

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ “МИСиС”

На правах рукописи

Логачев Иван Александрович

Исследование режима легирования и процесса плавки
жаропрочного титанового сплава СТ6У с целью совершенствования
технологии и повышения служебных характеристик готового изделия

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Косырев К.Л.

Москва – 2014

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Применяемые жаропрочные титановые сплавы	9
1.2 Анализ влияния легирующих элементов на свойства титановых сплавов....	20
1.3 Энергия активации диффузии и газонасыщения	26
1.4 Методы получения титановых сплавов	29
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	42
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Исследуемый сплав и шихтовые материалы для его получения	43
2.2 Используемое оборудование для производства	45
2.3 Методы исследования структуры, определения химии и проведения испытаний	54
2.4 Методика оценки применимости литейного сплава для металлургии гранул..	57
2.5 Расчет фазовых диаграмм	59
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ГРАНУЛИРУЕМЫХ СПЛАВОВ. РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЛИГАТУРЫ, ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА.	60
3.1 Исследование влияния легирующих на свойства гранулируемых сплавов ..	60
3.2 Разработка состава лигатуры, выбор технологии и разработка параметров процесса.....	65
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	73
4 РАЗМОЛ И УСРЕДНЕНИЕ ЛИГАТУРЫ. ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОВ ВО ВРЕМЯ ВЫПЛАВКИ. ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЛИТКОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ... 74	74
4.1 Размол и усреднение лигатуры.....	74
4.2 Поведение газов во время выплавки.....	79
4.3 Изготовление слитков и исследование свойств.....	85
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	95
5 МЕТАЛЛУРГИЯ ГРАНУЛ. СВОЙСТВА ГРАНУЛИРУЕМОГО СПЛАВА СТ6У В СРАВНЕНИИ С ВТ18У И ВТ25У.	97
5.1 Металлургия гранул	97
5.2 Свойства гранулируемых сплавов	114
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	125
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	128
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ В ИЗДАНИЯХ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ВАК	132
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	133
ПРИЛОЖЕНИЕ А	146
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	147
ПРИЛОЖЕНИЕ В	149

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы, в том числе жаропрочные, широко применяются в различных отраслях промышленности. Исследование и разработка титановых сплавов для нужд авиационной и космической техники, включая авиационные газотурбинные и ракетные двигатели, продолжаются на протяжении более 50 лет. Первоначально масса титановых деталей составляла 5–10% от общей массы газотурбинного двигателя, в современных конструкциях весовая доля титановых сплавов составляет уже около 40%. [1]

Разработкой и производством их занимались и занимаются такие институты и предприятия, как ФГУП «ВИАМ», ОАО «ВИЛС», Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», ОАО «СМК» «ROLLS-ROYCE PLC», «GENERAL ELECTRIC COMPANY» и др. Перед ними стоит постоянная задача повышения эксплуатационных характеристик разрабатываемых материалов.

Стоит отметить, что в настоящее время задача получения жаропрочного титанового сплава для двигателей, способного обеспечить длительную работу в диапазоне температур 600°C - 750°C является нерешенной как в России, так и за рубежом.

При этом в середине 1960-х годов был разработан титановый сплав СТ6 (ИМЕТ АН СССР), в котором в качестве основных легирующих элементов использовались: алюминий, вольфрам, цирконий. По замыслу создателей сплава такое сочетание легирующих элементов должно было значительно повысить имеющийся в то время уровень жаропрочности в условиях кратковременного применения в деталях турбонасосного агрегата (ТНА) жидкостных ракетных двигателей (ЖРД). Разработанная технология изготовления роторов ТНА ЖРД из сплава СТ6 должна была обеспечить необходимый уровень свойств и работоспособность при температурах до 800°C в течение 2-х часов при нагрузке 12 кг/мм² в серийных изделиях. Промышленного применения эта технология в то время не получила.

Для изделий ракетно-космической техники растет необходимость снижения массогабаритного параметра, в том числе, за счет применения жаропрочных титановых сплавов вместо стали и сплавов без потери эксплуатационных свойств деталей. Таким образом, с развитием техники к титановым сплавам предъявляются все более высокие требования. Также усложняется и конфигурация деталей. Все это требует применения новых сплавов и технологий. Работа с титаном осложняется его особенностью – активной способностью взаимодействовать с газами атмосферы и многими другими химическими элементами.

Решение указанных проблем можно найти в применении металлургии гранул (рисунок 1). Центробежное распыление расплава с целью получения мелких гранул является одним из методов технологии скоростного затвердевания. Каждая гранула - это микрослиток, соответствующий составу распыляемого сплава. Последующее компактирование гранул позволяет получать заготовки или детали, имеющие равномерную структуру и химический состав.

