

УДК 669.295

П.В. Панин¹, Д.А. Дзунович¹, А.А. Ширяев¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT6 ПОСЛЕ ТЕРМОВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-6-6

Определены температурно-временные параметры термической стабильности гетерофазной ($\alpha + \alpha_2 + \beta$)-структуры в титановом сплаве VT6 (Ti–6,25Al–4,1V, % (по массе)), сформированной при термоводородной обработке (ТВО) с введением в сплав 0,8% (по массе) водорода. Установлено, что наибольшую термическую стабильность в процессе изотермической выдержки (более 100 ч при температурах до 650°C) имеет структура после ТВО с последующим вакуумным отжигом при температурах 625 и 650°C.

Ключевые слова: титановый сплав VT6, термоводородная обработка, фазовый состав, структура, изотермическая выдержка, термическая стабильность.

Temperature and duration parameters of multiphase ($\alpha + \alpha_2 + \beta$)-structure stability in VT6 (Ti–6.25Al–4.1V, % wt.) titanium alloy formed by thermohydrogen treatment (THT) upon 0.8% wt. hydrogen doping are determined. It is revealed that the structure after THT with the subsequent vacuum annealing at 625 and 650°C possesses the maximal thermal stability during isothermal ageing (more than 100 hours at temperatures up to 650°C).

Keywords: titanium alloy VT6, thermo-hydrogen treatment, phase composition, structure, isothermal ageing, thermal stability.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В рамках «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [1–3], разработанных в ВИАМ на базе всестороннего анализа стратегий развития ведущих предприятий авиационно-космической индустрии, особая роль отводится титановым сплавам как материалам с высокими удельными свойствами [4–6]. Однако в настоящее время в области технологии обработки титановых сплавов возможности традиционных методов, таких как термическая, термомеханическая и другие виды обработок, практически исчерпаны. В связи с этим для удовлетворения постоянно возрастающих требований к комплексу физико-механических и эксплуатационных характеристик промышленно освоенных титановых сплавов необходимо применение инновационных методов обработки. К ним в полной мере может быть отнесена термоводородная обработка (ТВО) титановых сплавов [7, 8].

Термоводородная обработка основана на использовании водорода в качестве постоянного или временного легирующего элемента, что позволяет осуществлять эффективное преобразование структуры титановых сплавов в твердом состоянии [9–13] и, соответственно, получать требуемые сочетания свойств обрабатываемого полуфабриката или готового изделия [14–16]. С целью рационализации выбора режимов ТВО были построены различные виды вспомогательных диаграмм для титановых сплавов разных классов, дополнительно легированных водородом [7, 17–19].

Завершающей стадией термоводородной обработки является вакуумный отжиг наводороженных полуфабрикатов или изделий, в процессе которого происходит сни-

жение содержания (удаление) водорода до безопасных концентраций в целях исключения возможного развития эффекта водородной хрупкости при последующей эксплуатации изделий, подвергнутых ТВО. В процессе дегазации происходит одновременное воздействие двух факторов – температуры отжига и концентрации водорода, которая при этом непрерывно изменяется с течением времени. Вследствие этого вакуумный отжиг играет важную роль в формировании конечной структуры материала, которая, в свою очередь, определяет уровень свойств и технологичность.

В данной работе исследована температурно-временная стабильность гетерофазной ($\alpha + \alpha_2 + \beta$)-структуры в титановом сплаве ВТ6. Структура, содержащая α_2 -фазу на основе интерметаллидного соединения Ti_3Al , является метастабильной и не свойственна сплаву ВТ6 в равновесных условиях, поэтому исследование ее термической стабильности необходимо для определения технологических параметров дальнейшей обработки.

