

УДК 669.187.2

ДИСПЕРСИОННО-УПРОЧНЕННЫЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Ti-Si-X

Г. М. Григоренко, С. В. Ахонин, Т. Г. Таранова,
С. Г. Григоренко, О. М. Задорожнюк

Представлены результаты исследований опытных титановых сплавов системы Ti-Si-X, интерес к которым обусловлен перспективностью их применения в авиационной промышленности и ракетостроении. Слитки опытных титановых сплавов изготавливали способом электронно-лучевой тигельной плавки с электромагнитным перемешиванием, который позволяет получать гомогенный расплав, а после охлаждения — однородные по химическому составу слитки. С помощью методов световой металлографии, РЭМ, Оже-спектроскопии изучены структура и свойства деформированных титановых сплавов системы Ti-Si-X с дисперсионным упрочнением. Установлено, что наличие мелкодисперсных упрочняющих частиц наноразмеров, имеющих неоднородный химический состав по сечению, способствует повышению прочности.

Results of investigations of experimental alloys of Ti-Si-X system are presented, the interest to which was shown by the challenge of their application in aircraft industry and rocketry. Ingots of experimental titanium alloys were manufactured by the method of electron beam crucible melting with electromagnetic stirring, which allows producing the homogeneous melt and ingots, homogeneous in chemical composition, after cooling. Using the methods of light metallography, such as SEM, Auger-spectroscopy, the structure and properties of wrought titanium alloys of Ti-Si-X system with dispersion strengthening were examined. It was found that the presence of fine-dispersed strengthening particles of nanosizes, having non-homogeneous chemical composition in section, promotes the increase in strength.

Ключевые слова: структура; легирующие элементы; дисперсные включения; механические характеристики

Титановые сплавы благодаря уникальному сочетанию физических и механических характеристик (высокие значения удельной прочности, коррозионной стойкости, достаточная технологическая пластичности) являются одними из наиболее привлекательных конструкционных материалов, в особенности для авиакосмической отрасли, химического машиностроения и медицины. В двигателестроении жаропрочные сплавы на основе титана являются материалами, заменяющими традиционно используемые здесь жаропрочные сплавы на основе никеля, кобальта и железа.

Интерес к титановым сплавам на основе системы Ti-Si-X обусловлен перспективностью их применения в авиационной промышленности и ракетостроении.

Кремний — легирующий элемент, который может существенно повышать жаропрочность и жаростойкость титановых сплавов. Следует отметить, что исследование механических свойств сплавов системы Ti-Si показали, что введение кремния в количестве, превышающем предельную растворимость его в α -ти-

тане, приводит к повышению прочности и существенному снижению их пластичности [1]. По этой причине содержание кремния в промышленных жаропрочных сплавах находится в пределах его растворимости в α -титане (до 0,4 мас. %), (рис. 1) [2].

Система Ti-Si-X представляет особый интерес для исследований, в которых дополнительного повышения рабочих температур достигают путем вве-

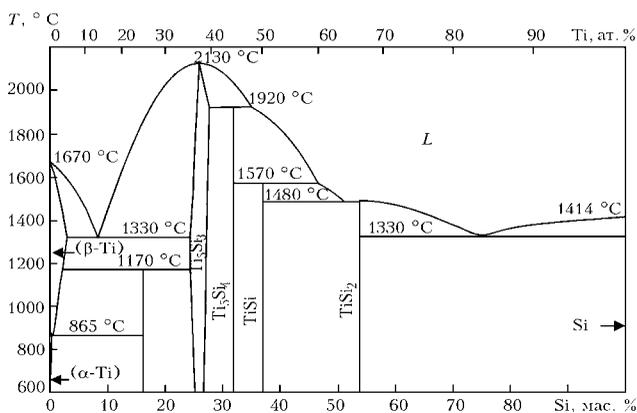
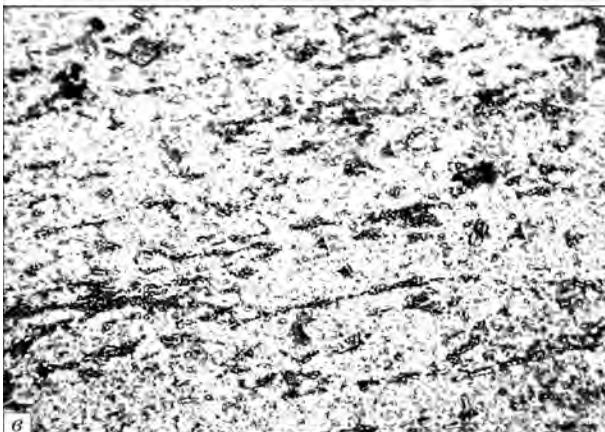
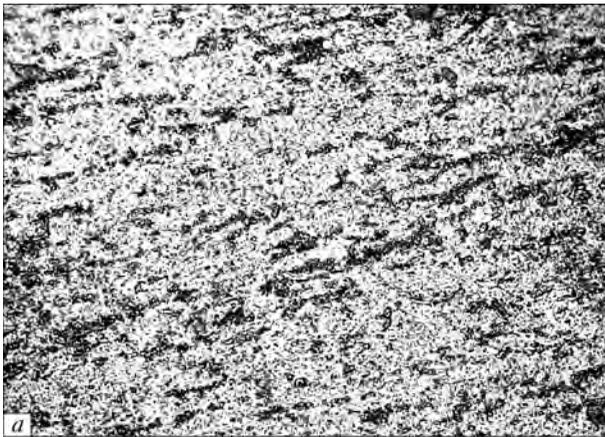


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ti-Si [2]



Таблица 1. Химический состав опытных титановых сплавов системы Ti-Si-X

№ сплава	Класс сплава	Al	Sn	Zr	Nb	Mo	V	Si	[O]	[N]
1	α	—	—	—	—	—	—	3,18	—	—
2	α	—	—	3,14	—	—	—	2,23	—	—
3	α	1,40	2,82	5,95	—	—	—	3,37	—	—
4	Псевдо- α	5,64	2,20	3,53	—	0,43	0,95	0,56	0,09	0,02
5	Псевдо- α	5,22	3,33	4,24	0,77	0,13	0,61	0,57	0,10	0,02
6	$(\alpha + \beta)$	4,29	4,39	5,95	4,26	1,57	0,68	0,35	0,24	0,02

Рис. 2. Микроструктура ($\times 200$) сплавов: а — № 1 (Ti-3,38Si); б — № 2 (Ti-3,41Zr-2,23Si); в — № 3 (Ti-401A-2,28Sn-5,95Zr-3,37Si)

дения в структуру сплавов силицидов и других жаропрочных соединений.