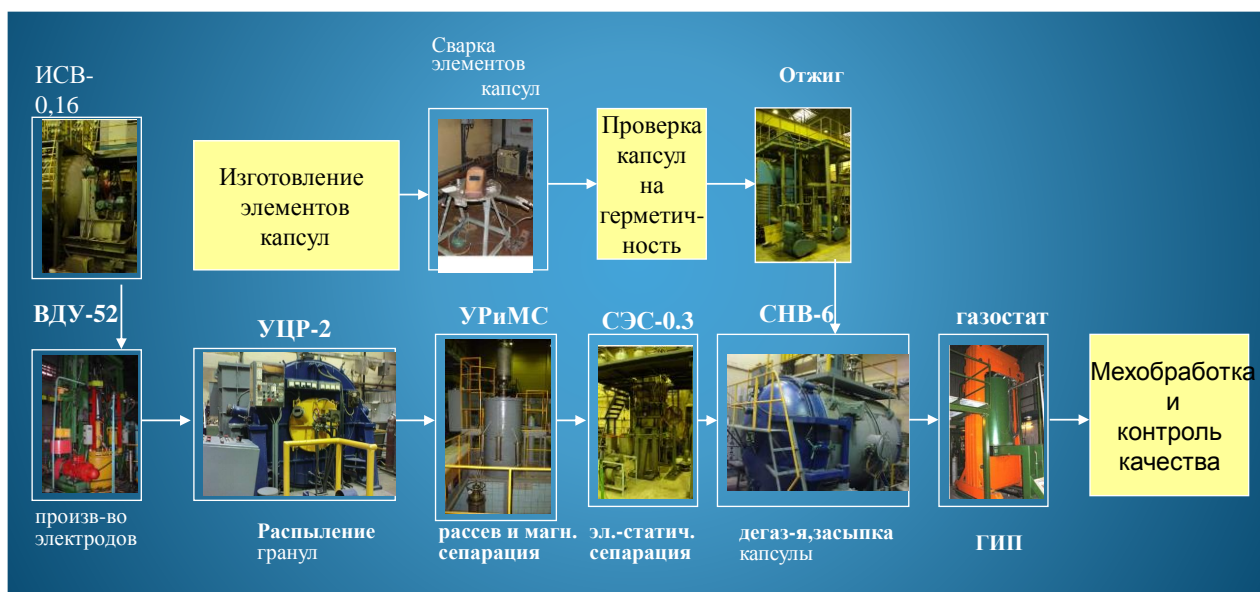


Рисунок 1 – Технологическая цепочка метода металлургии гранул

Это представляется особенно важным для получения крупногабаритных полуфабрикатов из высоколегированных титановых сплавов, склонных к ликвации и структурной неоднородности. [2]

Как и для любой технологии, помимо конечного продукта требуется и исходный материал. Для металлургии гранул – это слиток определенного

диаметра и длины. Получение такого слитка возможно любым методом традиционной металлургии. Вне зависимости от выбора метода получения слитка особенно важным является обеспечение его однородности по химическому составу.

В настоящее время основным промышленным методом производства титановых сплавов является тройной вакуумно-дуговой переплав (ВДП). В течение многих лет и до сих пор этот способ предусмотрен двигателями.

Стоит отметить, что на сегодняшний день существует множество других методов получения слитка из титановых сплавов. Некоторые технологии только опробуются, какие-то являются лабораторными, другие уже имеют промышленное применение. Но каждая из них имеет как плюсы, так и минусы, с которыми надо бороться для достижения высокого качества готового слитка.

Также при переходе к другой технологии (металлургия гранул) необходимо учитывать ее особенности: при распылении увеличивается количество поверхностей взаимодействия, а значит, после компактирования в изделии будет большое количество границ. Это требует наличия в составе сплава элементов, упрочняющих границы зерен.

Таким образом, получение качественного изделия требует решения комплексной задачи: от выбора состава сплава до выбора параметров технологических операций, обеспечивающих требуемые свойства готового изделия.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с НИР по следующему проекту:

- Федеральной целевой программы «Разработка, восстановление и организация производства стратегических дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года», раздел 1 (постановление Правительства Российской Федерации от 11 сентября 2008 г. № 658-25) по

государственному контракту от 26.04.2011 № 836-М114/11 между Федеральным космическим агентством и ОАО «Композит», НИР «Селон».

Целью настоящей работы является проведение исследования и оптимизация режимов легирования и процесса плавки жаропрочного титанового сплава СТ6У для равномерного распределения вольфрама по слитку с целью повышения служебных характеристик корпусных деталей жидкостных ракетных двигателей.

Для решения комплексной проблемы получения качественной корпусной детали из титанового сплава методом гранульной металлургии должны быть решены следующие задачи:

- оценка состава сплава для применения в рассматриваемой технологии, при необходимости обеспечить возможность долегировать необходимыми элементами;
- выбор состава лигатуры, обеспечивающий качество получаемого слитка;
- выбор и отработка технологии изготовления лигатуры;
- изготовление слитка исследуемого сплава с применением выбранной лигатуры с оценкой свойств, в особенности, ликвации вольфрама;
- оценка свойств образцов сплава, полученных методом металлургии гранул, в качестве индикатора решения поставленной задачи.

Научная новизна:

- предложен способ прогнозирования содержания конкретных легирующих элементов, позволяющих получить заданные служебные свойства сплава на базе титана для последующего гранулирования, при этом и при операции гранулирования свойства изделия не снижаются. Установлена положительная зависимость высокотемпературных свойств от содержания вольфрама, рутения, рения;
- определены критерии, выраженные в виде соотношения элементов состава лигатуры для производства опытного сплава СТ6У, позволяющее снизить

угар элементов при вакуумно-дуговой плавке и обеспечить равномерное распределение вольфрама по телу слитка для W к Al и Ti к Al, которые (соотношения элементов) находятся в следующих пределах 0,9...1,1 и 1,2...2 соответственно, что позволяет регулировать температуру плавления лигатуры и режим образования интерметаллидов;

- показано, что на стадии размол лигатуры потеря легирующих элементов определяется окислением нагретых измельченных образцов при взаимодействии с атмосферой. Установлено, что размол в проточной аргонной атмосфере с его расходом в пределах 4,5-5,5 кратного рабочему объему камеры дробилки в минуту позволяет снизить температуру нагрева измельченных образцов и исключить потери элементов за счет окисления.

На защиту выносятся:

- Концепция выбора легирующих элементов для повышения когезивной прочности гранулируемых жаропрочных титановых сплавов с целью повышения рабочей температуры и результаты ее применения;
- Выявленные особенности влияния состава легирующих элементов лигатуры на ее технологические свойства;
- Состав разработанной лигатуры и способ ее получения;
- Результаты анализа влияния режима легирования на химический состав, структуру и свойства сплава;
- Усовершенствованная технология получения слитка жаропрочного титанового сплава СТ6У;
- Усовершенствованная технология получения изделия типа «корпус» из гранул жаропрочных титановых сплавов с высоким содержанием тугоплавких легирующих элементов.

