

УДК 669.295

*Е.Н. Каблов¹, Н.А. Ночовная¹, А.А. Ширяев¹, Е.А. Давыдова¹***ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПСЕВДО- β -ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ И ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ С ТЕМПЕРАТУРЫ ГОМОГЕНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА VT47. Часть 1**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-3-10

Проведен анализ научно-технической литературы в области структурно-фазовых превращений, происходящих в псевдо- β -титановых сплавах при охлаждении с температуры гомогенизации в β -области. Показано, что на процессы, происходящие при охлаждении, а также на структуру и свойства после изотермических выдержек оказывает влияние значительное число факторов. Основными факторами являются химический состав сплава, особенности структурно-фазовых превращений и полнота протекания процесса рекристаллизации. Показано, что выделение промежуточной β' -фазы или незначительного количества вторичной α -фазы может не оказывать существенного влияния на прочностные свойства, но существенно снижать пластические.

Ключевые слова: псевдо- β -титановые сплавы, фазовые превращения, промежуточные фазы, микроструктура, механические свойства, скорость охлаждения.

*Е.Н. Kablov¹, N.A. Nochovnaya¹, A.A. Shiryaev¹, E.A. Davydova¹***INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN METASTABLE β -TITANIUM ALLOYS AND EFFECT OF COOLING RATE FROM HOMOGENIZATION TEMPERATURE ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF VT47 ALLOY. Part 1**

The analysis of scientific and technical literature sources has been accomplished in the field of structural and phase transformations occurring in metastable β -titanium alloys upon cooling from homogenization temperatures in the β -phase area. It has been shown that a large number of factors influence the processes which take place during cooling, as well as the structure and properties after isothermal exposures. The main factors are the chemical composition of alloy, structural and phase transformations features, and the completeness of recrystallization processes. It has been revealed that the formation of the metastable β' -phase or a small amount of the secondary α -phase may not have a significant effect on strength, but significantly reduce plasticity.

Keywords: metastable β -titanium alloys, phase transformations, intermediate phase, microstructure, mechanical properties, cooling rate.

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

Условия образования структурных неоднородностей, в частности, выраженных в различной морфологии выделения фаз, и нежелательных фаз в процессе термомеханической обработки занимают чрезвычайно важное место в металловедении

титановых сплавов различных классов и систем легирования [1]. Невозможность стабильного получения требуемого структурно-фазового состава обусловлена недостаточным объемом исследований, проведенных в данном направлении, что накладывает существенные ограничения на перспективы промышленного внедрения и применения ряда титановых сплавов.

Для каждого класса титановых сплавов характерны свои проблемные вопросы, многие из которых к настоящему времени решены. Так, постепенное совершенствование технологий производства губчатого титана, лигатур и выплавки слитков из титановых сплавов позволило существенно снизить вероятность образования в них включений и при необходимости обеспечить возможность изготовления в промышленном производстве сплавов, отвечающих более высоким требованиям по содержанию примесей внедрения – в частности, кислорода.

В настоящее время на первый план вышли проблемы однородности химического состава изготавливаемых слитков и полуфабрикатов, а также однородность их структурно-фазового состава и, как следствие, стабильность механических свойств. При этом необходимо отметить, что на однородность структуры в конечном полуфабрикате оказывают влияние не только однородность слитка, но и технологические режимы деформационной и термической обработок, тесно взаимосвязанные с особенностями структурно-фазовых превращений, происходящих в конкретных сплавах [2, 3].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.2. «Материалы на основе титана с регламентированной β -структурой» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4, 5].

Результаты и обсуждение

Рассматривая проблемы металловедения и термической обработки псевдо- β -титановых сплавов с метастабильной β -фазой необходимо отметить в качестве наиболее важных следующие вопросы:

– сложность получения при выплавке однородных по химическому составу слитков, обусловленная высоким содержанием в их составе легирующих элементов – в частности, тугоплавких [6];

– склонность к образованию структурных неоднородностей в виде « β -флеков» и зон, свободных от выделений [7, 8].