Материалы и методы

Исследования проводили на образцах, вырезанных из горячекатаной плиты толщиной 12 мм титанового сплава ВТ6 (Ti–6,25Al–4,1V, % (по массе); ГОСТ 19807–91). Наводороживание образцов осуществляли термодиффузионным способом при температурах ($\alpha + \beta$)-области до концентраций 0,6–0,8% (по массе) в лабораторной установке Сивертса по следующей технологической схеме: нагрев в вакууме (при необходимости – выдержка при заданной температуре); напуск водорода и выдержка; охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с. Вакуумный отжиг проводили в камерной электропечи сопротивления с экранной теплоизоляцией «Вега-3М».

Для оценки термической стабильности структуры после ТВО образцы подвергали изотермической выдержке при температурах 600, 625, 650, 700, 725, 750, 800 и 850°C, соответствующих температурам предшествующего вакуумного отжига, в течение до 100 ч в печах с воздушной атмосферой. О стабильности структуры, содержащей α_2 -фазу, судили по изменению межплоскостных расстояний и соотношению интегральных интенсивностей рентгеновской дифракции для рефлексов α - и α_2 -фаз.

Фазовый состав и структуру образцов изучали при комнатной температуре с помощью оптической микроскопии (инвертированный металлографический микроскоп Zeiss AxioObserver.A1m, программное обеспечение NEXSYS ImageExpert Pro 3) и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр ДРОН-7, программный комплекс PDWin). Образцы для металлографического анализа изготавливали по стандартной методике: после удаления газонасыщенного слоя грубой шлифовкой образцы подвергали тонкой шлифовке на шлифовальных кругах различной зернистости и окончательной электрополировке в растворе электролита следующего состава: 4 части уксусной «ледяной» кислоты (CH_3COOH , плотность 1,05 г/см³) и 1 часть хлорной кислоты ($HClO_4$ выпаренная, плотность 1,6 г/см³). В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50 В. После окончания процесса электрополировки поверхность шлифа травили в стандартном растворе: 3 мл плавиковой кислоты (HF) + 6 мл азотной кислоты (HNO_3) + 141 мл дистиллированной воды.

Результаты

Введение водорода в титановые сплавы приводит к глубоким структурным изменениям, которые оказывают существенное влияние на свойства материала. Систематизированное изучение и обобщение обусловленных водородом изменений фазового состава, структуры и свойств титановых сплавов привело к выделению нового научного направления – водородной технологии титановых сплавов [7, 8].

В основе водородной технологии лежат три основных положения:

- обратимость взаимодействия металлов с водородом;
- возможность управления фазовыми и структурными превращениями путем временного легирования сплавов водородом;
- существенное влияние водорода на механические и физико-химические свойства металлов и сплавов.

Следует отметить, что под обратимостью легирования понимается только возможность контролируемого введения/удаления водорода, при этом фазовое и структурное состояние сплава изменяется необратимо. Открываются широкие возможности управления структурой и свойствами титановых сплавов, которые недостижимы традиционными способами термической обработки и пластической деформации.

Сплав ВТ6 является одним из самых широко применяемых промышленно освоенных титановых сплавов. Дополнительное легирование сплава ВТ6 водородом сопровождается известными преобразованиями его структуры [7, 10, 13], связанными с сильным β -стабилизирующим действием водорода. Общие закономерности сводятся к следующим:

- с ростом концентрации водорода происходит увеличение объемной доли β -фазы, параметр решетки которой монотонно возрастает до начала выделения гидридной фазы;
- водород замедляет диффузию основных легирующих элементов, вследствие чего уменьшаются критические скорости охлаждения;
- увеличение объемной доли стабилизированной водородом β -фазы и большое различие в диффузионной подвижности водорода и элементов замещения приводит к перераспределению легирующих элементов между α - и β -фазами в процессе наводороживания сплава: α -фаза обогащается алюминием, а β -фаза – ванадием;
- обогащение первичной α -фазы алюминием может приводить к упорядочению ее в отдельных микрообъемах с образованием сверхструктуры α_2 .