Практическая ценность:

- разработан новый состав лигатуры Ti-(28-32)W-(28-32)Al (заявка на патент №2014113633 от 08.04.2014);

- усовершенствована конструкция щековой дробилки, обеспечивающая безокислительный размол лигатуры;
- показано, что применение новой лигатуры привело к снижению разброса вольфрама по сечению слитка с 10% до 5% отн., что позволило получать слиток более равномерного состава и, как следствие, однородные гранулы, гарантирующие высокие свойства конечного изделия;
- разработана опытно-промышленная технология производства гранул сплава СТ6У, произведенного с использованием предложенной лигатуры (Технологический процесс «Технологический процесс №836-M114/11-1-102-065-2011 получения гранул жаропрочных титановых сплавов с фракционным составом менее 250мкм»). Разработаны технические условия на сплав и гранулы (ТУ1791-516-56897835-2011 «Гранулированный жаропрочный титановый сплав СТ6У» и ТУ1791-510-56897835-2011 «Гранулы титанового сплава СТ6У»). Разработаны технические условия на компактные заготовки типа «корпус» из жаропрочного титанового сплава СТ6У (№ 1715-585-56897835-2013);
- результаты работы использованы при получении компактных заготовок типа «корпус» из жаропрочного титанового сплава СТ6У для изделий ФГУП «КБХимМаш».

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: «Функциональные Наноматериалы и Высокочистые Вещества» (Суздаль, Россия, 2012), «TitaniumEurope 13» (Гамбург, Германия, 2013), «TitaniumEurope14» (Сорренто, Италия, 2014), «MSE 2014» (Дармштадт, Германия, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 работы, в том числе 3 в рецензируемых журналах и журналах из перечня ВАК РФ; подана 1 заявка на изобретение РФ.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Применяемые жаропрочные титановые сплавы

Развитие современного двигателестроения предъявляет все новые требования к повышению надежности и экономичности газотурбинных двигателей, а также к увеличению ресурса их работы, что в свою очередь невозможно без активного развития материаловедения в области титановых сплавов и технологии их получения.

В настоящее время, доля титановых сплавов в современном авиационном двигателе составляет более 30% (рисунок 2) [3], что объясняет не только значимость титановых сплавов для развития отечественного двигателестроения, но и глубокий научный и практический интерес к данному классу материалов.

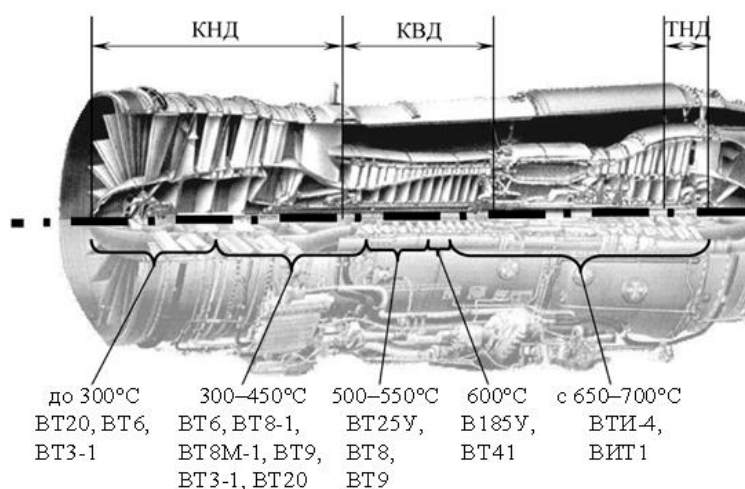


Рисунок 2 – Области применения жаропрочных титановых сплавов в конструкции ГТД

Количество отобранной документации в результате патентного поиска за период с 1986 по 2011 г.г. свидетельствует о том, что жаропрочные сплавы на основе титана, способы получения заготовок и деталей из них, получили широкое распространение в мире во всех промышленно-развитых странах, особенно в последние годы. Ведущими странами являются: Япония, США, Франция,

Великобритания, Россия, Китай. Ведущими фирмами являются: «ROLLS-ROYCE PLC», «Cannon-Muskegon Corporation», ФГУП ВИАМ, «GENERAL ELECTRIC COMPANY», «NATION INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE Yokokawa», «Howmet Research Corporation», «ALSTOM (SWITZERLAND) LTD», «CHRYSLIS TECHNOLOGIES INCORPORATED», «Daido Steel Co Ltd», «Toyota Central Res & Dev Lab Inc», «Abb Alstom Power», «SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT», «JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE», «TOYOTA MOTOR CORP», «KOBE STEEL LTD», Max-Planck-Institut, ФГУП «ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ», ОАО «Композит», ОАО «Всероссийский институт легких сплавов».

В российском авиационном двигателестроении широко применяют сплавы BT3-1, BT6, BT8, BT9, OT4, BT20, BT22, BT25 с максимальной рабочей температурой до 550°C, а также сплав BT18 для лопаток, работающих при 550 – 600°C [4].

Первый жаропрочный титановый сплав BT2 был разработан ФГУП «Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов», его химический состав был следующим: 2,0-3,0 % Cr; 1,0-2,0 % Al; до 0,8 % C; до 0,5 % Fe; до 0,2 % Si. Три последних компонента являлись примесями, но из-за их высокого содержания в сплаве их логичнее отнести к легирующим элементам. Высокое содержания железа и кремния было обусловлено низким качеством исходного титана, который в то время получали путем мокрого помола титановой губки с последующим брикетированием и вакуумной прокаткой брикетов. Низкая технологическая пластичность сплава при комнатной температуре не позволяла получать катаные листы из BT2. Именно этим и объясняется тот факт, что исторически первым потребителем титана оказалось двигателестроение, для которого главным видом полуфабрикатов были штамповки дисков и лопаток компрессора [4].

Первым безуглеродистым жаропрочным титановым сплавом был BT3, основанный на системе титан - алюминий - хром. Он содержал более высокий процент алюминия (5,0 %), чем сплав BT2, и обладал хорошей жаропрочностью, а

по пластичности и ударной вязкости существенно превосходил его, что объясняется отсутствием карбидной фазы. Дальнейшие исследования показали, что путем добавления молибдена можно задержать эвтектоидный распад и дополнительно увеличить жаропрочность. Так был создан сплав ВТЗ-1, который до сих пор является наиболее широко используемым жаропрочным титановым сплавом [4].