В последние годы в качестве перспективных жаропрочных материалов рассматриваются сплавы на основе системы Ti-Si-X [3], однако они имеют очень низкую пластичность при нормальной температуре, которая резко снижает технологичность и не позволяет использовать их в узлах и деталях двигателей. Сплавы системы Ti-Al-Si с содержанием 2...3 % кремния имеют высокую жаропрочность и жаростойкость, но их пластичность при комнатной температуре практически равна нулю [4]. Следует отметить, что такие легирующие элементы, как алюминий, олово, цирконий, ниобий, молибден, повышают прочность и сопротивление ползучести. Все исследователи, занимающиеся разработкой титановых сплавов, считают, что развитие жаро- и высокопрочных титановых сплавов будет происходить именно в этом направлении [5].

Цель данной работы заключается в изучении структуры и механических свойств деформированных опытных титановых сплавов системы Ti-Si-X с дисперсионным упрочнением.

Материалы, оборудование и методика эксперимента. Слитки опытных титановых сплавов выплавляли способом электронно-лучевой тигельной плавки с электромагнитным перемешиванием [6], позволяющим получать гомогенный расплав, а после охлаждения — однородные по химическому составу слитки. Диаметр слитков составлял 70 мм, масса — 5...10 кг. Затем полученные слитки подвергли термомеханической обработке.

Первые три сплава деформировали путем осадки на гидравлическом прессе в контейнере. Обработку производили в три цикла: первый — нагрев до 1165 °С и осадка на 15...20 %; второй — нагрев до 1165 °С и осадка на 10...15 %; третий — нагрев до 1165 °С и осадка на 7...10 %.

Остальные три сплава прокатали в пластины толщиной 9...11 мм на двухвалковом реверсивном стане. По достижении в печи заданной температуры заготовки выдерживали на протяжении 1 ч и затем подвергали деформированию. При прокатке для получения мелкодисперсной структуры выполняли 60...70%-ю деформацию в β -области (1050...1100 °С), а оставшиеся 30...40 % — в $(\alpha + \beta)$ и α -областях

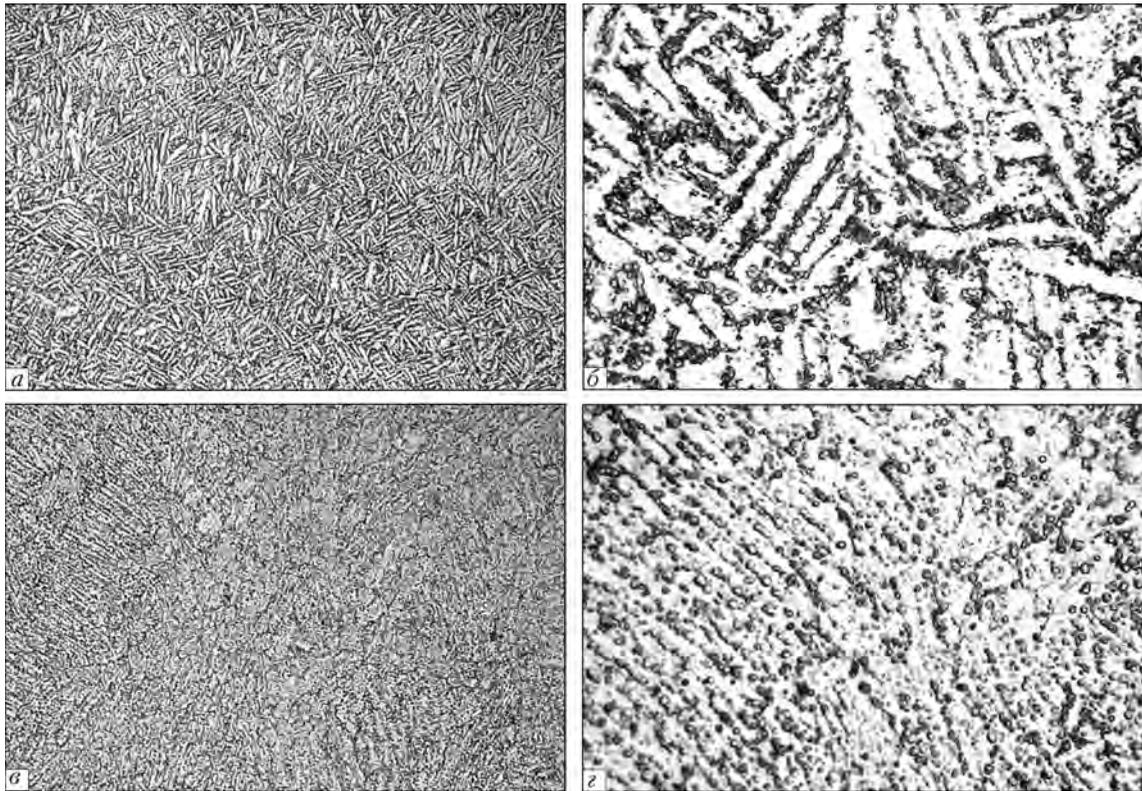


Рис. 3. Микроструктура сплавов: *a, б* – № 4 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-Mo-V-Si); *в, з* – № 5 (Ti-5Al-3Sn-5Zr-Nb-Mo-V-Si); *a, в* – $\times 200$; *б, з* – $\times 1000$