Склонность титановых сплавов, в зависимости от систем легирования, к образованию того или иного типа структурных неоднородностей различна, что обусловлено особенностями протекания структурно-фазовых превращений. Так, для уменьшения количества и выраженности структурных неоднородностей, а также снижения их негативного влияния на механические и эксплуатационные свойства псевдо- β -титановых сплавов проводятся исследования, направленные на усовершенствование технологии изготовления и термической обработки полуфабрикатов [9]. При этом немаловажным вопросом являются воспроизводимость и стабильность получаемых результатов, что во многом связано с зависимостью структуры и механических свойств от технологических параметров термической обработки и, соответственно, диапазоном допустимой вариативности технологических параметров. Одним из ключевых параметров, оказывающих существенное влияние на объемную долю фаз и морфологию структурных составляющих титановых сплавов, является скорость охлаждения с температуры гомогенизации.

Метастабильные псевдо- β -титановые сплавы традиционно считаются нечувствительными (либо малочувствительными) к скорости охлаждения с температур закалки/гомогенизации из-за высокой степени легирования β -стабилизирующими легирующими элементами, а также повышенной стабильности β -фазы к последующему распаду. Так называемое свойство «самозакаливаемости» и связанная с ним увеличенная глубина прокаливаемости существенно повышают технологичность обработки полуфабрикатов из псевдо- β -сплавов в производстве, обеспечивая возможность проведения полного цикла упрочняющей термической обработки полуфабрикатов и деталей в вакуумных или аргоно-вакуумных печах без поволоки и коробления за счет снижения скорости охлаждения. Большая глубина прокаливаемости позволяет обеспечивать однородное структурно-фазовое состояние по всему сечению крупногабаритных деформированных полуфабрикатов (толщина >150 мм) при закалке в воде или на воздухе, что обеспечивает получение высокой прочности.

Псевдо- β -титановые сплавы – большой класс материалов и в зависимости от типа классификации (например, согласно зарубежной классификации для «metastable β » – $[Mo]_{\text{экв}}=10\text{--}30\%$ [10]) для них характерны достаточно широкий диапазон легирования β -стабилизирующими элементами и, соответственно, существенные отличия в особенностях процессов протекания структурно-фазовых превращений при охлаждении.

Связи с этим в данной статье преимущественно рассмотрены сплавы, в наибольшей степени схожие друг с другом по общей степени легирования и структурно-фазовым превращениям. В качестве основного критерия принимается способность сплава закаливаться при охлаждении из однофазной β -области на $\beta/(\beta+\omega)$ -фазы без формирования мартенсита. Молибденовый эквивалент для псевдо- β -титановых сплавов, отвечающих данному требованию и способных к упрочнению путем термической обработки, соответствует 14,0–26,5%. (Здесь и далее $[Mo]_{\text{экв}}$ рассчитан по формуле, % (по массе): $[Mo]_{\text{экв}}=1,0 Mo+0,67 V+0,44 W+0,28 Nb+0,22 Ta++2,9 Fe+1,6 Cr+1,25 Ni+1,7 Mn+1,7 Co$.)

Рассматривая вопрос структурообразования псевдо- β -титановых сплавов в зависимости от скорости охлаждения с температуры однофазной β -области в первую очередь необходимо учитывать критическую скорость «самозакаливания», т. е. минимальную скорость охлаждения, обеспечивающую фиксацию полностью метастабильного структурно-фазового состояния (β -фазы). Охлаждение с более медленной скоростью приводит к началу процессов зарождения частиц вторичной α -фазы в структуре сплава. В общем виде значение критической скорости уменьшается с увеличением степени стабилизации β -фазы в результате легирования сплава β -стабилизирующими легирующими элементами.

Необходимо отметить, что особенности легирования сплавов выбранного диапазона легирования, в том числе концентрация алюминия, нейтральных стабилизаторов и взаимное соотношение различных β -стабилизирующих элементов, могут оказывать существенное влияние на структурно-фазовый состав и свойства при различной скорости охлаждения, что обусловлено различной скоростью и интенсивностью распада метастабильных фаз. Например, показано, что легирование сплавов β -эвтектоидными стабилизаторами с высокой диффузионной подвижностью в титане (железо и хром) приводит к существенному ускорению фазовых превращений при изотермических выдержках. Причем замена молибдена и железа на эквивалентное количество хрома в сплавах системы Ti–Al–Fe–Mo (Timet LCB) существенно замедляет кинетику фазовых превращений в процессе изотермических выдержек, а также

увеличивает длительность «инкубационных» периодов выделения вторичной α -фазы и значение твердости [11].

