами на никелевой основе легированными сталями с ферритной или аустенитной матрицей, жаропрочность нелегированных титановых сплавов не высокая. Малоподвижные диффузионные силы связи определяют полиморфное превращение титана при низкой температуре - 882°C.

Условия для создания высокого сопротивления ползучести при повышенных температурах применение в качестве начало основы α -фазы. Повышение температуры полиморфного превращения расширяют область присутствия введением α -твердый раствор, которым является перспективным. К ним относятся алюминий, что увеличивает силы связи α -твердым растворе, что способствует их росту.

Без быстрого формирования материаловедения в области титановых сплавов и технологии их получения не возможно развитие двигателестроение, что прочность и экономичность газотурбинных двигателей [17].

Большую значимость титановых сплавов для развития отечественного двигателестроения в настоящее время составляет 30%, что приводит научный и практический интерес данному классу материалов (рисунок 1) [17, с. 9].

В последние годы сплавы на основе титана и способы производства их заготовок и детали нашли получения широкое распространение в мире, которым являются Япония, Франция, США, Великобритания, Россия и Китай [17, с. 9]

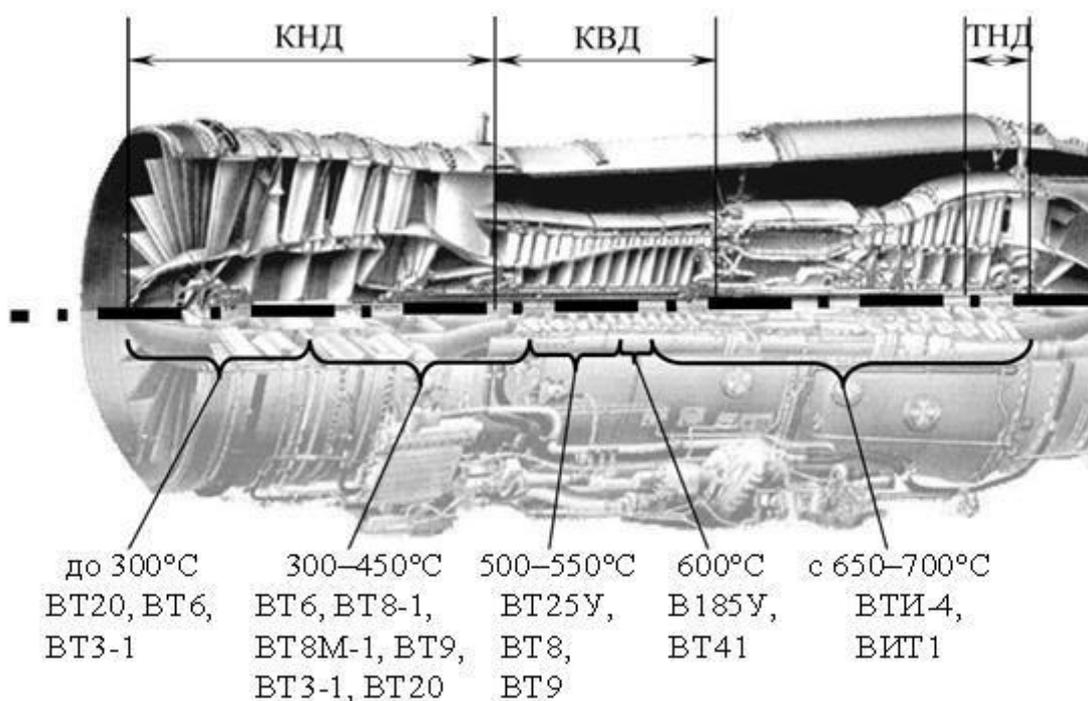


Рисунок 1 - Жаропрочные титановые сплавы и их конструкции ГТД [17, с. 9]

Ведущими фирмами являются: «ROLLS-ROYCEPLC», «Cannon-Muskegon Corporation», ФГУП ВИАМ, «GENERAL ELECTRIC COMPANY», «NATION INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE Yokokawa», «Howmet Research Corporation», «ALSTOM (SWITZERLAND) LTD», «CHRYSALIS TECHNOLOGIES IN CORPORATED», «Daido Steel Co Ltd», «Toyota Central Res & Dev Lab Inc», «Abb Alstom Power», «SIEMENS AKTIENGESELL SCHAFT», «JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE», «TOYOTAMOTOR CORP», «KOBE STEEL LTD», Max-Planck- Institut, ФГУП «ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ», ОАО «Композит», ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» Процесс современного двигателестроения показывает больше требований к повышению надежности и экономичности газотурбинных двигателей, а также к росту ресурса их работы, что невозможно без энергичного развития материаловедения в области титановых сплавов и технологии их получения [17, с.10].

В российском авиационном двигателестроении широко используют сплавы VT3-1, VT6, VT8, VT9, OT4, VT20, VT22, VT25, которые имеют рабочую температуру до 550°C, а сплав VT18 работающих при 550-600°C для деталей лопаток [16].

ФГУП «Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов» разработан впервые жаропрочный титановый сплав VT22 с химическим составом хром-2-3%, алюминий-1-2%, углерод-0,8%, железо-0,5%, кремний-0,2%. Легирующими элементами являются примесями С, Fe, Si по причине их высокого содержания в сплаве. Низким

качеством исходного титана с высоким содержанием Fe и Si получали путем мокрого помола титановой губки с дальнейшим брикетированием и вакуумной прокатки брикетов. Из-за низкой технологической пластичности сплава при комнатной температуре не довало получать катанные листы [16].

Созданный на системе титан-алюминий-хром был безуглеродистым жаропрочным титановый сплав ВТЗ, который содержал более высокий процент алюминия (5%), чем сплав ВТ2 с хорошей жаропрочностью, пластичностью и ударной вязкостью. Путем добавления молибдена можно остановить эвтектоидный распад и увеличить жаропрочность, что подтверждает исследования и был создан сплав ВТЗ-1, что до сих пор является обширным широко используемым жаропрочным титановым сплавом [17].

Разработанные сплавы ВТ8 и ВТ9, которые не содержат хром, они обладают большой термической стабильностью и допускают использовать их при более высоких температурах, чем сплав ВТЗ-1. В 1963 году был создан жаропрочный титановый сплав ВТ18 температура, которого повысилась в двигателях до 600°C, также в 1970 году создали новый жаропрочный титановый сплав ВТ25, которой сближал жаропрочность сплава ВТ9 с термической устойчивостью сплава ВТ8 (таблица 1) [17].

Таблица 1 - Титановые сплавы, рекомендованные к применению в авиационном двигателестроении

Детали авиадвигателя	Представленный температурный интервал сплавов			
	50-350 °С	300-500 °С	450-550 °С	550-600 °С
	Вентилятор, КНД	КНД	КВД	КВД
Диски компрессора	ВТЗ-1, ВТ8-1, ВТ22	ВТ8-1	ВТ25У	-
Лопатки ротора компрессора	ВТЗ-1, ВТ8М-1, ВТ22	ВТ8М-1	ВТ25У	ВТ18У
Для статора, кожух	ВТЗ-1	ВТ-20	-	-

Для дальнейшего увеличения рабочих температур требуется использования сплавов на основе интерметаллидных соединений системы Ti-Al, который был предложен 1974 году титановый сплав ВТ28, одинаковый по жаропрочности сплаву ВТ18. Эти сплавы добились температурного предела без защитных покрытий -600°C [18].

В серийных двигателях работающих в морских условиях делают замену стальных дисков на титановую, чтобы не появлялась коррозия, поэтому развитие в двигателестроение нельзя обходиться без титановых сплавов [18, 19].

В металлургии титановые сплавы создают проблемы, такие как неоднородность химического состава, структуры и свойства, наличие металлургических дефектов. Проблемы непрочности из-за окисления при больших ресурсах, структурная нестойкость при температуре выше 500°C, солевая коррозия.

Не смотря на то, что в авиационном двигателестроении России образцы отечественных жаропрочных титановых сплавов рекомендуется применять в новых усовершенствованных серийных авиационных двигателях только те сплавы, что указаны в таблице 1 [21]. Во время эксплуатации появляются трудности из-за чувствительности материала к распространению трещины [20]. Появились сообщения зарубежом, что возможно применение титановых сплавов при температуре 650 °C с условием совершенствования технологии, процессов дисперсного твердения, с учетом необходимых покрытий, а устаревшие титановые сплавы были выведены из промышленного производства.

Предпочтительное сочетание для различных титановых сплавов требуется определенная температура, что учитывается при проектировании двигателей и подборке подходящих марок сплавов для дисков и лопаток компрессора.

Титановые сплавы марок ВТ6, ВТ18-1, ВТ для компрессора низкого давления и дисков вентилятора рекомендуются сплавы ВТ6, ВТ8-1, ВТ22. Для данного ряда сплавов не рекомендуется для компрессора низкого давления, что происходит снижение с повышением прочности, трещиностойкости и рекомендуется по их применения.

Работающие в промежутке 350- 450 °C для дисков и лопаток компрессора ГТД предлагаются сплавы ВТ8-1, ВТ8М-1 и их сплавов, которая работают в интервале 450-550 °C рекомендует сплав ВТ25У. а при температурах 550-600 °C предлагается сплав ВТ18У [20].

Разработчики этих сплавов и сочетание легирующих элементов допустимо бы существенно повысить уровень жаропрочности [21]. В 1990 годах ВИАМом сделаны попытки по разработке новых титановых сплавов ВТ36, ВТ41 и были использованы легирующие элементы алюминий (6,0-7,0%), вольфрам (5,0-6,0%), цирконий (3,0-4,0%), молибден и олово (до 1,0%), ниобий (до 1,5%).

В ходе работы [22] исследовали свойства сплава ВТ36 (Ti- 6.2 Al- 3.6 Zr- 2.0 Sn - 0.7 Mo - 5.0 W- 0.15 Si), при этом свойства ползучести этого сплава максимальная, а также ВТ18У, ВТ25, которая при температуре 550-600°C продолжительная прочность 100 часов, получившая 520 МПа и 335 МПа, напряжение при деформации 0,2% при температурах 500-550°C – 440-260 МПа. В работах предложены [16, 17] зарубежные сплавы IMI834, Ti-1100, Ti-5621S с рабочей температурой до 600°C.

В исследуемых объектах имелись образцы из титанового сплава ВТ6 шириной 250 мм и высотой 70 мм в деформационно-оттоженном состоянии, чтобы получить крупнозернистую структуру, их отжигали при температуре

900°С с выдержкой 2 часа. Оттоженные образцы подвергали прокатке на специальном 5-ти клетевом стане до тонких листов высотой 1,5 мм, для получения объемной мелкозернистой структуры [23].

Для проведения эксперимента использовали набор образцов сплава ВТ6 с крупнозернистой (№ 1 образец, КЗ, $d_{ср} = 22$ мкм) и полученной после ИПД мелкозернистой (№ 2 и № 3, МЗ, с размерами зерна $d_{ср} = 0,46$ и мкм $d_{ср} = 0,36$ мкм, соответственно) структурой. Образцы перед проведением эксперимента предварительно обрабатывали [23, с. 305].

Температура охлаждающей среды для анодного оксидирования должна быть от 15 ÷ 25°С с полтностью тока 10; 12,5 и 15 А/дм², напряжение $E = 20$, время проведения эксперимента: от 0,5 до 65 минут. Создание оксидных пленок получалось в электролизе с водяным охлаждением с применением постоянного тока. Свинцовые пластины служили катоды. Электролит для анодирования состоял из 20%-ного водного раствора H₂SO₄. Водные растворы готовились на дистиллированной воде по общепринятой методике [23, с. 305].

Чтобы обезжирить образцы их помещали в стакан с раствором, нагретом до 50 °С в раствор, содержащий 50 г Na₃PO₄, 5 г NaOH и 10 г жидкого стекла в 1 л воды, длительность обезжиривания 3 минуты, после этого образец промывали теплой водой (60°С), затем проточной холодной водой в ванне, моментально протирая его щеткой. Подготовленные образцы помещали в электролит, объединяя с положительно заряженным электродом, с напряжением по вольтметру 20 В. В процессе анодирования электролит не должен нагреваться не выше 25°С и снижаться до 23°С. Для соблюдения температурного режима надо постоянно регулировать слив воды в термостате. [23, с. 305].

В начале анодирования на образцах показался барьерный слой в активных центрах, появляются полусферические линзообразные микроячейки, который превращается в сплошной барьерный слой. Толщина, которого остается практически неизменной.

ВТ20 (псевдо α -сплав) относится к системе Ti—Al—Zr—Mo—V. Большое содержание алюминия выдает высокую прочность и жаропрочность сплава, что при обработке давлением ниже, чем у сплавов типа ОТ4. Он хорошо деформируется в горячем состоянии и обеспечивает в виде поковок и штамповок толщиной до 250 мм, профилей, прутков, плит и листа. Из этого сплава делают сварные, цельнокатаные кольца из горячекатаных и прессованных профилей, они хорошо свариваются всеми видами сварки, используемыми для титановых сплавов. Эти свойства сварного соединения не уступают свойствам основного металла сплав ВТ20, которого может свариваться с титановыми сплавами ВТ3-1, ОТ4, ОТ4-1, ВТ5-1, ВТ6, ВТ14, ВТ5Л, ВТ21Л. Отжиг является единственным видом термической обработки для сплава ВТ20, что проводят при температурах 700-800 °С для снятия наклепа от предшествующих операций обработки давлением. Для снятия остаточных напряжений проводят при 600-650 °С неполный отжиг листов и

прутков, сварные соединения отжигают при 650-750 °С. При производстве сплава VT20 используют для изготовления обшивок крыла, деталей и сварных узлов, длительно работающих при температурах от - 70 до 450 °С (6000 ч) - 500 °С (3000 ч).

Износостойкие свойства ($\alpha+\beta$) сплавов с увеличением температуры сильно понижаются, чем больше в сплаве β -фазы, тем при более низкой температуре происходит его смегчение, что требует принять меры по стабилизации β - фазы. Так как двухфазные ($\alpha+\beta$) сплавы большинство смягчаются при температурах более 500 °С, для работы при больших температурах лучше применять сплавы на основе α -структуры, для этих сплавов свойственно большая темостабильность, что при максимальной температуре в использовании выявлена для сплава Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo при 600 °С.

Большая степень легирования α -фазы и понижения количества β -фазы жаропрочные свойства сплавов увеличиваются и сохраняются при более высоких температурах.

Разработчики наблюдают [24], что для высоких температур лучше использовать α -сплавы с мелкой структурой, а для повышении температуры лучше подходит крупнозернистые сплавы.

Затруднением является охрупчивание сплавов с большим содержанием алюминия (до 8%), с которой связались многие ученые в разработке и внедрения сплавов на основе α - структуры. Из-за наличия вредных примесей, условий деформации влияют непосредственно сам химический состав сплава..

Для получения поковок и листов, которые используют в авиостроении хорошо известен сплав Ti-8Al-1Mo-1V к этому типу относиться сплав VT18У, который используют в серийных изделиях для лопаток компрессоров, работающих при температуре 550-600 °С и его модификация VT18У, а сплав Ti-8Al-1Mo-1V имеет большую возможность по удельной прочности по сравнению со сталью ЭИ961, которой применяют в деталях компрессора [15].

Исследователями предлагаемой новой титановых сплавов акцент направлен на легирование известных сплавов с новыми элементами (Nb, Mo, Cr, Zr), но полностью отсутствуют решения обработки новых способов легирования и ввода этих элементов в сплавы.

Значительное повышение прочности, жаропрочности (650 °С) происходит за счет выделения распространенных интерметаллидных фаз типа TiNb, которая влияет вводимых элементов на дальнейшую механическую обработку металла, которая влияет на дальнейшую механическую обработку металла вводимых элементов.

В данное время задача приобретение титанового сплава для газотурбинных двигателей, может обеспечить длительную работу в диапазоне температур 600-700 °С, осталось нерешенной как в России, так и за рубежом.

1.2 Влияние легирующих элементов на свойства титановых сплавов

Чтобы понять влияния легирующих элементов на свойства титановых сплавов, нужно рассмотреть основные направления их легирования. Авторы работ [25, 26] рассмотрели основные аспекты по улучшению эксплуатационных характеристик титановых сплавов, при помощи выбора легирующих элементов и отметили, что для легирования лучше применять металлы Zr и Sn. Эти металлы часто применяются для увеличения высокотемпературной прочности в титане, это происходит за счет твердо-растворного упрочнения, так как они не имеют большого влияния на температуру полиморфного превращения, помимо того, Sn повышает сопротивление ползучести [15].

Для упрочнения α -фазы используют Al и Sn. При легировании титанового сплава оловом упрочняется α -фаза, без признаков охрупчивания. Zr является нейтральным элементом при стабилизации α -фазы, а в количестве до 5% хорошо упрочняет сплав при комнатной и промежуточных температурах. Но при легировании этими металлами у титановых α -сплавов, которые обладают хорошими свойствами при повышенных температурах снижается пластичность.

Молибден и ванадий являются основными в β -стабилизаторе, гораздо реже используется Nb. Титан с Cr, Fe и W образует эвтектоиды ($\beta \rightarrow \alpha + TiM$), они, как правило, охрупчивают титановый сплав и используются в пределах стабильного растворения в β -фазе.

Авторы работы [17] дали свои предложения как более удачно легировать титановые сплавы, которые при упрочнении титанового сплава должны удовлетворять ниже приведенным требованиям: должны растворяться в расплаве титана, имеет небольшую растворимость в твердой фазе и низкий коэффициент диффузии при температуре 300-1000 °С; должны иметь возможность формировать термодинамические стабильные составы.

Повышение высокотемпературной прочности в сплаве обусловлено увеличением коэффициента диффузии в β -фазе. В качестве примера можно выделить сплав Ti-6%Al-5%Mo-25%Nb, у которого пластичность при комнатной температуре составляет около 4% и 100 часовая прочность, при температуре 600°С составила 550 МПа, а при температуре 700°С составила 350 МПа [24]. Но нужно отметить, что применение в качестве легирующих элементов металлов с высокой плотностью (Nb) способствует снижению удельной прочности титанового сплава.

Для увеличения кратковременной прочности при повышенных температурах добавляют Mo.

При высокой температуре для стабилизации поверхности используют Nb, при этом снижается окисление. Даже небольшое количество Si увеличивает прочность титановых сплавов на всем интервале температур, но нужно сказать, что в зарубежных сплавах его количество не превышает

0.5%. В связи с тем, что Cr, Ni, Fe, Co снижают высокотемпературные свойства титановых сплавов, то их количество варьируется в пределах до 0.01 %.

На сегодняшний день в титановых сплавах температурный предел прочности составляет 590°C (сплав IMI834), но его можно несколько увеличить, за счет добавления в сплав Ta. Чтобы улучшить свойства титановых сплавов при более высоких температурах, нужно ввести металлы которые образуют дисперсоиды титана при быстрой рекристаллизации, таких как Y, Er, V, Nd, Gd, Cu. В таком случае возникает проблема в виде достижения однородного распределения частиц и их измельчение. Но введение силицидов титана (Ti_5Si_3) позволяет увеличить температуру эксплуатации до температуры 800°C, однако при этом снижается пластичность до 0,4% при комнатной температуре. Для достижения этих целей используют титановые сплавы при высокой температуре пластичность, которая должна быть не меньше 10 -12%, а ударная вязкость - 60 МПа/м^{1/2}, температура окисления не менее температуры эксплуатации [27].

Исследователи этих работ [28] представили для дисперсно-упрочненных сплавов показатель степени n , что имеет большую величину, $n > 7$ [28], при больших температурах, напряжениях эти сплавы характеризуются высоким упрочнением и низкими скоростями деформации.

Экспериментаторы изучали работы [29], модификация титановых сплавов частицами TiB путем холодного и горячего прессования, такой способ легирования сплава BT6 позволил повысить энергию активации пластической деформации до 440 кДж/моль.

Карбиды титана (TiC) также относятся к дисперсно-упрочняемым частицам, влияние которых на высокотемпературные свойства сплава изучались в работах [30, 31].

Влияние легирования сплава CT6 (Ti– 6,0% W– 4,1% Al– 3,5%Zr) на механические свойства было рассмотрено авторами в работах [32-36]. За счет легирования вольфрамом увеличивается жаропрочность титанового сплава (Ti– 6,0% W– 4,1% Al– 3,5%Zr), это обусловлено с повышением электронной плотности решетки и упрочнением межатомных связей, а также снижением диффузионной подвижности твердого раствора. Фиксирования температурного коэффициента расширения сплава показали, что при температуре 600°C наблюдается его интенсивный рост, указывая, таким образом, на прохождение фазовых превращений. Нужно отметить, что после закалки от 900 °C кратковременная прочность сплава составила 1400 МПа, это значение немного снизилось (до 900 МПа) после деформации при температуре 600°C. Снижение прочности наблюдалось при температуре более 650°C и сопровождалось ростом пластичности. Значения кратковременной прочности представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Кратковременная прочность сплава СТ6

Состав	Предел прочности, МПа			Пластичность, %		
	20 °С	600 °С	800 °С	20 °С	600 °С	800 °С
СТ6	1260/1140	768/700	261/365	11/17	21	50
С добавлением 2%W	1350	824	301	3	17	39
С добавлением 2%Al	1320	905	450	5	14	10

Фазовый состав системы Ti-Al-Zr-W изучали в работе [35]. Отмечено, что с увеличением содержания Al диаграмма состояния изменяется согласно схеме, представленной в таблице 3, α_2 - фаза представляет интерметаллид Ti_3Al .

Таблица 3 - Фазовый состав системы Ti-Al-Zr-W

Температура, °С	20	600	800
Низкое содержание Al	$\alpha+\delta$	$\alpha+\beta$	β
Среднее содержание Al	$\alpha+\alpha_2+\delta$	$\alpha+\beta+\delta$	$\alpha+\alpha_2+\beta+\delta$
Высокое содержание Al	$\alpha_2+\delta$	$\alpha_2+\delta$	$\alpha_2+\delta$

Основным упором разработчиками новых композиций титановых сплавов, было на легирование известных сплавов новыми элементами, такими как Nb, Mo, Cr, Zr, но при этом, отсутствовали решения получения жаропрочных сплавов и новые методы легирования титановых сплавов.

На сегодняшний день используется большое количество сплавов, которые работают в широком интервале температур и сред, с соответствующими необходимыми минимальными критериями качества и назначения. Среди трех основных групп жаропрочных материалов на кобальтовой, никелевой и железной основе, первое место занимают никелевые сплавы, как по объему производства, так и по широте их использования. Из никелевых сплавов изготавливаются наиболее ответственные и тяжело нагруженные детали авиационного, морского и наземного назначения, (диски, рабочие и сопловые лопатки турбины, камеры сгорания, крепеж и т.д.).

Жаропрочные свойства никелевых сплавов определяются высокими коррозионными свойствами, а также способностью образовывать широкие области ГЦК γ -твердых растворов замещения со многими металлами

периодической системы элементов и дисперсные выделения интерметаллидной фазы с ГЦК кристаллической решеткой типа Cu_3Al на основе соединения Ni_3Al (γ' -фаза). Анализ данных исследований показывает, что тенденцией в развитии литейных жаропрочных сплавов является одновременное повышение количества упрочняющей γ' -фазы за счет сбалансированного увеличения суммарного содержания γ' -образующих (Al, Ta) и тугоплавких (Mo, W, Re, Ta) металлов и повышения солидуса сплава за счет снижения концентраций Cr, Co, Ti и Hf. При этом важнейшая роль в достижении сбалансированного легирования отводится рению и определенному соотношению вольфрама и тантала в сплаве и в γ' -фазе, как правило, эти отношения концентраций $\text{W/Ta} \approx 1$.

В титановых сплавах, которые содержат рений дополнительно образуются вредные μ -, σ и β - фазы (ТПУ фазы), из-за ликвации или несбалансированности химического состава. Наиболее опасная температурная область для выпадения ТПУ фаз совпадает с интервалом температур рабочих лопаток ГТД (1000-1150°C).

Например, микролегирующие добавки эрбия и иттрия повышают стабильность β -фазы, это связано с высоким родством с кислородом. Они образуют дисперсные оксиды, выводятся из твердого раствора стабилизатор - кислород. Но помимо этого они формируют устойчивое соединение, которые образуют новые вакансии, активизирующие диффузионные процессы и ускоряющие распад β - фазы.

Разработка, таких материалов является сложной научно-технической задачей, получаемая экономия от снижения массы конструкции, уменьшение расхода топлива и стоимости обслуживания и ремонта, должны обеспечивать высокую экономическую эффективность при использовании таких материалов, как сплавы на основе титана.

Проблема разработки новых легких жаропрочных сплавов с рабочими температурами выше 550-700 °С является актуальной, поскольку этот диапазон температур превосходит технические возможности обычных титановых сплавов. В связи с этим представляет большой интерес изучение нового класса материалов – сплавов на основе интерметаллидов титана [36, с. 142].

Температуры фазовых превращений определяют и некоторые технологические свойства. Температурный интервал кристаллизации $\Delta T_{\text{кр}} = (T_L - T_S)$ характеризуют склонность сплавов к формированию однонаправленной столбчатой (монокристаллической) структуры отливок при направленной кристаллизации. Как известно, особо лучшими характеристиками любого сплава являются температуры ликвидуса (T_L) и солидуса (T_S), что определяют температурные рамки режимов плавки, литья и термообработки. Данные расчета значений для сплава системы Ti-Al-Nb-Mo-Re приведены в таблице 4. Из расчетных значений следует, что в сплаве системы Ti-Al-Nb-Mo-Re разница между значениями $T_{\text{пп}}$ составляет 91°C. С

другой стороны, разница в значениях T_L и T_S внутри состава велика, а интервал кристаллизации ($\Delta T = T_L - T_S$) составляет 51°C [36, с. 145].

Таблица 4 – Характерные температуры сравниваемых сплавов титана [36, с. 145]

Сплав	$T_L, ^\circ\text{C}$	$T_S, ^\circ\text{C}$	$\Delta T (T_L - T_S)$	$T_{NS}, ^\circ\text{C}$	ΔT
Ti-43Al-4Nb-1Mo-1Re	1581	1530	51	1183	398

Особый интерес представляет определение долей избыточных фаз (Q_M), что сделать весьма проблематично, используя традиционные экспериментальные методы. Расчетные методики с этих позиций выглядят гораздо привлекательнее. В таблице 5 приведены количественные параметры фазового состава сплава системы Ti-Al-Nb-Mo-Re при характерных температурах титана [36, с. 147].

Таблица 5 – Количественные параметры фазового состава сплава системы Ti-Al-Nb-Mo-Re при характерных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	Фаза	$Q_M,$ масс, %	Содержание элементов, масс. %				
			Ti	Al	Nb	Mo	Re
1400	β	100,0	57,37	27,26	8,73	2,25	4,37
1300	β	100,0	54,78	24,79	9,30	3,20	7,93
1200	β	28,81	51,27	22,46	9,49	4,06	12,69
	α	71,19	59,85	29,20	8,42	1,52	1,01
1100	β	18,58	47,59	20,34	9,55	4,78	17,73
	α	81,42	59,61	28,84	8,54	1,68	1,33
1000	β	13,23	43,92	18,84	9,67	5,46	22,57
	α	86,77	59,42	28,62	8,58	1,76	1,6
900	β	18,15	35,06	16,93	14,14	9,76	24,11
	α_2	81,85	62,32	29,55	7,53	0,59	0,00
800	β	15,29	28,30	14,32	16,66	12,10	28,61
	α_2	84,71	62,63	29,60	7,3	0,46	0,00
700	β	13,70	20,35	11,68	21,44	14,58	31,94
	α_2	86,30	63,25	29,73	6,72	0,30	0,00
600	β	12,85	10,97	9,01	29,23	16,71	34,04
	α_2	87,15	64,22	29,95	5,70	0,12	0,00
500	$\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$	17,06	63,96	36,04	0,00	0,00	0,00
	β	13,04	4,36	6,94	38,03	17,09	33,56
	α_2	69,89	65,65	28,91	5,39	0,035	0,00

В качестве примера в таблице 5 приведены расчетные данные для сплава системы Ti-Al-Nb-Mo-Re. Из этой таблицы видны, что, хотя этот сплав в интервале от 600 до 1200 °С остается двухфазным ($\alpha+\beta$), количество фазы β при температурах до 600 °С не превышает 13 %. С другой стороны, в интервале от 500 до 1400 °С ее количество возрастает в 10 раз (с 13 до 100 %). Следует также отметить сложное изменение состава фаз. В частности концентрация рения в β -фазе с ростом температуры от 500 до 1400 °С снижается с 34 до 4%, в то время как изменение концентрации в этой фазе молибдена с 17 % до 2 %, а алюминий наоборот с ростом температуры от 500 до 1400 °С возрастает с 7 % до 27 %. Графическим анализом эти изменения установить практически невозможно. Также стоит обратить внимание на то, что расчет показывает наличие фазы α_2 и Ti_5Re_{24} при 500 °С. Из-за низкой диффузии легирующих элементов при данной температуре, экспериментально подтвердить это достаточно трудоемко, поскольку требуются длительные отжиги титана [36, с. 148].?

Как видно из выше приведенных примеров количественный анализ фазового состава сплавов на основе титана является весьма эффективным инструментом, который целесообразно использовать для оптимизации, как для химического состава, так и для температуры отжига титана [36, с. 148].

Сплавы на основе алюминидов титана TiAl в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных жаропрочных материалов, в частности для получения лопаток газотурбинных двигателей нового поколения, взамен никелевых сплавов. Такие сплавы должны обладать необходимым комплексом технологических и эксплуатационных свойств (как правило, трудно сочетаемых), в частности прочностью, пластичностью и жаропрочностью. Фазовый состав γ -сплавов отличается высокой чувствительностью к небольшим изменениям концентраций легирующих элементов и режимов термической обработки. Поскольку фазовый состав и структура сплавов в конечном необходим для обеспечения их свойства, контроль на количественного комплекса служебных характеристик.

Для титановых сплавов различного класса из микролегирующих добавок РЗМ наиболее благоприятно влияние рения. Установлено, что рений изменяет кристаллы первичного зерна в сварном шве (особенно введение рения), измельчает пластинчатую структуру, формирующуюся при сварке и последующей термообработке. В псевдо- α -сплавах после введения рения отмечено формирование ультратонкой межзеренной границы с развитой извилистой поверхностью, которая сохраняется при последующей термообработке. Очевидно, это и объясняет повышение всего комплекса механических свойств.

Например, микролегирующие добавки эрбия и иттрия повышают стабильность β -фазы, это связано с высоким родством с кислородом. Они образуют дисперсные оксиды, выводятся из твердого раствора стабилизатор - кислород. Но помимо этого они формируют устойчивое соединение, которые

образуют новые вакансии, активизирующие диффузионные процессы и ускоряющие распад β - фазы.

Разнообразие влияния добавок требуют соответствующего подхода к их применению. Комплексное микролегирование может стать его основой. Например добавки иттрия и эрбия измельчают структуру и блокируют примесные элементы на межзеренных и межфазных границах, тем самым снижая неоднородность распада метастабильных фаз в зонах сварного соединения. Другие добавки например такие, как гафний, олово и цирконий тормозят рекристаллизационные процессы и внутризеренный распад, но нужно отметить, что в сочетании они способствуют созданию однородного структурно-фазового состояния и повышают надежность сварного соединения.

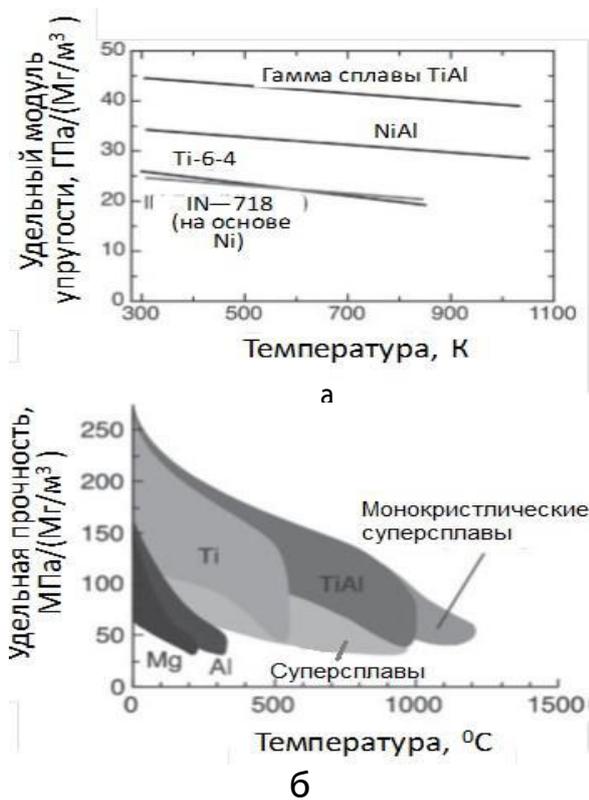
1.3 Краткие сведения о гамма-сплавах на основе алюминидов титана

Для деталей автомобилей и другой техники получения лопаток газотурбинных двигателей нового поколения являются перспективными сплавы на основе алюминида титана [37-51].

Исследовательские организации и промышленные предприятия привлекают гамма-сплавы, из-за уникальности сочетаний механических свойств и плотности материала [37].

Главными достоинствами γ -сплавов являются [52] их высокая стойкость к воспламенению в сравнении с обычными титановыми сплавами, высокие удельная прочность и модуль упругости, высокая температура плавления, низкий коэффициент диффузии, низкая плотность, высокая структурная стабильность, хорошая стойкость к окислению и коррозии.

На рисунке 2 представлены сравнительные характеристики удельной прочности и модуля упругости γ -сплавов и некоторых других материалов.