Помимо качественного изменения фазового состава легирование сплава ВТ6 водородом сопровождается количественными изменениями объемных долей и химического состава фаз. Растворяясь в β -фазе, водород оказывает сильное β -стабилизирующее действие, что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных образцах. Увеличение количества β -фазы, в свою очередь, согласно закону сохранения массы, неизбежно сопровождается ее обеднением β -стабилизаторами (при наводороживании химический состав сплава по основным легирующим элементам не меняется, поэтому имеющийся в сплаве ванадий приходится уже на больший объем β -фазы, вследствие чего концентрация становится меньше). С другой стороны, пропорционально увеличению количества β -фазы уменьшается объемная доля α -фазы, в связи с чем последняя обогащается основным α -стабилизатором – алюминием ($\alpha_{\text{обог}}$ -фаза). Концентрация алюминия при этом может достичь таких значений, когда возможно образование упорядоченной α_2 -фазы на основе интерметаллида Ti_3Al . Сверхструктура α_2 образуется в отдельных микрообъемах обогащенной алюминием α -фазы по механизму фазовых превращений второго рода и имеет упорядоченную ГП структуру типа D0_{19} .

Заключительной стадией ТВО титановых сплавов является вакуумный отжиг, который условно можно разделить на высокотемпературный и низкотемпературный. Высокотемпературный вакуумный отжиг ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) обычно применяют для снижения содержания (удаления) водорода до безопасных концентраций. При этом не преследуется цель путем изменения параметров отжига повлиять на фазовые превращения, протекающие в сплаве при дегазации. Низкотемпературный отжиг ($600\text{--}700^\circ\text{C}$), напротив, применяется для управления фазовым составом и структурой. Так, при низкотемпературном вакуумном отжиге реализуется возможность измельчения структуры, так

как в процессе отжига вследствие низкой диффузионной подвижности основных легирующих элементов при ($\beta \rightarrow \alpha$)-превращении процессы зарождения новых частиц α -фазы должны преобладать над процессами их роста.

Проведенные ранее исследования [10, 13, 15] показали, что после наводороживания в ($\alpha + \beta$)-области и низкотемпературного вакуумного отжига в сплаве ВТ6 формируется ($\alpha + \alpha_2 + \beta$)-структура, не свойственная ему в равновесных условиях. В связи с этим при последующем нагреве до температур обработки и/или эксплуатации возможно протекание диффузионных процессов, приводящих к преобразованию сформировавшейся на стадии вакуумного отжига метастабильной структуры. Для определения технологических (в первую очередь, температурно-временных) параметров дальнейшей обработки полуфабрикатов из сплава ВТ6, подвергнутых ТВО, необходимо исследовать температурные пределы стабильности гетерофазной ($\alpha + \alpha_2 + \beta$)-структуры. Это позволит рационально выбирать технологические режимы обработки (например, сверхпластической формовки), при которых сформировавшаяся структура будет сохраняться в течение необходимого периода времени.

Для определения температурно-временных параметров стабильности ($\alpha + \alpha_2 + \beta$)-структуры, сформировавшейся после ТВО, образцы из сплава ВТ6 подвергали изотермической выдержке в печах с воздушной атмосферой при температурах, соответствующих температурам дегазации (вакуумного отжига). Суммарная продолжительность выдержки составляла от 1 до 100 ч. Изменения в структурно-фазовом состоянии образцов, протекающие под воздействием диффузионных процессов, фиксировали при комнатной температуре в виде зависимостей изменения межплоскостных расстояний с учетом порядка отражения (d/n) и соотношения интегральных интенсивностей дифракционных линий двух α -фаз ($I_{\alpha_{\text{обор}}}/I_{\alpha_{\text{дег}}}$).