В дальнейшем были разработаны сплавы ВТ8 и ВТ9, не содержащие хром и отличающиеся поэтому значительной термической стабильностью, что позволило применять их при более высоких температурах, чем сплав ВТЗ-1. Следующий сплав ВТ18 (с последующей модификацией ВТ18У) создан в 1963 году и до последнего времени являлся наиболее жаропрочным титановым сплавом в мире: температурный предел использования в двигателях повысился до 600°C. В 1970 г. был создан новый жаропрочный титановый сплав ВТ25, который совмещал высокую жаропрочность сплава ВТ9 с термической стабильностью сплава ВТ8 (таблица 1) [4].

В 1974 году был предложен жаропрочный титановый сплав ВТ28, примерно равный по жаропрочности сплаву ВТ18, но превосходящий его по ресурсу. Сплавы ВТ18 и ВТ28 достигли температурного предела применения обычных титановых сплавов без защитных покрытий, а именно 600°C, и дальнейшее повышение рабочих температур потребует применения сплавов принципиально нового типа, возможно на основе интерметаллидных соединений системы титан – алюминий [4].

В начале 60-х годов были начаты работы по созданию серии титановых высокопрочных и жаропрочных сплавов (серия СТ) на основе систем Ti – Al – Zr – Mo (W) с добавкой в ряде случаев олова или ниобия. Некоторые сплавы СТ нашли ограниченное применение в технике [5].

В середине 1960-х годов был разработан титановый сплав СТ6 (ИМЕТ АН СССР), в котором в качестве основных легирующих элементов были использованы: алюминий, вольфрам, цирконий. По замыслу создателей сплава такое сочетание легирующих элементов должно было позволить значительно

повысить имеющийся в то время уровень жаропрочности в условиях кратковременного применения в деталях ТНА жидкостных ракетных двигателей [5,6]. Разработанная технология изготовления роторов ТНА ЖРД из сплава СТ6 должна была обеспечивать необходимый уровень свойств и работоспособность при температурах до 800°C в течение 2-х часов при нагрузке 12 кг/мм² в серийных изделиях. К сожалению, промышленного внедрения эта технология не получила.

Таблица 1 - Химический состав некоторых жаропрочных титановых сплавов.

Марка сплава	Страна изготовитель	Основные элементы, %											Группа сплава
		Ti	Al	Sn/V	Zr	Mo	Nb	Si	Cr	W	Fe	C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1. Отечественные сплавы в промышленном производстве													
BT3-1	Россия	Осн.	6,3	–	–	2,5	–	0,3	1,5	–	0,2	0,1	$\alpha + \beta$
BT6	Россия	Осн.	6,0	4,4	0,3	–	–	0,1	–	–	0,3	0,1	$\alpha + \beta$
BT8	Россия	Осн.	6,5	–	–	3,3	–	0,2	–	–	0,2	0,1	$\alpha + \beta$
BT9	Россия	Осн.	6,4	–	1,5	3,4	–	0,3	–	–	0,2	0,1	$\alpha + \beta$
BT18Y	Россия	Осн.	6,85	2,3	3,9	0,75	0,54	0,21	–	–	0,2	0,1	Псевдо α
BT25Y	Россия	Осн.	6,52	2,04	3,77	3,57	–	0,1	–	0,7	0,2	0,1	$\alpha + \beta$
2. Отечественные сплавы, которых нет в промышленном производстве													
BT36	Россия	Осн.	6,2	2,0	3,6	0,7	–	0,2	–	5,0	0,1	0,1	$\alpha + \beta$
BT41	Россия	Осн.	6,2	3,5	3,0	1,2	1,5	0,3	–	0,6	0,1	0,1	$\alpha + \beta$
СТ6	Россия	Осн.	7,3	–	2,7	–	–	0,1	–	5,0	0,2	0,1	$\alpha + \beta$
3. Зарубежные сплавы в промышленном производстве													
IMI 834	Великобритания	Осн.	5,8	4,0	3,5	0,5	0,7	0,4	–	–	0,2	0,1	Псевдо α
Ti - 1100	США	Осн.	6,0	2,7	4,0	0,4	–	0,5	–	–	0,2	0,1	Псевдо α
Ti - 5621S	США	Осн.	5,0	6,0	2,0	1,0	–	0,3	–	–	0,2	0,1	Псевдо α
Ti - 6222S	США	Осн.	6,0	2,0	2,0	2,0	–	0,3	2,0	–	0,2	0,1	$\alpha + \beta$

Таблица 2 - Механические свойства титановых сплавов для дисков компрессора ГТД [7]

Показатели	Сплав									
	BT22	BT6	BT3-1	BT8	BT8-1	BT9	BT25Y	BT25	BT18Y	BT36
σ, МПа	1127	930	960	960	980	1030-1225	1080	980	910	1029
δ, %	6,0	10,0	10,0	10,0	10,0	8,0	6,0	7,0	7,0	5,0
ψ, %	18,0	30,0	25,0	25,0	25,0	22,0	15,0	15,0	15,0	7,0
КСУ, Дж/м2	21,5	39,2	29,4	34,3	34,3	29,4	27,4	29,4	2,5	14,7
КСТ, Дж/м2	6,87	14,72	7,84	11,77	11,77	7,84	6,87	7,84	7,85	2,94
σ100/σB, МПа 300°C	1029/ 1029	695/ 735		/ 745	803/ 823	-	911/ 945	-	/ 793	804/
350°C	-	646/ 684	784/ 804	-	-	-	911/ 930	-	-	-
400°C	-	617/ 656	-	/ 715	/ 793	-	862/ 872	/ 882	/ 725	755/
450°C	-	-	666/ 735	568/ 666	666/ 705	784/	784/ 862	833/ 853	656/ 705	-
500°C	-	-	540/ 637	441/ 540	480/ 588	588/ 686	686/ 833	627/ 715	509/ 705	666/ 735
550°C	-	-	-	-	245/	392	450/ 784	431/ 686	509/ 705	490-529/ 686
600°C	-	-	-	-	-	-	-	215/ 588	372/ 676	314-343/ 637
650°C	-	-	-	-	-	-	-	-	274/ 558	196-225/ 588
σ0,2/100/500, МПа 300°C	833	588/ 470	608	-	-	-	-	-	-	
400°C	-	333/	470	510	-	-	-	-	-	-
450°C	-		255	451	470/ 392	520	529	-	-	
500°C	-	-	-	235	294/	343	372	353	352	431/ 294
550°C	-	-	-	98	-	157	215	167	215	255/ 98
600°C	-	-	-	-	-	-	-	69/	117	147/ 59
650°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	68/
σ-1, МПа	-	431	372	421	450	392	431	314	284	255
t (N=2x10⁷)°C	-	350	350	500	450	500	500	500	550	600
σ-1^H, МПа	294	196	157	176	215	196	196	-	147	157
t (N=2x10⁷, K_t=2,33)°C	300	350	300	500	450	500	550		550	600
σ0, МПа	-	588-686	-	637	666	-	509	441	539	490
t (N=2x10⁴)°C	-	350		500	450		550	550	550	600
σ0^H, МПа	441	343-392	-	412	392	-	313	-	284	265
t (N=2x10⁴, K_t=3,35)°C	300	350		500	450		500		550	600
K_{IC}, МПа·м^{1/2}	53	87,5-109	67	78	78-90	62,5	84,3	87,5	59-68,7	42-62,5