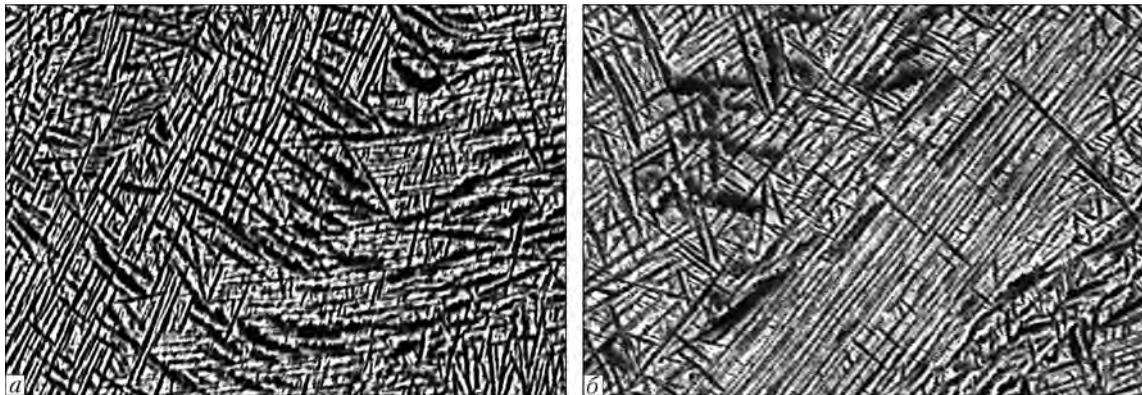


Рис. 4. Микроструктура сплава № 6 (Ti-4Al-4Sn-6Zr-4Nb-2Mo-V-Si); *a* – $\times 800$; *б* – $\times 1000$

(980...900 °С). После прокатки металл отжигали при температуре 800 °С.

Из деформированных пластин вырезали образцы для микроструктурных исследований и механических испытаний. Химический состав опытных сплавов определяли с помощью спектрального и химического анализов, содержание газов в металле — на газоанализаторах TN-114 и RO-316 фирмы «LECO» (США). Металлографические исследования и фотосъемку выполняли на микроскопе «Nephot-32» (ГДР), оснащенный ПК, цифровой фотокамерой «OLYMPUS» и системой архивирования. Микротвердость измеряли на твердомере М-400 фирмы «LECO» (США) при нагрузке 10 г. Для определения микроструктуры исследуемых образцов использовали химический способ травления в 4%-м спиртовом растворе азотной кислоты.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-УМ1 в монохроматическом CuK_{α} -излучении способом

Таблица 2. Механические свойства опытных титановых сплавов системы Ti-Si-X

№ сплава	Класс	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	$KCV,^2$ Дж/см
1	α	745,3	—	9,5	2,33
2	α	997,6	—	2,7	2,51
3	α	721,3	—	10,7	3,27
4	Псевдо- α	1209,8	1106,6	1,7	8,91
5	Псевдо- α	1273,6	1130,8	4,0	10,36
6	$(\alpha + \beta)$	1422,4	1331,3	1,0	4,15

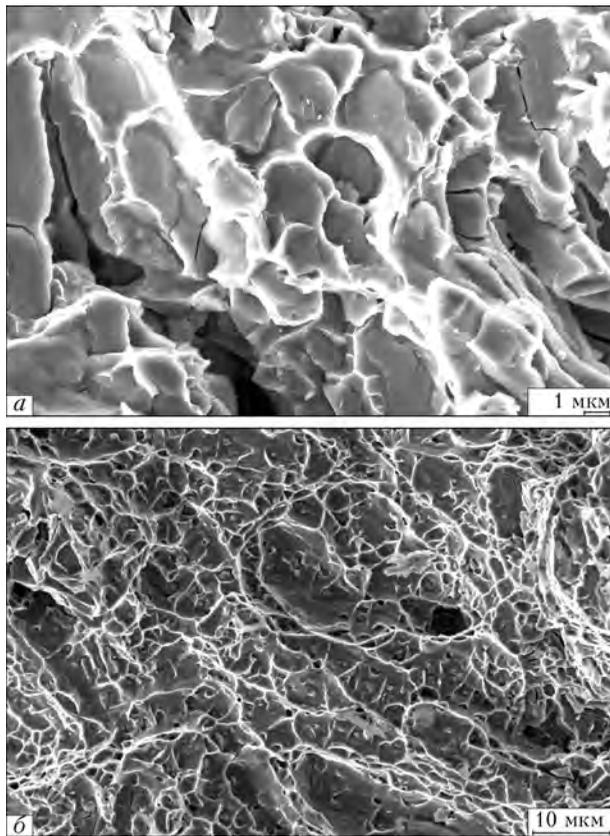


Рис. 5. Микроструктура поверхности излома сплава № 1: *a* — участок хрупкого разрушения; *б* — единственный участок вязкого разрушения

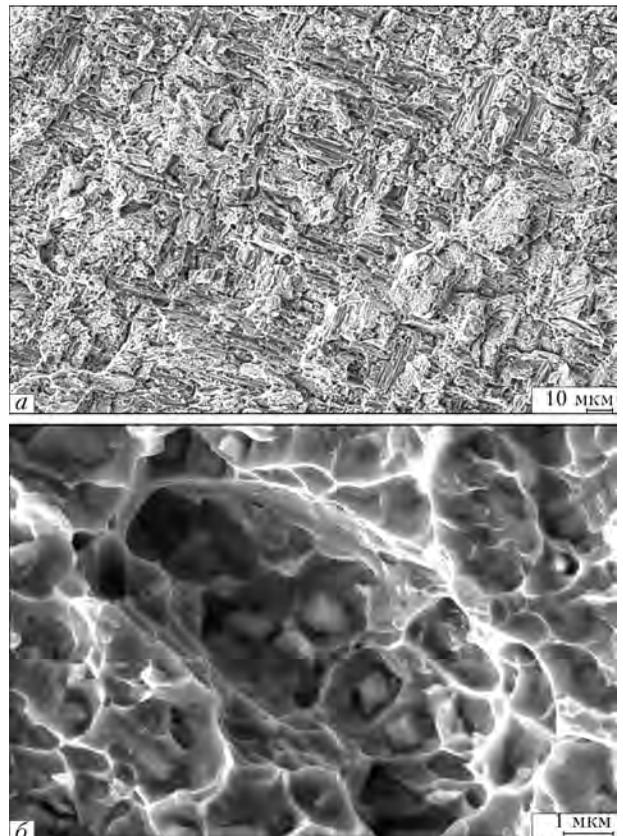


Рис. 6. Микроструктура поверхности излома сплава № 2: *a* — участок с фасетками скола; *б* — вязкий участок с мелкодисперсными частицами