Японскими исследователями проведены работы, направленные на установление взаимосвязи скорости охлаждения с уровнем механических свойств сплава состава Ti–13Cr–1Fe–3Al ($[Mo]_{\text{экв}}=23,7\%$). В интервале скоростей охлаждения от «в воде» до «с печью», т. е. 0,08 К/с (4,8 К/мин), согласно результатам оптической микроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа в сплаве сохраняется однофазная β -структура. При скорости охлаждения 0,02 К/с (1,2 К/мин) в структуре сплава отмечено незначительное количество вторичной α -фазы преимущественно зернограничной топологии. Исследования механических свойств при растяжении показали, что скорость охлаждения в исследованном интервале значений не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики в закаленном состоянии, однако пластичность сплава (относительное удлинение, и в особенности сужение) заметно уменьшается при появлении в структуре вторичной α -фазы (при скорости охлаждения 0,02 К/с) [12].

Диаграммы фазовых превращений, характерные для рассматриваемых в данной статье сплавов, можно условно разделить на две основные группы, в которых:

1 – распад метастабильной β -фазы проходит через стадию расслоения на β - и β' -фазы по механизму $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \beta + \beta' \rightarrow \beta + \beta' + \alpha \rightarrow \alpha + \beta$ (рис. 1);

2 – распад метастабильной β -фазы проходит через стадии выделения ω -фазы (как атермической, так и изотермической) по механизму $\beta(\beta + \omega_{\text{ат}}) \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$.

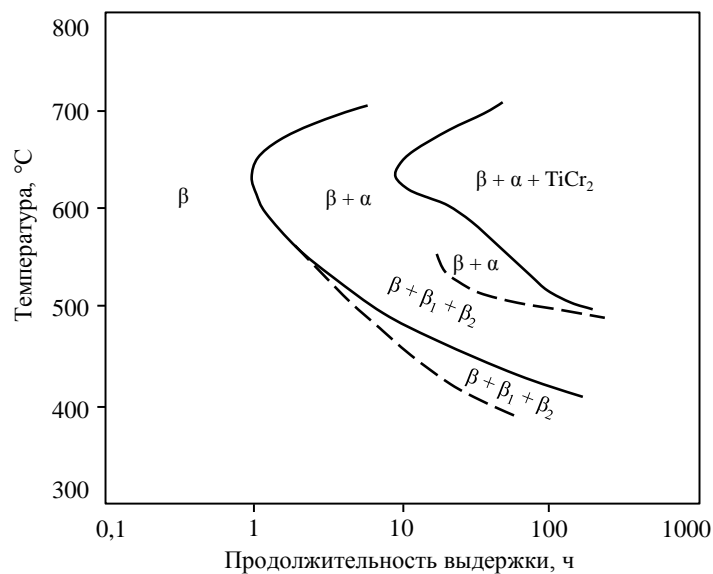


Рис. 1. Диаграмма фазовых превращений псевдо-β-титанового сплава состава Ti–13V–11Cr–4Al [13]

Распад метастабильной β -фазы на β - и β' -фазы может происходить не только в процессе изотермической выдержки при определенных температурах, но и при охлаждении с температур β -области. Причем, как показано проведенными ранее исследованиями, для менее легированных псевдо-β-титановых сплавов типа ВТ35 (для экспериментальной плавки – $[Mo]_{\text{экв}}=13,8\%$) расслоение β -фазы может протекать с большой скоростью. Выделения β' -фазы удастся избежать лишь при закалке из высокотемпературной β -области (900 °С) [14]. По-видимому, смесь фаз $\beta + \beta'$ после закалки для данного сплава с β -структурой характеризуется близкими характеристиками механических и технологических свойств.

В американском сплаве Beta-C ($[Mo]_{\text{экв}}=19,0\%$) расслоение β -фазы происходит в процессе изотермических выдержек в широком интервале температур (350–500 °C), причем при температуре 500 °C для формирования β' -фазы достаточно выдержки 0,5 ч (рис. 2) [15]. Кластеры β' -фазы при температуре 500 °C имеют эллипсоидную, «дисковую» форму. Время существования β' -фазы в процессе изотермической выдержки невелико и уже после 2 ч в структуре сплава наблюдаются выделения частиц вторичной α -фазы. Необходимо отметить, что плотность выделений α -фазы при высокой температуре выдержки более низкая по сравнению с плотностью распределения «прекурсоров» (кластеров β' -фазы).