Таблица 3 - Механические свойства зарубежных титановых сплавов для дисков компрессоров ГТД [7]

Показатели		Сплав									
		США					Великобритания				
		Ti64	Ti-17	Ti6246	Ti6242	Ti811	IMI318	IMI550	IMI685	IMI829	IMI834
σ_B , МПа	20°C	891	1117	1127	926	891	901	1048	950	931	1029
	95°C	-	1058	-	931	-	882	1019	940	872	960
	205°C	764	960	1107	837	760	803	980	852	764	882
	310°C	735	960	1068	793	713	754	891	803	695	823
	425°C	676	-	926	784	610	695	823	744	666	784
	480°C	-	-	-	-	-	607	774	695	646	-
	520°C	-	-	-	-	-	588	754	607	597	744
	540°C	529	-	882	720	507	548	715	-	588	-
	600°C	-	-	-	-	-	-	597	-	509	646
δ , %		10,0	12,0	6,0	8,0	10,0	8,0	9,0	6,0	9,0	6,0
ψ , %		25,0	35,0	12,0	25,0	20,0	25,0	20	15,0	15,0	15,0
σ_T , МПа	Температура, °C	310	310	510	560	500	400	400	-	-	-
	Напряжение, МПа	676	891	514	343	480	646	695	-	-	-
	Время, ч	1000	>1000	1000	50	100	100	100	-	-	-
$\sigma_{0,2T}$, МПа	Температура, °C	310	310	360	480	540	400	400	540	540	600
	Напряжение, МПа	480	686	83	343	137	79	09	279	340	196
	Время, ч	1000	1000	0	1000	150	100	100	100	100	100
	Деформация, %	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
σ_{-1} (20°C, N=2x10 ⁷), МПа		431	490	588	-	490	450	588	441	490	558
σ_0 (20°C, N=10 ⁴), МПа		870	980	1000	870	820	860	980	860	40	900
K _{IC} , МПа·м ^{1/2}		84	64	35	65	35	84	56	67	78	41

Совершенно очевидно, что дальнейшее развитие двигателестроения невозможно без применения титановых сплавов. Более того, сфера их распространения выходит за пределы классических авиационных двигателей, так, например, в серийных двигателях, работающих в морских условиях, производят замену стальных дисков на титановые во избежание коррозионного растрескивания.

Тем не менее, существуют определенные сложности, связанные как с производством, так и с применением титановых сплавов в двигателях.

Проблемы традиционной металлургии титановых сплавов:

- неоднородность химического состава и наличие металлургических дефектов;
- неоднородность структуры и свойств;
- низкий КИМ (10 – 20%) из-за несовершенства технологии производства некоторых полуфабрикатов;
- высокая стоимость технологических процессов в виду больших припусков на механическую обработку.

Проблемы, связанные с применением титановых сплавов:

- охрупчивание из-за окисления при больших ресурсах, и структурная нестабильность при температурах выше 500°C;
- возможность возгорания при возникновении контактного трения;
- солевая коррозия.

Кроме того, в процессе эксплуатации возникают дополнительные трудности, связанные с чувствительностью материала к распространению трещин [8].

За последнее время за рубежом появились сообщения о возможности применения титановых сплавов при температурах до 650°C при условии соответствующего совершенствования технологии, процессов дисперсионного

твердения, β –ковки, а также разработки и применения необходимых покрытий. Предел ползучести жаропрочного сплава 5621S при 600°C равен сплаву BT18Y.

Для вывода из промышленного применения устаревших титановых сплавов была проведена их унификация. Таким образом, несмотря на все многообразие отечественных жаропрочных титановых сплавов в авиационном двигателестроении рекомендуется применять в новых и модернизированных серийных авиационных двигателях только те сплавы, которые указаны в таблице 4[7].

Таблица 4 – Жаропрочные титановые сплавы, рекомендованные к применению в авиационном двигателестроении

Детали авиадвигателя	Рекомендуемый температурный интервал применения сплавов			
	50 – 350°C	300 – 500°C	450 – 550°C	550 – 600°C
	Вентилятор, КНД	КНД	КВД	КВД
Диски компрессора	BT3-1, BT8-1, BT22	BT8-1	BT25Y	–
Лопатки ротора компрессора	BT3-1, BT8M-1, BT22	BT8M-1	BT25Y	BT18Y
Детали статора, кожух	BT3-1	BT20	–	–

При проектировании двигателей и подборке соответствующих марок сплавов для дисков и лопаток компрессора следует учитывать, что для различных титановых сплавов наилучшее сочетание требуемых функциональных характеристик проявляется в конкретном температурном диапазоне.