шагового сканирования (35 кВ, 25 мА, время экспозиции в точке 20 с, шаг $0,05^\circ$). Параметры решетки рассчитывали с использованием программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих POWDER Cell 2.4.

Состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1.

По химическому составу в данных сплавах обнаружено некоторое отличие от сплавов уже освоенных в производстве и нашедших применение в реальных конструкциях.

Металлографические исследования. Исследуемые титановые α -сплавы № 1 (Ti-3,4Si), № 2 (Ti-3,4Zr-2,3Si) и № 3 Ti-1,4Al-2,9Sn-6Zr-3,4Si имеют идентичную структуру, состоящую из α -титановой матрицы, густо усеянной мелкими частицами размером 1,5...2,0 мкм, и скопления более крупных частиц (до 5 мкм), расположенных вдоль вытянутых зерен (рис. 2).

С увеличением содержания легирующих элементов структура деформации становится менее выраженной, также отмечено повышение микротвердости. В сплаве № 1 микротвердость матрицы с мелкими выделениями составляет 2900...3100, в участках скопления крупных выделений — 3800...4100 МПа, в сплаве № 2 соответственно — 3300...3500 и 4000...4200 МПа, в сплаве № 3 — соответственно 3600...3800 и 4200...4800 МПа.

Образцы сплавов № 4 (Ti-5,6Al-2,2Sn-3,5Zr-0,4Mo-1V-0,6Si) и № 5 (Ti-5,2Al-3,3Sn-4,2Zr-0,1Mo-0,6V-0,8Nb-0,6Si) относятся к псевдо- α -сплавам. Их микроструктура представляет собой α -пластины с небольшим количеством β -фазы, выделившейся по их границам. Также зафиксировано большое количество включений разных размеров, расположенных как вдоль границ, так и внутри α -пластин (рис. 3).

Структуры образцов № 4 и 5 незначительно различаются дисперсностью α -фазы, расположением включений и микротвердостью. У образца № 4 α -пластины немного крупнее, включения расположены в основном по границам пластин (рис. 3, *a*), микротвердость составляет 3600...3900 МПа. У образца № 5 α -пластины мельче, включения располагаются более равномерно по всей поверхности (рис. 3, *б*), микротвердость равняется 4300...4500 МПа.

Сплав № 6 (Ti-4,3Al-4,4Sn-6Zr-1,6Mo-0,7V-4,3Nb-0,4Si) относится к титановым ($\alpha+\beta$)-сплавам мартенситного типа. На фоне двухфазной структуры образуется мартенсит — α' -фаза игольчатого строения, представляющая собой пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в α -титане (рис. 4) с микротвердостью 4000...4400 МПа.

Механические свойства. Определялись при растяжении круглых образцов диаметром 3 мм. Полученные результаты приведены в табл. 2. Обработка результатов механических испытаний показала зависимость прочности, предела текучести и ударной

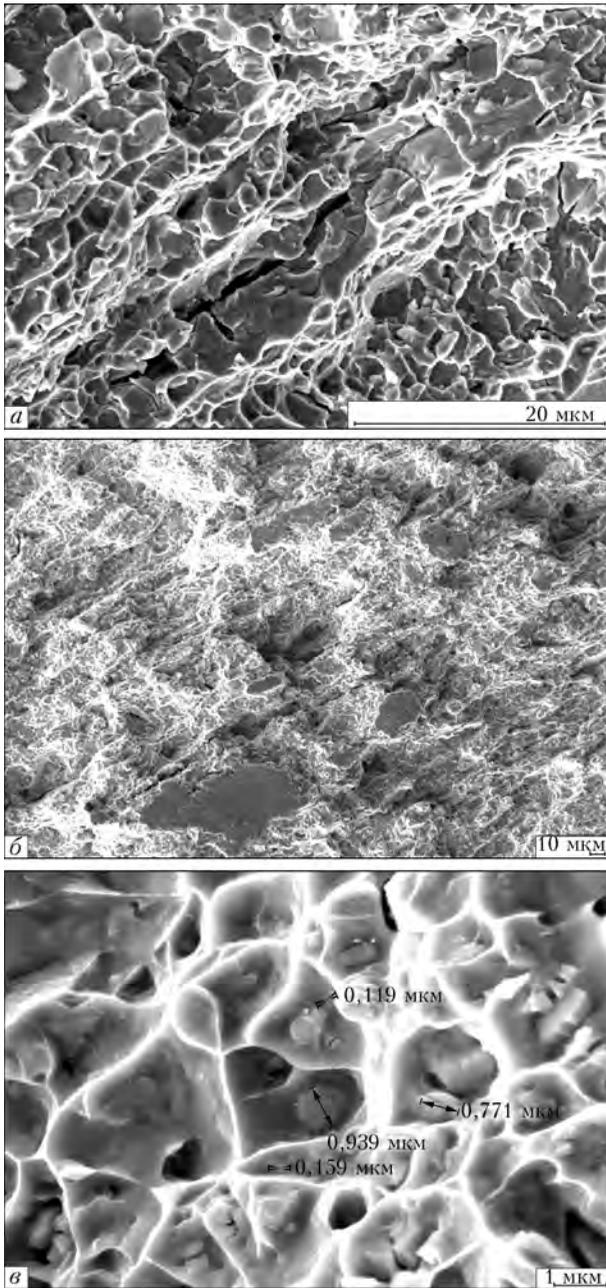


Рис. 7. Микроструктура поверхности излома сплава № 3: *a* – скользящие участки; *b* – вторичные трещины; *v* – локальный вязкий участок с мелкодисперсными частицами

вязкости исследуемых сплавов от содержания в них легирующих элементов.