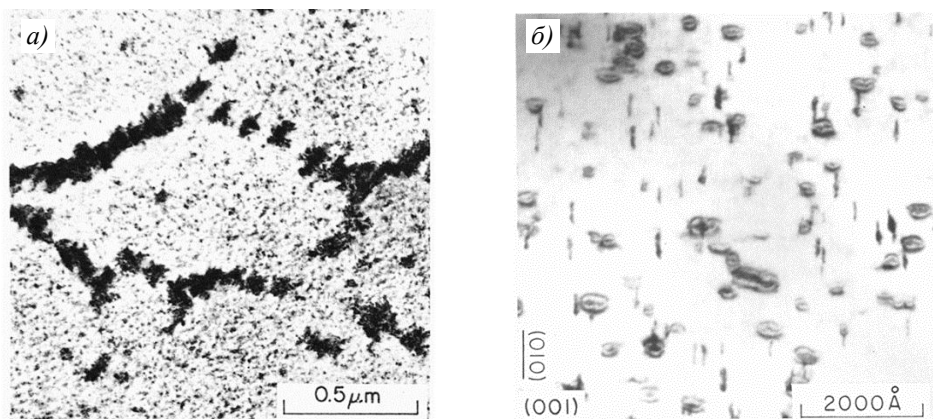


Рис. 2. Тонкая структура американского сплава Beta-C после изотермических выдержек по различным режимам [15]: *a* – закалка+старение при 350 °C в течение 7 дней (ПЭМ); *б* – закалка+старение при 500 °C в течение 30 мин (ПЭМ, светлопольное изображение)

Расслоение метастабильной β -фазы на β - и β' -фазы при температуре 350 °C зафиксировано начиная с выдержки 24 ч. Дальнейшее увеличение длительности низкотемпературной выдержки до 7 и более дней приводит к росту кластеров β' -фазы и выделению вторичной α -фазы сначала на границах зерен и субзерен, а затем непосредственно на частицах β' -фазы. В результате это приводит к получению большого количества мелкодисперсных однородно распределенных по телу зерна частиц вторичной α -фазы.

Анализ структурно-фазового состава и механических свойств сплава Beta-C (см. таблицу) показал, что расслоение метастабильного β -твердого раствора с выделением β' -фазы не привело к существенному изменению прочностных свойств. Однако характеристики пластичности проявили более высокую чувствительность к структурно-фазовому составу сплава. Сравнение механических свойств после закалки (полностью однофазная β -структура) и после изотермических выдержек, приводящих к получению смеси фаз $\beta+\beta'$ (при 350 °C в течение 24 ч и при 500 °C в течение 0,5 ч), показало, что наличие в структуре сплава β' -фазы снижает значения относительного удлинения. Наибольшее его снижение (с 23 до 8,8%) характерно для температуры изотермической выдержки 500 °C, вероятно, из-за особенностей морфологии кластеров β' -фазы и большого их относительного количества в структуре сплава.

Дальнейшее увеличение длительности изотермических выдержек прогнозируемо приводит к исчезновению кластеров β' -фазы, выделению частиц вторичной α -фазы, существенному увеличению прочностных свойств и падению пластичности.

**Фазовый состав и механические свойства сплава Beta-C
после изотермических выдержек по различным режимам [15]**

Режим термической обработки	σ_B	$\sigma_{0,2}$	$\delta_5, \%$	Структурно-фазовый состав
	МПа			
При 900 °С в течение 0,5 ч, закалка в воде	890	880	23,0	β -фаза (размер зерна 140 мкм)
Закалка+350 °С, 1 день*	920	910	17,0	$\beta+\beta'$
Закалка+350 °С, 7 дней	970	940	13,0	$\beta+\beta'$, зернограничная α -фаза
Закалка+350 °С, 14 дней	990	980	1,7	α -фаза
Закалка+500 °С, 0,5 ч	910	880	8,8	$\beta+\beta'$
Закалка+500 °С, 2 ч	1200	1110	4,7	α -фаза
Закалка+500 °С, 8 ч	1430	1350	5,9	α -фаза

* После всех изотермических выдержек охлаждение осуществляли в воде.