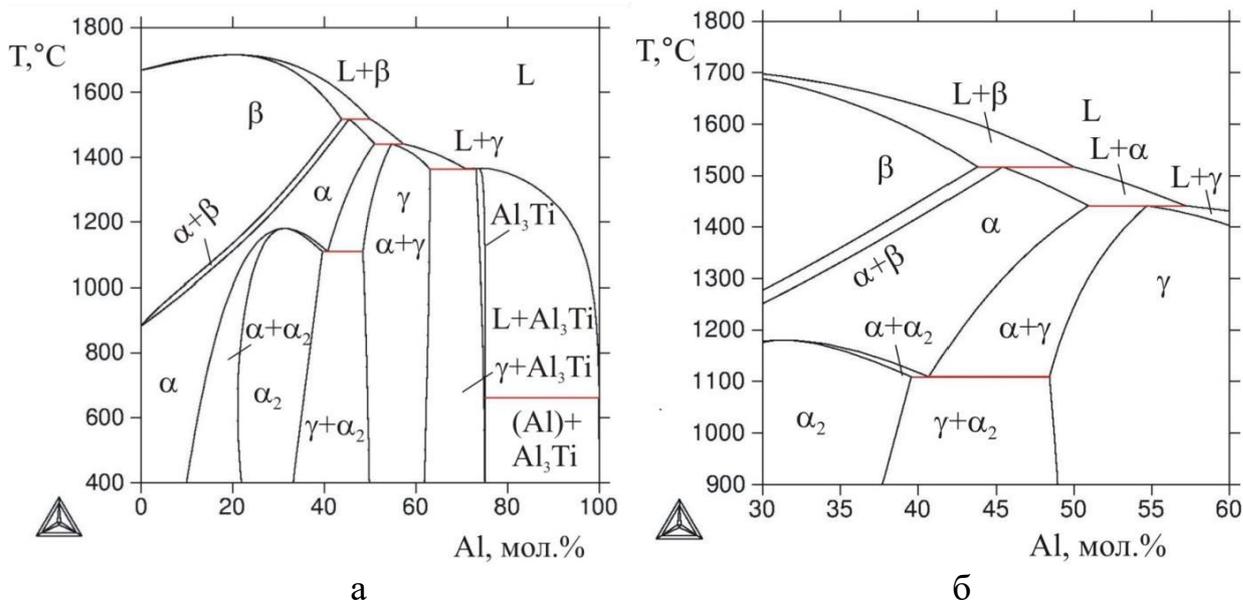
а) удельного модуля упругости,
 б) удельной прочности гамма-сплавов и других материалов [42]

Рисунок 2 – Зависимости от температуры значений

Авторами работы [53] предложен список допустимых использований литейных гамма-сплавов в авиационных двигателях, компания General Electric опубликовала данные о применении гамма-сплава в ее новом двигателе GEnx – 1B [54, 55] для самолета Boeing 787 Dreamliner [56, 57] и ведутся работы по использованию гамма-сплавов в двигателе следующего поколения GEnx - 2B.

Особенностью гамма-сплавов является высокая чувствительность фазового состава и механических свойств, даже при небольшом изменении концентраций легирующих элементов, а также к результатам охлаждения и термообработки [22, 56, 58-80]. Потому что фазовый состав характеризует структуру, свойства сплавов для обеспечения заданных эксплуатационных характеристик и контроль на количественном уровне.

На рисунке 3 приведена фазовая диаграмма, что является базовой системой гамма-сплавов система титан–алюминий.



а) общий вид; б) фрагмент в области гамма-сплавов

Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы Ti-Al

Алюминид титана $TiAl$ (γ) присутствует во всех гамма-сплавах при температурах ниже $1000\text{ }^{\circ}C$ (т.е. при рабочих температурах). Соединение характеризуется упорядоченной тетрагонально-искаженной гранецентрированной структурой типа $L1$, подобной сверхструктуре $CuAu$, в которой слои, упакованные атомами титана, сменяются с слоями, занятыми атомами алюминия (рисунок 3). Периоды решетки γ -фазы: $a=0,3984-0,3949\text{ нм}$; $c=0,4065-0,4089\text{ нм}$; $cla= 1,020-1,035$. Периоды решетки и соотношение c/a повышаются с нарастанием содержания алюминия [57].

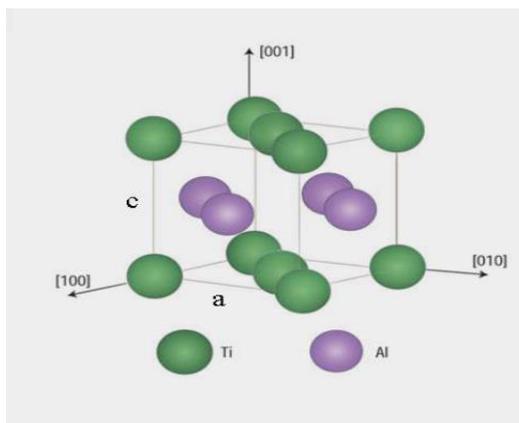


Рисунок 4 – Кристаллическая структура алюминида $TiAl$

Интерметаллид $TiAl$ хранит упорядоченную структуру до температуры плавления ($\sim 1450\text{ }^{\circ}C$) [1, 22], из-за большого содержания алюминия его плотность незначительна ($3,8\text{ г/см}^3$). Пластичность интерметаллида $TiAl$ при температурах ниже $700^{\circ}C$ не большая ($\delta < 0,5\%$), это обусловлено

особенностями его дислокационного строения. Пластическая деформация интерметаллида TiAl может осуществляться скольжением одиночных дислокаций с вектором Бюргерса $a/2 \langle 101 \rangle$ и сверхдислокаций с векторами Бюргерса $a \langle 101 \rangle$ и $a/2 \langle 112 \rangle$. Но при температурах, близких к комнатной, все эти дислокации заблокированы. Выше температуры 700°C пластичность интерметаллида резко растёт, это происходит из-за снятия блокировки дислокаций и вследствие увеличения их подвижности. Помимо этого начинается интенсивное двойникование по системам $\{111\} \langle 112 \rangle$. Эти эффекты объясняются уменьшением ковалентной составляющей связи и усилением ее «металличности».

В зависимости от чистоты состава и микроструктуры механические свойства интерметаллида TiAl колеблются в очень широких пределах и при комнатной температуре составляют: $\sigma_B=350-580$ МПа, $\delta=0,5-1,5$ %. Модули упругости алюминид TiAl при 20°C равны: $E=75$ ГПа, $G=67$ ГПа. Есть 7 вариантов формирования гамма-фазы по перитектической реакции кристаллизации гамма-сплавов, которые представлены в таблице 6 [40].

Таблица 6 – Варианты кристаллизации двойных гамма-сплавов в равновесных условиях

Вариант кристаллизации (содержание Al, мол. %)	Фазовый состав*	Реакции кристаллизации		
		1	2	3
1 (<43,8)	β	$L \rightarrow \beta$		
2 (43,8–45,4)	$\alpha + \beta$	$L \rightarrow \beta$	$L + \beta \rightarrow \alpha$	
3 (45,4–50,0)	α	$L \rightarrow \beta$	$L + \beta \rightarrow \alpha$	$L \rightarrow \alpha$
4 (50,0–50,9)	α	$L \rightarrow \alpha$		
5 (50,9–54,7)	$\alpha + \gamma$	$L \rightarrow \alpha$	$L + \alpha \rightarrow \gamma$	
6 (54,7–57,2)	γ	$L \rightarrow \alpha$	$L + \alpha \rightarrow \gamma$	$L \rightarrow \gamma$
7 (>57,2)	γ	$L \rightarrow \alpha$		

Примечание – * после окончания кристаллизации

Из данной таблицы видно, что по первым четырём вариантам (к данному концентрационному диапазону относится подавляющее большинство гамма-сплавов) алюминид TiAl не может образоваться в процессе кристаллизации. Согласно рисунку 4 сплавы, содержащие менее 43,8 мол. % Al, должны заканчивать кристаллизацию в однофазной β -области, такие сплавы называются β -затвердевающими. В остальных вариантах на момент завершения кристаллизации сплавы содержат (в различных сочетаниях) фазы α и γ (таблица 4).

В однофазную γ -область (варианты 5 и 6) попадают только сплавы с высоким содержанием алюминия (более 54,5 мол. %).

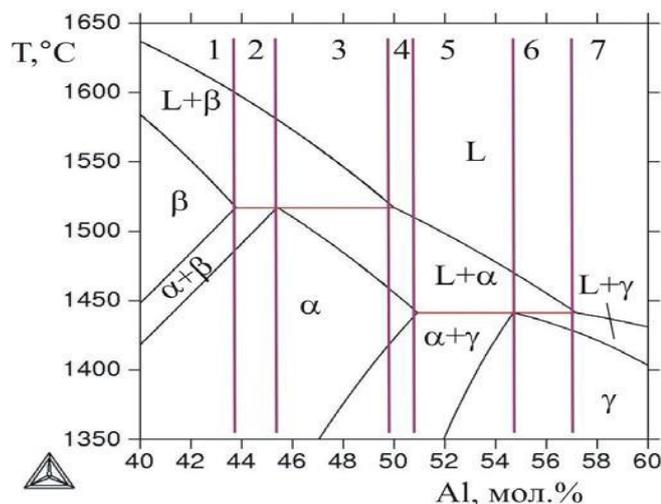


Рисунок 5 – Фрагмент диаграммы Ti–Al в области кристаллизации гамма-сплавов

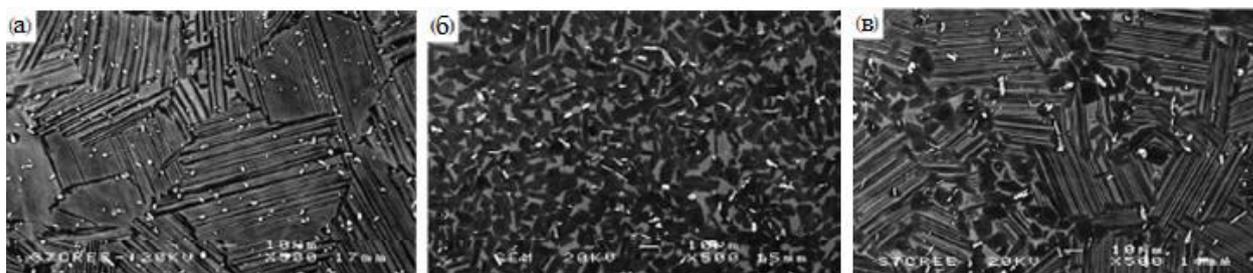
Гамма-сплавы содержат кроме алюминия и другие легирующие компоненты, такие как Nb, Cr, Mo, Zr, W, Re и др. [1,22, 30-32, 36, 48-52], поэтому для анализа их фазового состава требуются соответствующие многокомпонентные диаграммы [53,54]. Нужно отметить, что графическим методом провести количественный анализ таких систем практически невозможно, поэтому целесообразно использовать специализированные компьютерные программы, в частности, Thermo-Calc [55].

Большинство сплавов в процессе кристаллизации (в том числе и гамма фаза), как правило, происходят существенные отклонения от равновесия. В результате оценка фазового состава отливки или слитка в литом состоянии требует специальных методик. Для этой цели одной из наиболее распространенных моделей является модель Scheil-Gulliver, которая реализована в программе Thermo-Calc [55,56].

Исследование и анализ фазового состава позволил установить, что концентрация рения в β-фазе с ростом температуры от 500⁰С до 1400⁰С% снижается с 34 до 4%, также изменяются концентрации в этой фазе молибдена с 17 % до 2 %, а с алюминием, наоборот, с ростом температуры от 500 до 1400⁰С возрастает с 7 % до 27 %. Графическим анализом эти изменения установить практически невозможно. Также стоит обратить внимание на то, что расчет показывает наличие фазы α₂ и Ti₅Re₂₄ при температуре 500⁰С. Из-за низкой диффузии легирующих элементов при данной температуре, экспериментально подтвердить это достаточно трудно, поскольку требуются длительные отжиги [36, с. 146].

Из рисунка 6 видно, что большинство гамма-сплавов содержат кроме γ-фазы вторую интерметаллидную фазу α₂ на основе соединения Ti₃Al. Именно эти две фазы, в значительной степени, определяют многообразие структур гамма-сплавов. Различные технологии изготовления заготовок, режимы

горячей деформации и последующая термическая обработка позволяют получить три основных типа структур: ламельную (пластинчатую), рекристаллизованную (глобулярную) и бимодальную (дуплексную) (рисунок 6) [23, 82].



а - ламельная (пластинчатая); б - рекристаллизованная (глобулярная);
в - бимодальная (дуплексная)

Рисунок 6 – Типы структур гамма-сплавов [37]

Пластинчатая или ламеллярная микроструктура характеризуется отличным балансом между свойствами при увеличенных температурах и трещиностойкость [37, 57]. На рисунке 6 показана пластинчатая структура образуется из метастабильной фазы α во время последовательных превращений $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$.

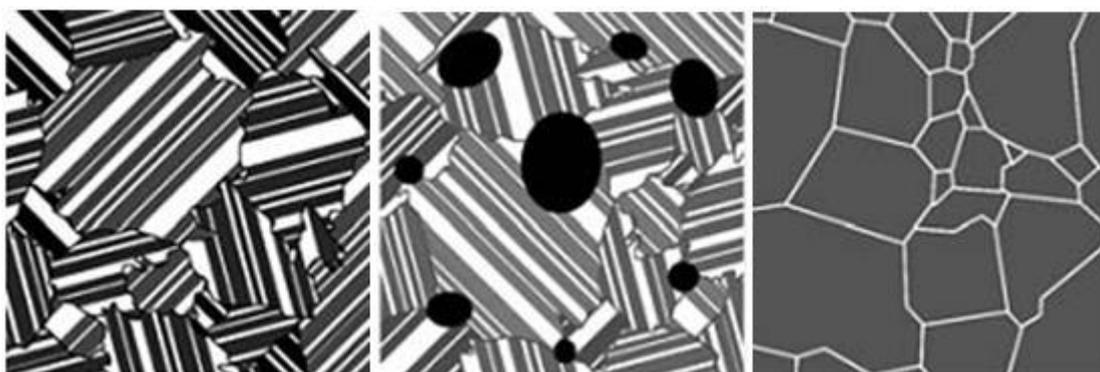


Рисунок 7 – Схематическое изображение процесса формирования пластинчатой микроструктуры гамма-сплавов [37]

При осуществлении γ/α_2 пластинчатой структуры появление γ -пластин в α_2 -матрице. Структура формируется при термической обработке выше температуры T_α , которая соответствует нижней границе существования α -области (рисунок 7). При термической обработке размер пластинчатых колоний, толщина γ пластин и α_2 прослоек меняется в большом диапазоне в зависимости от скоростей охлаждения [37, 57].

Для получения пластинчатой структуры отличное воздействие может оказывать большое содержание алюминия, при его умножении приводит к замедлению начало пластинчатого превращения, тем самым позволяет

контролировать реакцию при более низких скоростях охлаждения.

При кристаллизации и охлаждении слитка происходит повторная очередность фазовых превращений: $L \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$, $\alpha \rightarrow \gamma$, $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \beta$, которая показывает пластинчатую структуру содержащую алюминия менее 44 моль. %.

Пластинчатая структура, характеризующаяся несколькими параметрами размером колонии объемной долей α_2 - и/или γ -фазы, шириной α_2 - и γ -пластин, которые зависят от состава сплава так от режимов термообработки, температуры нагрева и скорости охлаждения. Сплавах пластинчатой структуры эти параметры могут меняться в больших пределах, а именно ширина пластин может отличаться от нескольких миллиметров, до несколько микрометров.

При небольшом печном охлаждении происходит формирование пластинчатой структуры, а при увеличении скорости охлаждения из высокой температурной α -области, то получится метастабильная микроструктура. По мере увеличения скорости Видманштеттова типа, перистую, массивную $\gamma(\gamma_m)$.

Разработчиками [83] замечено, что сплавы на основе γ -TiAl при температуре от 600 до 850 °C превышает все конструкционные материалы по удельной прочности. Все механические свойства совместно с жаропрочностью сравнимо для известных никелиевых сплавов типа или даже выше [83].

Мнения разработчиков [84], сплавы с основой γ -TiAl по сопротивлению ползучести при бимодальной структуре можно использовать до температуры до 750 °C, и до 950 °C – при пластинчатой.

Для получения высоких механических свойств, заменяя состав и структуру сплава на основе интерметаллида Ti-Al, используют термическую обработку.

1.4 Приготовление гамма-сплавов на основе Ti-Al в вакуумной дуговой печи с использованием лигатур

Исследователи [85-90] изучали в промышленности процесс приготовления гамма-сплавов на основе Ti-Al в дуговых печах с расходуемым электродом с использованием гарнисажных графитовых или медных тиглей. Приготовление сплава для последующего изготовления фасонных отливок учитывает двойной или тройной переплав электрода, которая дает однородности структуры и химического состава сплава. Для первичного переплава электрод готовится при помощи механического измельчённой шихты путем перемешивания с последующим прессованием. Шихту приготовили с применением иодидного титана и были использованы тугоплавкие элементы чистом виде, такие как ниобий, молибден. Структура получается неоднородной после первого переплава, а однородная приобретает после второго или третьего переплавов.

Процесс создания гамма-сплавов методом многократного вакуумного дугового переплава расходуемого электрода, сплавов, лигатур тугоплавких металлов плавится ниже температуры 1600 °С, которое получено методом прессованием чистых металлов [91]. Операция по измельчению, смешиванию и прессованию шихты необходимо подготовить первичный электрод, который обеспечит в защитной атмосфере и их переплава вместе с губчатым титаном и чистым алюминием, что допустимо технологическая схема производства гамма-сплавов.

Промежуточный сплав из двух и более компонентов представляет лигатуру, которая предназначена для введения в жидкий металл тугоплавких, летучих и легко окисляемых элементов, содержание которой в ней несколько раз больше, чем в основном сплаве. Концентрация легирующих элементов при небольших добавлениях лигатур дает стабильный результат, для которой подбирают состав лигатуры (который состав лигатуры подбирают) для лучшего усвоения легирующих элементов, и имела подходящие свойства (чтобы она имела подходящие свойства). Исходя из анализа состояния диаграмм за счет подбора определенного химического состава для легирования тугоплавких металлов стремятся снизить температуру плавления вводимых в расплав лигатур. В случае введения в расплав летучих и легко окисляемых элементов при подборе состава лигатур, стремятся связать такие элементы в химические соединения, которые в меньшей степени подвержены испарению или взаимодействию с атмосферой печи. Если вводимый элемент и расплав имеют различные значения плотности, вводимый элемент будет или опускаться на дно тигля при его большей плотности по сравнению с расплавом, или будет плавать на поверхности, если его плотность меньше плотности расплава. Введение в расплав лигатуры могут одновременно протекать несколько процессов, как легирование, модифицирование и раскисление, чтобы обеспечило минимальную вводимую лигатуру при разнице плотностях и расплава.

Использование перспективных сплавов на основе титана применяется лигатуры алюминия, что является из основных элементов в гамма-сплавах на основе Ti-Al, в которых кроме титана и алюминия содержатся тугоплавкие элементы, такие как Nb, Mo, Cr, Zr и др.

В литературных источниках отсутствуют сведения о фазовых превращениях, имеющие место в лигатуре на основе систем Nb-Al и Mo-Al, и их влияния на структуру и свойства γ -сплава в системе Ti-Al-Nb-Mo.

Поэтому следует изучить фазовый состав и структуру лигатур на основе систем Nb-Al и Mo-Al, а также степень их влияния на структуру и свойства γ -сплава в системе Ti-Al-Nb-Mo, новый принцип легирования многокомпонентных сплавов, режимов их термической и деформационной обработки для расширения интервала рабочих температур, обеспечения жаропрочности, повышения коррозионной стойкости в агрессивных средах.

Выводы по 1 разделу

1. Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы в области создания титановых сплавов показал, что в настоящее время разработано несколько сотен опытных композиций и более сотни промышленных сплавов титана различного назначения. Изучению их структуры и свойств посвящены многочисленные исследования, в которых неоднократно предпринимались попытки установить количественную связь между механическими свойствами и химическим составом сплавов. Однако они не дали однозначных результатов из-за высокой чувствительности свойств сплавов к их фазовому составу и структурному состоянию, а также к колебаниям содержания легирующих элементов и примесей в пределах технических условий.
2. Дальнейший прогресс применения TiAl-интерметаллидов в авиа турбинах связан с последовательной заменой никелевых турбинных лопаток на легкосплавные материалы в более горячих зонах газотурбинных двигателей. Для этого требуется повышение жаропрочности и жаростойкости новых материалов до температур 600 °С и более. В США, странах Евросоюза и Китае проводятся интенсивные исследования в этом направлении.
3. В настоящее время технологии получения жаропрочных титановых сплавов, способных обеспечить длительную работу машин и механизмов в диапазоне температур 600-700 °С полностью не отработаны, находятся в стадии научно-технических исследований, как в России и странах СНГ, так и за рубежом.
4. Установлено, что структурное состояние, обеспечивающее необходимый уровень свойств титановых сплавов, в основном, достигается путем комплексного легирования атомами тугоплавких металлов. К недостаткам титановых сплавов относятся их термическая нестабильность в процессе длительной эксплуатации и низкая жаростойкость (сплавы окисляются при нагреве выше 500 °С), а также они обладают довольно низкой технологичностью. Поэтому необходимо создание перспективных титановых сплавов и технологий их обработки, обеспечивающих высокий уровень механических характеристик.
5. Для разработки перспективных титановых сплавов необходимо осуществить научно-обоснованный поиск новых принципов легирования, многокомпонентных сплавов, в частности, использование лигатур на основе систем Nb-Al и Mo-Al, режимов их термической и деформационной обработки для расширения интервала рабочих температур, обеспечения жаропрочности, повышения коррозионной стойкости в агрессивных средах.
6. Необходимость усложнения химического состава для обеспечения эксплуатационных характеристик сплавов и переход к многокомпонентным системам, делает задачу разработки сплавов трудно выполнимой стандартными методами и приемами. Ее решение возможно только при использовании современных методов компьютерного моделирования, методов расчета и программного обеспечения таких как

Thermo-Calc, на основе изучения закономерностей физико-химического взаимодействия в многокомпонентных системах в области жидко-твердого состояния и при последующем охлаждении сплавов.

Цель исследования – разработка перспективных сплавов на основе титана с высоким уровнем механических и технологических свойств из казахстанского сырья с использованием расчетных методов и количественного анализа фазового состава многокомпонентных систем.

Объектами исследований являются многокомпонентные титановые сплавы, легированные алюминием и тугоплавкими металлами – ниобием, молибденом, ванадием.

Предметом исследований – являются термодинамические расчеты температурно-концентрационных областей существования фазовых составляющих на фазовых диаграммах на основе титана; определение оптимальных химических и фазовых составов, структур многокомпонентных титановых сплавов; способы их получения, режимы термической и деформационной обработки сплавов, обеспечивающие высокий уровень механических и технологических свойств.

Постановка задач по диссертационной работе. Исходя из анализа научной литературы, представленном в 1 разделе данной диссертационной работы, а также в соответствии с общепринятыми методами исследований, поставлены следующие задачи:

1) Рассчитать с помощью программного продукта Thermo-Calc и построить политермические и изотермические разрезы промышленного титанового сплава марки VT20L и показать наличие корреляции между его рассчитанным и действительным фазовым составом.

2) Рассчитать с помощью программного продукта Thermo-Calc и построить политермические и изотермические разрезы многокомпонентного титанового сплава системы Ti-Al-Nb-Mo и установить оптимальный состав легирующих элементов для получения устойчивого состояния γ -сплава.

3) Определить состав лигатур Nb-Al и Mo-Al, удовлетворяющий основным требованиям, предъявляемым к лигатурным сплавам по температуре плавления, плотности, теплопроводности электропроводности, обеспечивающий максимальное усвоение легирующих элементов.

4) Приготовить опытные многокомпонентные титановые сплавы системы Ti-Al-Nb-Mo в соответствии с рассчитанным по программе Thermo-Calc составом, определить их структуру, фазовый состав и свойства после литья, отжига и ГИП-обработки.

5) Разработать режимы литья, термической и термомеханической обработки, обеспечивающие получение необходимого структурно-фазового состояния и комплекса эксплуатационно-технологических свойств нового титанового сплава.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом теоретических исследований с помощью Программного продукта Thermo Calc являлись многокомпонентные системы на основе Ti-Al. Кроме Ti и Al в качестве дополнительных легирующих элементов использовали Nb, Mo, Zr, V.

Объектами экспериментальных исследований являются:

1) гамма-сплав на основе титана системы Ti-Al-Nb-Mo интерметаллидного класса;

2) лигатуры Mo-Al и Nb-Al.

Образцы сплавов на основе γ -TiAl получали в лабораторной вакуумной дуговой печи (НИТУ «МИСиС»).

2.1 Исходные материалы

Для приготовления гамма-сплавов использовали иодидный титан ТИ-1 после переплава, алюминий А995 ГОСТ 11069-74 (таблица 7), лигатуры Nb-Al и Mo-Al (таблица 8). Для приготовления лигатур Nb-Al и Mo-Al использовали алюминий А995 ГОСТ 11069-74, ниобий ГОСТ16099-80 и молибден МЧ ТУ 48-19-245-84 (таблица 9).

Таблица 7 – Химический состав алюминия А995 и титана

Материал	Содержание основных элементов, % масс.								
	примеси, не более								
	Ni	C	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Ga
Al(A995)	-	-	0,0015	0,0015	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0030
Иодидный титан	0,005	0,01	-	0,005	-	-	-	-	-

Таблица 8 – Действенный состав лигатур Al-Nb и Al-Mo

Наименование лигатуры	Содержание элементов, % масс.		
	Al	Nb	Mo
Nb-Al	49,6	50,4	-
Mo-Al	53,3	-	46,7

Таблица 9 – Химический состав ниобия Nb, молибдена МЧ

Содержание основных элементов, % масс.											
примеси, не более											
Осн	Ni	N	K	O	H	C	Si	Ta	Al+Fe	Ti	W+Mo
Nb	-	<0,01	-	<0,01	<0,001	<0,01	<0,005	<0,1	<0,005	<0,005	<0,01
Mo	<0,003		<0,01 0				<0,003		<0,014		<0,200

2.2 Методика приготовления лигатур Nb-Al и Mo-Al

Изготовление лигатуры Nb-Al и Mo-Al в лабораторной вакуумной дуговой печи «Arc200», для изготовления лигатуры Mo-Al 47 на 53 % применили чистые алюминий, молибден. Взяли шиху кусковую и провели плавку вакуумной дуговой печи до $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. Время выкачки печи $t=60$ мин, при давлении аргона $P=250-300$ мм рт. ст, сила тока $I=250-500$ А, напряжение $U=25-30$ В, плавку проводили 2 минуты. После переплавления алюминия начинает плавиться молибден, так делали 5-6 переворотов садки. Далле слили в кокиль.

Для получения лигатуры Nb-Al применили чистые алюминий и ниобий. Время плавки также как у молибдена и алюминия.

2.3 Методика термообработки образцов из титановых сплавов

В газостате в ОАО «Композит» провели высокотемпературную газостатическую обработку (ГИП) литых образцов гамма-сплавов по режиму: температура 1250 °С, давление $P = 175$ МПа, время выдержки $T=3$ часа, при вакуумной отжиге $T= 1250$ °С. Вакуум составлял $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст..

В воздушной атмосфере проводили отжиг при 800 °С в муфельной печи СНОЛ.

С минимальной количеством β -фазы структура образцов из сплава TNM представлена колониями $\gamma+\alpha_2$, что отрицательно влияют на механические свойства и наличие в структуре γ -сплавов крупных включений β -фазы является нежелательным. Их количество и строения улучшают термообработкой с газостатическим прессованием (ГИП). ГИП разрешает удалять литейные дефекты и улучшить механические свойства сплавов [47], и по данным спектрального анализа состав отливок образца Ti-43Al-4Nb-1Mo ат. %.

Предварительно для изготовления турбинных лопаток на кафедре «Технология литейных производств (ТЛП)» НИТУ «МИСиС» были проведены эксперименты и научные работы по усовершенствованию технологии литья с использованием компьютерного моделирования. Снимки получивших отливок показаны на рисунке 9.



Рисунок 9 – Внешний вид сплава (литое состояние)

Образцы из слитков выплавленного сплава на основе γ -TiAl и из турбинных лопаток получали на электроэрозионном проволочно-вырезном станке АРТА 123.

Учитывая, что при кристаллизации сплавов на основе алюминидов титана их фазовый состав и структура существенно отклоняются от равновесной, образцы для исследования подвергались отжигу при 1250 °С в вакууме течение 3 часов в электропечи сопротивления ТУ1Б. Затем образцы сплавов подвергались шлифованию, полированию и химическому травлению для выявления микроструктуры.

Для разработки жаропрочных титановых сплавов в качестве базовой была выбрана система Ti-Al-Nb-Mo. Для экспериментального изучения в лаборатории НИТУ «МИСиС» были приготовлены сплавы указанной системы.

Из полученных отливок вырезали образцы для определения химического состава, исследования структуры, механических свойств: твердость, испытания на сжатие и растяжение (временное сопротивление $-\sigma_b$, предел текучести $-\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение). Химический состав образцов определялся на оптическом эмиссионном спектрометре FOUNDRY MASTER LAB., структурные исследования проводились на электронном растровом сканирующем микроскопе JEOLJXA-8230.

2.4 Определение плотности лигатур

Плотность лигатур Nb-Al и Mo-Al определяли. расчетным и экспериментальным методами определяли. Удельный объем аддитивности находили по расчетным значениям плотности композита.

$$\frac{1}{\rho_l} = \frac{X_{Mo(Nb)}}{\rho_{Mo(Nb)}} + \frac{X_{Al}}{\rho_{Al}} \quad (3)$$

где $\rho_{Mo(Nb)}$ и ρ_{Al} , ρ_l – молибдена, ниобия и алюминия плотность лигатуры, кг/м³.

$X_{Mo, Nb}$ и X_{Al} – молибдена, ниобия, алюминия массовые доли, %.

Методом гидростатического взвешивания находили плотность экспериментально. Образцы массы измеряли в воде и на воздухе, далее определяли плотность отдельных частей чушки, по формуле:

$$\rho_{км} = \rho_{н20} / (m_1 - m_2), \quad (4)$$

где $\rho_{км}$ и $\rho_{н20}$ – воды и плотность лигатуры, кг/м³;
 m_1 и m_2 – в воде и масса образца на воздухе, кг.

2.5 Методика термической обработки сплавов

Слитки термически обрабатывали в муфельных электрических печах SNOL – 1,6.2,3.0,8/9 – M1 с точностью поддержания температуры около 10 К.

Отжиг образцов проводили по многоступенчатым режимам в интервале температур от 500 до 1400 °С с шагом 100 °С и 3-часовой выдержкой на каждой ступени. Оптимальный режим термической обработки был обоснован по результатам экспериментальных исследований.

Для каждого режима отжига образцов измеряли твердость по Бринеллю и микротвердость по Виккерсу.

Из полученных отливок вырезали темплеты для определения химического состава, структурных исследований, определения твердости и микротвердости.

2.6 Методика исследования фазового состава и структуры сплавов

Структурные исследования проводились с помощью светового (СМ), сканирующего (СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопов (ПЭМ).

Для приготовления шлифов использовали как механическую (BUENLER Phoenix 4000), так и электролитическую полировку (рисунок 9), которую проводили при напряжении 12 В в электролите, содержащем 6 частей C_2H_5OH , 1 часть $HClO_4$ и 1 часть глицерина. Для выявления границ зерен в сплаве, с последующим определением среднего размера зерен образцов применяли процесс анодирования в 2,5%-ном растворе NBF_4 .



Рисунок 9 – Шлифовально-полировальные станки BUEHLER Phoenix

Выявление микроструктуры проводили путем травления поверхности шлифов 1%-ым раствором плавиковой кислоты (50% HF , 50% H_2O). Исследование фазового состава и структуры сплавов проводилось на

настольном оптическом микроскопе (AXIOZeiss – А.1, рисунок 10), электронном растровом сканирующем микроскопе с анализатором JEOLJXA-8230 (Япония). В последнем случае использовали как режим отраженных электронов для получения максимального фазового контраста, так и режим вторичных электронов для реализации максимального разрешения при больших (до 20000 крат) увеличениях.

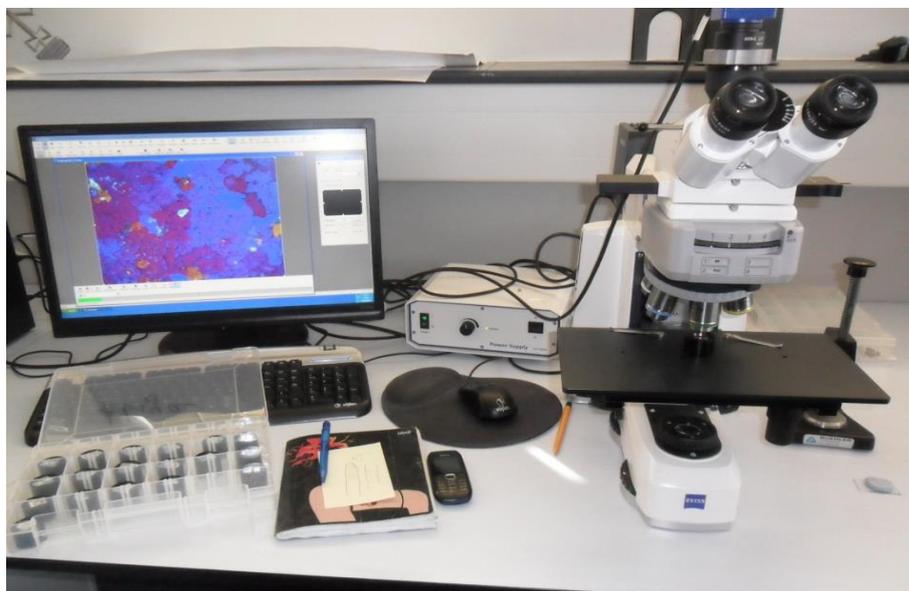


Рисунок 10 – Настольный оптический микроскоп AXIO Zeiss – А.1

На микроскопе JEOLJXA-8230 (рисунок 11) с помощью 4-х кристального волнового спектрометра проводили также микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) состава первичных кристаллов титанового твердого раствора (Ti) и других присутствующих фаз на частицах с размером не менее 5 мкм.