Для дисков вентилятора и компрессора низкого давления рекомендуются сплавы BT6, BT8-1, BT22. Для данного ряда сплавов с повышением значений прочности происходит снижение их надежности (трещиностойкости), что, в свою очередь, обуславливает рекомендации по их применению: для двигателей пассажирских самолетов целесообразней использовать более надежные сплавы BT6 и BT8-1 (хотя и менее прочные), а для двигателей военной авиации – более прочный сплав BT22, выигрывая в весе.

Для дисков и лопаток компрессора ГТД, работающих в интервале 350-450°C, рекомендуются сплавы ВТ8-1 и ВТ8М-1, соответственно. Для этих же полуфабрикатов, работающих в интервале 450-550°C лучше применять сплав ВТ25У, а при температурах 550-600°C рекомендуется сплав ВТ18У [7].

В конце 1990-х годов ВИАМом были предприняты попытки по разработке новых титановых сплавов ВТ36, ВТ41, в которых в качестве основных легирующих элементов были использованы: алюминий (6,0-7,0%), вольфрам (5,0-6,0%), цирконий (3,0-4,0%), молибден и олово (до 1,0%) и ниобий (до 1,5%) (таблица 1). По замыслу создателей этих сплавов такое сочетание легирующих элементов позволило бы значительно повысить имеющийся уровень жаропрочности [9]. Однако по сплаву ВТ-36 длительная прочность на дисках при 650°C достигнута при нагрузке 20-23 кгс/мм² [10].

В работе [11] изучали свойства сплава ВТ36 (Ti – 6.2 Al – 3.6 Zr – 2.0 Sn – 0.7 Mo – 5.0 W– 0.15 Si), а также ВТ18У и ВТ25, при этом свойства ползучести сплава ВТ36 были наибольшие. При температуре 550 и 600°C длительная прочность (100 ч) составила 520МПа и 335Мпа, напряжение при деформации 0.2% при температурах 500 и 550°C – 440 и 260 МПа.

Зарубежные сплавы IMI 834, Ti-1100, Ti-5621S имеют рабочие температуры до 600°C. Для сопоставления титановых сплавов можно использовать структурные и прочностные эквиваленты по алюминию и молибдену, предложенные в работах [4, 5]:

$$[Al]_{\text{ЭКВ}}^{\text{СТР}} = \%Al + \frac{\%Sn}{3} + \frac{\%Zr}{6} + 10 \cdot [\%O + \%C + 2 \cdot \%N],$$

$$[Mo]_{\text{ЭКВ}}^{\text{СТР}} = \%Mo + \frac{\%Ta}{4,5} + \frac{\%Nb}{3,3} + \frac{\%W}{2} + \frac{\%V}{1,4} + \frac{\%Cr}{0,6} + \frac{\%Mn}{0,6} + \frac{\%Fe}{0,4} + \frac{\%Ni}{0,8} + \frac{\%Pd}{0,55}$$

$$[Al]_{\text{ЭКВ}}^{\text{ПР}} = \%Al + \%Sn/2 + \%Zr/3 + 3,3\%Si + 20 \cdot \%O + 33 \cdot \%N + 12 \cdot \%C$$

$$[Mo]_{\text{ЭКВ}}^{\text{ПР}} = \%Mo + \%V/1,7 + \%Mn + \%W + \%Cr/0,8 + \%Fe/0,7 + \%Nb/3,3 + \%Cu/3,6 + \%Ni/1,4$$

Таблица 5 – Сопоставление титановых сплавов на основе структурных и прочностных эквивалентов по Al и Mo

	Количество сплавов		Кол-во л.э., пэ	[Al] ^{стр} _{экв} , %	[Mo] ^{стр} _{экв} , %	[Al] ^{пр} _{экв} , %	[Mo] ^{пр} _{экв} , %	σ_b , МПа	δ , %
	Отечест.	Заруб.							
1. α -сплавы	7	8	0-2	0,8-6,8	0	2-10	0	340-900	14-37
2. псевдо α -сплавы	20	15	1-8	1-9	0,4-2,5	3,8-14	0-2	400-1100	9-26
3. $\alpha+\beta$ -сплавы	14	18	2-7	4-9	3-9	6,8-12	1,7-8	900-1250	8-20
4. сплавы переходного класса, псевдо β - и β -сплавы	10	18	1-7	1-7	10-33	-	-	720-1200	8-24
5. α -сплавы; псевдо α -сплавы; $\alpha+\beta$ -сплавы	41	41	0-8	0,8-9	0,4-9	2-14	0-8	340-1250	8-37
6. сплавы всех классов	51	59	0-8	0,8-9	0-33	-	-	340-1250	8-37

Обзор литературных источников показал, что для работы при умеренных температурах наиболее оптимальными являются двухфазные ($\alpha+\beta$) сплавы в отожженном или термически упрочненном состоянии, например, ВТ6.

Однако прочностные свойства ($\alpha+\beta$) сплавов с повышением температуры резко снижаются и чем больше в сплаве β -фазы, тем при более низкой температуре происходит его разупрочнение, что требует мер по стабилизации β -фазы. Поскольку двухфазные ($\alpha+\beta$) сплавы значительно разупрочняются при температурах выше 500°C, то для работы при более высоких температурах предпочтительнее применять сплавы на основе α – структуры (псевдо α -сплавы). Из имеющихся данных следует, что α - и псевдо- α сплавам свойственна наибольшая термостабильность, при этом максимальная температура эксплуатации была определена для сплава Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo и составила 600°C.

По мере повышения степени легирования α -фазы и уменьшения количества β -фазы жаропрочные свойства сплавов повышаются и сохраняются при более высоких температурах.

Касательно структуры сплавов, авторы [12] отмечают, что для повышенных температур предпочтительно использовать α -сплавы с мелкой структурой. Для высокой температуры более подходит крупнозернистые сплавы. В случае $\alpha+\beta$ сплавов необходимо применять структурное состояние со стабильной β фазой.

Существенной проблемой, с которой столкнулись как российские, так и западные ученые в ходе разработки и внедрения сплавов на основе α – структуры, является охрупчивание сплавов с высоким содержанием алюминия (до 8%). Кроме влияния непосредственно самого химического состава сплава это происходит из-за наличия вредных примесей, условий деформации, структурных и других факторов.