Таким образом, медленное охлаждение сплава Beta-C с температур β -области может способствовать длительному нахождению садки в условиях, способствующих распаду метастабильной β -фазы с образованием β' -фазы (>0,5 ч в интервале температур 400–500 °С), и, вероятно, снижению пластических характеристик после гомогенизации. Современными исследованиями, проведенными на сплаве системы легирования Ti–Mo–V–Cr–Sn–Zr, также показано, что местами предпочтительного зарождения частиц вторичной α -фазы в процессе изотермической выдержки, т. е. так называемыми «прекурсорами», являются частицы β' -фазы. Расслоение метастабильного β -твердого раствора происходит более однородно при формировании мелкодисперсных выделений β' -фазы преимущественно внутризеренной топологии (рис. 3). Последующее старение, направленное на упрочнение сплава Beta-C частицами вторичной α -фазы, обеспечивает более однородный характер ее распределения и повышение характеристик сопротивления усталости [16].

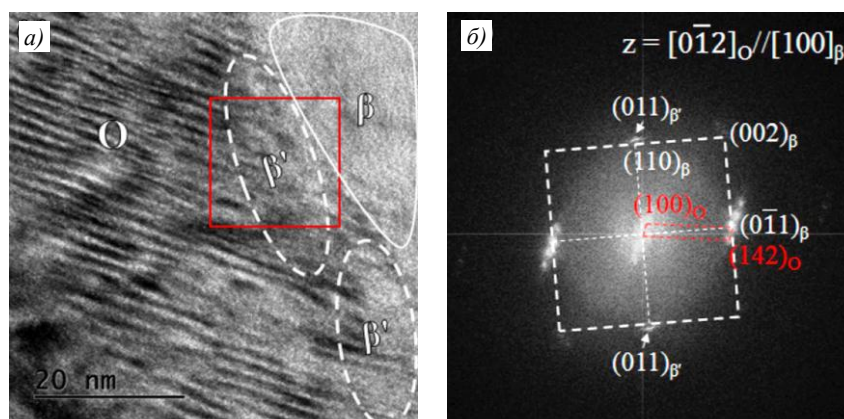


Рис. 3. Тонкая структура сплава состава Ti–6Mo–6V–5Cr–3Sn–2,5Zr после старения по режиму 550 °С в течение 2 ч (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) [17]: *a* – изображение в светлом поле; *b* – дифракционная картина по методу быстрого преобразования Фурье

Как показал анализ научно-технической литературы и результатов сторонних исследований, химический состав сплава оказывает существенное влияние на структурно-фазовые превращения, происходящие при его охлаждении и последующих изотермических выдержках. Редкоземельные элементы (РЗЭ), объем применения которых в составе новых конструкционных материалов постепенно растет, также могут

оказывать влияние на структурно-фазовые превращения и, соответственно, характер изменения механических свойств [18, 19]. Таким образом, проведение исследований в данной области для сплавов, легированных РЗЭ, является обоснованным как с научной, так и с практической точки зрения.

Заключения

Показано, что при охлаждении с температур β -области в высоколегированных псевдо- β -титановых сплавах с $[Mo]_{\text{экв}}=14,0\text{--}26,5\%$ могут протекать различные структурно-фазовые превращения (выделение промежуточных β' - и $\omega_{\text{ат}}$ -фаз, вторичной α -фазы).

Выделение частиц вторичной α -фазы в структуре при охлаждении из β -области со скоростью, медленнее критической скорости «самозакалывания» сплава, может не оказывать существенного влияния на прочностные свойства, но заметно снижает относительное удлинение, и в особенности сужение.

Распад метастабильной β -фазы на $\beta+\beta'$ может происходить как при охлаждении, так и в процессе последующих изотермических выдержек. Кинетика процесса находится в тесной взаимосвязи с химическим составом сплава и температурно-временными параметрами термической обработки.