Проведенные исследования показали, что в процессе длительной изотермической выдержки вплоть до 100 ч при температурах 600–650°C изменений в фазовом составе образцов не происходит (рис. 1 и 2, а). С увеличением продолжительности выдержки изменений в межплоскостных расстояниях для линий (11.0) $_{\alpha}$ и (22.0) $_{\alpha_2}$, количественном соотношении α - и α_2 -фаз, а также микроструктуре не наблюдается (рис. 1).

Рентгеноструктурный анализ показал, что при 700°C и выдержке вплоть до 17 ч, при 725°C – в течение 10 ч, а при 750°C – до 7 ч изменений в фазовом составе сплава не происходит, межплоскостные расстояния также не меняются (рис. 3). Однако в процессе выдержки с увеличением ее длительности уменьшается количество α_2 -фазы и α -фазы, обогащенной алюминием, о чем свидетельствует уменьшение интегральной интенсивности их дифракционных максимумов. После отжига при 700°C в течение 25 ч в образцах исчезает α_2 -фаза и расслоение рефлексов α -фазы сменяется их асимметрией, которая указывает на неравновесность химического состава α -фазы – формируется ($\alpha_n + \beta_n$)-структура. Аналогичные процессы протекают при температуре отжига 750°C уже после выдержки в течение 10 ч. При дальнейшем увеличении продолжительности выдержки происходит постепенное выравнивание химического состава α -фазы и асимметрия пиков α -фазы исчезает при температуре отжига 700°C после выдержки в течение 25 ч, а при 750°C – в течение 10 ч. Межплоскостное расстояние для рефлекса (11.0) $_{\alpha}$ соответствует равновесному значению, что свидетельствует о завершении диффузионного процесса выравнивания химического состава в α -фазе. Микроструктура характеризуется незначительным ростом структурных составляющих (рис. 2, б).

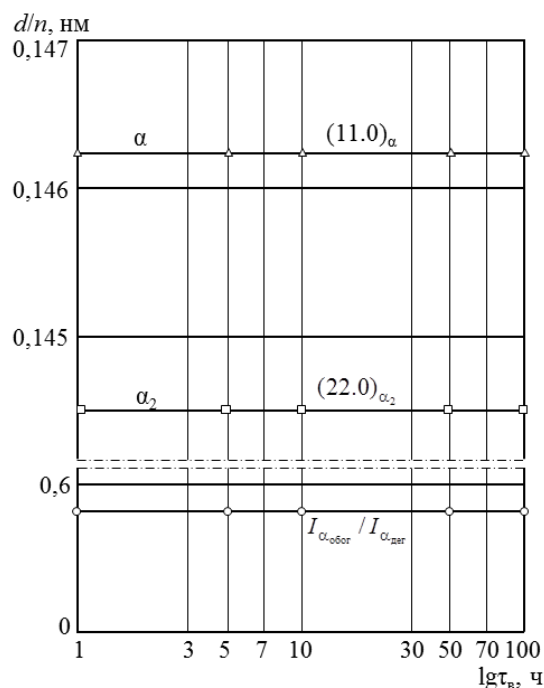


Рис. 1. Зависимость межплоскостных расстояний для линии (11.0) двух α -фаз и отношений их интегральных интенсивностей от продолжительности изотермической выдержки при температуре 650°C для образцов из сплава ВТ6, подвергнутых ТВО с наводороживанием в $(\alpha+\beta)$ -области