Рисунок 11 – Электронный растровый сканирующий микроскоп JEOLJXA-8230

Также микроструктура исследуемых сплавов была изучена на оптическом микроскопе Leica (Германия). Данный микроскоп предназначен для исследования фазового состава и структурных особенностей металлов и сплавов при увеличении от $\times 100$ до $\times 1000$ раз.

Кроме того, для дополнения к химическим, механическим и структурным методам исследования, качественный и количественный фазовый состав исследуемых образцов определяли с помощью рентгенодифракционного анализа на рентгеновском дифрактометре «BRUKERD8 ADVANCE» (Германия). Прибор обладает высокой производительностью и точностью обработки данных. Компьютер прибора оснащен мировой картотекой DIFFRAC plus SEARCH, при помощи которой обрабатываются результаты данных и моментально выводятся на печать.

Значения объемных долей фаз (Q_V) определяли экспериментально и расчетным путем с использованием известных закономерностей, которые вытекают из анализа многокомпонентных систем. Зная концентрации всех компонентов в фазах и сплаве, можно рассчитать значения массовых долей, а по ним с использованием значений плотности фаз оценить Q_V . Линейные размеры структурных составляющих (первичных кристаллов (Al) и эвтектики) оценивали экспериментально на световом микроскопе.

Изучение тонкой структуры после отжига (в частности, с целью выявления вторичных выделений фаз α_2 и σ) проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешения высокого JEM 2100. В данной работе использовались фольга, готовили по следующей методике. Отливки вырезали из пластины, шлифовки утоняли? до 0,2-0,25 мм. Полученные пластины вырубали диски диаметром 3-5 мм с двух сторон с помощью струйной электрополировки с 25 %-ным раствором HNO_3 в воде при напряжении 75 В, создавали конические углубления. Окончательно электролитическое утонение? проводили в электролите следующего состава: 85 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 15 % HClO_4 при напряжении 12 В и температуре электролита 0-4 $^\circ\text{C}$.

2.7 Методика определения механических свойств образцов титановых сплавов

Отлитые образцы испытали на механические свойства (временное сопротивление $-\sigma_b$, предел текучести $-\sigma_{0,2}$ и относительное удлинение $-\delta$) по результатам испытаний на одноосное растяжение на разрывной машине типа Р-10. Испытания проводили по ГОСТ 1497-84. Скорость испытания составляла 5мм/мин.

Испытание на сжатие. Испытания на сжатие для всех образцов проводились на универсальной электромеханической испытательной машине Zwick Z250 (рисунок 16а). Использовали цилиндры диаметром 6 мм и высотой 10 мм. прямым пропусканием электрического тока осуществляли нагрев образцов. К поверхности образца приваривались термопары (S-type)

для контроля температуры непосредственно. В вакууме проводили испытания глубиной порядка 10^{-4} мм рт.ст.

Зависимости модуля Юнга определяли результаты испытаний, предела пропорциональности и предела текучести в интервале температур 20-100 °С.

Испытания на растяжение. Для проведения испытаний на растяжение, из каждого сплава отливали прутки в металлическую изложницу в соответствии с ГОСТ 1583-93.

Испытания на растяжение для всех образцов проводились на универсальной электромеханической испытательной машине Zwick Z250 (рисунок 12). Механические свойства образцов оценивали по значениям временного сопротивления (σ_B), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ).



Рисунок 12 – Универсальная электромеханическая испытательная машина Zwick Z250

Диапазон измерения усилий 0,5 до 250кН, скорость перемещения траверсы от 0,0005 до 600 мм/мин, точность измерения усилия 0,5-1%, автоматический контактный датчик деформации TC-EXMACRO для измерения удлинения деформации образца с начальной расчетной длиной 10-100 мм.

Измерение твердости. В данной работе проводили стандартные измерения твердости по Бринеллю в соответствии с ГОСТ 6012-59 [22]. Для измерения твердости использовался многофункциональный стационарный твердомер НВ 250 кгс (рисунок 13) с диаметром стального шарового индентора 2,5 мм. На индентор подавалась нагрузка в 62,5 кг. Время проведения каждого испытания составляло 15 секунд. Для каждого образца делалась серия из трех измерений.

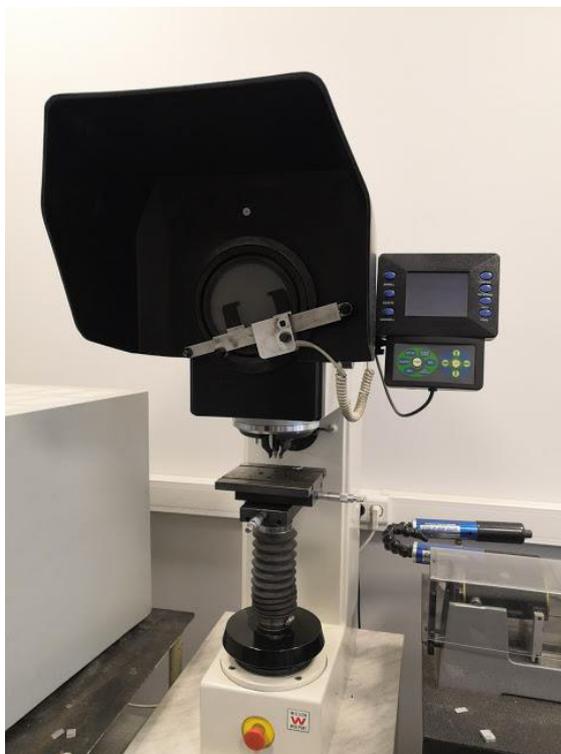


Рисунок 13– Универсальный твердомер DIGI-TESTOR 930 НВ 250 кгс

Твердомер предназначен для измерения твердости по Бринеллю, Роквеллу и по Виккерсу как черных, так и цветных металлов, приспособлен для измерения твердости как массивных и больших так и тонких и маленьких образцов. Диапазон нагрузок: 1-250 кгс. Цифровая система управления с тензометрическим датчиком силы. Большой проекционный дисплей и цифровой микрометр для измерения размеров отпечатков. Погрешность измерителя не более 1 мкм; автоматическое приложение нагрузки.

Для определения температур ликвидуса и солидуса сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo проводили дифференциальный термический анализ по методике.

Целью этих исследований было определение критических температур фазовых превращений в сплавах для построения фрагментов диаграмм состояния и сравнение результатов с расчетными данными.

2.8 Методика определения рентгенофазового анализа порошковых материалов ДРОН-4

Во многих природных и синтезированных, технически важных материалах кристаллическое вещество находится в виде поликристалла и важно иметь возможность изучить его структуру и свойства именно в таком состоянии. Поликристаллический материал состоит из множества мелких кристалликов. Это может быть или агрегат плотно сцепленных между собой мелких кристаллов (например, металлы, сплавы, многие минералы, керамические материалы), или измельченный порошок данного вещества. Поликристаллическое вещество может состоять из кристалликов различных фаз.

С помощью рентгенографии на поликристаллических образцах можно решать следующие задачи:

- структурный анализ несложных структур;
- определение элементарной ячейки неизвестного вещества;
- исследование фазовых переходов, изучение состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- исследование фазового состава вещества (качественный и количественный анализы):

Качественный - идентификация кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний d_{hkl} и интенсивности линий I_{hkl} рентгеновского спектра;

количественный - определение количества тех или иных фаз в смеси:

- определение средних размеров кристаллов, зерен в образце, функции распределения их по размерам, по анализу профиля линий;
- изучение внутренних напряжений: проводят анализ профиля дифракционных линий и сдвига положения этих линий;
- изучение текстур, т.е. характера преимущественной ориентации кристаллитов.

Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания X_i соответствующей фазы. Сравнивая экспериментальные значения I_{hkl} с эталонными, и вводя необходимые поправки на поглощение, можно определять содержание фазы X_i .

Наиболее полно рентгеновские данные приведены в порошковой рентгенометрической картотеке (ASTM), издаваемой объединенным комитетом по порошковым дифракционным стандартам. В настоящее время в этой картотеке приведены данные более чем на 40000 неорганических соединений. Существует несколько разработок информационных систем на основе ЭВМ для автоматического проведения качественного фазового анализа. В работе используется программа ДРОН, разработанная в НПО "Буревестник" (Санкт-Петербург).

Сущность метода рентгеновского фазового анализа. В методе РФА используется явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны λ порядка величины межатомных расстояний в кристалле. Если любая точка (узел) кристаллической решетки способна рассеивать падающее рентгеновское излучение, то при определенных условиях между волнами, рассеянными отдельными электронами за счет разности фаз, возникает суммарная амплитуда рассеяния атомами. При этом считается, что:

- электроны атома рассеивают как свободные электроны, т.е. связь с ядром слабая;

- период движения электрона по орбите намного больше периода колебаний падающего излучения, т.е. рассеяние, происходит на неподвижном электроны.

Интерпретировать дифракционную картину, получаемую с помощью рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке можно двояко:

- кристалл рассматривают как совокупность атомных рядов, в этом случае дифракцию рентгеновских лучей описывают уравнениями Лауэ (трехмерная решетка):

$$a (\cos \alpha_p - \cos \alpha_0) = p\lambda, \quad (5)$$

$$b (\cos \beta_p - \cos \beta_0) = q\lambda, \quad (6)$$

$$c (\cos \gamma_p - \cos \gamma_0) = r\lambda, \quad (7)$$

Где α, β, γ – углы между осями X, Y, Z и направлением первичного пучка;

α, β, γ – углы между осями X, Y, Z и направлением дифрагированного пучка;

a, b, c – периоды решетки вдоль осей X, Y, Z, p, q, r – целые числа; λ – длина волны;

- кристалл представляют как пространственную структуру, состоящую из параллельных, равно отстоящих друг от друга плоскостей (hkl). В соответствии с расположением атомов в кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом, при этом будут различными расстояния d_{hkl} между соседними плоскостями (hkl). Возьмем одну из таких атомных плоскостей (hkl) и предположим, что на нее падает под углом рентгеновский луч. Он будет свободно проходить через одноатомный слой, но по принципу Гюйгенса одновременно имеет место и частичное отражение луча под тем же углом θ . Распространим это рассуждение на случай двух параллельных друг другу атомных плоскостей P_1 и P_2 . При заданной величине d_{hkl} разность хода d между верхним и нижним лучом составляет

$$\delta = 2d \sin \theta.$$

Оба отраженных луча будут усиливать друг друга максимальным образом только в том случае, когда разность хода составляет целое число волн, то есть при условии

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (8)$$

Где λ - длина волны, n – целое число. Уравнение (4) называется уравнением Вульфа-Брэгга, а угол θ - брэгговским углом.

2.9 Методика компьютерного расчета фазовых диаграмм многокомпонентных систем

С использованием экспериментальных методик, а также с помощью современной программы Thermo-Calc были построены политермические разрезы, проекции поверхности ликвидус и солидус, неравновесная кристаллизация многокомпонентных диаграмм состояний на основе титана [92].

Данная программа позволяет не только строить практически любые сечения, но и рассчитывать на количественном уровне фазовый состав сплава при разных температурах (массовые и объемные доли фаз, а также концентрации элементов в них), без расчета получить подробную информацию практически невозможно. Программа Thermo-Calc хорошо зарекомендовала себя при анализе фазовых составов сплавов на основе титана.

Экспериментальные исследования как ФД, так и ТС двойных и особенно многокомпонентных систем требует больших затрат времени и финансовых ресурсов.

Теоретические расчеты ФД и ТС многокомпонентных систем позволяют:

- 1) осуществить согласование экспериментальной информации по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам;
- 2) существенно уменьшить объем и время необходимое для экспериментальных исследований для построения новых ФД трех- и более компонентных систем;
- 3) предсказать поведение ТС в зависимости от состава и температуры в тех областях, где экспериментальные данные отсутствуют.

В последние 25-30 лет широкое распространение получили термодинамические расчеты ФД с использованием в качестве входных данных разрозненных экспериментальных данных, как по фазовым равновесиям, так и по ТС сплавов двойных систем для вычисления ТС различных фаз в зависимости от состава и температуры. После получения ТС различных фаз для всех двойных подсистем трехкомпонентной системы и, используя экспериментальные данные по фазовым равновесиям для весьма небольшого числа тройных сплавов в небольшом интервале температур,

вычисляются необходимые поправки (тройные) для описания избыточных энергий Гиббса различных фаз в зависимости от состава и температуры. Аналогичные операции проводятся для расчета ФД и ТС различных фаз для всех трехкомпонентных систем, являющихся подсистемами для четырехкомпонентной системы. Эта стратегия получила название CALPHAD-метода (аббревиатура от Calculation of Phase Diagrams).

Основные цели CALPHAD-метода заключаются в следующем:

1) создание базы данных для ТС стабильных и метастабильных фаз чистых компонентов, например, [93];

2) генерации баз данных по ТС, согласованные с помощью использования различных моделей для различных типов фаз (неупорядоченные твердые растворы, расплавы, стехиометрические соединения, химические соединения с областями гомогенности) как для двойных, так и для трехкомпонентных систем, например, [94];

3) разработке общих алгоритмов и программного обеспечения для оптимизационных расчетов ФД и ТС многокомпонентных систем.

Однако, CALPHAD-метод имеет некоторые ограничения:

1) его цель заключается во взаимосвязи только между ФД и ТС;

2) он не согласовывает и не предсказывает физических свойств (параметры кристаллических решеток твердых растворов и химических соединений, модулей упругости, коэффициентов термического расширения и др.) совместно с ТС и ФД чистых элементов, различных фаз бинарных и трехкомпонентных систем;

3) используются простейшие феноменологические модели, которые зачастую не имеют теоретического обоснования;

4) используются вычислительные алгоритмы и программное обеспечение, например, Lukas – programs [94], Thermo-Calc [92-97], Chemsage (1990,1995), FACT, MT-DATA.

Метод расчета с помощью CALPHAD медленно развивался с 1960-х годов, пока в 1980-х не появились более сложные системы на основе термодинамических баз данных.

На сегодняшний день, рынок программного обеспечения способен предложить исследователям целый ряд программ, уже готовых для применения в конкретной научной сфере, в том числе и для решения задач в области материаловедения и разработки новых перспективных сплавов. В большинстве случаев, назначением этих программ является численное моделирование. В настоящий момент существует ряд программ, позволяющих сделать изучение материалов и их разработку более эффективной. Среди них можно выделить программные продукты таких компаний как Thermo-Calc AB (Швеция), Thermfact/CRCT (Канада), GTT-Technologies (Германия), Sente Software Ltd. (Великобритания), CompuThermLLC (США), [MTDATA](#) (Великобритания), [NUCLEA/GEMINI](#) (Italy) [94-97].

Основным назначением прогнозов приведенных выше разработчиков является численное моделирование и расчет термодинамических свойств материалов [93]. Они используются и при проведении научных исследований, и на производстве. Применение этих программ позволяет существенно уменьшить временные и материальные затраты путем оптимизации экспериментальной работы в результате термодинамического прогнозирования поведения многокомпонентных систем (что было бы практически невозможно без подхода CALPHAD). Существует [CALPHAD](#), где освещаются научные достижения в области термодинамического моделирования фазовых диаграмм. Научные работы, описывающие использование метода CALPHAD публикуются и во многих других журналах [94].

Из всех вышеперечисленных программных продуктов наибольший вызывает программа Thermo-Calc. Автором с использованием как экспериментальных, так и расчетных методик, в том числе с помощью современной программы Thermo-Calc были построены политермические и изотермические разрезы, проекций поверхности ликвидус многокомпонентных диаграмм состояния на основе алюминия. Данная программа позволяет не только строить практически любые сечения, но и рассчитывать на количественном уровне фазовый состав сплава при разных температурах (включая массовые и объемные доли фаз, а также концентрации в них элементов) [98-102].

Программа Thermo-Calc. Пакет программ Thermo-Calc является продуктом компании Thermo-Calc Software (TCS), образованной в 1997 году на базе кафедры материаловедения и инженерных наук Королевского Технологического Института (КТН, Стокгольм, Швеция), и является результатом 37 лет работы сотрудников КТН и совместных международных исследований в различных НИОКР проектах.

Компания Thermo-Calc Software является одной из наиболее опытных компаний-поставщиков программного обеспечения в сегменте численного моделирования в области разработки и исследования материалов.

Програмное обеспечение Thermo-Calc широко распространено во всем мире, и, возможно, является наиболее часто используемым программным обеспечением для термодинамического моделирования. Преимуществом Thermo-Calc является возможность обеспечения проведения не только 2 стандартных расчетов состояния равновесия и термодинамических величин с использованием термодинамических баз данных, но и проведения специальных видов расчета: например, модуль DICTRA позволяет проводить точное моделирование диффузии в многокомпонентных сплавах [102].

В состав программ, разработанных компанией TCS, входят следующие продукты:

Thermo-Calc for Windows. TCW4 является адаптированной версией Thermo-Calc под операционную систему Windows (рисунок 14). Обладает дружественным пользователю интерфейсом и представляет исследователям

проведение моделирования более удобным, а процесс выполнения сложных расчетов интуитивно понятным.

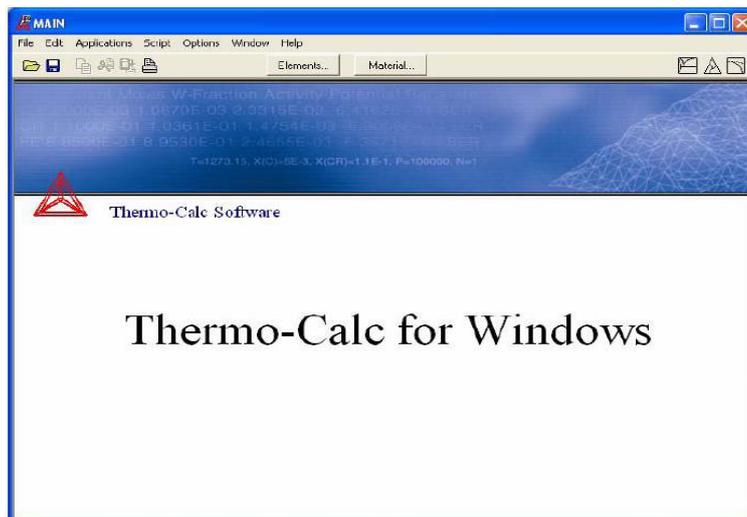


Рисунок 14– Рабочее окно *Thermo-Calc* для версии Windows

Thermo-Calc Classic-TCC. Классическая версия программы Thermo-Calc, обладающая мощными инструментами исследования равновесного состояния, термодинамических свойств и фазовых диаграмм.

DICTRA – Diffusion Simulation Software. Универсальный инструмент для моделирования процесса диффузии в многокомпонентных сплавах.

TC-Interfaces - Инструмент разработки интерфейсов. Данный модуль позволяет применять Thermo-Calc при разработке собственных программ.

Databases – Thermodynamic and Diffusion. Thermo-Calc Software представляет широкий выбор баз данных по термодинамике и диффузии совместимых с Thermo-Calc и DICTRA [92-97].

В основе программы Thermo-Calc заложена модель классической термодинамики, которая имеет дело с системами, находящимися в состоянии равновесия, то есть в состоянии стабильном относительно внутренних флуктуаций и числа параметров таких, как температура и состав. Эти параметры, которые определяют свойства в состоянии равновесия, называются переменной состояния. Другими примерами переменных состояний являются давление и химический потенциал. Термодинамика предусматривает численную зависимость между переменными состояния, что позволяет производить расчет любых термодинамических параметров в состоянии равновесия [99].

Любое программное обеспечение для термодинамических расчетов бесполезно без применения точных и достоверных данных. Программа Thermo-Calc позволяет использовать большое количество тщательно проверенных баз данных высокого качества, составленных из различных авторитетных источников (таких как SGTE, CAMPADA, CCT, ThermoTech, NPL, NIST, MIT, Theoretical Geochemistry Group и т.д.). Такие базы данных

используют различные термодинамические модели для каждой фазы в составе гетерогенной системы [99]. В настоящий момент, существующие базы данных Thermo-Calc содержат информацию о широком спектре материалов, включая стали, сплавы, керамику, расплавы, стекла и многие другие системы.

Программа Thermo-Calc специально разработана для систем с неидеальными фазами. Авторы утверждают, что это единственное программное обеспечение, которое может вычислить произвольные разрезы фазовых диаграмм с пятью независимыми переменными в многокомпонентных системах [100].

Работа этой программы основана на универсальном алгоритме глобальной минимизации энергии Гиббса, пригодного для расчета многокомпонентных систем без задания начальных приближений с максимальным числом компонентов – 40. При помощи этой программы, кроме построения фазовых диаграмм, возможен также расчет термодинамических свойств фаз (энергии Гиббса, энтальпии, теплоемкости и др.), метастабильных равновесий и др. [101].

Программа включает также средства расчетов других типов диаграмм, к примеру, смещения CVD (CVD depositions), моделирования отвердевания по Scheil-Gulliver, парциальных давлений в газах и т.д. С Thermo-Calc возможно использование баз данных из многих источников, использующих различные модели для каждой фазы в системе [101, 102].

Выводы по разделу 2

Таким образом, во второй главе представлены методики проведения исследований и анализа структуры образцов титановых сплавов для выполнения основной цели диссертационной работы – разработки перспективных сплавов на основе титана с высоким уровнем механических и технологических свойств:

- произведен выбор необходимого для исследований оборудования, приборов и материалов;
- приведено описание методик исследования фазового состава и структуры титановых сплавов;
- определена методика контроля механических свойств;
- выбрана и описана методика компьютерного расчета фазовых диаграмм многокомпонентных систем.

3 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

3.1 Количественный анализ фазового состава сплавов системы Ti-Al-Mo-Nb

В соответствии с задачами работы с помощью программного продукта Thermo-Calc проведен количественный анализ фазового состава сплавов многокомпонентных систем на основе титана.

Построить политермические и изотермические разрезы многокомпонентного титанового сплава системы Ti-Al-Nb-Mo и установить оптимальный состав легирующих элементов для получения устойчивого состояния γ -сплава.

3.1.1 Расчет политермических разрезов фазовых диаграмм системы Ti-Al-Mo-Nb

Политермические разрезы позволяют определить температуры фазовых превращений. Для анализа даже одного политермического разреза часто требуется несколько графических изображений.

Политермические разрезы системы Ti-Al-Nb-Mo приведены на рисунке 14, которые позволяют оценить влияние одного из легирующих компонентов на фазовый состав сплавов при постоянной концентрации и двух других компонентов. [103, с.1097].

Расчет политермических разрезов проведен при постоянных концентрациях ниобия и молибдена (4% Nb и 1% Mo), которые отвечают их средним содержаниям в известных γ -сплавах, и переменных концентрациях алюминия. Фрагменты политермических разрезов фазовой диаграммы системы Ti-Al-Nb-Mo при 43 и 40% Al приведены на рисунке 14 [103, с.1097].

Политермические разрезы фазовой диаграммы системы Ti-Al-Nb-Mo при 43 и 40% Al приведены на рисунке 15 [103, с.1098]. Гамма-сплавов при равновесной и неравновесной кристаллизации характеризуется только двумя температурами: солидуса (T_S) и ликвидуса (T_L). При охлаждении в β -области начинается полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, далее выделяются вторичные γ -кристаллы, совпадает эвтектоидному изменению $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, которое определяет структуру. В четверной системе находится не трехфазная ($\alpha + \beta + \gamma$), а четырехфазная ($\beta + \gamma + \alpha + \alpha_2$) реакция, которая протекает в весьма узком интервале температур 1073-1074°C. Этот интервал весьма узок (менее 2 °C).

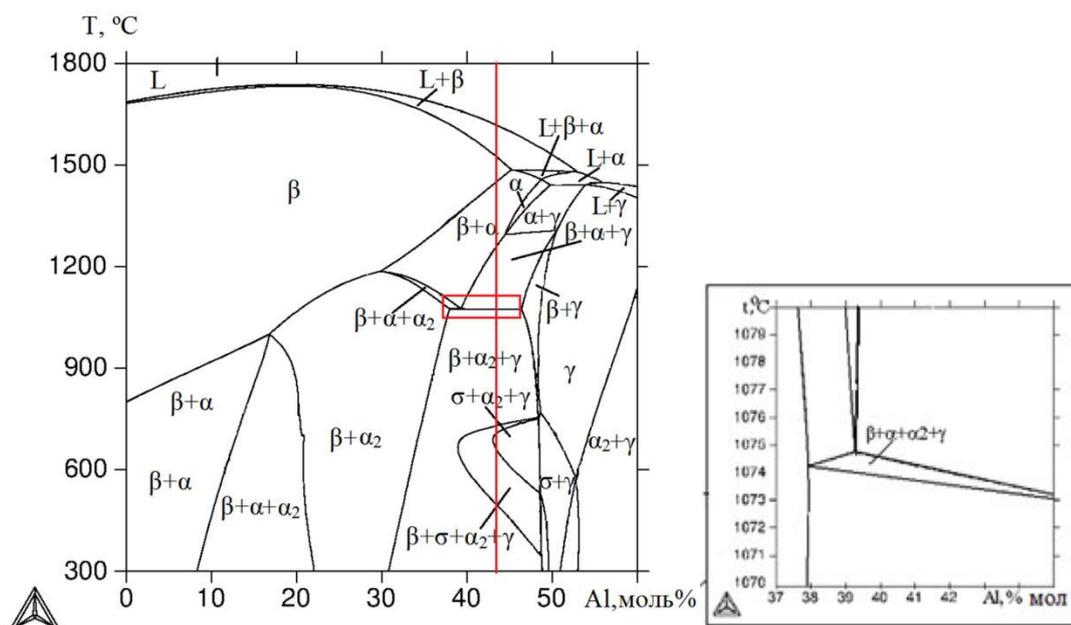


Рисунок 15 – Фрагмент политермического разреза системы Ti-Al-Nb-Mo при (4 % Nb, 1 % Mo) [105, p.1098].

Моделирование, показало, что в исследуемых сплавах образуются различные интерметаллидные фазы. Сплав TNM с концентрацией алюминия 43% кристаллизуется из жидкого состояния в β -фазу, что хорошо видно из рисунка 15. При понижении температуры сплав из однофазной β -области через двухфазную $\beta+\alpha$ переходит в трёхфазную $\beta+\alpha+\gamma$. Поэтому, с научной точки зрения было интересно рассмотреть политермический разрез системы Ti-Al-Nb-Mo с концентрацией алюминия 40%, чтобы получить переход в четырехфазную зону.

При понижении температуры в исследуемых сплавах образуются ряд интерметаллидных фаз, при которых сплавы из однофазной β -области через двухфазную $\beta+\alpha$ переходят в трёхфазную $\beta+\alpha+\gamma$ и даже в четырёх фазную $\beta+\alpha+\alpha_2+\gamma$ при 1074 °C, а затем снова в трёхфазную область $\beta+\alpha_2+\gamma$ при 1073 °C. Эвтектоидная четырёхфазная реакция ($\beta+\alpha+\alpha_2+\gamma$) протекает в сплавах при содержаниях Al от 38 до 46 %. Ширина температурного интервала протекания данной реакции составляет порядка 2 °C, что видно на выноске рисунка 15 [103, p.1098].

При последующем охлаждении расчет представляет формирование и разрушение σ -фазы, а также узкоинтервальный диапазон полного разрушения β -фазы. Эти образования отвечают диапазону рабочих температур, которые нежелательны из-за нестабильности структур. Следовательно, концентрация алюминия в сплавах типа TNM не должна превышать ~43 мол.%, которая отмечена вертикальной линией на рисунке 14).

3.1.2 Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы Ti-Al-Nb-Mo

Совместное влияние молибдена и ниобия (β – стабилизаторов) на фазовый состав исследуемых сплавов при концентрациях алюминия 43% и 40 % позволяют рассмотреть изотермические разрезы системы Ti-Al-Nb-Mo, рассчитанные при 1250 и 1100 °С (рисунки 16 и 17).

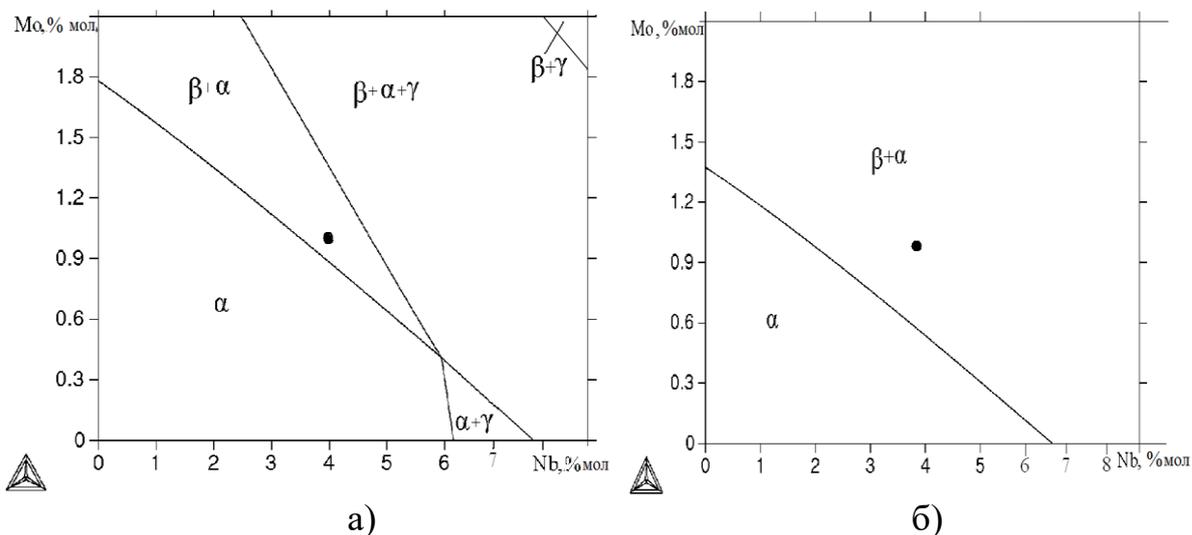


Рисунок 16 - Изотермические разрезы системы Ti-Al-Nb-Mo при 1250°С и содержании Al, %: а) 43, б) 40

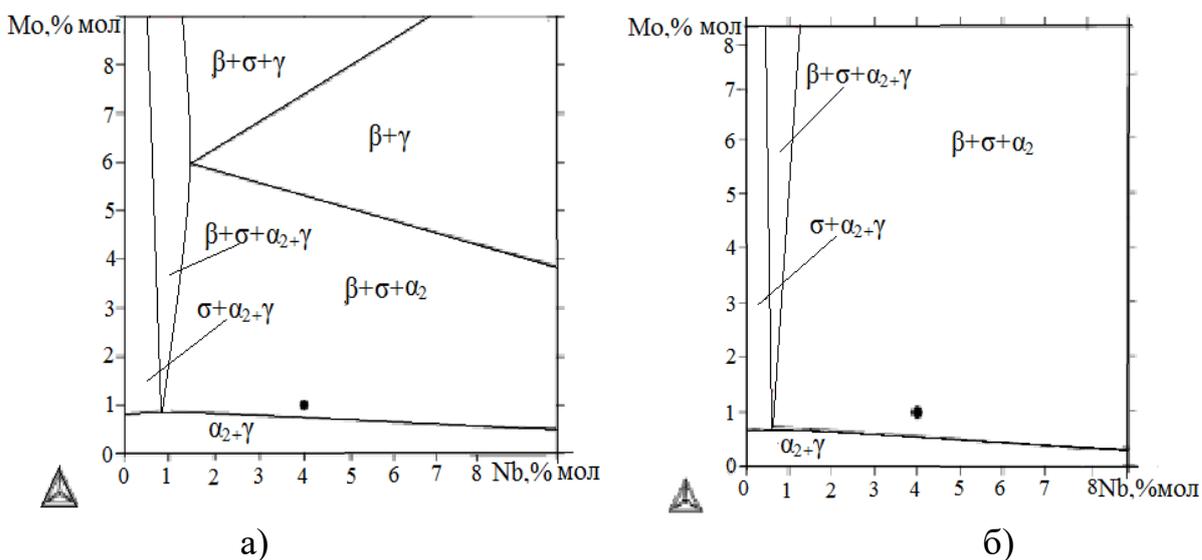


Рисунок 17 - Изотермические разрезы системы Ti-Al-Nb-Mo при 1100°С и содержании Al, %: а) 43, б) 40 [103, р.1099].

Из рисунка 17 а видно, что при содержании 1,0.% Мо и 4% Nb (отмечен точкой) сплав TNM с концентрацией алюминия 43% при температуре 1250 °С попадает в двухфазную ($\beta+\alpha$) область, причем хорошо видно, что даже

незначительное изменение концентрации ниобия (менее 1%) может перевести как в однофазную (α), так и трехфазную ($\beta+\alpha+\gamma$) области. Для сплавов с содержанием алюминия 40% (рисунок 16 б) эта зависимость от концентрации ниобия значительна меньше. В этих сплавах β – фаза может возникать только при высоких суммарных количественных составах молибдена и ниобия [103, p.1098].

При 1100 °С (т.е. выше температуры эвтектоидного превращения) в зависимости от количественного соотношения компонентов имеются двух-, трех-, и четырехфазные области с участием фаз α , γ , β и σ . Рассматриваемые сплавы при этой температуре попадают в трехфазную область, однако даже при небольшом уменьшении содержания молибдена можно ожидать исчезновения β - фазы (рисунок 17а, б). В то же время увеличение содержания молибдена и ниобия должно привести к исчезновению α -фазы для сплавов с содержанием алюминия 43%. Так как α -фаза может быть нежелательной, данные разрезы демонстрируют необходимость обоснованного выбора составов γ -сплавов, предназначенных для работы при заданной температуре.