В сплаве № 1 значения прочности и ударной вязкости низкие. Сплав № 2 за счет легирования цирконием отличается повышенной прочностью при низкой ударной вязкости. В сплаве № 3 благодаря легированию алюминием и оловом показатели прочности и ударной вязкости сопоставимы с бинарным сплавом № 1. В псевдо- α -титановых сплавах № 4 и 5 при дальнейшем увеличении количества легирующих элементов значительно улучшаются прочностные характеристики и повышаются показатели ударной вязкости. Сплав № 6 – (α + β)-титан – отличается максимальной прочностью, но при этом его пластичность ниже, чем у псевдо- α -титановых сплавов.

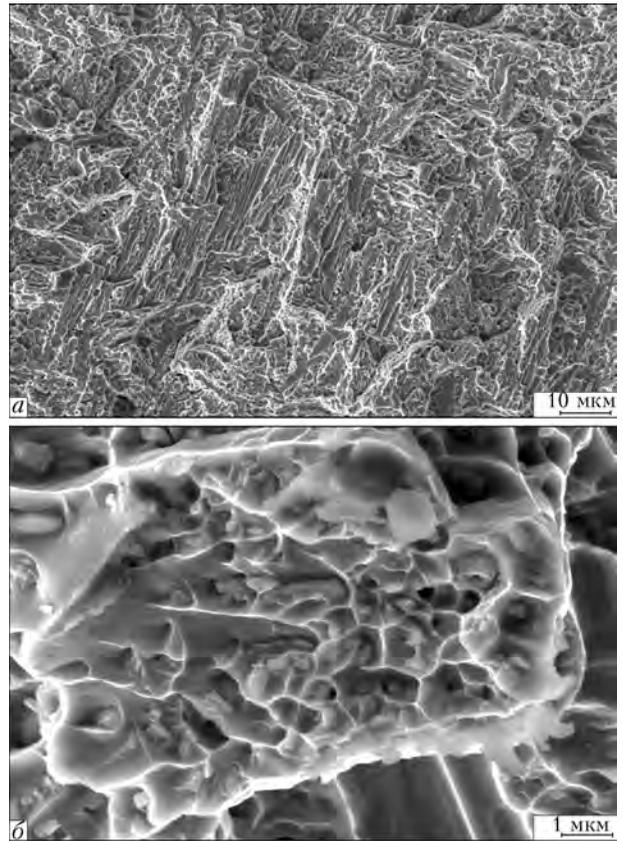


Рис. 8. Микроструктура поверхности излома сплава № 4: *a* – структура проката на хрупком участке излома; *b* – вязкий участок с упрочняющими наночастицами

Фрактографические исследования поверхности излома образцов показали, что все они имеют хорошо развитый рельеф.

В сплаве № 1 зафиксирован хрупкий характер разрушения (рис. 5). Разрушение происходит по фазовым выделениям силицидов титана Ti_5Si_3 , расположенных вдоль границ зерен. Более крупные частицы (2...5 мкм) имеют вытянутую форму и отслаиваются от матрицы. Разрушение происходит по хрупким фазовым выделениям сколом, а частицы размером до 0,5 мкм сохраняют когерентную связь с матрицей. В этих единичных участках характер разрушения вязкий и обусловлен протеканием процесса сегрегации легирующих и примесных элементов на границах зерен.

В сплаве № 2 (рис. 6) присутствуют участки с фасетками скола в α -титановой матрице, которые содержат ручьистые узоры и разделены гребнями отрыва. Наличие многочисленных фасеток квазискола объясняется действием механизма отрыва по плоскостям сопряжения структурных составляющих. Вокруг фасеток расположены гребни, а между ними – отдельные фрагменты скола, образовавшиеся в результате пластических сдвигов сплава в условиях деформации при растяжении. Неглубокие ямки, в которых присутствуют мелкодисперсные частицы размером от 700 нм до 1 мкм, указывают на незначительную вязкость.

В сплаве № 3 при небольших увеличениях ($\times 300$) на поверхности излома обнаружено боль-

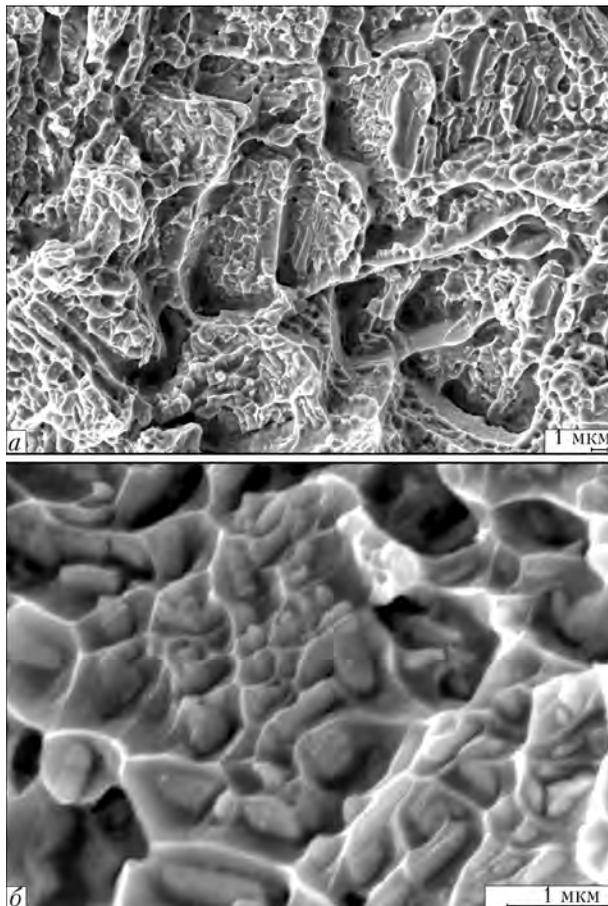


Рис. 9. Микроструктура поверхности излома сплава № 5: *a* – участок транскристаллитного разрушения; *б* – участок вязкого излома с упрочняющими наночастицами (50...70 нм), сформированный по ямочному механизму