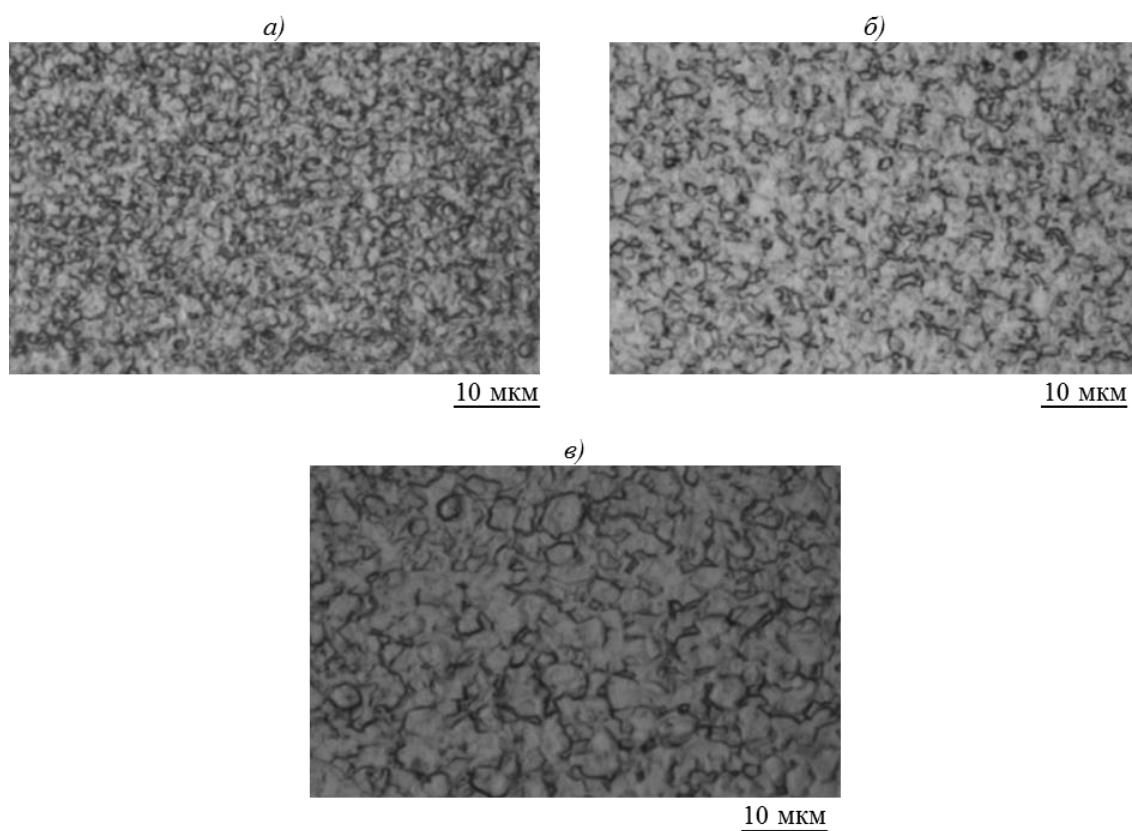


Рис. 2. Микроструктура образцов из сплава ВТ6 после ТВО, включающей наводороживание и отжиг в $(\alpha+\beta)$ -области, и изотермической выдержки при 650°C в течение 100 ч (а), при 725°C в течение 25 ч (б) и при 800°C в течение 10 ч (в)