По разрезам, приведенным на рисунках 16 и 17, можно качественно оценить влияние легирующих компонентов и температуры нагрева на фазовый состав γ -сплавов [103, p.1099].

Система Ti–Al–Nb–Mo является базовой для гамма-сплавов, которые при 1200 °С наблюдаются три области: $\alpha+\gamma$, $\alpha+\beta+\gamma$ и $\beta+\gamma$ (рисунок 17 а). При повышении концентраций Nb и Mo изменится фазовый состав базового сплава Ti–43 мол.% Al. Сплавы TNM при 800 °С появляется четырехфазная область $\beta+\sigma+\alpha_2+\gamma$. Из разреза видно благоприятное влияние ниобия на фазовый состав сплавов показан по рисунку 17 б, где содержание ниобия составляет больше 3-4 мол.% и гамма-сплавы не содержат σ -фазу, так как они оказываются в области $\alpha_2+\beta+\gamma$.

3.1.3 Фазовый состав сплавов системы Ti–Al–Nb–Mo

Данные по изменению относительных количеств и химических составов фаз в исследуемых сплавах в зависимости от температуры приведены в таблицах 10 и 11.

Таблица 10 - Величина фазового состава сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo при характерных температурах[103, p.1100]

Т, °С	Фаза	Q _М , % (масс.)	Количество элементов, % (масс.)			
			Ti	Al	Nb	Mo
1	2	3	4	5	6	7
1500	β	100,0	60,47	28,17	9,02	2,33
1400	β	54,85	59,82	27,06	9,92	3,21
	2	3	4	5	6	7

	α	45,15	61,25	29,53	7,94	1,26
1250	β	4,44	54,92	25,44	13,14	6,49
	α	95,56	60,72	28,30	8,83	2,13
1100	β	11,79	55,83	23,53	13,36	7,27
	α	48,83	64,27	25,94	7,87	1,91
	γ	39,37	57,13	32,34	9,16	1,36
1074	β	12,50	55,89	23,23	13,39	7,48
	α	43,59	64,84	25,56	7,71	1,89
	γ	43,91	57,43	32,18	9,09	1,30
1073	β	18,94	55,97	23,23	13,11	7,68
	α_2	30,94	67,93	24,66	6,74	0,67
	γ	50,12	57,56	32,22	8,89	1,33
900	β	4,37	46,61	20,64	17,19	15,56
	α_2	39,84	68,62	23,34	6,99	1,02
	γ	55,78	55,72	32,22	9,96	2,09
800	β	2,23	69,46	22,73	6,74	1,05
	α_2	38,71	69,46	22,73	6,74	1,05
	γ	59,05	55,30	32,36	10,17	2,15
720	β	1,23	28,40	15,36	23,34	32,89
	σ	0,43	33,08	18,75	0,000002	48,15
	α_2	38,00	70,27	22,28	6,48	0,95
	γ	60,33	55,17	32,53	10,37	1,92
700	β	0,12	18,75	12,47	30,32	38,44
	σ	1,37	32,56	18,46	0,00002	48,96
	α_2	37,99	70,32	22,12	6,66	0,88
	γ	60,51	54,93	32,50	10,78	1,77
600	β	0,81	4,68	7,37	41,13	46,81
	σ	1,17	30,05	17,10	0,000001	52,83
	α_2	36,03	71,92	21,73	5,83	0,52
	γ	61,97	55,64	32,94	10,41	0,99
500	β	2,05	2,01	5,96	43,34	48,68
	α_2	34,20	73,83	21,41	4,51	0,25
	γ	63,74	56,71	33,49	9,33	0,46

Таблица 11 - Величина фазового состава сплава Ti-40Al-4Nb-1Mo при характерных температурах [103, p.1100]

T, °C	Фаза	Q _M , % (масс.)	Количество элементов, % (масс.)			
			Ti	Al	Nb	Mo
1500	β	100,0	62,99	25,82	8,89	2,29
1400	β	100,0	62,99	25,82	8,89	2,29
1250	β	21,55	59,25	23,88	11,93	4,93
	α	78,45	64,03	26,35	8,05	1,57
1100	β	10,05	55,61	23,49	14,03	6,86
	α	87,13	64,05	25,88	8,27	1,80
	γ	2,82	56,84	32,24	9,63	1,27
1074	β	20,12	55,81	23,22	13,64	7,33
	α	16,36	64,75	25,54	7,85	1,85
	α ₂	45,74	67,73	24,60	7,03	0,64
	γ	17,78	57,32	32,14	9,27	1,27
1073	β	22,35	55,81	23,21	13,54	7,44
	α ₂	57,47	67,78	24,61	6,97	0,65
	γ	20,18	57,35	32,15	9,19	1,29
900	β	6,15	46,27	20,58	16,35	16,79
	α ₂	63,06	68,35	23,26	7,38	1,00
	γ	30,78	55,36	32,11	10,48	2,04
800	β	3,19	38,98	18,51	18,75	23,75
	α ₂	60,71	69,15	22,64	7,17	1,03
	γ	36,09	54,87	32,23	10,79	2,09
700	β	1,83	18,75	12,47	30,32	38,44
	σ	0,05	32,56	18,46	0,00006	48,96
	α ₂	58,43	70,32	22,12	0,66	0,88
	γ	39,68	54,93	32,50	10,78	1,77
600	β	1,83	4,68	7,37	41,13	46,81
	σ	0,03	52,83	17,10	0,00001	52,83
	α ₂	55,41	71,92	21,73	5,83	0,52
	γ	42,72	55,64	32,94	10,41	0,99
500	β	2,17	1,95	6,03	44,79	47,22
	α ₂	52,52	73,47	21,29	4,98	0,23
	γ	45,29	56,09	33,29	10,17	0,43

Кроме массовых количеств фаз (Q_M) расчеты позволяют определить их состав, что графическим методом сделать практически невозможно. В частности, из полученных результатов следует, что концентрация молибдена в β -фазе сплавов при 43 % алюминия растет от 4,9 % при 1250 °C до 16,3%

при 900 °С. Содержание этого элемента в других фазах при всех температурах меньше его средней концентрации в сплаве. В наименьшем количестве молибден содержится в фазе α_2 ., при этом алюминий и ниобий в значительном количестве могут присутствовать во всех фазах [103, p.1100].

Из данного расчета также следует, что при 1400 °С сплав с 43 % алюминия является однофазным и содержит только β -фазу. В общем случае при этом может формироваться крупное зерно. Однако, снижение температуры до 1300 °С приводит к существенному изменению фазового состава: он становится двухфазным ($\alpha + \beta$), количество Q_M исходной β -фазы составляет только треть. При 1200 °С количество β - фазы уменьшается до 16,35 мас.%, а при 1100 °С рассматриваемый сплав попадает в область $\alpha + \gamma + \beta$, при этом количество появившейся γ -фазы составляет ~20 %. При температурах ниже эвтектоидной сплав содержит три фазы (γ , β и α_2), количество которых мало меняются, что хорошо совпадает с данными других исследований [15]. Наиболее заметным изменением, вероятно, следует считать двухкратное увеличение доли β -фазы при снижении температуры от 1100 до 1073-1074 °С с последующим трехкратным уменьшением при 900 °С.

Таким образом, можно отметить, что одним из интересных моментов в данных сплавах является температуры между 1250 и 1073-1074 °С, при которых сплавы из однофазной β -области через двухфазную $\alpha+\beta$ переходят в трёхфазную $\alpha+\beta+\gamma$ и даже в четырёх фазную $\alpha+\beta+\alpha_2+\gamma$ при 1074 °С, а затем снова в трехфазную $\beta+\alpha_2+\gamma$ при 1073°С. На основании вышеизложенных данных расчетов было решено проверить на экспериментальных образцах сплавов состава TNM содержащих, %: 43 Al, 4 Nb , 1 Mo и 40 Al, 4 Nb, 1 Mo и их отжиге при температурах 1100 и 1250°С [103, p.1101], результаты которых приведены в разделе 4.

Важным параметром всех сплавов являются температуры фазовых переходов. Рассчитанные характерные температуры и фазовый состав рассматриваемых сплавов, содержащих 43 и 40% Al, приведены в таблице 12 [103, p.1100].

Таблица 12 – Характерные температуры сравниваемых сплавов

Сплавы	T1	T2	T3	T4	T5
	$T_L, ^\circ C$	T_S, C	$\beta \rightarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow \gamma$	$\alpha + \beta \rightarrow \alpha_2 + \gamma + \beta$
Ti-43Al-4Nb-1Mo	1622	1533	1410	1210	1073
Ti-40Al-4Nb-1Mo	1620	1588	1360	1150	1074

Компьютерное моделирование показывает, что снижение содержания алюминия в сплаве с 43 до 40 % приводит к уменьшению интервала солидус-ликвидус вместе со значительным увеличением области существования β –

фазы примерно в два раза. Температурный интервал α -фазы примерно одинаков, а γ -фазы меньше на 60 °С. Эвтектоидные реакции $\alpha+\beta\rightarrow\alpha_2+\gamma+\beta$ обоих сплавов протекают при почти одинаковых температурах [103, p.1100].

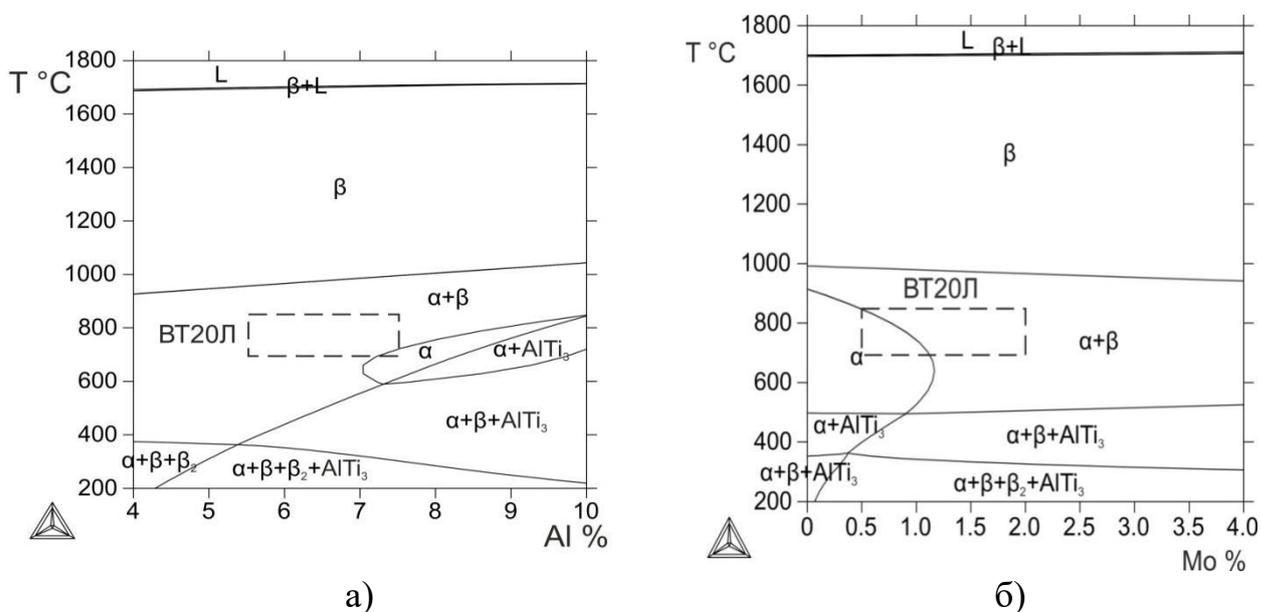
На основании вышеизложенных данных расчетов было решено проверить составы на экспериментальных образцах сплавов состава TNM, содержащих %: 43 Al, 4 Nb, 1 Mo и 40 Al, 4 Nb, 1 Mo и их отжиге при температурах 1100 и 1250°С [103, p.1101], результаты которых приведены в разделе 4.

3.2 Количественный анализ фазового состава сплавов системы Ti-Al-V-Mo-Zr

Для полуколичественной оценки фазового состава многокомпонентных сплавов традиционно используют политермические и изотермические разрезы соответствующих систем [65]. Применительно к титановым сплавам такой анализ проведен в работе [65] с использованием графической методики. Однако возможности графических методов весьма ограничены, особенно когда речь идет о четверных и более сложных системах. Расчетные методы построения таких разрезов гораздо более производительны, что особенно важно, дают намного больше информации.

3.2.1 Политермические разрезы фазовой диаграммы системы Ti-Al-V-Mo-Zr

С помощью политермических разрезов можно оценить влияние отдельных легирующих элементов на формирование фазового состава при охлаждении и нагреве. В частности они позволяют определить как легирующие элементы влияют на температуру перехода в β -область при нагреве (T_{III}). На рисунке 18 приведены характерные разрезы системы Ti-Al-Mo-V-Zr применительно к сплаву VT20Л [106].



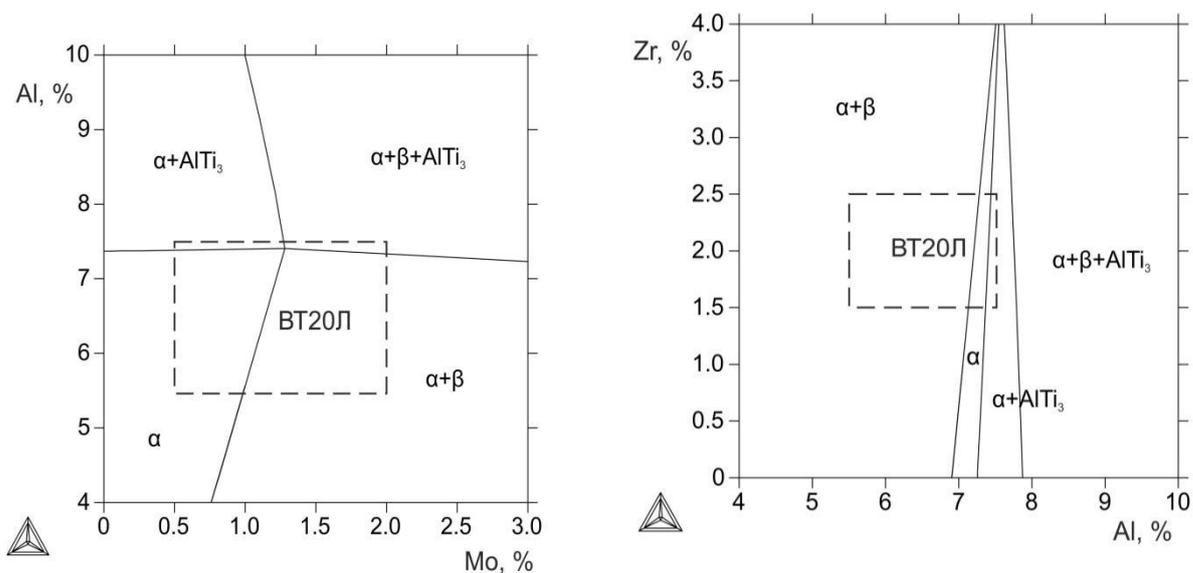
а) б)
 Содержание компонентов, %: а – 1,3 V, 2 Zr, 1,25 Mo;
 б – 6,5 Al, 2 Zr, 1,3 V

Рисунок 18 - Политермические разрезы системы Ti-Al-Mo-V-Zr

С помощью подобных политермических разрезов фазовых диаграмм на основе титана можно оценить влияние отдельных легирующих элементов на формирование фазового состава титановых сплавов при охлаждении и нагреве. В частности, они позволяют определить, в какой мере эти легирующие элементы влияют на температуру фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при нагреве ($T_{\text{пп}}$). Расчеты показывают, что в пределах марочного состава сплава BT20L алюминий заметно повышает значение $T_{\text{пп}}$ (рисунок 18 а), а молибден наоборот, снижает эту температуру (рисунок 18 б).

3.2.2 Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы Ti-Al-Mo-V-Zr

Изотермические разрезы, позволяющие проанализировать совместное влияние двух элементов, показывают (рисунок 18), что фазовый состав сплава BT20L может существенно меняться в пределах марки. В частности, при 600 °C (рисунок 19) кроме фаз α и β в этом сплаве может присутствовать интерметаллидная фаза α_2 (AlTi_3), которая нежелательна, поскольку ее наличие приводит к снижению пластичности.



а
 б – при 1,3%V и 2%Zr; б – при 1,25%Mo и 1,3%V

Рисунок 19 - Изотермические разрезы системы Ti-Al-Mo-V-Zr при 600 °C

Программа Thermo-Calc позволяет за сравнительно короткое время рассчитать огромное количество подобных разрезов, однако с их помощью можно решить далеко не все задачи. В частности, определение состава фаз и их относительных количеств, возможно по изотермическим сечениям только тройных систем. Для более сложных систем сделать в принципе такую оценку графическим методом невозможно в принципе. В этом случае расчет характеристик фазового состава при заданных концентрациях легирующих элементов и температурах становится просто необходимым.

3.2.3 Фазовые превращения в сплавах системы Ti-Al-Mo-V-Zr

Как известно, высокими свойствами сплава являются температура их ликвидуса (T_L) и солидуса (T_S). Применительно к титановым сплавам к ним следует добавить и $T_{\text{шт}}$. Именно они описывают температурный режим плавки, литья и термообработки. Анализ расчета значений этих температур для сплава BT20L (в том числе и при концентрациях вне марочного состава) приведены в таблице 13.

Из расчетных значений следует, что в сплаве BT20L разница между значениями $T_{\text{шт}}$ внутри марочного состава достигает 81 °C (составы 11, 12). При небольшом выходе за пределы марки по алюминию (в частности, состав 7) различие еще больше возрастает (до 91 °C). Очевидно, что такое различие необходимо учитывать при выборе температуры отжига отливок. С другой стороны, разница в значениях T_L и T_S внутри марочного состава невелика, а интервал кристаллизации ($\Delta T = T_L - T_S$) весьма узок (не более 6 °C).

Из результатов расчетов видно, что в неравновесных условиях интервал кристаллизации увеличивается примерно в 5 раз по сравнению с равновесными значениями, приведенными в таблице 13.

Таблица 13 - Характерные температуры сплавов вблизи марочного состава BT20Л при равновесной и неравновесной кристаллизации

Соста вы	Концентрация, масс. %				T _L , °C	T _S , °C	T _ш , °C	T _{NS} , °C	ΔT _N , °C
	Mo	V	Al	Zr					
1	0,5	0,8	5,5	1,5	1698	1694	969	1679	19
2	1,25	1,3	6,5	2,0	1704	1700	975	1682	22
3	2,0	0,8	5,5	1,5	1702	1697	959	1681	22
4	0,5	1,8	5,5	1,5	1699	1694	959	1676	22
5	0,5	0,8	5,5	2,5	1697	1692	974	1675	22
6	2,0	1,8	7,5	2,5	1710	1706	975	1687	22
7	0,5	0,8	7,5	1,5	1707	1703	1017	1691	16
8	0,3	0,5	4,5	1,0	1694	1689	969	1677	16
9	2,5	2,3	8,0	3,0	1712	1708	967	1690	22
10	0,5	0,8	7,5	2,5	1705	1701	1013	1687	18
11	0,5	0,8	7,0	2,0	1704	1700	1005		
12	2,0	2,5	5,5	2,0	1702	1696	926		

В таблице 13 приведены температуры неравновесного солидуса (T_{NS}) и интервала неравновесной кристаллизации – (ΔT_N=T_L-T_{NS}), рассчитанные для нескольких составов применительно к сплаву BT20Л.

Фасонные отливки титановых сплавов обычно подвергают отжигу, а для особо ответственных деталей применяют газостатическую обработку, которая позволяет устранить литейные дефекты и улучшить механические свойства. В процессе нагрева формируется фазовый состав, весьма близкий к равновесному, что позволяет ориентироваться на результаты расчета. Особый интерес представляет определение долей избыточных фаз (Q_M), что сделать весьма проблематично (а, зачастую нереально), используя традиционные экспериментальные методы. Расчетные методики с этих позиций выглядят гораздо привлекательнее.

Таблица 14 - Фазовый состав сплава ВТ20Л, содержащего 6,48%Al; 2,12%Zr; 1,53%Mo; 1,73%V ($T_{\text{пир}}=964\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Фаза	Q_M^1	Химический состав, масс.%				
		Ti	Al	Zr	Mo	V
500 °C						
α	97,2	89,0	6,5	2,1	0,9	1,5
β	2,2	53,4	3,1	1,5	31,1	10,9
α_2	0,6	83,1	12,6	0,8	0,3	3,1
650 °C						
α_2	97,3	88,7	6,5	2,1	1,1	1,6
β	2,7	67,7	4,1	2,1	18,6	7,4
800 °C						
α	89,7	89,1	6,7	2,1	0,8	1,4
β	10,3	79,5	4,9	2,5	8,2	4,9
950 °C						
α	19,1	89,7	7,6	1,7	0,2	0,7
β	80,9	87,8	6,2	2,2	1,8	2,0

¹ массовая доля фазы, масс.%

В качестве примера приведены расчетные данные для сплава ВТ20Л среднего состава (таблица 14) при характерных температурах отжига. Из этой таблицы видны, что, хотя этот сплав в интервале от 500 до 950 °C остается двухфазным ($\alpha+\beta$), количество фазы β при температурах до 650 °C не превышает 3%. С другой стороны, в интервале от 800 до 950 °C ее количество возрастает в 8 раз (с 10 до 80 %). Следует также отметить сложное изменение состава фаз, в частности концентрация молибдена в β -фазе с ростом температуры от 500 до 950 °C снижается с 31 до 2%, в то время как изменение концентрации в этой фазе циркония невелико. Также стоит обратить внимание на то, что расчет показывает наличие фазы α_2 при 500 °C. Из-за низкой диффузии легирующих элементов при данной температуре, экспериментально подтвердить это достаточно трудоемко, поскольку требуются длительные отжики.

Результативный анализ фазового состава сплавов на основе титана, видно из выше приведенных примеров, что является весьма эффективным инструментом, который целесообразно использовать для оптимизации, как химического состава и температуры отжига.

3.3 Количественный анализ фазового состава сплавов систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V-Mo-Cr

Для разработки новых составов и организации производства в Казахстане из титановых сплавов требуется количественный анализ фазового

состава систем Ti-5Al-5V-5Mo и Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr. Создание перспективных сплавов и разработка прогрессивных технологий их литья и термической обработки проводятся на основе фазовых диаграмм соответствующих систем. Однако фазовые диаграммы многокомпонентных систем на основе титана практически не изучены. Экспериментальное изучение их требует длительного времени и значительных материальных затрат. В связи с этим в настоящей работе расчетным путем были получены фазовые превращения для ряда титановых сплавов.

3.3.1 Политермические разрезы фазовых диаграмм систем Ti-Al-V-Mo и Ti-Al-V-Mo-Cr

Характерный политермический разрез, рассчитанный при постоянных концентрациях одного из легирующего компонента и переменных двух других применительно к β -стабилизаторам показан на рисунках 20-21.

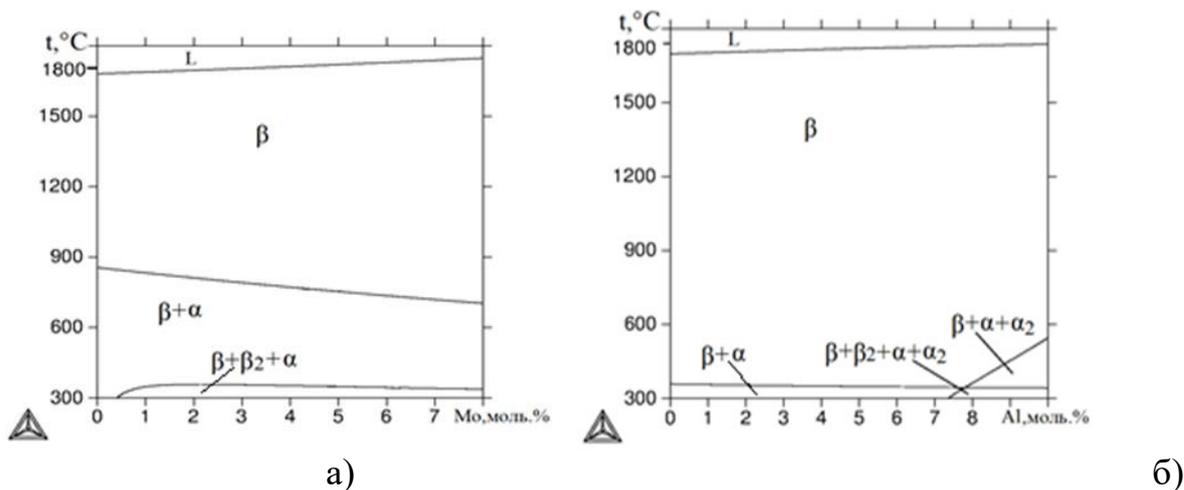


Рисунок 20 – Фрагмент политермического разреза системы Ti-5Al-5Mo-5V, где а) Ti-5Al-5V, б) Ti-5Mo-5V

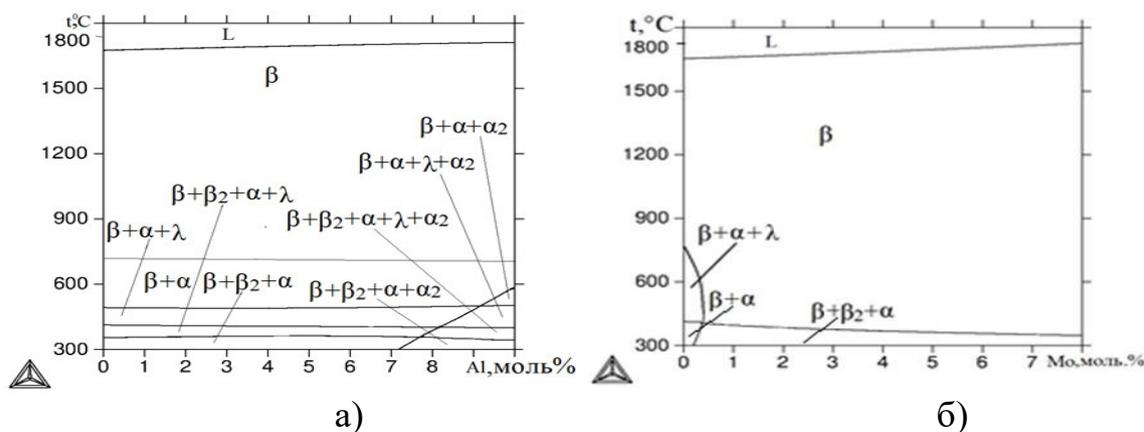


Рисунок 21 – Фрагмент политермического разреза системы Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, где а) Ti-5Mo-5V-3Cr; б) Ti-5Al-5Mo-5V;

Система Ti-Al-V-Mo. Добавка Mo повышает температуру появления фазы β_2 , которая является сложного влияния элемента. При температурах ниже 900 °C появляется β_2 фаза в титановых сплавах.

Границы β_2 фазы появляется при пониженных температурах 350 °C, которая составляет около 0,1 мол.% Mo.

Система Ti-Al-V-Mo-Cr. Добавка молибдена эффективно повышает прочность сплавов при комнатной и высоких температурах, а также повышает термическую стабильность сплавов, содержащих хром. С добавлением Cr присутствует фаза Лавеса. Хром обеспечивает в титановых сплавах высокую прочность при хорошей пластичности и эффективность упрочняющей термообработки. Однако при повышенных температурах происходит эвтектоидный распад β -фазы, сопровождающийся выделением $TiCr_2$ и вследствие этого потеря пластичности.

3.3.2 Изотермические разрезы фазовых диаграмм систем Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-V-Mo-Cr

Изотермические разрезы рассчитывали при 300 °C и 700 °C (рисунки 22 и 23). Расчет системы Ti-5Al-5Mo-5V и Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr в определенных количествах показал наличие фаз: α —твердый раствор на основе α -титана, β —твердый раствор на основе β -титана, β_2 —твердый раствор с увеличенным содержанием β -стабилизатора, α_2 —твердый раствор на основе алюминиды Ti_3Al ; λ — фаза на основе соединения TiX_2 (фаза Лавеса)[105, с. 394].

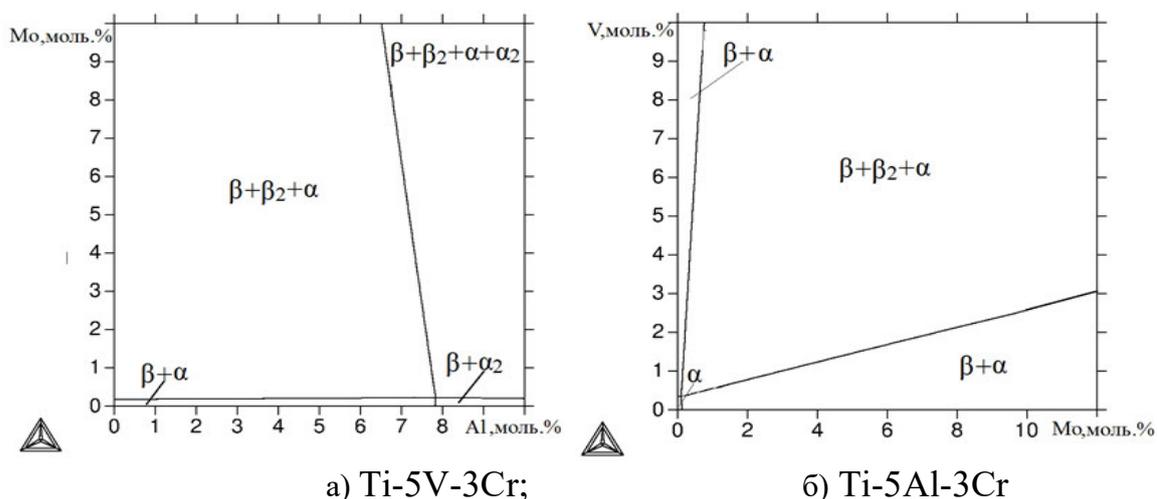


Рисунок 22 – Изотермический разрез Ti-Al-Mo-V-Cr при 300 °C,

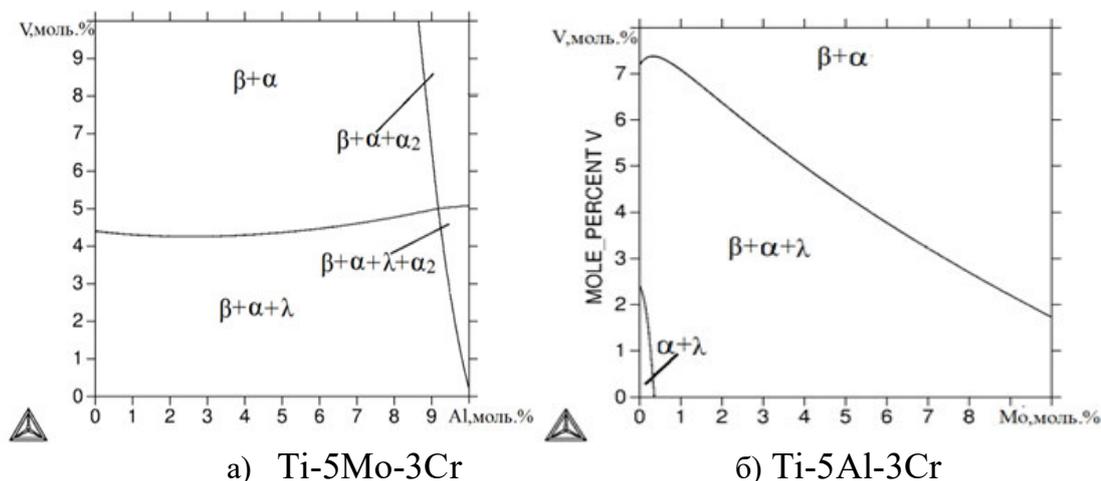


Рисунок 23 – Изотермический разрез Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr при 700 °C [105, с. 395].

По расчетным данным в сплавах системы Ti-5Al-5Mo-5V, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr протекает притектическое превращение: $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ (рисунок 22, 23). В твердом состоянии в рассматриваемых системах происходит эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + \beta_2$ при 310 °C, которое, в значительной мере, определяет структуру гамма-сплавов [105, с. 396].

В изучаемых сплавах имеют место трехфазное ($\beta + \beta_2 + \alpha_2$), четырехфазное ($\beta + \beta_2 + \alpha + \alpha_2$) и пятифазное ($\beta + \beta_2 + \alpha + \lambda + \alpha_2$) превращения.

3.3.3 Фазовый состав сплавов систем Ti-Al-V-Mo, Ti-Al-V-Mo-Cr

Характерные температуры сплавов системы Ti-Al-Mo-V, Ti-Al-Mo-V-Cr при равновесной кристаллизации приведены в таблице 15. Как видно из таблицы 15, при ускоренном охлаждении интервал кристаллизации сплавов сильно увеличивается от 7-24 °C до 45-149 °C в зависимости от состава сплавов [105, с. 394].

Таблица 15 – Характерные температуры сплавов системы Ti-Al-Mo-V, Ti-Al-Mo-V-Cr при равновесной кристаллизации [105, с. 394].

№ п/п	Состав, масс. %				$T_L, ^\circ\text{C}$ *	$T_S, ^\circ\text{C}$ *	$\Delta T, ^\circ\text{C}$ *	$T_{NS}, ^\circ\text{C}$ *	$\Delta T_{NS}, ^\circ\text{C}$ *
	Al	Mo	V	Cr*					
1	5	5	5	-	1710	1703	7	1664,57	45,43
2	5	5	5	3	1679	1661	24	1530	149

* T_L - равновесная температура ликвидуса; T_S - равновесная температура солидуса; T_{NS} - неравновесная температура ликвидуса; ΔT и ΔT_{NS} -равновесный и неравновесный интервал кристаллизации

В таблицах 16 и 17 представлены количественные фазовые составы сплавов системы Ti-5Al-5Mo-5V, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr при различных температурах.