За рубежом хорошо известен сплав 8Al – 1Mo – 1V, который используют для получения поволоки и листов, применяемых в авиастроении. К такому типу относится сплав BT18 и его модификация BT18U. Сплав BT18 применяют в серийных изделиях для лопаток компрессоров, работающих при температурах 550 – 600°C. При 600°C этот сплав имеет значительное преимущество по удельной прочности по сравнению со сталью ЭИ961, которую применяют в деталях компрессора. Чтобы сохранить преимущества и в дальнейшем, титановые сплавы должны иметь при 600°C предел длительной прочности 40 кгс/мм² (вместо 30 кгс/мм² для сплава BT18) [8].

Касательно предлагаемых разработчиками новых композиций титановых сплавов основной упор направлен на легирование известных сплавов новыми элементами (Nb, Mo, Cr, V), но, к сожалению, полностью отсутствуют решения, основанные на разработке и внедрении новых способов легирования и ввода элементов в сплавы, не представлено взаимодействие вновь вводимых элементов и их растворимость в α и β -фазах сплавов.

Установлено, что за счет выделения известных интерметаллидных фаз типа TiNb происходит существенное повышение уровня прочности, жаропрочности

(650°C), сопротивления ползучести (650°C) и малоцикловой усталости, но не представлены результаты влияния вводимых элементов на дальнейшую механическую обработку металла и качество получаемой поверхности под механическую обработку [8].

Проблема использования титановых сплавов при температурах выше 600°C, возможно, может быть решена на основе создания сплавов с интерметаллидной структурой. Выигрыш в жаростойкости деталей может оказаться ощутимым, но он будет получен за счет некоторого снижения их жаропрочных свойств [4].

Таким образом, в настоящее время задача получения жаропрочного титанового сплава для газотурбинных двигателей, способного обеспечить длительную работу в диапазоне температур 600°C - 750°C является нерешенной как в России, так и за рубежом.

1.2 Анализ влияния легирующих элементов на свойства титановых сплавов

Для понимания влияния легирующих элементов на свойства титановых сплавов, рассмотрим основные направления их легирования. В работе Моисеева [13] рассмотрены основные направления по улучшению эксплуатационных характеристик титановых сплавов за счет выбора легирующих элементов. Автор отмечает целесообразность применения для легирования Zr и Sn, которые широко используются для увеличения высокотемпературной прочности в титане за счет твердорастворного упрочнения, т.к. они не оказывают существенного влияния на температуру полиморфного превращения, кроме того, олово повышает сопротивление ползучести[8].

Для стабилизации α -фазы используют Al и Sn. При этом применение Sn позволяет упрочнить α -фазу без охрупчивания. Zr является нейтральным элементом по отношению к стабилизации α -фазы и при количестве до 5% также упрочняет материал при комнатной и промежуточных температурах.

Однако такой подход к легированию неизбежно приводит к снижению пластичности титановых сплавов и в результате α -сплавы имеющие наибольшие свойства при высокой температуре как правило характеризуются пониженной пластичностью.

Одним из перспективных направлений является введение β -стабилизаторов совместно с α -стабилизаторами, что способствует увеличению прочности при высокой температуре, за счет гетерогенизации структуры и возможности проведения закалки и старения, сопровождаемой формированием требуемой морфологии структуры и распределением дисперсно-упрочняющих частиц.

Основные β -стабилизаторы - это молибден и ванадий, более редко используется Nb. Металлы, с которыми титан образует эвтектоиды ($\beta \rightarrow \alpha + \text{TiM}$) и которые, как правило, охрупчивают сплав, являются Cr, Fe, W и используются в пределах стабильного растворения в β -фазе.

Рекомендации по легированию титановых сплавов приведены в работе[5], где было отмечено, что при использовании концепции упрочнения титанового сплава частицами, последние должны удовлетворять следующим требованиям:

- Растворяться в расплаве титана и иметь малую растворимость в твердой фазе;
 - Иметь низкий коэффициент диффузии при 300-1000°C;
 - Иметь возможность сформировать термодинамически стабильные составы
- К элементам, образующим такие частицы относятся B, C и Si.

Экспериментальная проверка свойств сплава Вt 22 при легировании C и B показала, что после отжига при 600°C в течении 6 часов формируется около 2.6% TiC и 4% TiB при исходном массовом содержании 0,3%C и 0,3%B, которые сегрегируют на границах начальных дендридных ячейках. Структура сплава с добавлением только C и термической обработкой включала частицы карбида титана от 1.5 до 7мкм. В гранульной заготовке деформированной в прутки частицы бориды были размером от 0.2 до 0.5 мкм.[14]

Свойства сплава BT22 с 0.2% В после 1 часа выдержки при 840°C, 3 часов охлаждения с печью до 790°C и 8 часов старения при 580°C были: предел прочности 1340 МПа, пластичность 8%, сужение 27% и ударная вязкость KCU 22 Дж/см²; прочность при 500°C 928 МПа. Сравнение длительной прочности обычного и гранульного материала показали, что при 450°C и напряжении от 520 до 590 практически двукратное увеличение времени испытаний гранульного варианта. Однако при этом пластичность при испытании также снизилась в 2 раза.

Одним из направлений увеличения высокотемпературной прочности является увеличение коэффициента диффузии в β -фазе. Примером такого сплава является Ti–6% Al–5% Mo–25% Nb. При этом пластичность при комнатной температуре составляет около 4%, 100 часовая прочность при 600°C составила 550МПа, а при 700°C 350МПа. Однако, следует отметить, что применение в качестве легирующих элементов металлов с высокой плотностью (Nb) способствует снижению удельной прочности сплава и для предложенной композиции составляет около 24%, т.о. прочность в пересчете на плотность сплава IMI -834 при 700°C составит около 260МПа.