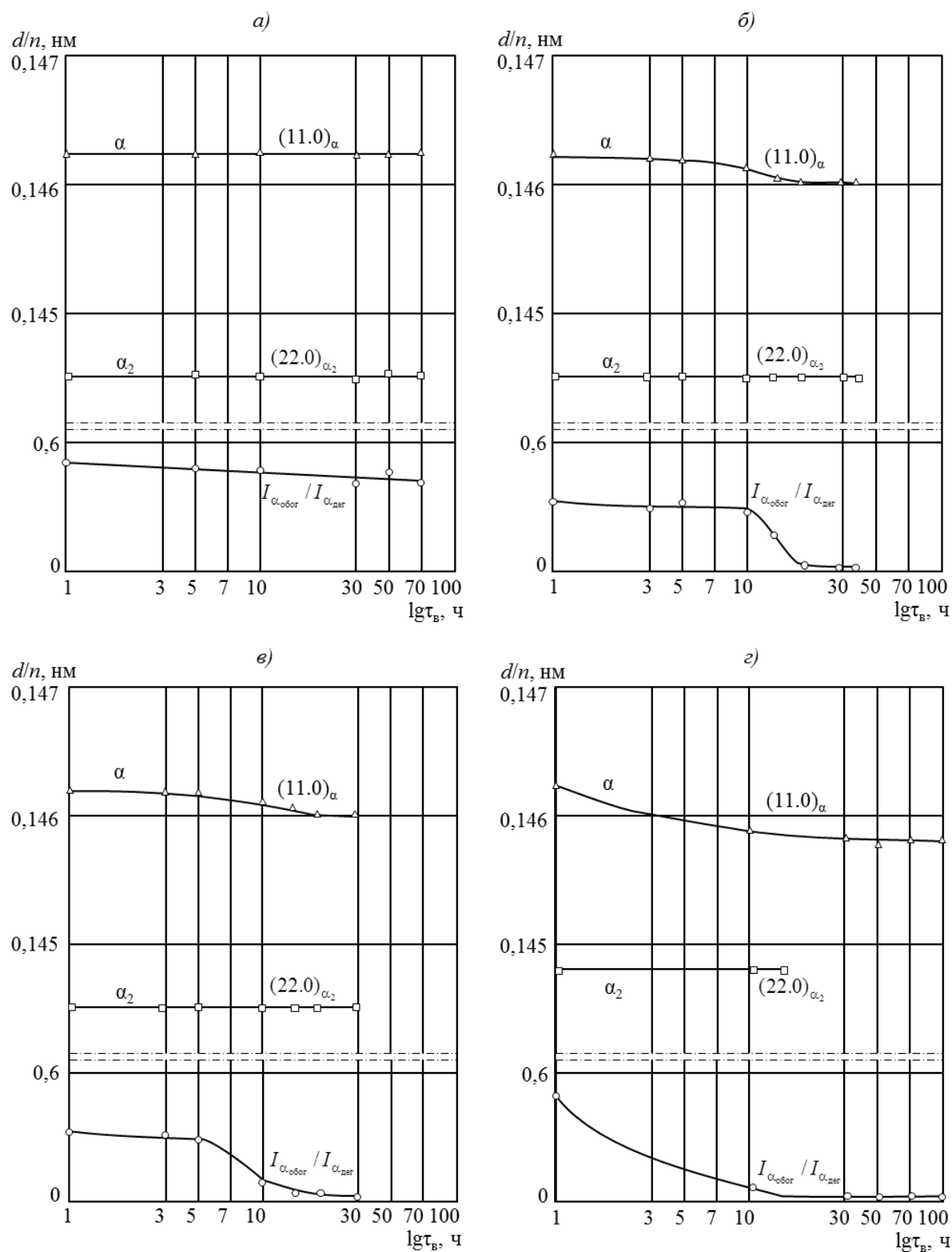


Рис. 3. Зависимость межплоскостных расстояний для линии (11.0) двух α -фаз и отношений их интегральных интенсивностей от продолжительности изотермической выдержки при температурах 700 (а), 725 (б), 750 (в) и 800°С (г) для образцов из сплава ВТ6, подвергнутых ТВО с наводороживанием в $(\alpha + \beta)$ -области

В случае увеличения температуры изотермической выдержки до 800°C α_2 -фаза распадается меньше чем за 1 ч, дальнейшая выдержка приводит к устранению асимметрии рентгеновских максимумов на дифрактограммах и выравниванию химического состава; межплоскостные расстояния соответствуют равновесным значениям для α - и β -фаз. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что уже в процессе вакуумного отжига при температуре 800°C, завершающего цикл ТВО, формируется структура с практически равновесным химическим составом фаз. Изотермическая выдержка при данных температурах приводит лишь к укрупнению структурных составляющих (рис. 2, в).

Таким образом, проведенные исследования показали, что $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структура, полученная в сплаве после ТВО, включающей наводороживание в $(\alpha+\beta)$ -области до концентрации 0,8% (по массе) Н и низкотемпературный вакуумный отжиг, стабильна при температурах до 650°C в течение не менее 100 ч, при 700°C – до 17 ч, при 750°C – до 7 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки: при 700°C – до 25 ч, а при 750°C – до 15 ч, приводит сплав ВТ6 в равновесное состояние.