Кроме массовых количеств фаз (Q_M) расчет позволяет определить их химический состав, который приведен в таблице 16-17.

Таблица 16 – Результаты фазового состава сплавов системы Ti-5Al-5Mo-5V при собственных температурах [105, с. 394].

T, °C	Фаза	Q_M , % (масс.)	Значение элементов, % (масс.)			
			Ti	Al	Mo	V
1400	β	100	82,40	2,73	9,71	5,17
1200	β	100	82,40	2,73	9,71	5,17
800	β	100	82,40	2,73	9,71	5,17
600	β	48,15	69,25	1,99	19,37	9,39
	α	51,85	94,61	3,42	0,75	1,23
400	β	26,25	45,65	1,12	35,81	17,42
	α	73,74	95,48	3,31	0,42	0,80

Таблица 17 – Результаты фазового состава сплава Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr при разных температурах [105, с. 394].

T, °C	Фаза	Q_M , % (масс.)	Значение элементов, % (масс.)				
			Ti	Al	Mo	V	Cr
1400	β	100	79,29	2,72	9,68	5,14	3,15
1200	β	100	79,29	2,72	9,68	5,14	3,15
800	β	100	79,29	2,72	9,68	5,14	3,15
600	β	63,24	70,43	2,20	14,96	7,59	4,81
	α	36,76	94,53	3,63	0,62	0,09	0,03
400	β	1,52	9,59	0,13	3,96	51,39	34,91
	β_2	1,51	45,83	1,12	35,35	13,27	4,41
	α	69,39	95,38	3,47	0,43	0,60	0,11
	λ	2,69	31,94	0,66	0,01	16,27	51,09

Для сплавов системы Ti-5Al-5Mo-5V, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr рассчитывали критические температуры и фазовый состав сплавов (таблица 16, 17). Показано, сплавы в интервале температур 800-1400 °C являются однофазными и состоят из β -фазы. При этом формируется крупное зерно β -фазы. Снижение температуры до 600 °C приводит к существенному изменению фазового состава, который становится сплав двухфазным ($\beta+\alpha$), где количество β -фазы определяет около 30%. При 400 °C количество β фазы 26,25 мас.% для системы Ti-5Al-5Mo-5V и 1,52 мас.% для системы Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. Рассматриваемый сплав системы 5Al-5Mo-5V-3Cr попадает в

область $\beta+\beta_2+\alpha+\lambda$, при этом количество появившейся фазы λ составляет $\sim 2,96$ мас.%. При температурах ниже эвтектики сплав содержит пять фаз (β , β_2 , α , λ , α_2 ,). Наиболее заметным изменением, вероятно, следует считать трехкратное уменьшение доли фазы β в интервале снижения температур от 600°C до 400°C .

Полученные результаты о фазовом составе сплавов на основе титана, для составов, характерных псевдо- α -литейным сплавам, позволили научно обосновать выбор химического состава перспективных титановых сплавов. В дальнейшем планируется создание опытных сплавов и экспериментальное исследование их фазового состава, структуры и свойств [105, с. 396].

Выводы по разделу 3

1. Установлена адекватность рассчитанных по программе Thermo-Calc и реально регистрируемых параметров фазового состава и свойств модельного промышленного сплава BT20Л системы Ti-Al-Mo-V-Zr. Фазовый состав в исследованных изотермических и политермических разрезах диаграммы состояния полностью соответствует марочному составу, что показывает правильность проведенных расчетов и иллюстрирует возможности данного программного продукта.

2. Рассчитаны с помощью программного продукта Thermo-Calc и построены политермические и изотермические разрезы с выбранными концентрациями алюминия (40 и 43%). При содержания алюминия 43% область существования γ -фазы расширяется и повышается ее стабильность. Кроме того, вблизи рабочих температур не образуется хрупкая σ -фаза в отличие от сплава с 40%Al, которая понижает эксплуатационные и технологические свойства разрабатываемого сплава. Оптимальной концентрацией является Ti-43Al-4Nb-1Mo.

3. Температура определена с помощью расчета отжига в экспериментальных образцах γ -сплавов содержащих, %: 43 Al, 4 Nb, 1 Mo при 1250°C , 3 ч, 170 МПа с последующим отжигом при 800°C , 3 ч. на воздухе. при температурах 1100 и 1250°C .

4. Построен количественный анализ фазового состава сплавов систем:

- Ti-Al-Nb-Mo.
- Ti-5Al-5Mo-5V;
- Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr;
- Ti-Al-Mo-V-Zr.

5. Были выявлены особенности фазовых превращений при равновесной и неравновесной кристаллизации, а также составы фаз при разных температурах и в системах Ti-5Al-5Mo-5V, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr, Ti-Al-Mo-V-Zr, Ti-Al-Nb-Mo температуры фазовых переходов. Показаны температуры фазовых превращений, расчетные показатели ликвидуса, солидуса. Замечено, что значения сильно различаются в зависимости от состава сплава.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

4.1 Выбор состава и разработка способа приготовления лигатур на основе Nb-Al и Mo-Al

Оптимальные химические составы лигатур Al-57 % Mo и Al-45%Nb, используемых при производстве гамма-сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo, были определены на основе известных фазовых диаграмм состояния двойных систем Nb -Al и Mo-Al (рис.24 и 25). Температуры плавления указанных лигатур составляют, соответственно, 1570 °С и 1590 °С. В сплавах системы Nb-Al при температуре 1690 °С в интервале концентрации ниобия от 42 до 75% имеет место эвтектического превращения L - Nb₂Al+NbAl₃NbAl₃.

Приготовление лигатур проводили в лабораторной вакуумно-дуговой печи с медным водоохлаждаемым подом марки «Arc 200», в НИТУ «МИСиС». Печь имеет медный тигель с максимальной загрузкой 300 г.

Для обеспечения необходимой совокупности свойств гамма-сплавов при их приготовлении были проведены исследования по оптимизации состава лигатур Nb-Al и Mo-Al.

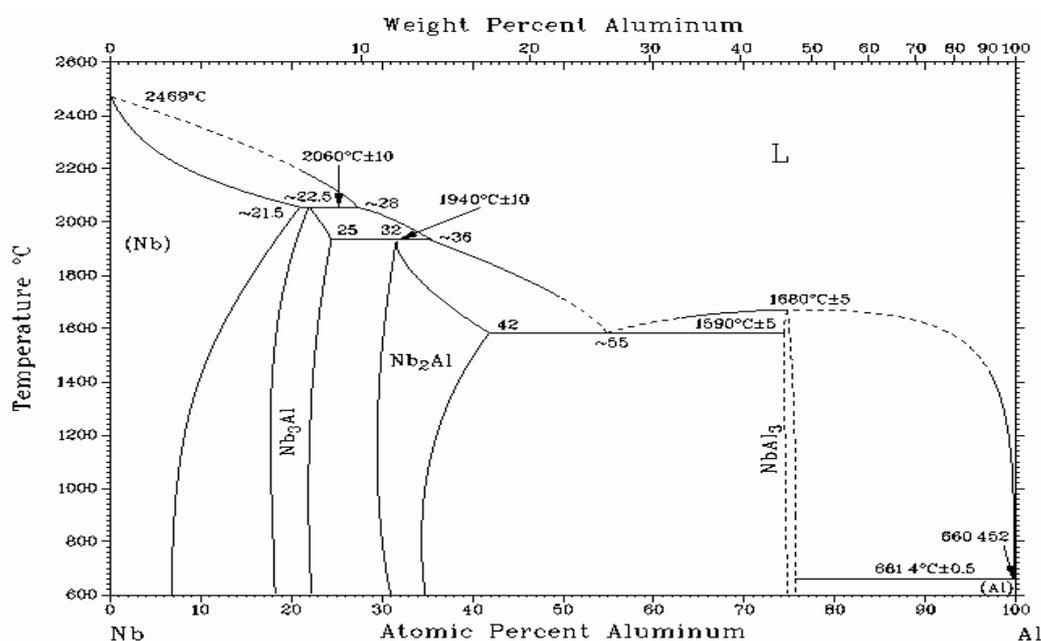


Рисунок 24 – Диаграмма состояния Nb-Al [108]

Как следует из диаграммы системы Nb-Al (рис. 29), лигатура с содержанием 45%Al имеет минимальную температуру плавления (1680°C). Структура этого сплава состоит в основном из кристаллов тугоплавкого соединения NbAl₃. С учетом этого для производства гамма-сплавов был выбран состав лигатуры Nb-55%Al.

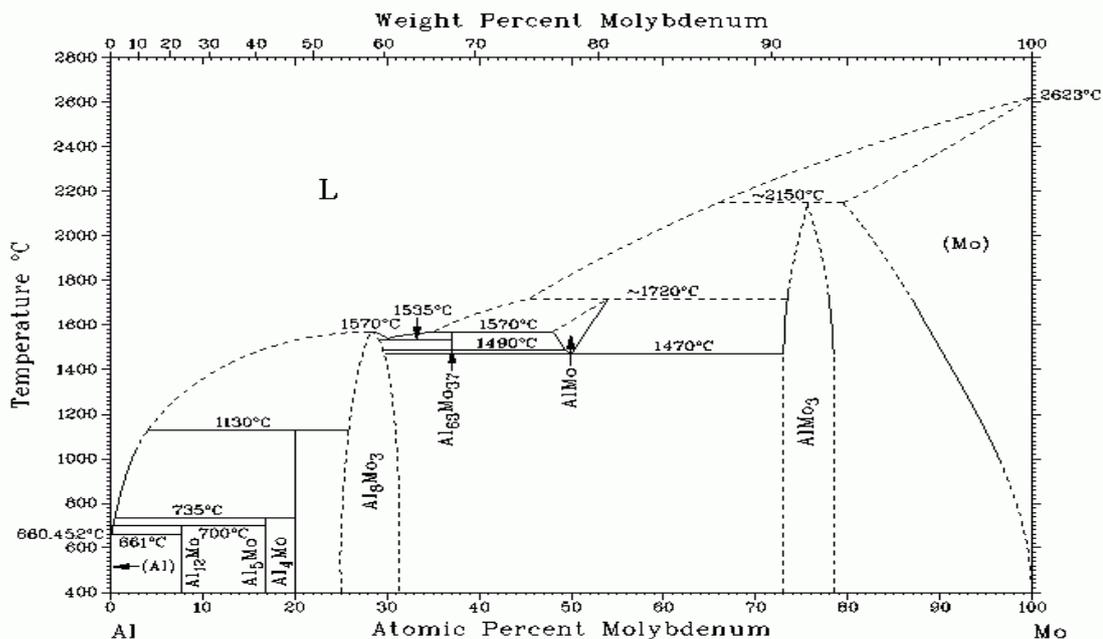
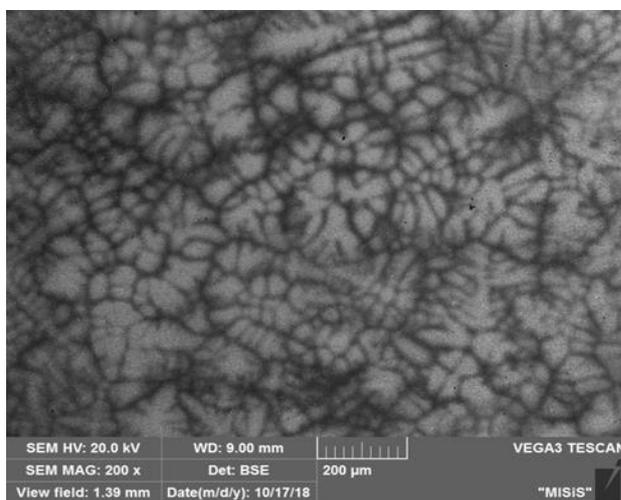


Рисунок 25– Диаграмма состояния Mo-Al [108]

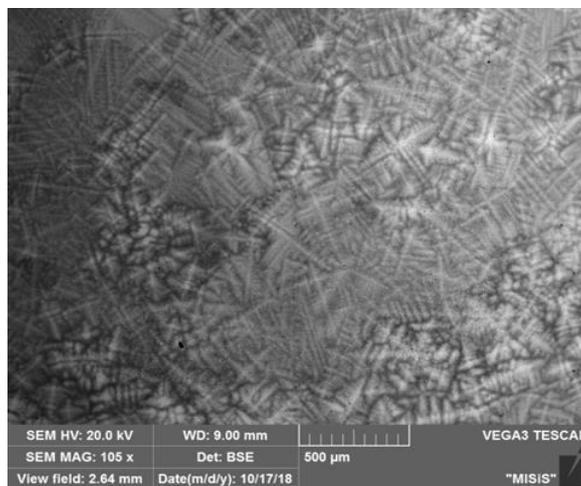
В системе Mo-Al (рисунок 25) температура ликвидус сплавов с содержанием молибдена до 57% менее 1600°C. Химическое соединение Al₈Mo₃ (57%Mo) плавится при температуре 1570°C. В сплавах с содержанием молибдена более 57% образуются более тугоплавкие соединения AlMo (1720°C) и AlMo₃ (2150°C).

В процессе плавки было сделано 5-6 переворотов, осадки для получения равномерного химического состава лигатур. Далее расплав лигатуры сливали в металлическую форму для получения слитков цилиндрической формы с диаметром 15 мм.

Химический состав и структура образцов лигатур Nb-Al и Mo-Al исследовались на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3.



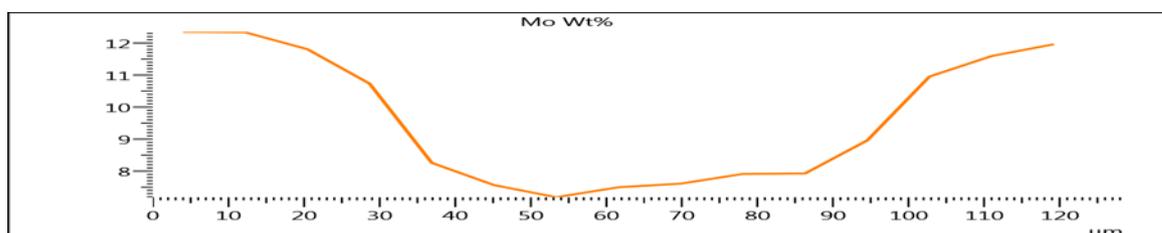
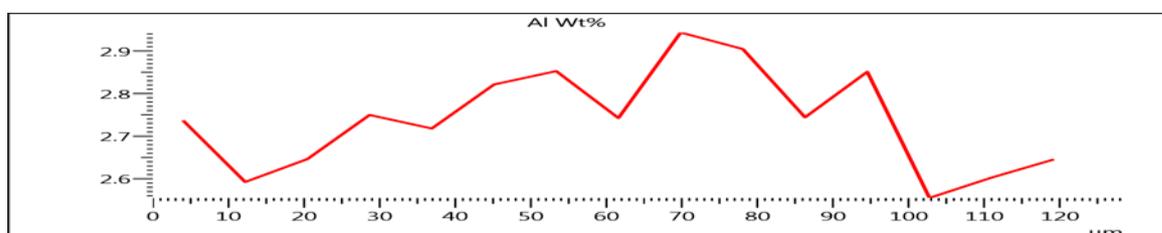
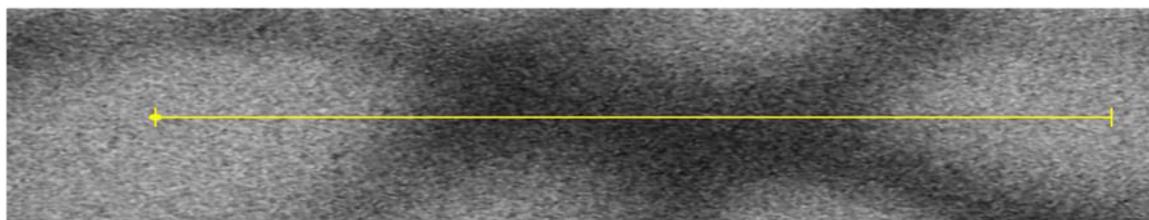
а) Nb-Al



б) Mo-Al

Рисунок 26 – Микроструктура лигатур

На рисунке 26 представлены результаты исследований микроструктуры опытных образцов лигатур Nb-Al, Mo-Al на сканирующем электронном микроскопе. Установлено, что микроструктура образцов лигатуры Nb-Al представляет собой хорошо развитые дендритные кристаллы первого и второго порядка с размерами частиц 20-40 мкм. Микроструктура образцов лигатуры Mo-Al представляет собой колониальный тип игольчатой или пластинчатой структурной составляющей, они более меньше, чем Nb-Al, кроме того обнаруживается очень крупные иглы, которые показывают тело колоний.



На рисунке 27- представлены результаты анализа распределения легирующих элементов по линии захватывающей темные и светлые области.

Наблюдается обеднение центральной части дендритной ячейки молибденом.

В процессе приготовления гамма-сплавов в вакуумной дуговой печи важной характеристикой является его электросопротивление. Чем ниже электросопротивление материала, тем эффективнее и скорее происходит его нагрев и плавление. Скорость расплавления гамма-сплавов зависит от теплопроводности лигатур, электропроводность лигатур Mo-Al и Nb-Al определяли расчетным путем по методу аддитивности по формуле (9). Полученные результаты представлены на рисунках 28 и 29.

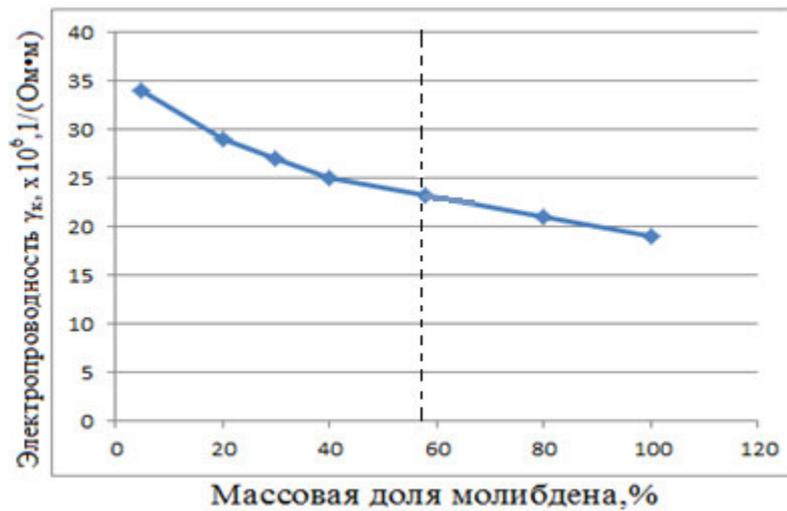


Рисунок 28– Электропроводность лигатуры Mo-Al в зависимости от массовой доли молибдена.

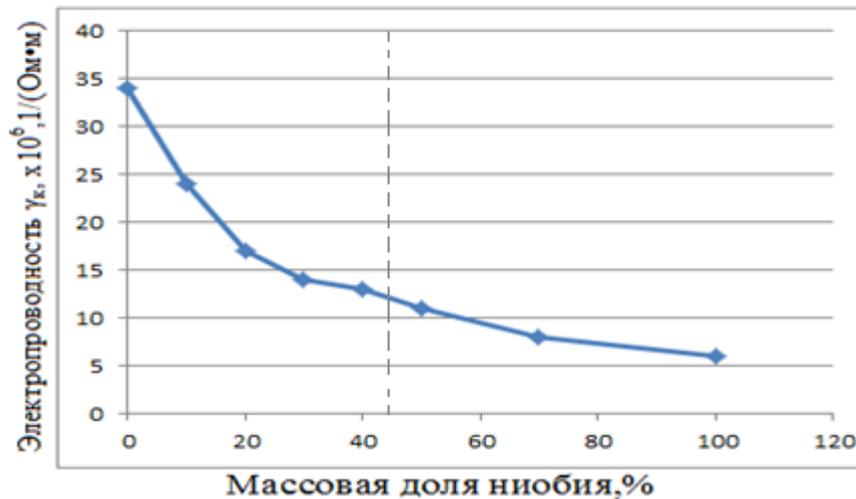


Рисунок 29 – Электропроводность лигатуры Nb-Al в зависимости от массовой доли ниобия.

Как видно из представленных данных с увеличением массовой доли молибдена и ниобия уменьшается электропроводность лигатур, что в свою очередь приводит к сокращению продолжительности плавки гамма-сплавов в вакуумно-дуговой печи.

Плотность лигатур определяет глубину погружения их в расплав при вводе, от которой зависит степень усвоения легирующих элементов. На рисунках 30 и 31 приведены результаты расчетов плотности лигатур.



Рисунок 30 – Воздействие массовой доли Мо на плотность лигатуры Мо-Al.

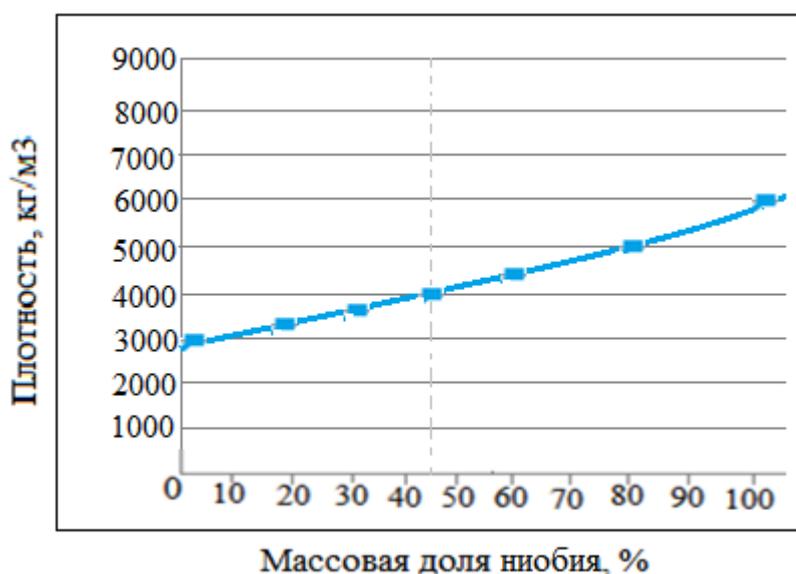


Рисунок 31 – Воздействие массовой доли Nb на плотность лигатуры Nb-Al.

Плотность гамма-сплавов в среднем составляет 4160 кг/м³. Расчеты показали, что плотность используемых при производстве гамма-сплавов лигатур Al + 57 %Mo и Al + 43%Nb составляет 4192 кг/м³, и 4285 кг/м³, соответственно. Приведенные данные свидетельствуют о благоприятном влиянии плотности лигатур на процесс усвоения легирующих элементов. Для обеспечения эффективного усвоения легирующих элементов и равномерное распределение их в объеме расплава, нужно чтобы плотность лигатур и температура плавления были соизмеримы с параметрами для титана и гамма-сплавов. Совокупность свойств полученных лигатур Nb-Al и Mo-Al обеспечит эффективное получение гамма-сплавов. Пониженная теплопроводность и теплоемкость лигатур должны позволить более быстрое

их расплавление. Повышенное электросопротивление (низкая электропроводность) должны обеспечить более быстрое протекания процесса расплавления лигатур в вакуумных дуговых печах.

В настоящей работе теплопроводность лигатур находили по методу аддитивности:

$$\lambda_{л} = \lambda_{\text{Mo(Nb)}}X_{\text{Mo(Nb)}} + \lambda_{\text{Al}}X_{\text{Al}}, \quad (9)$$

Результаты расчета показаны на рисунках 32 и 33.

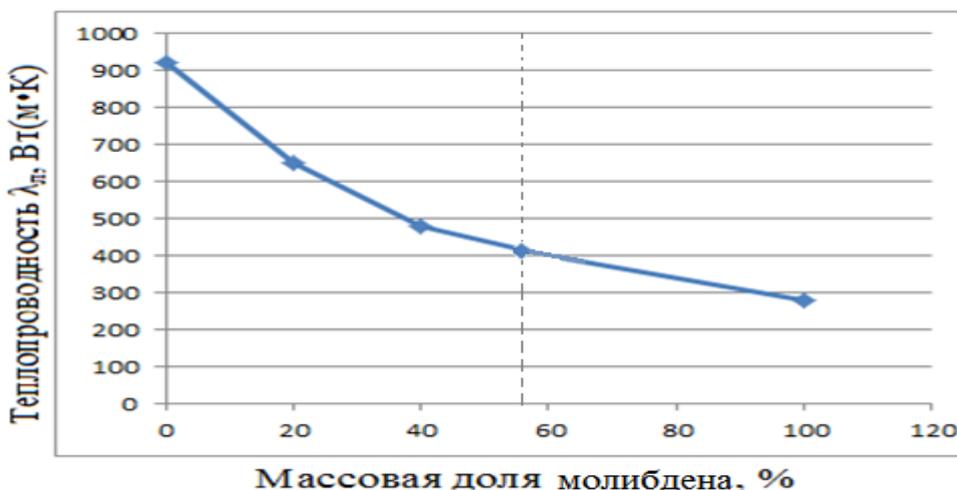


Рисунок 32 – Теплопроводность лигатуры Mo-Al на влияние массовой доли молибдена



Рисунок 33 – Теплопроводность лигатуры Nb-Al на влияние массовой доли ниобия

При массовой доле алюминия порядка 43%, теплопроводность лигатуры Mo-Al составляют 165 Вт/м·К, что существенно меньше

соответствующих значений для алюминия 236 Вт/м·К. Для лигатуры Nb-Al эти же параметры составляют 289 Вт/м К.

4.2 Разработка оптимальных режимов термической обработки γ -сплава системы Ti-Al-Nb-Mo

В настоящей работе, на основании анализа литературных данных и количественного анализа фазового состава, структуры и свойств сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo, разработан оптимальные режимы термической обработки.

Объектами экспериментального исследования являлись сплавы системы Ti-Al-Nb-Mo с содержанием алюминия 43 и 40 %. Сплавы выплавлялись в вакуумодуговой печи с медным водоохлаждаемым подом марки «Arc 200». Полученные образцы отжигали в защитной атмосфере при температурах 1100 и 1250 °С в течении 3 часов с последующей закалкой в масле. Выявление микроструктуры проводили химическим травлением в 1% растворе плавиковой кислоты и травлением в смеси кислот 2,5% HNO₃+ 1% HF + 1,5% HCl.

Фазовый состав и микроструктуру литых и термообработанных образцов изучали на оптическом (ОМ) и сканирующем электронном (СЭМ) микроскопах. Результаты химического анализа состава сплавов на эмиссионном спектрометре ARL 4460 представлены в таблице 18 [103].

Таблица 18 - Химический состав экспериментальных сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo [103].

Сплав	Al	Nb	Mo	Al	Nb	Mo
	Мольные %			% по массе		
Ti-43Al-4Nb-1Mo	43	4	1	28,15	9,02	2,33
	42,99	4,52	1,07	27,99	10,12	2,48
Ti-40Al-4Nb-1Mo	40	4	1	25,79	8,88	2,29
	39,82	4,34	1,02	25,57	9,61	2,33

Микроструктура экспериментальных сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo в литом состоянии с использованием ОМ, представлены на рисунке 34.

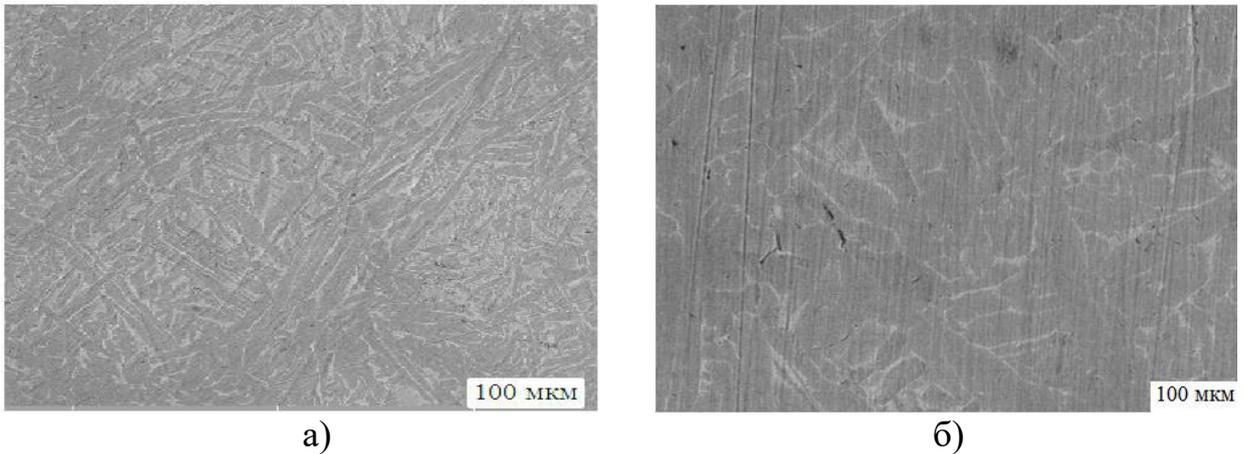


Рисунок 34 - Микроструктура экспериментальных сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo в литом состоянии (ОМ), где Al, %: а) 43, б) 40

Как видно из рисунка, основной структурной составляющей сплавов в литом состоянии являются зерна, отвечающие эвтектоидным колониям, внутреннее строение которых при таком увеличении не выявляется. Поскольку низкая разрешающая способность оптического микроскопа дает незначительную информацию о микроструктуре представленных образцов. Для более детального выявления особенностей фазового строения и микроструктуры экспериментальных термообработанных образцов были применены методы СЭМ, позволяющие рассматривать полученные шлифы под большим увеличением и напрямую выявлять различные фазы. Микроструктура экспериментальных сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo после отжига при различных концентрациях алюминия приведена на рисунках 35 и 36.

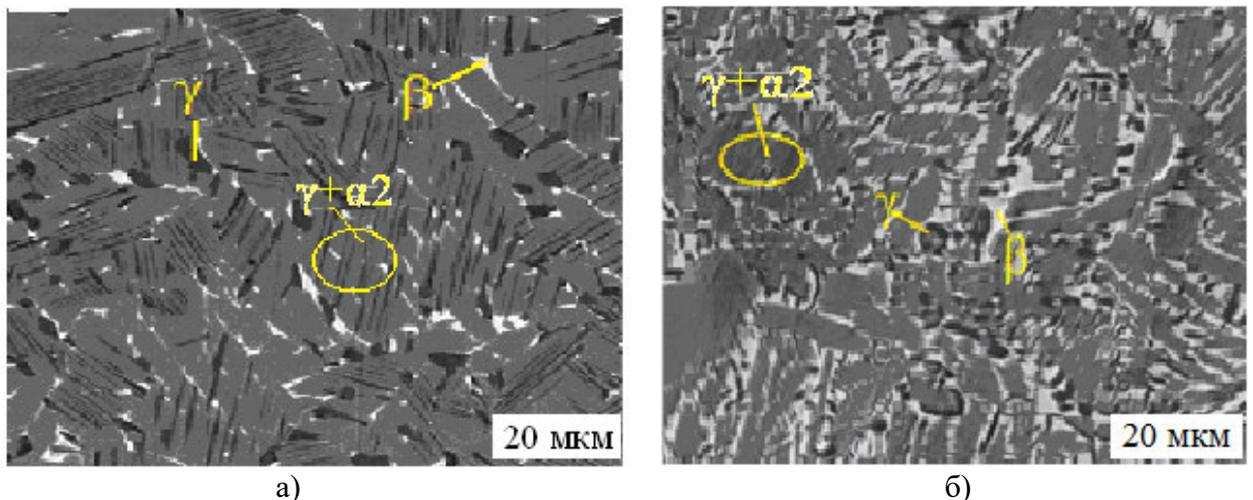


Рисунок 35 - Микроструктура экспериментальных сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo после отжига при 1100°C (СЭМ), где Al, %: а) 43, б) 40

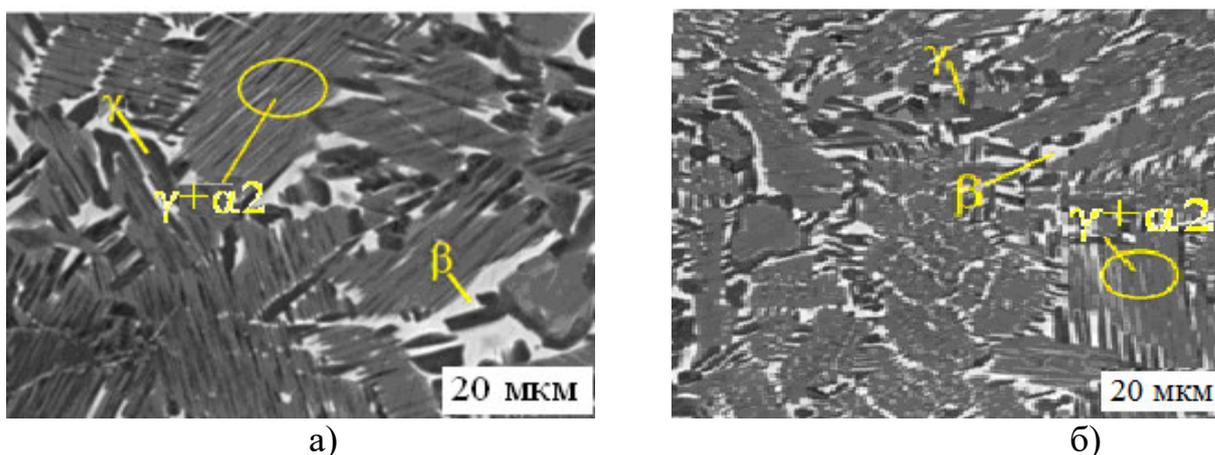


Рисунок 36 - Микроструктура экспериментальных сплавов системы Ti-Al-Nb-Mo после отжига при 1250°C (СЭМ), где Al, %: а) 43, б) 40

Видно, что в зависимости от температуры и от содержания алюминия в исходных сплавах в достаточно широком интервале изменяются фазовый состав, а также составы и относительные количества отдельных фаз. Изучение микроструктуры после отжига показали, что эвтектоидные колонии при больших увеличениях представляют собой механическую смесь кристаллов фаз β , γ и α_2 . Отжиг при температуре 1100°C вызывает некоторое уменьшение размера эвтектоидных зерен по сравнению с литым состоянием для обоих сплавов (рис. 33). Заметное изменение микроструктуры рассматриваемых сплавов происходит лишь при отжиге 1250° С.