шое количество плоских скольных участков размером 40×70 мкм (рис. 7, *a*), появление которых обусловлено образованием структурных составляющих, расположенных по границам зерен. Также в зернах зафиксированы вторичные трещины, проходящие по телу зерна (рис. 7, *б*). Напряжения, возникающие при растяжении, приводят к неравномерности микропластической деформации зерен и концентрации напряжения на их границах. При больших увеличениях на поверхности излома видны глубокие ямки, зародившиеся на сферических включениях, которые инициируют локальное вязкое разрушение, образовавшееся непосредственно вокруг них (рис. 7, *в*). Размер мелкодисперсных упрочняющих частиц составляет 160...200 нм. Они имеют округлую форму и вытянутость в направлении проката.

В сплаве № 4 характер разрушения является смешанным, при этом участков хрупкого разрушения имеется значительно больше, чем вязкого (рис. 8). Микротрещины зарождаются преимущественно на границах зерен. Зерна вытянуты, их размер составляет 10×30 мкм. Участки вязкого разрушения обусловлены наличием микродисперсных упрочняющих включений, расположенных в ямках излома. Состав этих частиц – $(\text{Ti}, \text{Zr})_5(\text{Si}, \text{Al})_3$, а их размер не превышает 150 нм. По стехиометрии они близки к силицидам титана, легированным цирконием и алюминием (рис. 1).

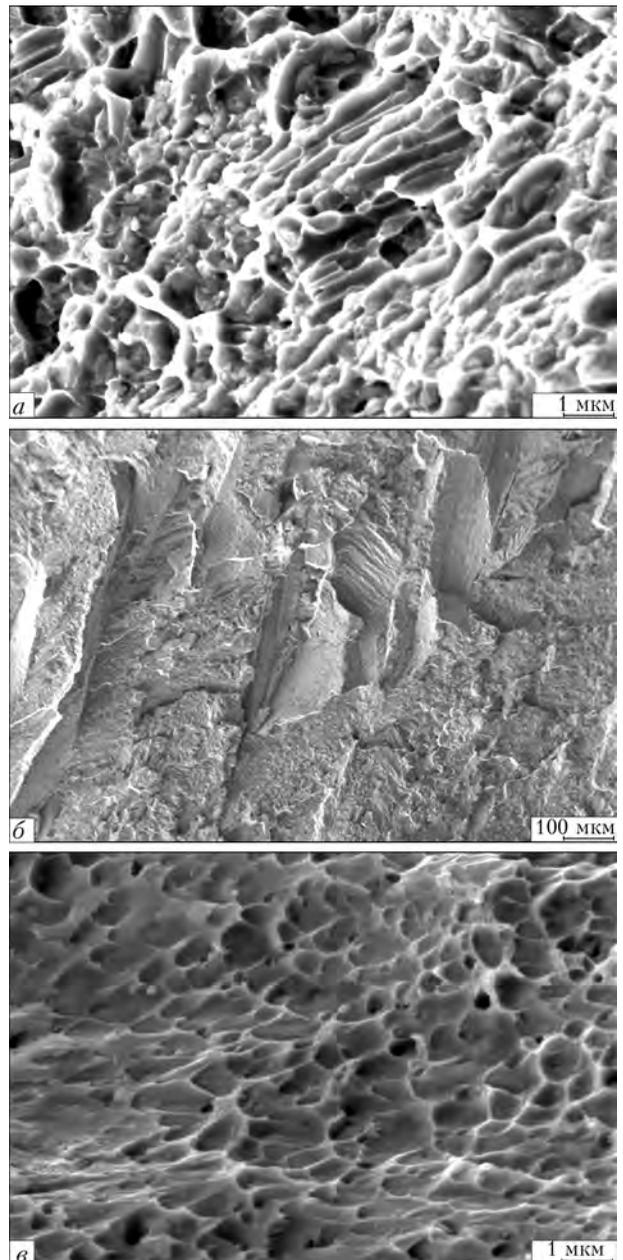
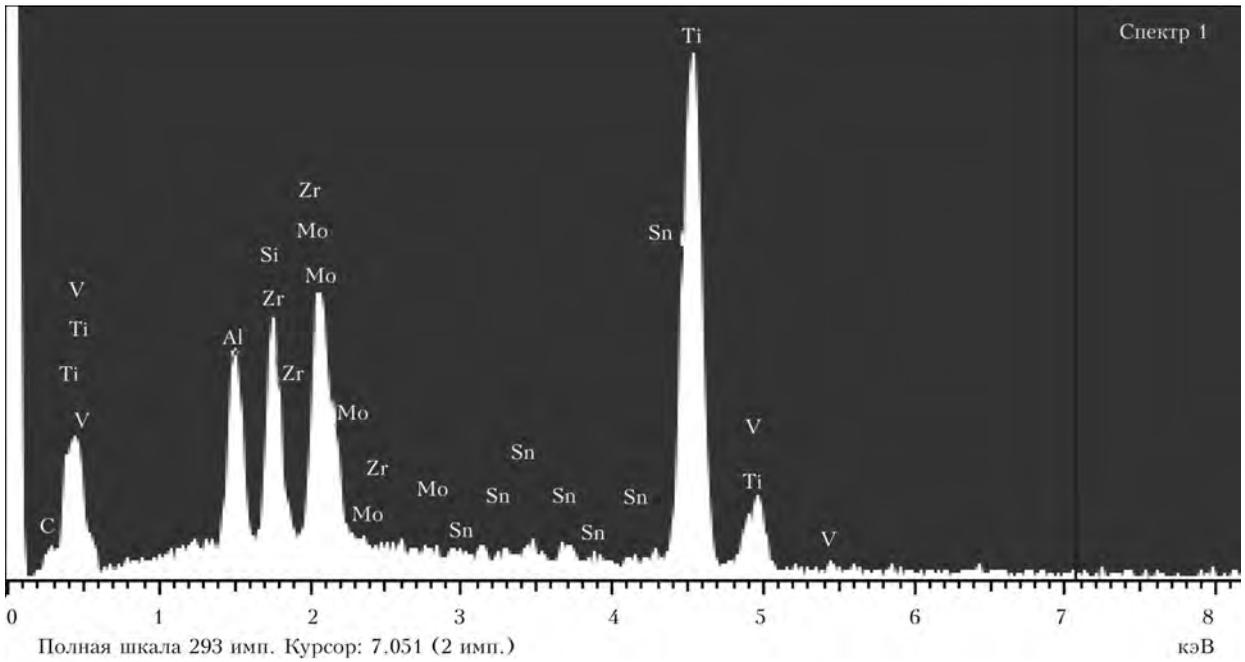