Обсуждение и заключения

Показано, что наибольшей стабильностью (более 100 ч) обладает гетерофазная $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структура при температурах 600–650°C, а при температуре сверхпластической формовки (725°C) структура не претерпевает изменений вплоть до продолжительности выдержки в течение 10 ч.

Установлены температурно-временные границы термической стабильности $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структуры: структура не претерпевает изменений до 17 ч при 700°C и до 7 ч – при 750°C. При температуре 800°C и выше равновесная структура формируется уже на стадии вакуумного отжига, завершающего цикл ТВО.

Благодарность

Авторы выражают благодарность одному из основоположников водородной технологии титановых сплавов в России академику РАН А.А. Ильину и сотрудникам его научной школы д.т.н., проф. С.В. Скворцовой и д.т.н., проф. А.М. Мамонову за помощь в получении и интерпретации экспериментальных результатов, обсуждение и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // *Наука и жизнь*. 2010. №4. С. 2–7.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2015).
5. Ночовная Н.А. Перспективы и проблемы применения титановых сплавов // *Авиационные материалы и технологии: науч.-технич. сб.* М.: ВИАМ, 2007. Вып. «Перспективы развития и применения титановых сплавов для самолетов, ракет, двигателей и судов». С. 4–8.
6. Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Боков К.А. Экономнолегированные титановые сплавы для слоистых металлополимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №11. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-2-2.
7. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС. 2002. 392 с.

8. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Достижения водородной технологии титановых сплавов // Технология легких сплавов. 2007. №3. С. 10–26.
9. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах разных классов под действием водорода // Титан. 2007. №1. С. 32–37.
10. Скворцова С.В., Панин П.В., Ночовная Н.А., Грушин И.А., Митропольская Н.Г. Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановом сплаве ВТ6 // Технология легких сплавов. 2011. №4. С. 35–40.
11. Ильин А.А., Скворцова С.В., Панин П.В., Шалин А.В. Влияние термоводородной обработки и пластической деформации на структурообразование в титановых сплавах разных классов // Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 31–36.
12. Панин П.В., Дзунович Д.А., Засыпкин В.В. Создание двухфазной композитной структуры в альфа-сплаве Ti–6Al с помощью термоводородной обработки // Научные труды (Вестник МАТИ). 2012. №19 (91). С. 33–37.
13. Панин П.В., Грушин И.А., Митропольская Н.Г. Исследование закономерностей изменения структурно-фазового состояния титанового сплава ВТ6 при дополнительном легировании водородом // Научные труды (Вестник МАТИ). 2013. №20 (92). С. 31–34.
14. Панин П.В., Дзунович Д.А., Лукина Е.А. Управление структурой и свойствами титановых сплавов при обратимом легировании водородом и пластической деформации / В сб. материалов XIX науч.-технич. конф. молодых ученых и специалистов. РКК «Энергия». 2012. Сер. XII. Вып. 1–2. С. 103–107.
15. Панин П.В. Закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах при термоводородной обработке и пластической деформации: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2009. 24 с.
16. Овчинников А.В., Носов В.К., Афонин В.Е., Панин П.В. Основные закономерности деформации сплавов титан–водород // Технология легких сплавов. 2007. №3. С. 96–99.
17. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
18. Панин П.В., Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б. Способы описания фазового состава титановых сплавов, дополнительно легированных водородом (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 03 (дата обращения: 19.06.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-3-3.
19. Панин П.В., Ширяев А.А., Дзунович Д.А. Построение температурно-концентрационной диаграммы фазового состава титанового сплава ВТ6, дополнительно легированного водородом // Технология машиностроения. 2014. №3. С. 5–9.