Исследования микроструктур сплавов показали, что после отжига при температурах 1250°C частицы фаз более крупные, чем после отжига при 1100 °С. Это свидетельствует о том, что при высокой температуре диффузионный процесс формирует более крупные частицы сдвигая границы зерен. Структура становится менее дисперсной (рисунок 34), размер полученных зерен с пластинчатым строением составляет примерно 20 мкм, при толщине пластин фаз α_2 и γ около 1 мкм. На выделенных участках образцов (рисунках 33 и 34), отожженных при температурах 1100 и 1250°C, был определен элементный состав, результаты которого представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Распределение элементов в структуре сплавов Ti-Al-Nb-Mo после отжига

Система	Т, °С	Концентрация, масс.%				Идентификация фазы
		Al	Ti	Nb	Mo	
Ti-43Al-4Nb-1Mo	1250	24,34	55,92	13,14	6,49	β
		27,20	61,72	8,83	2,13	α
	1100	21,05	62,58	11,26	5,06	β
		25,00	63,92	9,39	1,66	α
		28,23	58,95	10,92	1,86	γ

Ti-40Al-4Nb-1Mo	1250	22,88	60,25	11,93	4,93	β
		25,35	65,03	8,05	1,57	α
	1100	21,16	61,12	11,77	5,87	β
		28,30	60,36	10,07	1,26	γ
		26,55	124	9,99	2,20	α

Наиболее сильное различие по распределению между α и β -фазами характерно для β -стабилизаторов молибдена и ниобия. Следует также принять во внимание погрешность, связанную с малой толщиной пластин, что приводит к некоторому усреднению получаемых результатов. Снижение температуры отжига с 1250 до 1100 °С приводит к образованию γ – фазы, причем если для сплавов с концентрацией алюминия 43% выход γ – фазы составляет около 40%, то в сплавах с содержанием алюминия 40% образуется лишь 3-5% γ – фазы.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов между собой свидетельствует о правильности выбранных модельных положений состояния исследуемых сплавов и перспективности расчетного метода фазового состава γ -сплавов.

4.3 Механические свойства γ -сплава системы Ti-Al-Nb-Mo после ГИП обработки

На основании анализа литературных данных и количественного анализа фазового состава сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo для экспериментального изучения было выбрано 4 режима термообработки (таблица 20).

Таблица 20 – Режимы термообработки экспериментального сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo

Режимы	Параметры	HV
1	Исходное (литое состояние)	447±19
2	ГИП (1250 °С, 3 ч, 170 МПа, аргон)	372±11
3	ГИП (1250 °С, 3 ч, 170 МПа)+ отжиг (800 °С, 3 ч. воздух)	356±10
4	Отжиг (1250 °С, 3 ч, вакуум)	397±15
5	Отжиг (1250 °С, 3 ч, вакуум)+ отжиг (800 °С, 3 ч. воздух)	386±15

Температура газостатического изотермического прессования (ГИП) соответствовала фазовой области ($\alpha+\beta$) вблизи границы появления фазы γ и была выше температуры эвтектоидного превращения (1073 °С) на 177 °С. Назначение ГИП-обработки: устранение литейной пористости, которая была выявлена в отливках, и фазовая перекристаллизация с целью

диспергирования структуры (уменьшения размера эвтектоидных колоний и межпластинчатого расстояния), а также для формирования глобулярных частиц фаз β и γ в заданном количестве.

Температура последующего отжига (800 °С) была выше заданной рабочей температуры на 150 °С и ниже температуры эвтектоидного превращения на 273 °С. Назначение отжига: стабилизация структуры в фазовой области ($\alpha_2+\beta+\gamma$). Именно режим 3 (ГИП+отжиг) представлялся оптимальным.

Режимы 3-4 отличались от режимов 1-2 тем, что вместо ГИП-обработки образцы отжигали в вакууме при той же температуре. Эти режимы были выбраны для сравнительного анализа, прежде всего, для обоснования необходимости применения дорогостоящей ГИП-обработки.

Высокотемпературную газостатическую обработку (ГИП) литых образцов сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo проводили в «ИМЕТе» им. Байкова на установке HIRP 25/70-200-2000. Средняя скорость охлаждения в интервале 1250–900 °С – 0,01 К/мин. В вакуумной печи сопротивления ВЭ-3-16 провели отжиг при температуре 1250⁰С с графитовым нагревателем. Вакуум составлял 5×10^5 мм.рт.ст., а средняя скорость охлаждения в интервале температур 1250–900 °С – 0,21 К/мин.

Использование графитовых нагревателей при ГИП-обработке и вакуумном отжиге привело к потемнению поверхности образцов, но не затронуло их объем, что видно на срезе (рисунок 37б)



а

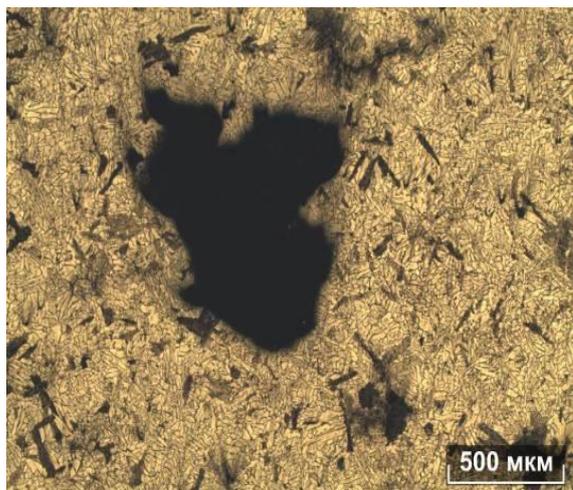
б

Рисунок 37 - Внешний вид образцов сплава X до (а) и после ГИП-обработки (б)

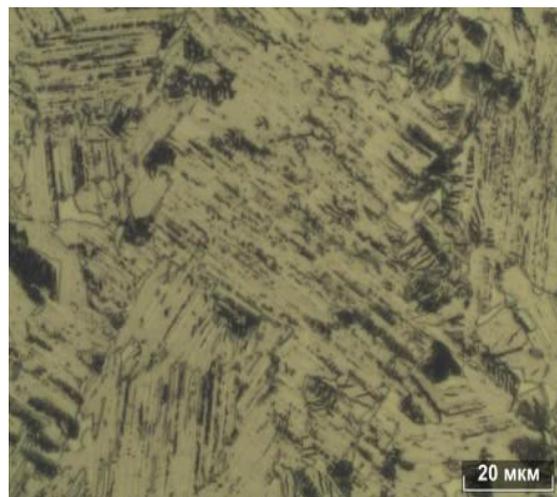
Отжиг при 800 °С испытывали в воздушной атмосфере в муфельной печи, что отклонения во внешнем виде образцов не было выявлено.

В литом состоянии основной структурной составляющей сплава Ti- 43Al-4Nb-1Mo являются колонии, состоящие из пластин γ и α_2 фазы (рисунок 33 а,б). Эти колонии формируются в результате эвтектоидного распада фазы α (расчетное значение температуры составляет 1075 °С). По границам этих колоний выявляются частицы фаз γ и β . В целом, литая структура достаточно однородна. Однако в ней обнаружено много пор, размер

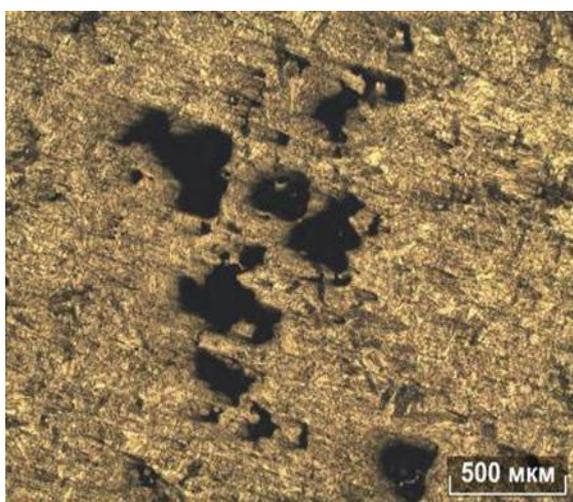
некоторых из них достигает 0,5 мм (рисунок 38 а), что абсолютно недопустимо для деталей ответственного назначения.



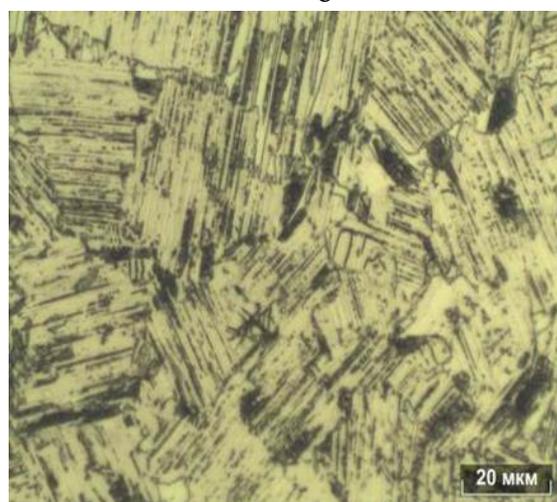
а



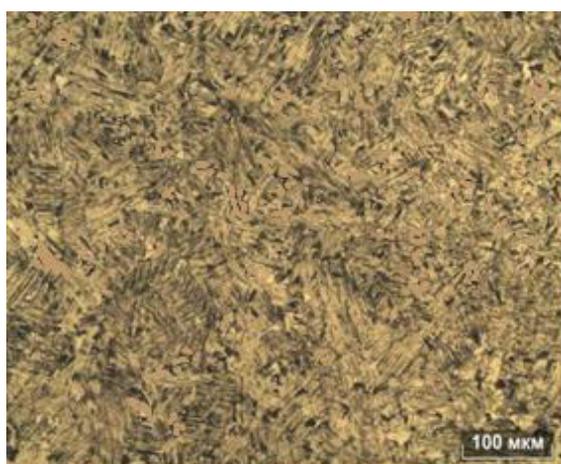
б



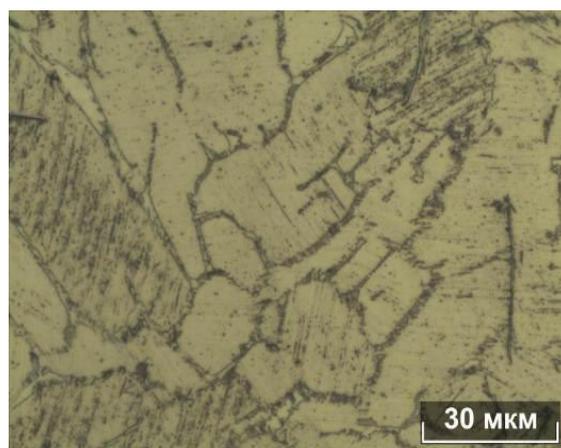
в



г



д

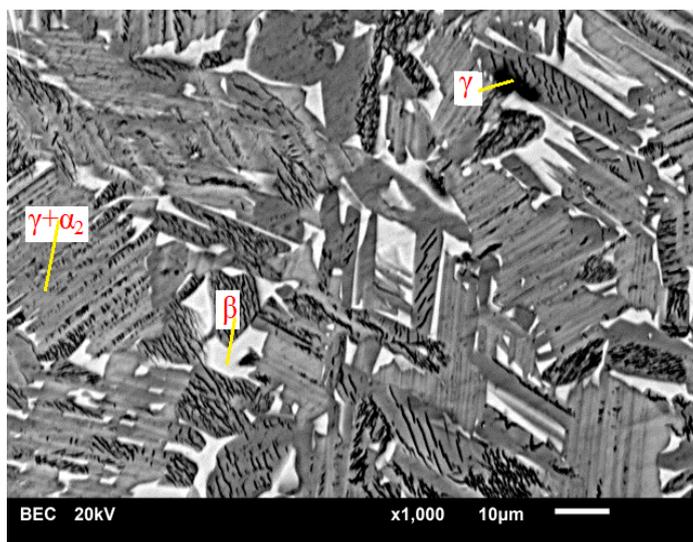


е

а, б - литое состояние; в, г- отжиг при 1250 °С, 3 часа, д, е -ГИП-вакуумный отжиг при 1250 °С, 3 часа

Рисунок 38 - Микроструктура сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo, ОМ

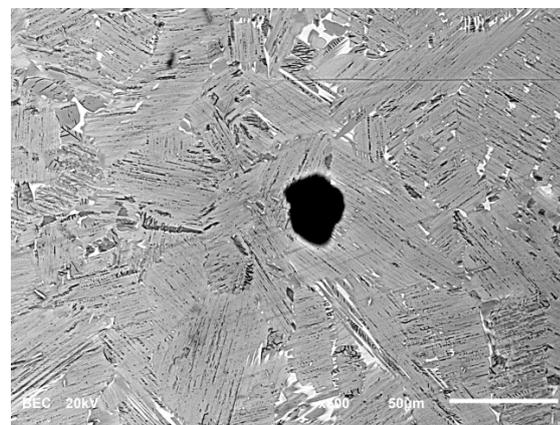
Обработка образца привела к заметному улучшению микроструктуры (рисунки 34 в, г), сделав ее более однородной и дисперсной по сравнению с литым состоянием. Следует отметить, что поры не были выявлены, что подтверждается, как микроструктурным анализом, так и рентгеновским просвечиванием. Сканирующая микроскопия выявляет 3 структурные составляющие: эвтектоидные колонии $\gamma+\alpha_2$, а также относительно компактные частицы γ и β (рисунки 39 а).



а



б



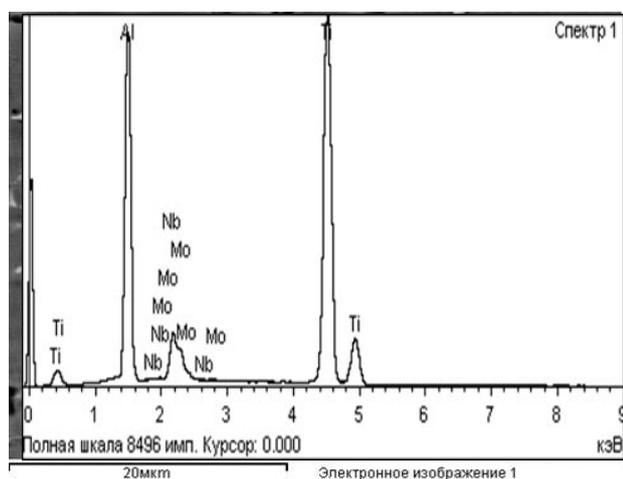
в

а) ГИП-отжиг при 1250 °С, 3 часа, б) ГИП-отжиг при 1250 °С, 3 часа + отжиг на воздухе при 800 °С, 3 часа; в) вакуумный отжиг при 1250 °С, 3 часа

Рисунок 39 - Микроструктура сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo, СЭМ

Отжиг после ГИПа при 800 °С (режим 2) не приводит к заметным изменениям микроструктуры, выявляемой в световом микроскопе. Сканирующая электронная микроскопия также показывает примерно одинаковую микроструктуру (рисунки 39 б). Результаты количественного микроанализа сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo, обработанного по режиму 2, подтверждают идентификацию фаз (рисунки 39).

Общий характер микроструктуры после вакуумного отжига на уровне световой микроскопии примерно такой, как и после ГИПа. Однако вакуумный отжиг в отличие от ГИП не приводит к устранению пористости, что отчетливо видно на рисунке 39 в. Сканирующая микроскопия показывает несколько меньшее количество фазы β после вакуумного отжига. Отжиг при 800 °С после вакуумного отжига (режим 4) не приводит к заметным изменениям в микроструктуре.



а)

γ - сплавов системы Ti-Al-Mo-Nb

а) фото шлифа γ - сплава

Рисунок 40 - Распределение легирующих элементов в микроструктуре сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo после термообработки по режимам

Усредненный состав и составы различных фаз отливки сплавов системы приведены в таблице 21.

Таблица 21 - Усредненный состав и составы различных фаз отливки сплавов системы Ti-Al-Mo-Nb

№	Элементы	Общее	Спектр1	Спектр2	Спектр 3	Спектр4	Спектр 5
1	Al	40,69	33,08	37,73	41,87	33,08	37,73
2	Ti	53,83	61,92	53,79	52,88	61,92	53,79
3	Nb	4,35	4,01	5,98	4,36	4,01	5,98
4	Mo	1,13	0,99	2,51	0,89	0,99	2,51

Из таблицы видно, что содержание титана и алюминия в различных фазах меняется незначительно на 12- 15%, содержание ниобия на 30- 40%, а концентрация молибдена, стабилизатора β -фазы, в 2,5-3 раза. Поэтому важным являлось проследить в данных сплавах изменение концентрации хрома, аналога молибдена.

Механические свойства отливок - условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), относительное укорочение (ε) и твердость (HV) оценивали при комнатной температуре. Механические свойства отливок - условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), относительное укорочение (ε) и твердость (HV) оценивали по результатам испытаний на одноосное сжатие цилиндрических образцов и по результатам измерения твердости при комнатной температуре. Образцы были вырезаны из отливок, на многофункциональной экспериментальной машине Zwick Z250, а показания измерения твердости по методу Виккерса на многофункциональном твердомере WilsonWolpert 930N. Характеристики при испытании на сжатие определялись в соответствии с ГОСТ 25.503-97. Скорость испытания составляла 5 МПа/с. Измерение твердости по Виккерсу проводилось в соответствии с ГОСТ 2999-75. Нагрузка 5 кг, время испытания 15 с.

Таблица 22 – Значения твердости (HV) образцов сплава на основе алюминидов титана в зависимости от режима термической обработки

Схема обработки	HV
Исходное (литое состояние)	447 ± 19
Литое состояние + отжиг 800 °С, 3 ч в возд.атм.	434 ± 8
Литое состояние + ГИП по режиму 1250 °С, 3 ч (при 180 МПа)	372 ± 11
Литое состояние + ГИП + отжиг 800 °С, 3 ч в возд. атм.	356 ± 10
Литое состояние + отжиг 1250 °С, 3 ч (отжиг в вакууме)	397 ± 15
Литое состояние + отжиг 1250 °С, 3 ч (отжиг в вакууме) + отжиг 800 °С, 3 ч в возд. атм.	386 ± 15

Определение твердости показало (таблица 22), что эта характеристика после всех режимов выше 350 HV, что предполагает достаточно высокий уровень прочностных свойств. Испытания на одноосное сжатие не привели к разрушению образцов при достигнутом максимально возможном усилии на испытательной машине, что не позволило определить условный предел прочности (таблица 23).

Таблица 23 – Механические свойства при сжатии сплава на основе алюминидов титана

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	ε , %
Литое состояние + ГИП по режиму 1250 °С, 3 ч при 180 МПа	788	>10,3
Литое состояние + ГИП + отжиг 800 °С, 3 ч в возд.	763	>11,1

Данные оценочные испытания показали, что на экспериментальном гамме-сплаве может быть достигнут необходимый уровень заданных

механических свойств. Это подтвердилось впоследствии при определении различных стандартных показателей (в частности, при испытаниях на разрыв и усталость), а также при стендовых испытаниях.

4.4 Результаты рентгенофазового анализа образцов

Рентгенограммы образцов были получены в цифровом виде на дифрактометре ДРОН-4 с использованием медного излучения. Режим съемки образца: напряжение на рентгеновской трубке 30 кВт при токе 20 мА. Скорость движения гониометра 2 град\мин. Шаг сканирования $2\theta = 0.05^\circ$, экспозиция в точке при этом шаге – 1.5 секунды. Во время съемки осуществлялось вращение образца в своей плоскости со скоростью 60 об/мин.

Предварительная обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой Fpeak.

При проведении фазового анализа использовались программы PCPDFWIN и SearchMatch с базой дифрактометрических данных PDF-2.

Образец № 1 (Ti-43Al-4Nb-1Mo) после ГИП (1250 °С, 3 ч, 170 МПа)+ отжиг (800 °С, 3 ч. воздух).

Рентгенометрические данные образца:

Angle	dvalue	Intensity
2-Theta °	Angstrom	Count
28.852	3.0920	105
36.183	2.4806	103
38.717	2.3238	339
41.105	2.1942	184
43.806	2.0649	110
44.628	2.0288	123
44.981	2.0137	139
45.411	1.9956	131
53.671	1.7063	109
54.141	1.6926	111
65.533	1.4233	121
71.953	1.3112	119
78.452	1.2181	119
65.349	1.4268	120
66.394	1.4069	112

Образец для анализа был представлен в виде стружки. Затем, путем измельчения стружки образца в вибрационной мельнице получили порошок.

На рентгенограмме образца присутствуют дифракционные линии, которые могут быть отнесены к Al или к Ti, или к Nb, т.к. эти элементы изоструктурны с близкими параметрами кристаллической решетки.

Исходя из количественного содержания элементов в образце и образования конкретных фаз в нем, можно утверждать, что одной из фаз образца является алюминий.

Кроме этого, в образце были идентифицированы AlTi₃ и AlTi.

На рентгенограмме появились некоторые дифракционные линии, которые из-за неравновесного состояния могут не принадлежать фазам выбранной области фазового состояния сплава.

На рентгенограмме имеется гало, которое принадлежит рентгеноаморфной фазе.

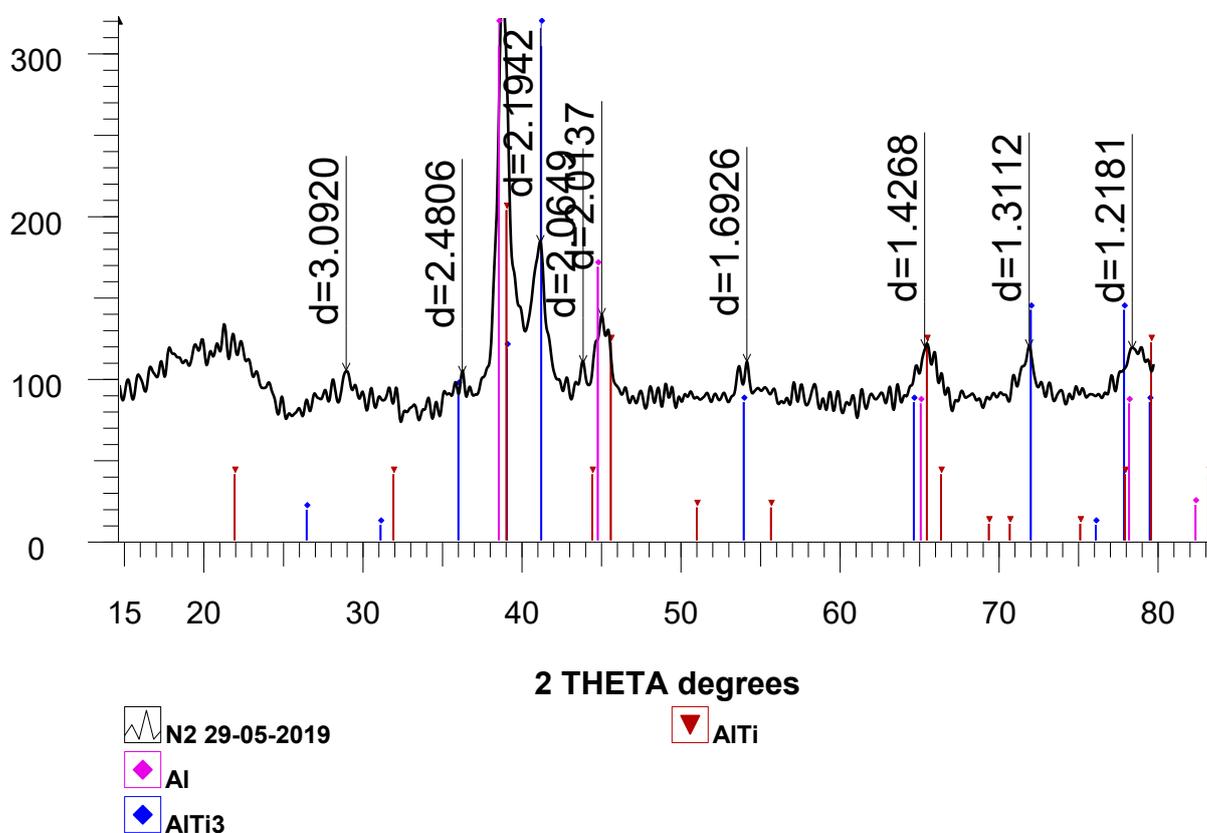


Рисунок 41 – Рентгенограмма образца № 1 (Ti-43Al-4Nb-1Mo)

Образец № 2 (Ti-41Al-4Nb-1Mo)

Рентгенометрические данные образца:

Angle	dvalue	Intensity
2-Theta °	Angstrom	Count
19.916	4.4544	129
21.551	4.1202	119
38.672	2.3264	321
39.684	2.2694	183

40.160	2.2436	147
40.696	2.2153	141
41.083	2.1953	142
41.500	2.1742	126
43.495	2.0790	104
44.269	2.0444	118
45.043	2.0111	144
45.528	1.9908	123
51.503	1.7730	97.9
65.227	1.4292	137
65.703	1.4200	139
72.104	1.3089	127
74.426	1.2737	109
78.773	1.2139	141

Препарирование образца для получения рентгенограммы было таким же, как и для образца № 1. Образец находился в неравновесном состоянии.

В фазовом составе образца присутствуют также фазы: Al, AlTi₃, AlTi и рентгеноаморфная фаза.

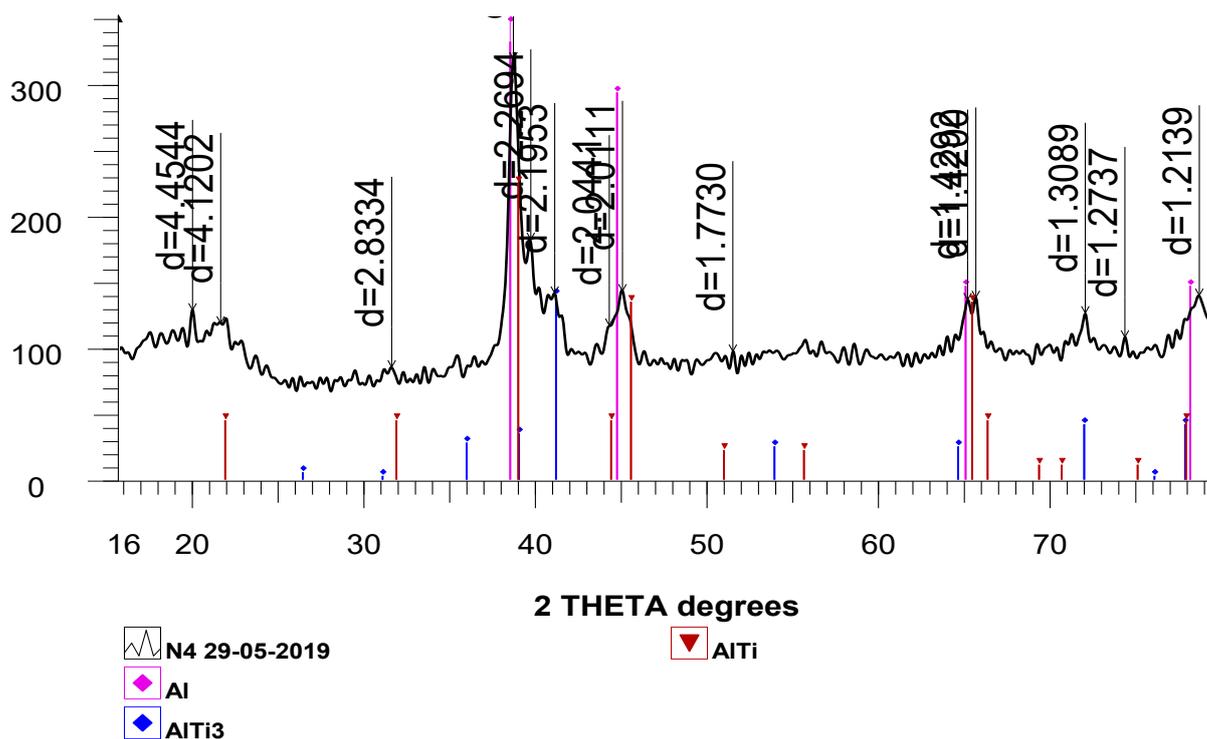


Рисунок 42 – Рентгенограмма образца № 2 (Ti-41Al-4Nb-1Mo)

В отличие от образца № 1 количественное содержание AlTi₃ в образце № 2 уменьшилось, примерно, в два раза.

Также на рентгенограмме присутствует ряд линий, которые не идентифицированы из-за неравновесного состояния образца и их сильного перекрытия.

4.5 Микроструктура и фрактографический анализ мест изломов разорванных образцов

С целью предотвращения загрязнения расплава включениями для приготовления гамма-сплавов Ti-Al использовали иодидный титан. Для получения требуемого химического состава по ходу эксперимента был скорректирован состав шихты. Далее образцы гамма-сплавов подвергали горячему изостатическому прессованию (ГИП)

Горячее изостатическое прессование образцов полученных гамма-сплавов при температуре – 1250 °С; давление - 170 МПа; время выдержки – 3 часа испытывали на ОАО «Композит» по режиму.

Показана оценка структуры и свойств сплава TNM, полученного в дуговой печи с использованием лигатур Nb-Al и Mo-Al путем сопоставления с характеристиками базового сплава [108, 109].

Данные базового сплава TNM о механических свойствах литья и ГИП обработке, с последующей термо-обработкой по разным режимам представлены в литературе [108,109]. В работе проводилось сравнения структуры и свойств сплава аналога TNM, которое получили с использованием лигатур Mo-Al и Nb-Al в дуговой печи, а также базового сплава TNM в состоянии после ГИП с последующей термической обработкой.

В зарубежной литературе [108] предложенный режим ГИП немного отличается от режима с характеристикой, где Т°С – 1200, Р МПа - 200, τ–3 часа и охлаждение с печью со скоростью 8 К/мин.

Микроструктура образца базового сплава TNM и исследуемого сплава после ГИП представлена на рисунках 43 и 44.

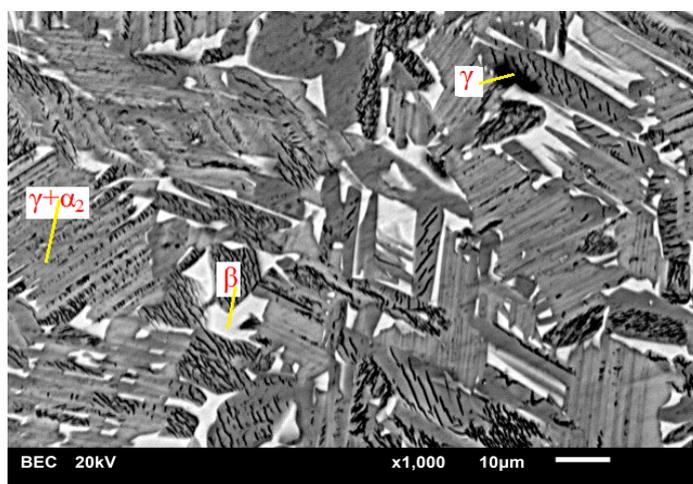


Рисунок 43 - Структура после ГИП базового сплава TNM [108]

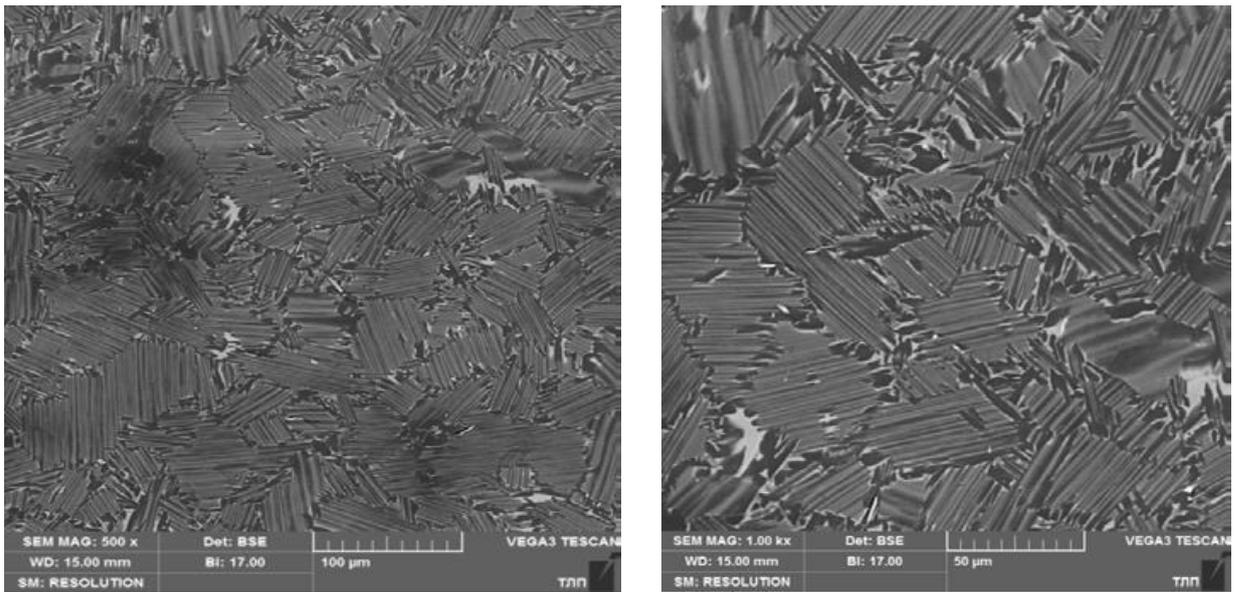


Рисунок 44 - Структура после ГИП исследуемого сплава TNM.