Медленное охлаждение псевдо- β -титановых сплавов с температур β -области может способствовать длительному нахождению садки в условиях, способствующих распаду метастабильной β -фазы с образованием β' -фазы ($>0,5$ ч в интервале температур 400–500 °C), и возможному снижению пластических характеристик после гомогенизации.

Библиографический список

1. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications / ed. C. Leyens, M. Peters. Wiley–VCH, Germany, 2003. 513 p.
2. Кашапов О.С., Павлова Т.В., Калашников В.С., Кондратьева А.Р. Исследование влияния режимов термической обработки на структуру и свойства опытных поковок из сплава ВТ41 с мелкозернистой структурой // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №3 (48). С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-3-7.
3. Дзунович Д.А., Лукина Е.А., Яковлев А.Л. Влияние режимов термической обработки на технологичность и механические свойства листов из высокопрочного титанового сплава ВТ23 // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-3-10.
4. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // *Директор по маркетингу и сбыту*. 2017. №5–6. С. 40–44.
6. Yang Zhijun, Kou Hongchao, Zhang Fengshou, et al. The Effect of VAR Process Parameters on Beta Flecks Formation in Ti–10V–2Fe–3Al // *Proceedings of the 12-th World Conference on Titanium «Ti-2011 Science and Technology»*. Beijing: Science press, 2012. Vol. 1. P. 601–604.
7. Boyer R.R., Rack H.J., Venkatesh V. The influence of thermomechanical processing on the smooth fatigue properties of Ti–15V–3Cr–3Al–3Sn // *Materials Science and Engineering: A*. 1998. Vol. 243. P. 97–102.
8. Morita T., Yoshimoto T., Maeda T., Matsumoto S. Influence of Hot-Rolling and Aging on Mechanical Properties and Fatigue Strength of Ti–20V–4Al–1Sn Alloy // *Ti-2007 Science and Technology*. The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 1. P. 555–558.

9. El-Chaikh Ali, Schmidt Peter, Christ Hans J. Study on Beneficial Effects of Duplex Aging on Microstructure Phenomena Determining the Fatigue life of the Metastable β -titanium Alloy Ti 38-644 // Proceedings of the 12-th World Conference on Titanium «Ti-2011 Science and Technology». Beijing: Science press, 2012. Vol. 1. P. 745–749.
10. Kolli R.P., Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys // Metals. 2018. Vol. 8. P. 1–41.
11. Markovskiy P.E., Ikeda M. Influence of alloying elements on the aging of economically alloyed metastable titanium beta-alloys // Material Science. 2013. Vol. 49. No. 1. P. 85–92.
12. Ogawa M., Noda T., Ueda M., Ikeda M. Effect of cooling rate on mechanical properties of Ti–13Cr–1Fe–3Al alloy // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 2008. Vol. 72. No. 12. P. 983–988.
13. Donachie M. J. Titanium. A technical Guide // ASM International. 1988. P. 469.
14. Тетюхин В.В., Грибков Ю.А., Модер Н.И., Водолазский В.Ф. Исследование структурных и фазовых превращений в сплаве ВТ35 при изготовлении тонких листов // Титан. 1996. №1 (9). С. 25–29.
15. Rhodes C.G., Paton N.E. The Influence of Microstructure on Mechanical Properties in Ti–3Al–8V–6Cr–4Mo–4Zr (Beta-C) // Metallurgical Transactions A. 1977. Vol. 8A. P. 1749–1761.
16. Schmidt P., El-Chaikh A., Christ H.-J. Effect of Duplex Aging on the Initiation and Propagation of Fatigue Cracks in the Solute-rich Metastable β Titanium Alloy Ti 38-644 // Metallurgical and Materials Transactions A. 2011. Vol. 42A. P. 2652–2667.
17. Choi G., Lee K. Effect of aging treatment on the formation of α precipitates in β -type Ti–6Mo–6V–5Cr–3Sn–2,5Zr alloys // Metals and Materials international. 2018. Vol. 24. P. 441–447.
18. Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н., Мовенко Д.А. Эффективность применения редкоземельных металлов для легирования присадочных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 14–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-14-19.
19. Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Грибков Ю.А., Ширяев А.А. Разработка высокопрочного титанового псевдо- β -сплава и технологий получения полуфабрикатов из него // Вопросы материаловедения. 2016. №3 (87). С. 23–31.