Рис. 10. Микроструктура поверхности излома сплава № 6: *a* – изменение ориентации плоскости разрушения от зерна к зерну; *б* – разрушение по плоскостям скола; *в* – участок локального вязкого разрушения по механизму роста микропор

У сплава № 5 размер зерна составляет 10...30 мкм. Межзеренные разрушения составляют 70 %, некоторые зерна окружены вторичными межзеренными трещинами, 30 % – транскристаллитные разрушения (рис. 9, *a*). Причиной отмеченного характера разрушений, предположительно, является декогезия границ зерен вследствие структурных превращений и выделения включений в межзеренное пространство. Растягивающие напряжения при растяжении приводят к неравномерности микропластической деформации зерен и концентрации напряжения на их границах, при этом образуются микропустоты, которые облегчают зарождение трещин на фазовых выделениях. Напряженное состояние создается в сплаве вследствие высокой диффузионной подвижности легирующих элементов из объема зерен на их



Полная шкала 293 имп. Курсор: 7.051 (2 имп.) кэВ

a

Элемент	Массовый %	Атомный %
СК	1,75	6,93
AlK	3,55	6,28
SiK	4,55	7,73
TiK	67,37	67,05
VK	1,17	1,10
ZrL	18,10	9,46
MoL	0,44	0,22
SnL	3,07	1,23
Итого	100,0	

б

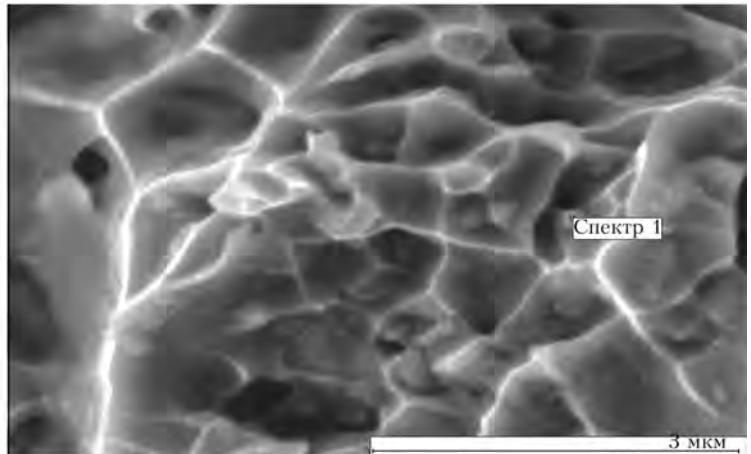


Рис. 11. Результаты микроанализа упрочняющих частиц в сплавах системы Ti–Si–X: *a* – аналитический спектр состава частиц; *б* – численные значения основных легирующих элементов

границы в процессе термомеханической обработки.

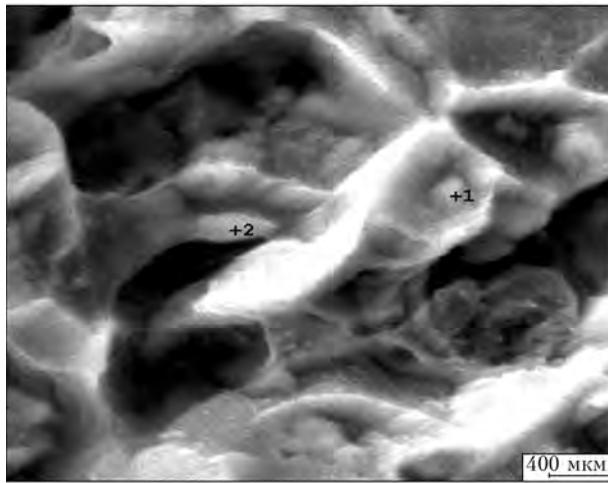
Рост концентрации напряжения приводит к возникновению условий облегченного зарождения микротрещин вдоль границ по механизму квазискола. На это указывает камневидный рельеф излома, обычный при смешанном характере разрушения, т. е. при растрескивании хрупких структурных составляющих и вязком разрушении матрицы. Установлено, что в тех участках, где алюминий находится в несвязанном состоянии, разрушение происходит по скольному механизму. Помимо разрушения сколом, обнаружены вязкие участки, сформированные по ямочному механизму слияния пор (рис. 9, б), в которых зафиксированы упрочняющие частицы размером 50... 70 нм.