Как видно, микроструктура образца исследуемого сплава TNM, полученного с использованием лигатур Mo-Al и Nb-Al в вакуумной дуговой печи после ГИП, аналогичны количеством β -фазы отличаются от базового сплава TNM. Разность относительно с температурой ГИП, для сплава схожа и составила 1250°C , а для базового сплава – 1200°C .

По режиму при температуре – 1250°C , время выдержки – 2 часа и старения при температуре - 800°C , с последующей выдержкой -3 часа, образцы были испытаны термической обработке. Температура отжига получена на основании расчетов, представленных в главе 3, температура старения была получена как максимальная температура эксплуатации.

Образцы из полученных форм при комнатной температуре испытаны на растяжение при механических испытаний (рисунок 45), также образцы исследованы при повышенных температурах на установке Gleeble 3800.



а



б (№1)

Рисунок 45 – Механическое испытание сплава аналога TNM до (а) и после (б)

Результаты механических испытаний сплава на растяжение при комнатной температуре аналога TNM представлены на рисунках 46, а также в таблице 25.

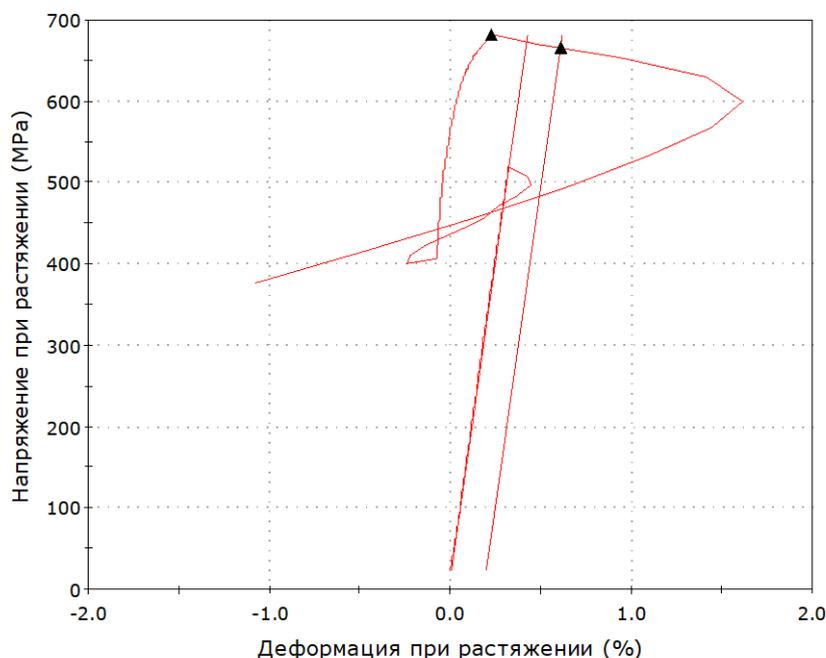


Рисунок 46 – Механическое испытание на растяжение при комнатной температуре сплава аналога TNM.

Таблица 24 – Механические свойства на растяжение при комнатной температуре сплава аналога TNM (состояние «литье+ГИП+ТО»)

Метка образца	Начальная длина (mm)	Диаметр (mm)	Предел текучести (0,2 %) (MPa)	Предел прочности (MPa)	Относительное удлинение (%)	Примечания
Образец 1	40,00	4,00	----	681,35	0,23	с датчиком деформации

На рисунке 47 представлены фрактограммы изломов образца после механических испытаний и твердости сплава аналога TNM - в таблице 24.

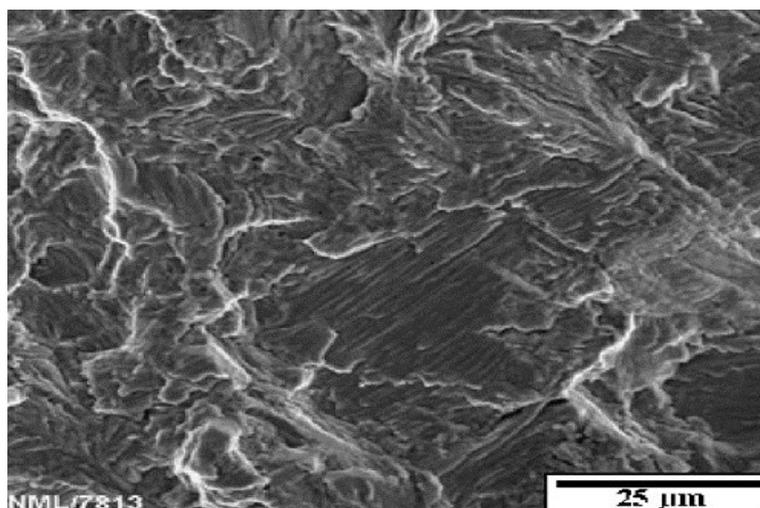


Рисунок 47 – Фрактограммы изломов образцов сплава-аналога TNM.

Таблица 25 – Данные твердости образцов сплава-аналога TNM

№ плавки	Твердость литого образца			Твердость литого+ГИП		
	Min	Max	Среднее	Min	Max	Среднее
1	420,2	4384	423,6	301,1	346,5	321,6

Максимальный уровень предела прочности сплава аналога TNM составляет 649МПа, у полученного образца с использованием лигатур Mo-Al и Nb-Al, при комнатной температуре, на 5 % ниже базового сплава 685 МПа [108]. Излом хрупкий, имеются участки, свидетельствующие о наличии дефектов в виде трещин. Средние показатели и значение микротвердости образцов сплава-аналога TNM после ГИП на 5 % ниже справочных информации для базового сплава TNM компания GFE, что показывает о соотношениях полученных значений для испытательного и базовых сплавов.

Обследование фрактограмм и структуры сплавов объясняют, почему, γ сплава-аналога TNM заниженный уровень характеристик, это обусловлено наличием в структуре микротрещин.

Необходимо отметить, что для сплава аналога TNM, взятого в дуговой печи с использованием лигатур Mo-Al и Nb-Al, при комнатной температуре превышает уровень предела прочности свойства всех зарубежных гамма-сплавов Ti-Al [110], за исключением сплава аналога TNM (рисунок 48).

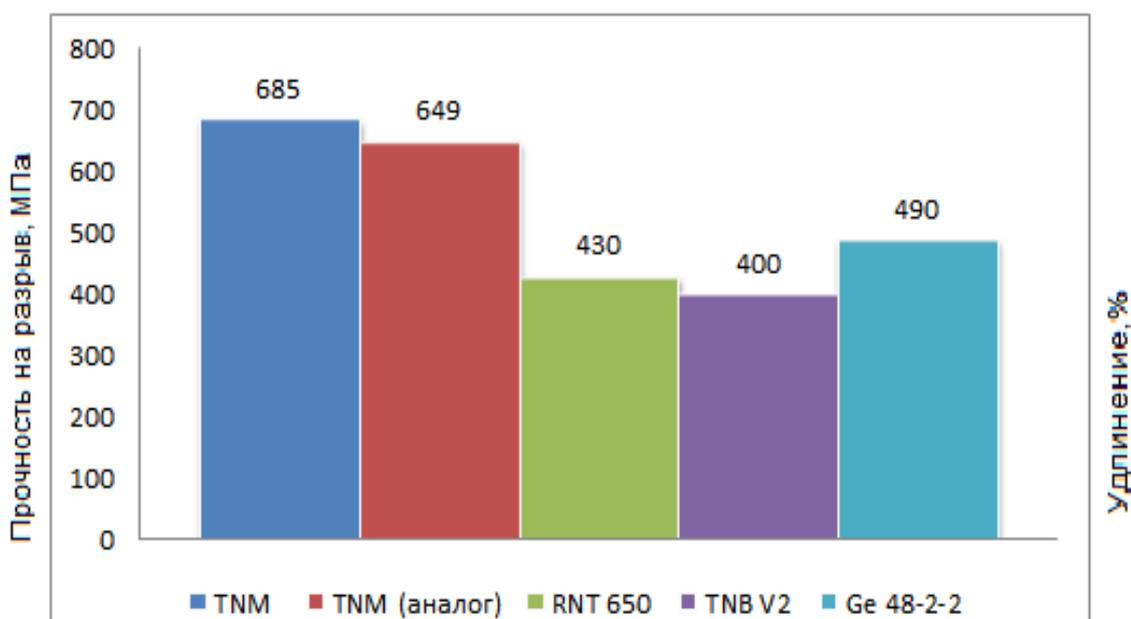


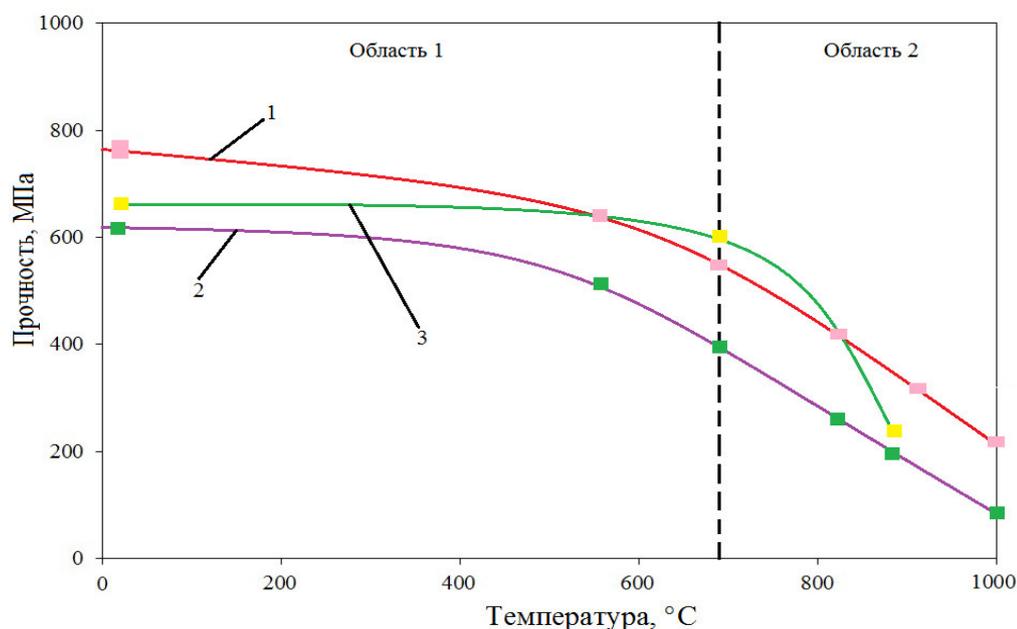
Рисунок 48 – Свойства гамма-сплавов

Полученные результаты подтверждают эффективность разработанной технологии получения гамма-сплавов Ti-Al с добавлением лигатур Mo-Al и Nb-Al. При этом требуется улучшение режимов последующей термической обработки для получения гарантированного высокого уровня механических свойств и бездефектной структуры.

Информация об упругости, прочности образцов и материалов использовали универсальный экспериментальный комплекс «Gleeble System 3800» (Dynamic Systems, Inc., USA). Проверка на одноосную осадку цилиндрических образцов (высотой 10 мм и диаметром 6 мм) были проведены испытания, проверяемые при температуре, скорости и степени генерирования деформации.

Уровень сопротивления пластической деформации материала до его разрушения опознается температурой и схемой интенсивного состояния, и не только скоростью нагружения или деформирования, на всех опытах сохранилось на одном и том же уровне (порядка 10^{-3} c^{-1}).

На рисунке 49 показано деформация упругости и частично межпластичную область, сформировать важность температурные зависимости модуля Юнга (E) и условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), предела пропорциональности в широком диапазоне температур.



- 1 –предела текучести ($\sigma_{0,2}$) при сжатии для сплава аналога TNM,
- 2 –предела пропорциональности для сплава аналога TNM,
- 3 –предела прочности при растяжении базового сплава TNM (по данным GFE [108])

Рисунок 49 – Кривые зависимости от температурной зависимости и механических свойств для сплава TNM

Таблица 26 - Механические свойства сплавов на растяжение при температуре 650°C

№	Сплав	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	Ti-43Al-4Nb-1Mo	655	702	0,37

Практически нулевая пластичность для сплава TNM [109] подходит к области 1, в которой сплав аналогичен сплаву TNM, полученный с добавлением лигатур Mo-Al и Nb-Al, при испытаниях на сжатие показывает повышенный уровень предела текучести, сравнимый с базовым сплавом TNM [47]. Но учитывая практически нулевое удлинение вплоть до температуры 700 °C при испытаниях образцов на растяжение, нужно определять предел стойкости материала по его пределу пропорциональности. При определении области 2 увеличивается пластичность, а это значит, что в данной области могут быть использованы значения предела текучести для оценки прочности материала. В тоже время предел прочности может быть немного выше.

Материал остается довольно прочным при снижении упруго-силовых параметров до температуры 600-700 °C, при этом модуль Юнга при поднятии температуры 600 °C снижается на 21 %. Предел текучести на 13 %, предел

пропорциональности на постоянном уровне. При температуре 600-700 °С наблюдается ускоренная деградация прочностных характеристик. Например, в температурной области 900-1000 °С снижается предел прочности, которой составляет 1,6 МПа/К, много раз выше, чем в температурной области до 600°С. Испытания выше 600 °С предел пропорциональности деградирует гораздо быстрее, по сравнению с соответствующим пределом прочности, а с температурой 1000 °С его значение уже ниже 100 МПа.

Представленные результаты говорят о малых функциональных свойствах сплава аналога TNM, приготовленные с применением лигатур Mo-Al и Nb-Al. При температурах до 700 °С прочность на 5-7 % ниже, чем у основного сплава TNM (производство GFE, Германия), а выше - 800°С свойства полученного и базового сплава TNM сравнимы.

4.6 Разработка оптимальных режимов термической обработки псевдо α -сплава системы Ti-Al-Mo-V-Zr

Для исследования были использованы фрагменты отливки сплава VT20Л промышленного производства. Образцы размером 10x10x15 мм, вырезанные из отливки, отжигали в муфельной печи при 800 и 950 °С. Для защиты от окисления в процессе отжига на поверхность образцов наносили защитное покрытие по технологии плазменно-электролитического оксидирования. После выдержки образцы охлаждали по двум вариантам: в печи и в холодной воде, т.е. рассматривали 4 режима термообработки (таблица 27).

Таблица 27 - Режимы термообработки экспериментальных образцов

Обозначение	Выдержка	Охлаждение
800-З	800 °С, 3 часа	Закалка в воде (20 °С)
800-П	800 °С, 3 часа	Охлаждение с печью
950-З	950 °С, 3 часа	Закалка в воде (20 °С)
950-П	950 °С, 3 часа	Охлаждение с печью

Характерные снимки шлифов сплавов, выполненные при различном увеличении на оптическом (ОМ) и сканирующем электронном (СЭМ) микроскопах приведены на рисунке 50, там же приведена и их характерная спектрограмма.

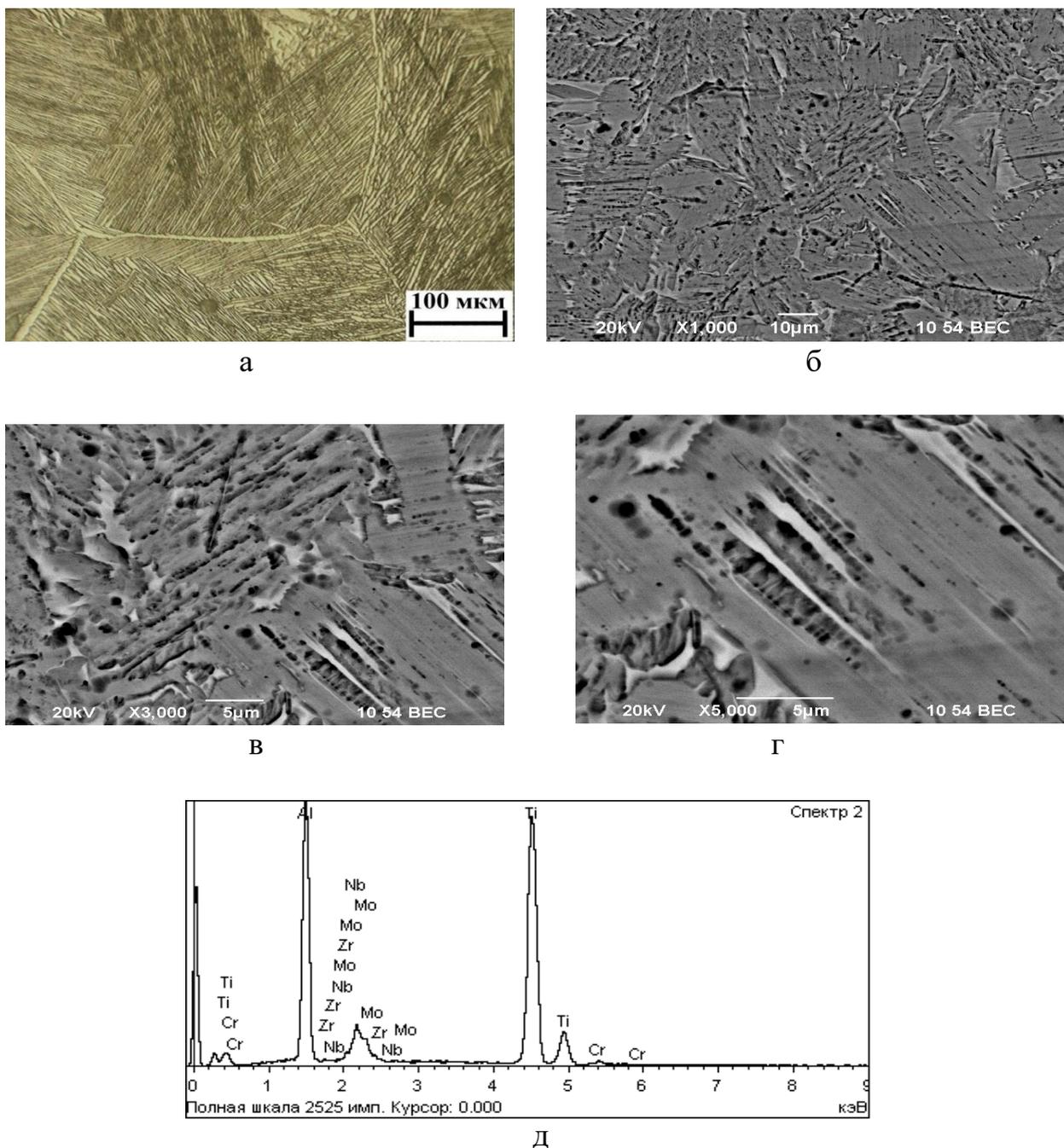


Рисунок 50 - Характерная микроструктура сплава VT20Л в литом состоянии, полученная на ОМ (а) и СЭМ (б, в, г) при различном увеличении и их характерная спектрограмма (д)

Использование возможностей СЭМ дает более надежную идентификацию фаз по сравнению с ОМ, поскольку фазовый контраст обусловлен разностью в атомных номерах. В частности, обогащенная молибденом фаза β , выглядит самой светлой, а включения γ -фазы, обогащенные алюминием, наоборот, самой темной. Кроме того, благодаря большей разрешающей способности СЭМ позволяет напрямую выявить пластины фаз γ и α_2 в эвтектоиде, а так же и определить состав этого сплава.

В таблице 28 приведен химический состав сплава ВТ20Л марочного по ГОСТ 19807-91 и фактический состав исследуемого образца.

Таблица 28 - Марочный и фактический химический состав сплава ВТ20Л

Сплав	Концентрации, масс. %									
	Ti	Легирующие элементы				Примеси				
		Al	V	Mo	Zr	Fe	Si	O	N	C
ГОСТ	Осн.	5,5–7	0,8–2,5	0,5–2	1,5–2,5	0,25	0,15	0,15	0,05	0,1
Факт.	88,05	6,48	1,73	1,53	2,12	0,06	0,02	0,30	<0,01	0,03

Литая структура сплава ВТ20Л относится к классическому β -превращенному типу. Внутри исходных β -зерен (размером около 500 мкм) выявляются субмикронные α -пластины (а также небольшое количество β -фазы), образовавшиеся при охлаждении в процессе полиморфного превращения в форме колоний.

Для экспериментального определения состава фаз было проанализировано несколько участков шлифа, подтверждающих наличие β -фазы после закалки при температурах 800, 950 °С. Наиболее сильное различие по распределению между α и β фазами характерно для молибдена и ванадия (β -стабилизаторов), что согласуется с результатами расчета. Следует также принять во внимание погрешность, связанную с малой толщиной пластин. Из-за этого измеренная концентрация в частице может отличаться от фактической.

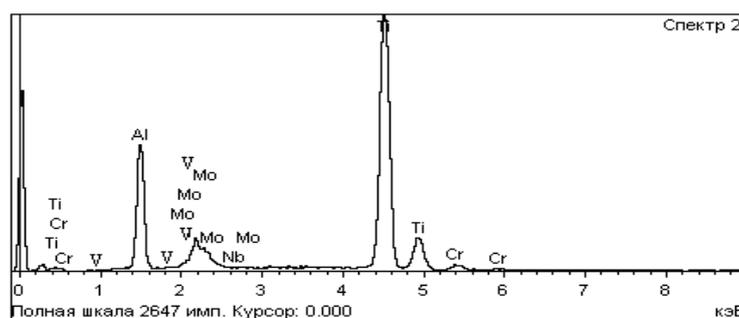
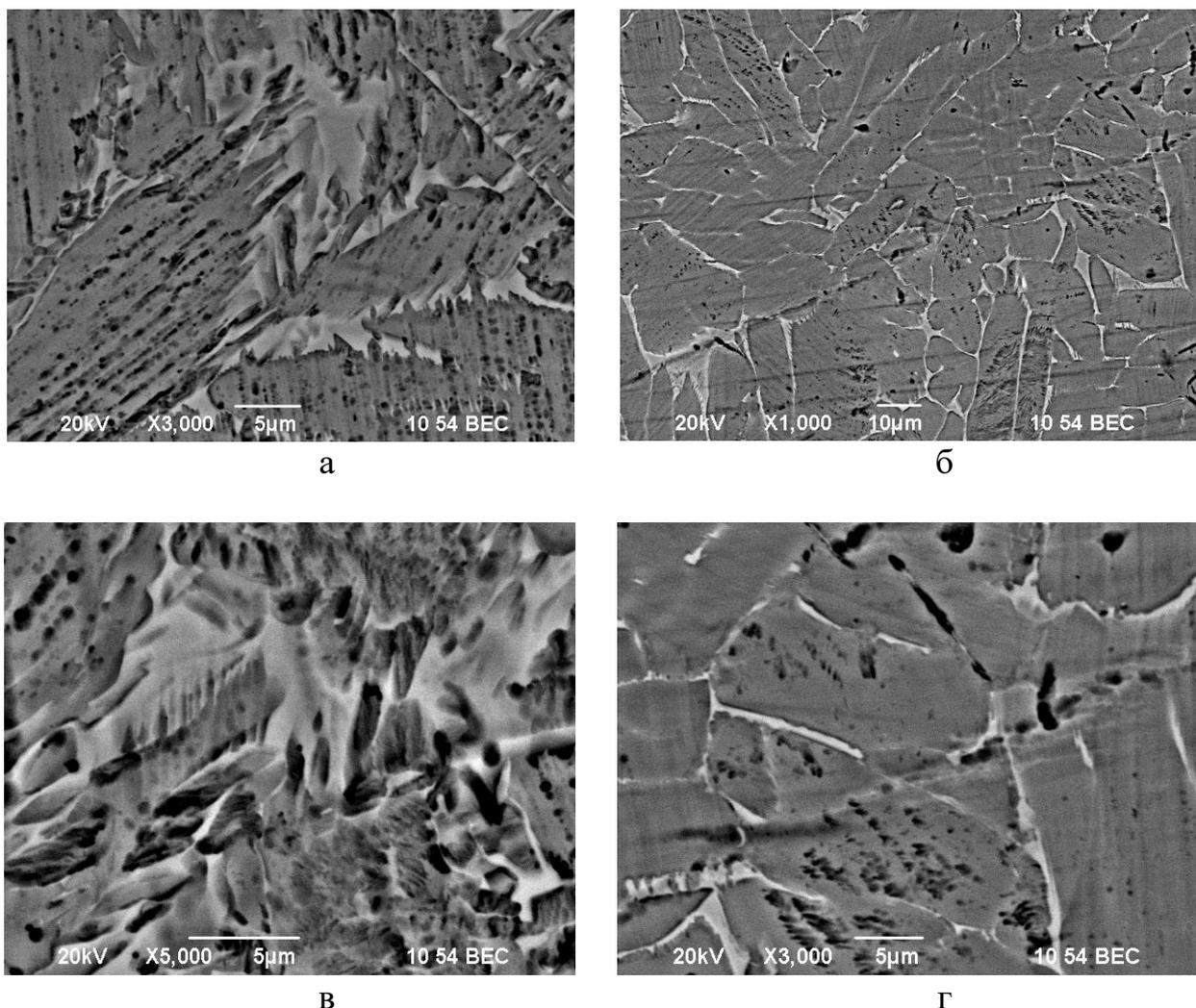


Рисунок 51 – Распределение легирующих элементов в микроструктуре сплава ВТ20Л после термообработки по режимам



Режимы термообработки: а) 800-3, б) 800-П; в) 950-3; г) 950-П

Рисунок 52 - Микроструктура сплава VT20Л после термообработки, СЭМ

Использование возможностей СЭМ даёт более надёжную идентификацию фаз по сравнению с оптической микроскопией, которая не обнаруживает изменений в процессе термообработки, поскольку фазовый контраст обусловлен разностью в атомных номерах. В частности, обогащённая молибденом (наиболее тяжёлым элементом из входящих в состав сплава) β -фаза, выглядит более светлой. Кроме того, благодаря большей разрешающей способности, СЭМ позволяет определить размеры пластин, толщина которых не превышает 1 мкм [112].

Микроструктура полученных после отжига при 800°C образцов представляет собой мелкие тёмные субмикронные пластинки α -фазы, образовавшиеся при охлаждении в процессе полиморфного превращения в форме колоний и ориентированные в различных направлениях, а также небольшое количество β -фазы (рисунок 52 а). Повышение температуры отжига до 950 °С приводит к увеличению размеров и толщины α -пластин и их выстраивание в одном направлении, а также увеличения доли β -фазы (рисунке 52 б) [112, р. 542].

Для экспериментального определения состава фаз было проанализировано несколько участков шлифа. Результаты приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Химический состав фаз после термической обработки [112, р. 542].

Компоненты	Содержание компонентов в фазах при температурах			
	800 °С		950 °С	
	α	β	α	β
Al	6,7	4,9	7,6	6,2
Zr	2,1	2,5	1,7	2,2
Mo	0,8	8,2	0,2	1,8
V	1,4	4,9	0,7	2,0
Ti	89,1	79,5	89,7	87,8

Из этой таблицы видно, что наиболее сильное различие по распределению между α и β фазами характерно для β-стабилизаторов молибдена и ванадия. В частности концентрация молибдена в β-фазе с ростом температуры от 800 до 950°С снижается с 8,2 до 1,8%, а ванадия с 4,9 до 2,0%, в то время как изменение концентрации в этой фазе циркония невелико, что можно объяснить тем, что цирконий является аналогом титана изоморфно заменяет его в данных сплавах [112, р. 542].

Таблица 30 - Фазовый состав сплава ВТ20Л, содержащего 6,48%Al, 2,12%Zr, 1,53%Mo, 1,73%V (T_{мн}=964 °С)

Фаза	Q _М ¹	Химический состав, масс.%				
		Ti	Al	Zr	Mo	V
800- П						
α	89,7	89,1	6,7	2,1	0,8	1,4
β	10,3	79,5	4,9	2,5	8,2	4,9
950-ПС						
α	80,9	89,7	7,6	1,7	0,2	0,7
β	19,1	87,8	6,2	2,2	1,8	2,0

¹ массовая доля фазы, масс.%

Экспериментальные и расчетные значения хорошо согласуются между собой.

Выводы по разделу 4

1. Исследованы фазовый состав и структура сплавов систем Ti-Al-Nb-Mo и Ti-Al-V-Mo-Zr. путем метода оптической и сканирующей микроскопии. Относительно количеству фазовых составляющих сплавов в зависимости от их среднего химического состава и режимов термической обработки., получены качественные и количественные данные по химическому составу.

2. Рекомендовано горячее изотермическое прессование при температуре 1250 °С, 3 ч, 170 МПа с последующим отжигом при 800 °С, 3 ч. на воздухе для изменяющих сплавов системы Ti-43Al-4Nb-1Mo.

3. Извлеченные соединения лигатуры с содержанием молибдена - 22 % ат (47 % масс), и оставшиеся алюминий, температура плавления 1560 °С; с содержанием ниобия 54 % масс и алюминия 75 % ат (46 % масс) с температурой плавления 1680 °С., сделаны на основании анализа диаграммы в составе Mo-Al и Nb-Al.

4. В виде примеров физических параметров свойств лигатур исследованы плотность, теплопроводность, теплоемкость и электропроводность.

Согласно расчетам, лигатура Mo-Al при содержании Mo на уровне 50 % масс. имеет плотность 4272 кг/м³. Лигатура Nb-Al, с содержанием (которая содержит) ниобия - 54 масс. % с плотностью 4285 кг/м³.

Содержание алюминия в процентах, что составляет 46% теплопроводность и теплоемкость лигатуры Mo-Al составляют 170 Вт/м•К и 401 Дж/кг•К, а для лигатуры Nb-Al составит 289 Вт/м•К и 416 Дж/кг•К,

С нарастанием массовой доли молибдена и ниобия уменьшается электропроводность (γ к,х 106,1/(Ом•м)) лигатур.

5. Исследованно, что соединение свойств лигатур Mo-Al и Nb-Al дает (создает) основание для их продуктивного применения при изготовлении гамма-сплавов. Плотность лигатур и температура плавления одинаковы с параметрами для титана и гамма-сплавов, что дает гарантии и эффективное содержание легирующих элементов и (их) равномерное распределение (их) в объеме расплава. При маленькой теплоемкости и теплопроводности лигатур. приводят к стремительному расплавлению, таким (Соответствующим) образом влияет высокое электросопротивление или низкая электропроводность, что приводит к ускорению процесса расплавления лигатур в вакуумных дуговых печах.

6. Для приготовления образцов Ti-Al сплавов. были сделаны вычисления (исчисления) для механических и технологических свойств Ti-Al сплавов, так же была использована графитовая литейная форма в вакуумной дуговой печи с медным водоохлаждаемым тиглем.

7. Установлен высокий уровень предела прочности сплава-аналога TNM (648 МПа), взятого с использованием лигатур Mo-Al и Nb-Al, при комнатной температуре не ниже пяти процентов базового сплава и

составляет 685 МПа. Участки имеют мягкий излом с наличием дефектов в виде трещин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

На основании проделанной работы и выполнения расчетно-экспериментальных данных и их анализа получены следующие результаты:

1. Установлена правильность рассчитанных расчетов по программе Thermo-Calc и реально регистрируемых параметров фазового состава, а также свойств модельного промышленного сплава VT20L системы Ti-Al-Mo-V-Zr. Фазовый состав в исследованных изотермических и политермических разрезах диаграммы состояния полностью соответствует марочному составу, это говорит о правильности проведенных расчетов и иллюстрирует возможности данного программного продукта.

2. Выбрана четырехкомпонентная система Ti-Al-Nb-Mo и обосновано использование в качестве дополнительных легирующих элементов ниобия и молибдена. Ниобий оказывает комплексное влияние на прочностные и пластические свойства сплава, облегчает образование β -фазы, стабилизирует гамма фазу и расширяет область ее существования. Молибден повышает температурную область γ -фазы и увеличивает интервал рабочих температур.

3. Проведены эксперименты по оптимизации состава лигатур Nb-Al и Mo-Al, которые обеспечивают необходимую структурность свойств для их применения при изготовлении гамма-сплавов. Плотность и температура плавления лигатур, соизмеримы с параметрами для титана и гамма-сплавов, это гарантирует эффективное усвоение легирующих элементов, а также равномерное распределение их в объеме расплава. Низкое значение теплоемкости и теплопроводности лигатур способствует их ускоренному расплавлению. Высокое электросопротивление увеличивает этот процесс в вакуумных дуговых печах.

4. С помощью программного продукта Thermo-Calc рассчитаны и построены политермические и изотермические разрезы с выбранными концентрациями алюминия (40 и 43%). При содержания алюминия 43% область существования γ -фазы расширяется и повышается ее стабильность. Помимо этого, вблизи рабочих температур не образуется хрупкая σ -фаза в отличие от сплава с 40% Al, σ -фаза понижает эксплуатационные и технологические свойства разрабатываемого сплава. Оптимальной концентрацией фазового состава является Ti-43Al-4Nb-1Mo, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

5. Получены данные, что в литом состоянии сохраняется высокая пористость, характерная для титановых сплавов этого типа, которая не устраняется высокотемпературным отжигом. Для ее устранения предложено применить новый режим термической обработки, по сравнению с зарубежными аналогами [68], а именно: термомеханическую обработку в режиме горячего изотермического прессования (ГИП) при более высокой температуре 1250 °C вместо 1200°C, с последующим отжигом при 800°C и охлаждением на воздухе. В результате изменения режимов термической

обработки снизилась пористость сплава, и улучшилось его качество.

6. Получен титановый сплав в вакуумной дуговой печи с медным водоохлаждаемым тиглем марки «Arc 200» и получены плоские заготовки для механических испытаний. Измерение прочности и пластичности при статическом растяжении, сжатии и вдавливании (твердость) показало, что прочностные характеристики у разрабатываемого сплава при рабочих температурах выше, чем у сплава аналога, т.е. разработанный сплав по своим механическим и технологическим свойствам не уступает современным промышленным многокомпонентным сплавам на основе титана.

7. Проведен металлографический анализ опытных сплавов и лигатур, а также фрактографический анализ мест излома. Микроструктура сплавов в основном имеет пластинчатое строение колониального типа и состоит из зерен α_2 - и γ -фаз. В изломе имеются одновременно участки с хартерными признаками хрупкого и вязкого разрушения, что указывает на заметное увеличение технологической пластичности сплава.

8. Показано, что существует принципиальная разница микроструктур Nb-Al и Mo-Al лигатур. В сплаве алюминия с молибденом преобладает микроструктура по типу «корзиночного плетения» с игольчатой формой отдельных зерен. Для алюминий-ниобиевого сплава характерна дендритная форма зерен со слабо развитыми ветвями дендритов высокого порядка. В разработанном сплаве основная колониально-пластинчатая структура, свойственная большинству титановых сплавов, содержит в заметном количестве элементы структуры Nb-Al лигатуры. Имеет место своеобразная передача наследственной информации от лигатуры сплаву.

Совокупность полученных результатов показывает перспективность применения программного продукта Thermo-Calc для разработки состава и технологии получения гамма-сплавов системы Ti-Al, которая включает следующие этапы:

- 1) приготовление лигатур Nb-Al и Mo-Al вместо введения легирующих элементов непосредственно в расплав;
- 2) вычисление их оптимального состава для соответствия требованиям, предъявляемым к лигатурным сплавам;
- 3) выбор необходимой концентрации основного легирующего элемента Al для получения достаточного количества устойчивой γ -фазы;
- 4) расчет положений линий ликвидуса для определения оптимального режима литья и кристаллизации;
- 5) проведение термомеханической обработки в режиме ГИП с последующим высокотемпературным отжигом.

Оценка полноты решений поставленных задач

В результате диссертационной работы выполнены все поставленные задачи:

– построены политермические и изотермические разрезы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса фазовых диаграмм перспективных титановых сплавов на остове систем: Ti-Al-Mo-V-Zr, Ti-Al-

Nb-Mo;

– разработан эффективный способ их получения на основе расчета и анализа сплавов систем Ti-43Al-4Nb-1Mo, Ti-5Al-1Mo-1V-2Zr;

– разработан способ приготовления гамма сплава системы Ti-Al-Nb-Mo с применением лигатур Nb-Al, Mo-Al;

– исследованы структуры и свойства γ -сплава, полученного с использованием лигатур Nb-Al, Mo-Al;

– разработан способ приготовления γ -сплава системы Ti-Al-Nb-Mo с применением лигатур Nb-Al, Mo-Al, исследована их структура и свойства;

– разработан режим термической и деформационной обработки титановых сплавов, обеспечивающих оптимальный уровень структурного состояния и свойств сплавов.

– исследованы механические свойства образцов титановых сплавов.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Предлагаемая в диссертационной работе методика разработки перспективных сплавов на основе титана с помощью программного продукта Thermo-Calc не требует больших затрат времени и финансовых ресурсов.

Без расчета получить подробную информацию практически невозможно. Программа Thermo-Calc хорошо зарекомендовала себя при анализе фазовых составов сплавов на основе титана. Данная программа позволяет не только строить практически любые сечения, но и рассчитывать на количественном уровне фазовый состав сплава при разных температурах (массовые и объемные доли фаз, а также концентрации элементов в них).

Технико-экономический эффект от внедрения – экономия материальных ресурсов, осуществление регулирования экспериментальных сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам; существенное уменьшение объема и времени, необходимых для экспериментальных исследований при построении фазовых диаграмм многокомпонентных систем; позволило угодать действия, где экспериментальные данные отсутствуют в зависимости от состава и температуры.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Выполненный в диссертационной работе анализ научных и патентных источников, теоретические и практические разработки, а также теоретические и экспериментальные исследования позволили сделать вывод о соответствии выполненной работы современному научно-техническому уровню. Полученные результаты, выдвигаемые в работе гипотезы и положения дополняют, известные фундаментальные данные и позволяют найти свое прикладное применение в решении материаловедческих задач.

В настоящее время рынок программного обеспечения способен предоставить экспериментаторам целый ряд задач, для использования и решения задач в научной сфере в области материаловедения, и освоения новых перспективных сплавов. Во многих случаях направления этих программ является количественное моделирование. В настоящее время

имеются ряд программ, что позволяет выполнить исследование материалов и разработку более эффективно, такие как программный продукт Thermo-Calc (Швеция).

Приведенные результаты диссертационных исследований обоснованы и объективны, имеют научный интерес, практическую значимость и ценность, перспективность ввиду современности применяемых методик.

Приведенные результаты достоверны и представляют научную ценность ввиду применения современных методов физико-химического анализа и исследований, что подтверждено публикацией соответствующих научных трудов автора и обсуждением результатов на международных конференциях различного уровня.

В ходе исследований получены следующие новые результаты:

Научная новизна полученных результатов:

- впервые с помощью программного продукта Thermo-Calc изучены фазовые превращения в многокомпонентных титановых сплавах систем, Ti-Al-Nb-Mo и модельной системы, для которой обнаружено полное соответствие между расчетными и экспериментальными значениями границ температурно-концентрационных областей;

- рассчитаны и построены политермические и изотермические разрезы и проекции поверхностей ликвидус и солидуссоответствующих многокомпонентных диаграмм состояния;

- установлено, что концентрационные области устойчивого состояния γ -фазы имеют место при более низком содержании основного легирующего элемента алюминия (40-43%) по сравнению с известными стандартными промышленными сплавами (44-52%);

- на основе установленных закономерностей фазовых превращений научно обоснован выбор оптимального состава титанового сплава Ti-43Al-4Nb-1Mo, а также предложены оптимальные режимы плавки, литья и термической обработки;

- построены концентрационные зависимости физических характеристик (температура плавления, плотность, теплоемкость, теплопроводность, электропроводность) систем Nb-Al и Mo-Al и определены оптимальные составы лигатур, гарантирующих эффективное усвоение легирующих элементов и их равномерное распределение в объеме расплава.

- получены многокомпонентные γ -сплавы титана системы Ti-Al-Nb-Mo, состав которых рассчитан с помощью программного продукта Thermo-Calc, и определены их структура, фазовый состав, механические и технологические свойства при комнатной и повышенных температурах.

- предложен оптимальный режим термической и термомеханической обработки разработанных сплавов на основе титана, обеспечивающий получение беспористого материала с повышенными механическими и технологическими свойствами при температурах эксплуатации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А.А. Ильин., Б.А. Колачев., И.С. Польшкин. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. - М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. - 520 с.
2. Титан и титановые сплавы в автомобилестроении / Егорова Ю.Б. [и др.] // Автомобильная промышленность. - 2010. - № 10. - С. 41-43.
3. А.С. Кудрявцев, Э.А. Карасев, Н.Ф. Молчанова. Титановые сплавы для гражданского судостроения // ТЛС – 2010. - №1. – С. 85-91.
4. Применение материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов / Ильин А.А. [и др.] // Металлы. – 2003. - №3. - С.97-104.
5. Титановые сплавы для автомобилестроения / Егорова Ю.Б. [и др.] // Материалы 3-й Международной научно-практ. конференции «Современное машиностроение. Наука и образование», 20-21.06.2013 – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. - С.1137-1146.
6. Различные виды классификации отечественных титановых сплавов / Ю.Б.Егорова. [и др.] // Титан. - 2012. - №2 (36). - С.11-18.
7. М.Я. Брун. Разработка принципов управления структурой и механическими свойствами жаропрочных $\alpha+\beta$ – титановых сплавов и повышение на этой основе характеристик работоспособности полуфабрикатов для авиационных двигателей. Автореферат диссертации на соискание уч.ст. д.т.н. – Москва.: ВИЛС, 1990. – С. 51.
8. Г.И. Лех. Исследование влияния режимов деформации и термической обработки на структуру, фазовый состав и комплекс механических свойств нового жаропрочного титанового сплава ВТ18УОП и разработка металлургических основ производства штамповок дисков из этого сплава для новых авиационных двигателей. Автореферат диссертации на соискание уч.ст. к.т.н. – Москва.: ВИЛС, 1992. – С. 25.
9. An Integrated Approach to the Calculation of Materials Properties for Ti-alloys / N. Saunders // Titanium 2003. Sci. and Technol. Proc. 10th World Conf. on Titanium, 13-18 July 2003. - Hamburg, Germany. - V. 1-5. - P. 3027-3032.
10. С.Г. Глазунов., А.Ф.Матвеев., Ю.М.Должанский Исследование статистических закономерностей влияния легирования на механические свойства титановых сплавов критического состава Ti-Al-Mo-V / Производство титановых сплавов. - М.: ВИЛС, 1975. - вып. – С. 7- 58-64.
11. Д.В. Рынденков. Сопоставление титановых сплавов по эквивалентам по алюминию и молибдену и некоторые возможности его применения. Автореферат диссертации на соискание уч.ст. к.т.н. – Москва.: «МАТИ»-РГТУ им. К. Э. Циолковского. – С. 2004 - 25.
12. В.М. Воздвиженский., М.В.Воздвиженская., Е.Е.Ильина. Использование метода приведенных концентраций для расчета характеристик и свойств титановых сплавов //Известия вузов. Цветная металлургия. -1999.- №1. - С. 56-59.
13. Высокая чистота основы титановых сплавов – залог продления

срока службы изделий их них в ядерной энергетике и стабильности свойств в медицинской технике / М.Л.Коцарь. [и др.] // Титан, 2012. - № 3 (37). - С. 10-16.

14. H Onodera., K Ohno., T Yamagata. Effect of β -stabilizer content on tensile properties of $\alpha+\beta$ Titanium Alloys.// Transactions of Nat. Research Institute for metals, 1988. - V.30. - №2. - P. 1-8.

15. О.П. Солонина., С.Г. Глазунов Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях.– М.: Металлургия, 1974 г.

16. В.М. Аржаков., М.Я.Брун., А.И.Журавлев и др. Исследование влияния режимовковки на структуру и механические свойства прутковых заготовок и штамповок из ($\alpha+\beta$) титановых сплавов М.: ВИЛС, 1991 г. стр. 181-186.

17. И.В. Логачев. Исследование режима легирования и процесса плавки жаропрочного титанового сплава СТ6У с целью совершенствования технологии и повышения служебных характеристик готового изделия: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов». – Москва, 2015. – С. 150.

18. Ф.И. Квасов., И.Н.Каганович., Л.В.Кожевникова. Титан. Производство. Применение. Люди.– М.: ВИЛС, 1992 г.

19. А.Г. Рахштадт., В.А. Брострем. Справочник металлиста.– М.: Машиностроение, 1976.– Т. 2.

20. Р.Е. Шалин., В.М. Ильенко. Титановые сплавы для авиационных газотурбинных двигателей.– Москва, 1995.

21. Н.А. Ночовная., В.Г. Анташев., Е.Б. Алексеев. Проблемы повышения ресурсных характеристик жаропрочных титановых сплавов // Технология легких сплавов.– М.: ВИЛС.– 2008.– №3.– С. 28-33.

22. А.А. Ильин, Б.А.Колачев., И.С.Полькин. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник.– М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.

23. Pan Wang, Jining Qin, Weijie Lu and Yifei Chen Creep Behavior of In Situ Synthesized 7715D Titanium Matrix Composite Materials Transactions, Vol. 50, No. 6 (2009) pp. 1411 to 1417

24. V.N. Moiseyev. Advances in Metallic Alloys Volume 5 Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications Taylor & Francis Group, LLC 2006

25. N.V.Sysoeva.,V.N. Moiseev. High-strength granulated titanium alloys with the intermetallic type of hardening Metal Science and Heat Treatment Vol. 44, Issues 7 – 8, 2002, P. 304-308.

26. Aircraft designer's handbook for titanium and titanium alloys TECHNICAL REPORT AFML-TR-67-142 1967

27. A.K.Gogia. High-temperature Titanium Alloys Defence Science Journal, Vol. 55, No. 2, April 2005, pp. 143-173

28. C. PolettiS., Kremmer, H.P. Degischer. Hot deformation studies on

discontinuously reinforced Ti-Alloys / Ti-2003 Science and Technology. Vol IV. 2531-2538.

29. C.F. Yolton. and J.H. Moll., “Evaluation of a Discontinuously Reinforced Ti-6Al-4V Composite” Titanium '95: Science and Technology, pp. 2755-2762

30. B.L. Xiao., Z.Y. Ma. Creep behavior of TiBw/Ti and (TiBw+TiCp)/Ti in situ composite Journal of materials science letters 21, 2002, 859– 861

31. А.И. Хорев. «Фундаментальные исследования легирования титановых сплавов редкоземельными элементами». Вестник машиностроения. 2011, №11, с.54-61.

32. I.I. Illarionov. Effect of temperature on physical and mechanical properties of an alloy in the Ti- Al- W-Zr system Metal Science and Heat Treatment Vol. 40, Nos. 11 - 12, 1998, Pages 493-496

33. I.I. Illarionov. Relation between phase transformations and mechanical properties of alloys in the Ti- Al- W- Zr system. Metal Science and Heat Treatment 1, bl. 42, Nos. 1 2, 2000, Pages 31-36

34. I.I. Illarionov. Relation between physical properties and phase transformations in alloys of the Ti- W- Zr- Al system Metal Science and Heat Treatment Vol. 39. Nos. 11 - 12, 1997, Pages 489-492.

35. I.M. Razumovskii., A.V.Ruban., V.I.Razumovskiy., A.V.Logunov., V.N.Larionov., O.G.Ospennikova., V.A.Poklad., B.Johansson. New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles. Mater. Sci. Engn., 2008, A497, p. 18-24

36. А.Ж. Терликбаева. Расчетное изучение фазового состава титановых сплавов системы Ti-AL-Nb-Mo-Re // Вестник Казахстанско-Британского университета. № 2-3 (41-42). г.Алматы, 2017. – С. 143-148.

37. F.Qiang.,H. Kou., G.Yang, B.Tang., J.Li. Multi-step heat treatment design for nano-scale lamellar structures of a cast Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) alloy// Intermetallics. 2016. V. 79. P. 35-40

38. Е.Н. Каблов. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.

39. Е.Н. Каблов. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.

40. А.И. Хорев. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития // Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 04.

41. Н.А. Ночовная., П.В. Панин., А.С. Кочетков., К.А. Боков. Современные жаропрочные сплавы на основе гамма-алюминиды титана: перспективы разработки и применения // Металловедение и термическая обработка металлов, 2014, № 7, С.23-27.

42. В.Д. Белов., С.П. Павличич., А.В. Фадеев. Интерметаллид Ti-AL – материал завтрашнего дня для российского двигателестроения // Литейщик России. 2013. № 11. С. 12-14.

43. D.M. Dimiduk.. Gamma titanium aluminides alloys – an assessment within the competition of aerospace structural materials // *Materials Science and Engineering*, 1999. V. A263. pp.281-288
44. B. Pettersson., P Axelsson., M. Andersson. and M. Holmquist. Cast XDTM Gamma Titanium Aluminide Turbine Blade Dampers // in Y.-W. Kim, et al., eds., *Gamma Titanium Aluminides* (Warrendale, PA: TMS, 1995), P.33-40.
45. S.Y. Park., D.Y. Seo.,S.W. Kim., S.E. Kim., J.K. Hong., D.B.Lee. High temperature oxidation of Ti-46Al-6Nb-0.5W-0.5Cr-0.3Si-0.1C alloy // *Intermetallics*. 2016. V.74 P. 8-14.
46. S.E. Hartfield-Wunsh., A.A.Sperling., R.S.Morrison., Jr.W.E.Dowling., and J.E.Allison. Titanium Aluminide Automotive Engine Valves // in Y.-W. Kim, et al., eds., *Gamma Titanium Aluminides* (Warrendale, PA: TMS, 1995), P.41-52.
47. C.M. Austin., T.J.Kelly., K.G.McAllister. and J.C.Chesnutt. Aircraft Engine Applications for Gamma Titanium Aluminide // in M.V. Nathal, et.al., eds., *Structural Intermetallics* (Warrendale, PA: TMS, 1997) P.413-425
48. M. Dim Arai.,R. Imamura.,K. Matsuda., Y.Nakagava., and T.Hosokawa. Development of TiAl Blades for Large Low Pressure Turbine // *Materia Japan*. 1997. V.36. P.394-369.
49. S. Isobe. and T.Noda. Automotive Application of TiAl Intermetallics // in M.V. Nathal, et.al., eds., *Structural Intermetallics* (Warrendale, PA: TMS, 1997), P.427-433.
50. D. Schneider., T.Jewett.,C. Gente., K.Segtrop.,M. Dahms. Production of Titanium Aluminide Valves for Automotive Engines by Reactive Sintering // in M.V. Nathal, et.al., eds., *Structural Intermetallics* (Warrendale, PA: TMS, 1997), P.453-460.
51. T. Tetsui. Application of Cast Gamma Alloy for Turbochargers // in M.V. Nathal, et.al., eds., *Structural Intermetallics* (Warrendale, PA: TMS, 1997), P.489-493.
52. F. Preli, J.Eßlinger. Materials for Next Generation Commercial Aircraft Engines. // in 4th International Workshop on Titanium Aluminides (Nuremberg, Germany, 2011), P. 19.
53. R. Kainuma., Y.Fujita.,H. Mitsui.,I.Ohnuma., K.Ishida. Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (L10) phases in Ti–Al base ternary alloys. *Intermetallics*. 2000. V. 8, P. 855-867 .
54. M.H Yoo ,. Twinning and mechanical behavior of titanium aluminides and other intermetallics. *Intermetallics*. 1998. V. 6, Issues 7–8. P. 597-602.
55. A Grytsiv., P Rogl., H Schmidt. and G Giester. (2003) J. Constitution of the Ternary System Al-Ru-Ti (Aluminum-Ruthenium-Titanium), *J. Phase Equilib.*, 2003. V. 24. P. 511-527.
56. V Raghavan. Al-Ti-V (Aluminum-Titanium-Vanadium) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2005, V. 26, Issue 3, P. 276–279.
57. Y Wang., J.N Wang., J Yang., B Zhang. Control of a fine-grained microstructure for cast high-Cr TiAl alloys // *Materials Science and Engineering A*. 392 (2005), P. 235.

58. M.Weimer , and T.J Kelly ,. Presented at the 3rd International Workshop on γ - TiAl Technologies. 29 – 31 May 2006, Bamberg, Germany .
59. B.I., Bondarev, D.V Elagin., A.V Molotkov. and A.B Notkin. Metal Science and Engineering Aspects of TiAl-based Binary Alloys Investigations // in Y.-W. Kim, et al., eds., Gamma Titanium Aluminides (Warrendale, PA: TMS, 1995), P.803-810.
60. О.М. Банных, К.Б. Поварова, Г.С. Браславская, С.Б. Масленков, М.Н. Богатова. Механические свойства литых сплавов γ -TiAl. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1996, № 4, С.11-14.
61. Физические величины. Справочник. /под редакцией И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова./ Энергоатомиздат. 1991, 1232 с.
62. C.T Liu., J.H Schneibel., P.J Maziasz. J.L, Wright. and D.S Easton. Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures // *Intermetallics*. 1996. V.4. P.429-440.
63. D Hu., X Wu., M.H Loretto. Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys // *Intermetallics*. 2005. V.13. P. 914.
64. H.F Chladil., H Clemens, H Leitner., et al. Phase transformations in high niobium and carbon containing γ -TiAl based alloys // *Intermetallics*. 2006. V.14. P. 1194-11988.
- 65 D Hu., H Jiang., X Wu. Microstructure and Tensile Properties of Cast Ti-44Al-4Nb-4Hf-0.1Si-0.1B Alloy with Refined Lamellar Microstructures // *Intermetallics*. 2009. V. 17. P.744-748
66. S. A Bystrzanowski, A Bartels, R Stark ,. F.P. Gerling,. H. Schimansky Clemens // Evolution of microstructure and texture in Ti-46Al-9Nb sheet material during tensile flow at elevated temperatures // *Intermetallics*. 2010. V.18. P. 1046.
67. T Schmoelzer., K.D. Liss, G Zickler. et al. Phase fractions, transition and ordering temperatures in TiAl-Nb-Mo alloys: An in- and ex-situ study // *Intermetallics*. 2010. V.18. P. 1544-1552.
68. E Schwaighofer., H. Clemens, S Mayer., J. Lindemann, Klose., J W Smarsly., V Güther. Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy // *Intermetallics*. 2014. V.44. P. 128-140.
69. B.H Li., Y.Y Chen., Z.Q Hou., F.T Kong. Microstructure and mechanical properties of cast Ti-43Al-9V-0,3Y alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.473. P.123-126.
70. N.J Rogers.; P.D Crofts.; I.P Jones.; P Bowen.; Microstructure Toughness Relationships in Fully Lamellar γ -Based Titanium Aluminides // *Materials Science and Engineering A*, 192/193, 1995, P.379-386.
71. J Kumpfert., Y.W. Kim., D.M Dimiduk, Effect of Microstructure On Fatigue and Tensile Properties of the Gamma TiAl Alloy Ti-46.5Al-3.0Nb-2.1Cr-0.2W // *Materials Science and Engineering A*, 192/193, 1995, P.465-473.
72. M. Charpentier, A Hazotte., D.Daloz. Lamellar transformation in near-TiAl alloys – Quantitative analysis of kinetics and microstructure // *Materials Science and Engineering A*. 2008. V. 491. P. 321-330.

73. D Vojtěch., T Popela., J.Hamáček ,J Kützendörfer. The influence of tantalum on the high temperature characteristics of lamellar gamma + alpha 2 titanium aluminide // *Materials Science and Engineering A*. 2011. V. 528 P. 8557–8564.
74. H. Clemens, S Mayer., Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys // *Advanced engineering materials*, 2013. V.15, No4. P.191-215.
75. S Dong., R Chen., J Guo., H Ding., Y Su., H Fu. Microstructure and room temperature tensile property of as-cast Ti44Al6Nb1.0Cr2.0V alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2015. №25. P.1097-1105.
76. O. Berteaux, F Popoff., and M Thomas. An Experimental Assessment of the Effects of Heat Treatment on the Microstructure of Ti-47Al-2Cr-2Nb Powder Compacts // *Metallurgical and Materials Transaction A*. 2008. V.39A. P.2282-2296.
77. G.L Chen., W.J Zhang., Z.C Liu., and S.J. Li Microstructure and properties of high-Nb containing TiAl-base alloys // in Y.-W. Kim, et al., eds., *Gamma Titanium Aluminides* (Warrendale, PA: TMS, 1995) P.371-380.
78. Y.-W Kim. and D.M Dimiduk. Designing Gamma TiAl Alloys: Fundamentals, Strategy and Production // in M.V. Nathal, et.al., eds., *Structural Intermetallics* (Warrendale, PA: TMS, 1997), P.531-543.
79. E Abe., T. Kumagai and M Nakamura. The Phase Transformation Mechanisms in Two-Phase γ -TiAl Based Intermetallic Alloys // in M.V. Nathal, et.al., eds., *Structural Intermetallics* (Warrendale, PA: TMS, 1997), P.167-176.
80. J.J Kruzic. J.P, Campbell., A.L McKelvey., et al. The Contrasting Role of Microstructure in Influence Fracture and Fatigue-crack Growth in γ -based Titanium Aluminides at Large and Small Crack Sizes // in Y.-W. Kim, et al., eds., *Gamma Titanium Aluminides* (Warrendale, PA: TMS, 1999), P.495-507.
81. M Schloffer., E Schwaighofer. A, Themeßl., H Clemens., F Heutling., D Helm., M Achtermann., S Mayer. On the quaternary phase diagram TiAl-Nb-Mo // *4th International Workshop on Titanium Aluminides, Germany*. 2011, P.13.
82. O. Berteaux, F Popoff., and M Thomas. An Experimental Assessment of the Effects of Heat Treatment on the Microstructure of Ti-47Al-2Cr-2Nb Powder Compacts // *Metallurgical and Materials Transaction A*. 2008. V..39A. P.2282-2296.
83. U. Kitkamthorn, L.C Zhang., M Aindow. The structure of ribbon borides in a Ti-44Al-4Nb-4Zr-1B alloy // *Intermetallics*. 2006. V. 14. P. 759.
84. H Clemens., H.F Chladil., W Wallgram., et al. In and ex situ investigation of the β -phase in a Nb and Mo containing γ -TiAl based alloys // *Intermetallics*. 2008. V.16. P. 827-833.
85. Fritz Appel, Jonathan David Heaton Paul, and Michael Oehring. *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology* // Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011
86. H Sibum ,. (2003) *Titanium and Titanium, Alloys* (eds C. Leyens and M. Peters), Wiley - VCH , Weinheim , p. 231 .

87. G Lütjering., J.C. Williams Special Properties and Applications of Titanium // Springer Verlag , Berlin, 2003
88. V Guther., A Chatterjee., H Kettner. Status and prospects of gamma-TiAl ingot production // Gamma Titanium Aluminides. 2003. P. 241 .
89. V Guther; R Joos., H Clemens., Microstructure and defects in gamma-TiAl based vacuum arc remelted ingot materials // Structural Intermetallics 2001. P. 167.
90. Wu X. Review of alloy and process development of TiAl alloys // Intermetallics. 2006. V. 14. Issues 10-11. P. 1114-1122.
91. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Учебник/ А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов, В.М.Чурсин, С.П. Герасимов В.С. Моисеев. под. ред.В.Д. Белова, 3-изд., перераб. и доп., М.: Издательский Дом МИСиС, 2011, 615 с.
92. Информация на сайте www.thermocalc.com.
93. J.O Andersson., T Helander., T Hoglund. THERMO-CALC&DICTRA, Computational Tools For Materials Science // CALPHAD. – 2002.-Vol.26, №2. – P.273-312.
94. PHP in contrast to Perl.- <http://tnx.nl/php.html.unicode-in-ruby-unicode-in-jruby.html>.
95. Copeland, R. Essential SQLAlchemy / R. Copeland. - O'Reilly, 2008.
97. Django: high-level Python Web framework. - <http://www.djangoproject.com>.
96. Pylons: lightweight web framework. - [\">http://pylonshq.com.\](http://pylonshq.com)
97. База данных физико-химических свойств и синтезов веществ - <http://chemister.da.ru/Database/search.php>.
98. Л.КауфманГ., Бернстейн., Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, пер. с англ., М., 1972.
99. Дж.В.Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, С.1982. – 584.
100. Г.Ф.Воронин., Основы термодинамики / Г.Ф. Воронин. - М.: Изд-во Моск. ун-та, – С.1987-192.
101. Н.В. Агеев./ Диаграммы состояния металлических систем.-М.: ВИНТИ, № 1-24, 1959-1980 г.
102. Xinhua Wu. Review of alloy and process development of TiAl alloys // Intermetallics 14. 2006. – P.1114.
103. A.Zh Terlikbaeva., A.M Alimzhanova., R.A Shayakhmetova., D. U Smagulov., P. A Osipov. Investigation of the effect of aluminum on the phase composition of Ti–Al–Nb–Mo gamma alloys. Physics of Metals and Metallography. -2017. – Vol.118. – Issue 11. – P. 1097-1104.
104. N.A Belov., S.O Beltyukova., V.D Belov., A.M Alimzhanova. Quantitative analysis of the phase composition of the Ti-Al-Mo-V-Zr system as applied to castable titanium alloy VT20L. Metal Science and Heat Treatment. – 2016. -Vol.58.-P. 153-156.

105. А.Ж.Терликбаева., А.М.Алимжанова., Р.А. Шаяхметова, Д.У. Смагулов. Расчет фазовых превращений в сплавах системы Ti-Al-Mo-V и Ti-Al-Mo-V-Cr. Международная научно-практическая конференция «Научное и кадровое сопровождение инновационного развития горно-металлургического комплекса», КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, г.Алматы. 2017. С.236-237.
106. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т.1/под общ. ред. Н.П. Лякишева.- М.: Машиностроение,1996.- 992 с.
107. E Schwaighofer., B., Rashkova, H Clemens., A Stark., S Mayer. Effect of carbon addition on solidification behavior, phase evolution and creep properties of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy // Intermetallics. 2014. V.46. P. 173-184.
108. С.В. Бакерин. Технология производства тонкостенных сложнопрофильных отливок из интерметаллидного титанового сплава для авиадвигателестроения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Уфа, 2014.
109. Информация на сайте www.gfe.com.
110. А.П. Гуляев. Металловедение / А.П.- М.: Изд-во. Государственное издательство оборонной промышленности. – Москва. -1956. –С. 344.
112. A.Zh. Terlikbayeva., A.M.Alimzhanova.,R.A. P.A. Shayachmetova., P.A.Ossipov , D.U Smagulov. Effect of annealing temperature on microstructure of Ti-Al-V-Mo-Zr system alloys / X IV International congress Machines. Technologies. Materials'17. Varna , Bulgaria. 2017. – P. 540-543.
113. А.М Алимжанова., А.Ж.Терликбаева., Р.А. Шаяхметова, П.А.Осипов., Д.У. Смагулов., Н.А. Белов. Механические свойства гамма сплавов систем Ti-Al-Nb-Mo, Ti-Al-Nb-Mo-Cr / Международная научно-практическая конференция «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов», Институт металлургии и обогащения, г. Алматы. 2018. – С. 392-395.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по академической работе
КазНУТУ имени К.И. Сатпаева
Р.М. Исаков

22.11.2017 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы докторанта Ph.D Алимжановой А.М. «Разработка перспективных сплавов на основе титана с высоким уровнем механических и технологических свойств» в учебном процессе

Мы, нижеподписавшиеся, директор Института Промышленной Инженерии Калтаев А.Ж., заведующий кафедрой «Станкостроение, материаловедение и технология машиностроительного производства» Арымбеков Б.С. и научный руководитель проекта (научный руководитель докторской диссертации) Смагулов Д.У. составили настоящий акт о том, что в учебный процесс кафедры СМиТМП внедрены следующие результаты диссертационной работы Алимжановой А.М. в учебном процессе для подготовки бакалавров, магистров и докторов философии по специальности «Материаловедение и технология новых материалов».

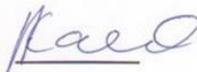
Докторантом разработаны следующие разделы лекционного курса «Модифицирование и легирование сплавов на основе титана»:

- оптимальные режимы термической обработки титановых сплавов;
- расчет равновесных и неравновесных фазовых диаграмм на основе титана:

Предложены описания практических занятий:

- расчет политермических и изотермических разрезов фазовых диаграмм на основе титана;
- термическая обработка титановых сплавов.

Директор ИПИ



А.Ж. Калтаев

(подпись)

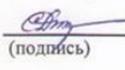
Заведующий кафедрой
«СМиТМП»



Б.С. Арымбеков

(подпись)

Научный руководитель



Д.У. Смагулов

(подпись)

PhD докторант



А.М. Алимжанова

(подпись)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Документ об участии в научной работе

Министерство по инвестициям и развитию Республики Казахстан

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»

ГРНТИ: 53.37 53.49
УДК 669.295:669.017
№ госрегистрации 0115РК02866
Инв. № *021 8PK 02044*

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
РГП «НЦ КИМС РК», д. т. н.
А.А. Жарменов



_____ 2017 г

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по проекту №4521/ГФ4

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С
ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ И ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬЮ
(заключительный)

Приоритет: Рациональное использование природных ресурсов,
переработка сырья и продукции

Научный руководитель
д.т.н.

Терликбаева А.Ж.

Алматы 2017 г

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель,
главный научный
сотрудник, д.т.н.


_____ Терликбаева А.Ж.

(разделы 1-5,
заключение)

Исполнители:

ведущий научный
сотрудник, к.т.н.


_____ Шаяхметова Р.А.

(введение,
разделы 1-5)

ведущий научный
сотрудник, д.т.н., проф.


_____ Смагулов Д.У.

(реферат,
разделы 2, 4)

старший научный
сотрудник, к.т.н.


_____ Осипов П.А.

(разделы 4, 5)

PhD докторант


_____ Алимжанова А.М.

(разделы 1-5)

PhD доктор


_____ Жумақынбай Н.

(разделы 3)

PhD докторант


_____ Малдыбаев Г. К.

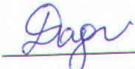
(раздел 4)

инженер, магистр


_____ Баудагулова Г.Т. *

(раздел 5)

Нормоконтролер


_____ Даулетбай А.Д.

Даулетбай А.Д.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Патент на изобретение

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ
PATENT**

№ 33498

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2017/0854.1

(22) 09.10.2017

Қазақстан Республикасы өнертабыстары мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре изобретений Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan: 01.03.2019

(54) Ыстыққа төзімді титан қорытпасы
Жаропрочный титановый сплав
Heat-resistant titanium alloy

(73) Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Индустриялық даму және өнеркәсіптік қауіпсіздік комитетінің "Қазақстан Республикасының Минералды шикізатты кешенді ұқсату жөніндегі ұлттық орталығы" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан" Комитета индустриального развития и промышленной безопасности Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан (KZ)
"National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Industrial Development and Industrial Safety Committee of the Ministry of Investments and Development of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Шаяхметова Роза Абдрахмановна (KZ)
Осипов Петр Александрович (KZ)
Терлікбаева Алма Жолдасовна (KZ)
Степаненко Александр Сергеевич (KZ)
Алимжанова Алия Марғұлдановна (KZ)
Мухаметжанова Анар Аманкелдықызы (KZ)

Shayakhmetova Roza Abdrakhmanovna (KZ)
Osipov Pyotr Aleksandrovich (KZ)
Terlikbayeva Alma Zholdasovna (KZ)
Stepanenko Aleksandr Sergeevich (KZ)
Alimzhanova Aliya Margulanovna (KZ)
Mukhametzhanova Anar Amankeldykyzy (KZ)



Ж. Омаров

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директорының м.а.
И.о. директора РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Executive director of RSE «National institute of intellectual property»