Шероховатость рельефа поверхности сплава № 6 обусловлена кристаллографическим характером разрушения (рис. 10). Хорошо видно изменение ориентации плоскости разрушения от зерна к зерну размером 5... 15 мкм. Разрушение происходит по

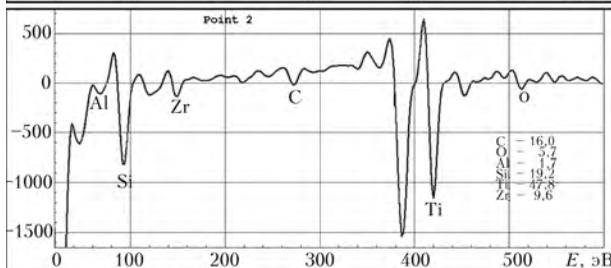
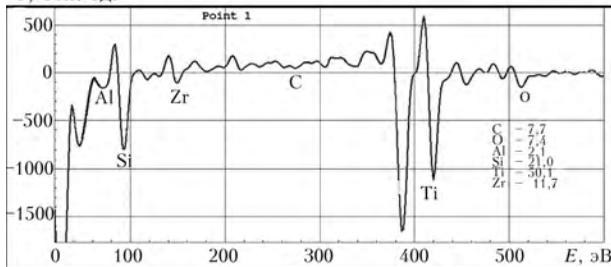
плоскостям скола. Наличие включений приводит к локальному вязкому разрушению по механизму роста микропор. В данном образце упрочняющие частицы мелкодисперсные, их размер составляет 130... 160 нм.

Более детальные исследования состава мелкодисперсных упрочняющих частиц, обнаруженных в опытных титановых сплавах системы Ti–Si–X, проводили на приборе JAMP 9500F с использованием двух дополняющих друг друга способов: энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и Оже-спектроскопии.

Оже-микроскоп с полевым эмиссионным катодом JAMP-9500F (JEOL Ltd) – многофункциональный современный прибор с высокими параметрами технических характеристик. Он объединяет в себе электронный сканирующий микроскоп с разрешающей способностью во вторичных электронах (3 нм), а также Оже-спектрометр с диаметром электронного зонда 8 нм и энергетической разрешающей



I, отн. ед.



File Name: obr324010 Comments:
Date & Time: 2011.01.31 18:50:38 Ep: 10.0 [keV] Ip: 7.47 x10 -10 [A]
Filtering Angle: 30.00 [degree] Analyzer Mode: M5 MULTI

File Name: data016 Comments:
Date & Time: 2011.01.31 20:32:42 Ep: 10.0 [keV] Ip: 7.45 x10 -10 [A]
Filtering Angle: 30.00 [degree] Analyzer Mode: M5 MULTI

Рис. 12. Результаты анализа (толщина слоя примерно 20 нм) методом Оже-спектроскопии (ат. %): Point1 (мас. %): C = 2,1; O = 2,7; Al = 1,3; Si = 13; Ti = 55,6; Zr = 24,6; Point2 (мас. %): C = 4,6; O = 2,3; Al = 1,2; Si = 13,3; Ti = 56,9; Zr = 21,7)

способностью DE/E = 0,005... 0,600 %. Прибор укомплектован энергодисперсионным спектрометром OXFORD EDS INCA Energy 350 для анализа элементов (от бериллия до урана) с диаметром электронного зонда 1 мкм. Исследование образцов выполняется в сверхвысоком вакууме $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Перед исследованиями образцы подвергают травлению ионами аргона.

На рис. 11 приведены результаты ЭДС исследуемых образцов. Из-за малых размеров включений способ ЭДС позволил определить только их интегральный химический состав, который близок к таковому алюминиду титана, легированного цирконием и кремнием. Возможности способа Оже-

спектроскопии позволили установить химический состав на поверхности нановключений (рис. 12).

Сравнение результатов анализов ЭДС, Оже-спектрального и рентгеноструктурного показало, что включения вне зависимости от наноразмеров неоднородны по составу. Внутренняя их часть представляет собой алюмосилицид титана, легированного цирконием, а поверхность — силицидный каркас.

Выводы

1. Изучена взаимосвязь структуры и механических свойств титановых сплавов с дисперсионным упрочнением интерметаллидами и силицидами.

2. Показано, что использование технологии выплавки сплавов способом электронно-лучевой плавки с электромагнитным перемешиванием металла в ванне позволило получить в слитке равномерное распределение упрочняющих мелкодисперсных частиц. Размер таких частиц в некоторых сплавах достигает наноразмеров.

3. Установлено, что эти частицы повышают прочность, но при этом не обеспечивают необходимую пластичность сплавов.

4. Определено, что упрочняющие частицы имеют неоднородный химический состав и представляют собой сложное химическое соединение титана, циркония, алюминия и кремния. На поверхности наночастиц содержание кремния значительно больше, чем в средней части, и почти нет алюминия.

5. Можно предположить, что дисперсные частицы представляют собой алюмосилицид титана, легированного цирконием с силицидным каркасом.

6. Наиболее высокий уровень механических свойств имеет сложнолегированный псевдо- α -титановый сплав № 5.

7. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработки таких сплавов и необходимости продолжения работ в этом направлении.

1. Фирстов С. А., Ткаченко С. В., Кузьменко Н. Н. Титановые «чугуны» и титановые «стали» // *Металловед. и терм. обработка металлов.* — 2009. — № 1. — С. 14–20.
2. Kaufman L. Ca1phad // www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/Si-Ti.php
3. Хорев А. И., Хорев М. А. Титановые сплавы: применение и перспективы развития // *Титан.* — 2005. — № 1. — С. 40–53.
4. Изучение влияния пластической деформации на механические свойства эвтектических сплавов системы Ti–Al–Si–Zr // С. А. Фирстов, Ю. Н. Подрезов, Н. Н. Кузьменко и др. // *Физика и техника высоких давлений.* — 2002. — 12, № 3. — С. 28–38.
5. Аношкин Н. Ф., Сигалов Ю. М. Титановые сплавы с повышенной жаропрочностью // *Технология легких сплавов.* — 2002. — № 1. — С. 38–50.
6. *Электронно-лучевая плавка в литейном производстве* / Под ред. С. В. Ладохина. — Киев: Сталь, 2007. — 626 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 07.02.2012