Для увеличения кратковременной прочности при повышенных температурах применяют Mo(пример сплав Ti-6246). Nb применяют для стабилизации поверхности при высокой температуре, снижая при этом окисление. Небольшое количество Si увеличивает прочность сплавов на всем интервале температур, однако его количество не превышает 0.5% в зарубежных сплавах. В связи с тем, что Cr, Ni, Fe, Co снижают высокотемпературные свойства сплава, то их количество лимитируется в пределах до 0.01 %. На сегодняшний день температурный предел титановых сплавов 590°C (сплав IMI 834), который возможно несколько увеличить при добавлении в сплав Ta и V. Улучшить свойства титановых сплавов до более высоких температур возможно при введении дисперсидов, при быстрой рекристаллизации, таких как Y, Er, Nd, Gd, C и B. Однако проблемным фактором является достижение однородного распределения частиц и их измельчение. Введение силицидов(Ti₅Si₃) позволяет

увеличить температуру эксплуатации до 800°C однако при этом пластичность падает до 0.4% при комнатной температуре. Подчеркнем, что для достижения практического применения титановых сплавов при высокой температуре пластичность при комнатной температуре должна быть не менее 10..12%, ударная вязкость не менее 60 МПа/м^{1/2} и температура окисления не менее температуры эксплуатации.

Перспективным направлением для увеличения высокотемпературной прочности титановых сплавов является применение дисперсного упрочнения. Показатель степени n для дисперсно упрочненных сплавов имеет большую величину, $n > 7$ [15]. Таким образом, при высоких температурах и напряжениях такие сплавы характеризуются высоким упрочнением и низкими скоростями деформации.

Модификацию частицами TiB путем механического холодного и горячего прессования изучали авторы работы [16]. При этом такой подход к легированию сплава ВТ6 позволил увеличить энергию активации пластической деформации до 440 кДж/моль.

К дисперсно упрочняемым частицам также относятся карбиды титана (TiC), влияние которых на высокотемпературные свойства сплава изучали в работах [17,18].

Примером использования метода дисперсного упрочнения редкоземельными металлами (РЗМ) является сплав ВТ38 [19]. В нем достигнут высокий уровень прочности и предела текучести при температуре 600°C за 100 часов: 240 и 60 МПа соответственно, что превышает эти характеристики наиболее жаропрочного листового сплава ВТ20 отечественного производства в 3-6 раз.

Изучению влияния легирующих элементов на пластичность титановых сплавов от легирования посвящено исследование [18]. На рисунке 3 представлены графики зависимости пластичности от химического состава сплавов. Видно, что увеличение содержания Al приводит к снижению пластичности сплавов, в особенности при температуре от 550 до 800°C. Такое охрупчивание сплава, в том числе, связывают с наличием оторочки из α -фазы в $\alpha+\beta$ структуре.

В работе также было рассмотрено влияние β -стабилизаторов на прочность сплава Ti-6Al, результаты которого показаны на рисунке 4.

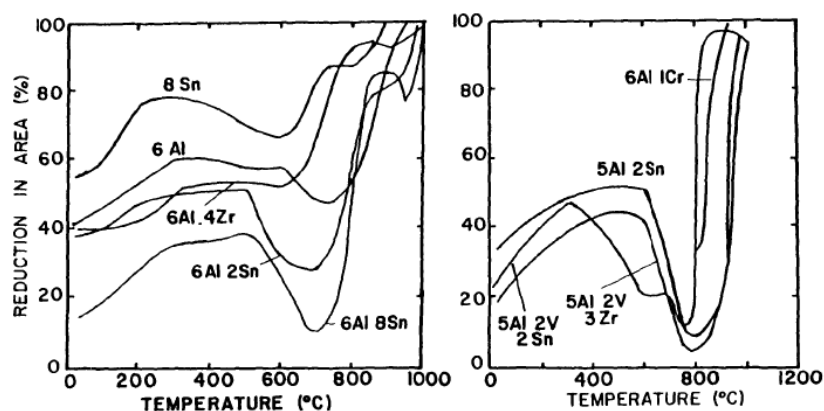


Рисунок 3 - Зависимость пластичности от химического состава сплавов

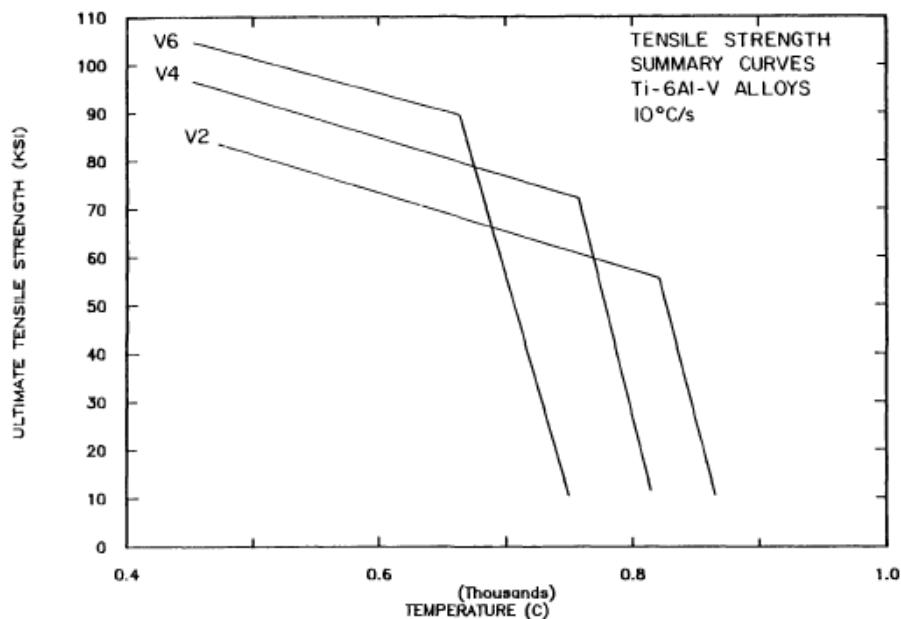


Рисунок 4 - Зависимость прочности от количества β -стабилизатора

Влияние легирования сплава СТ6 на механические свойства рассмотрены в работе [20]. Авторы отмечают что увеличение жаропрочности титанового сплава (Ti - 6.0% W - 4.1% Al - 3.5%Zr) за счет легирования вольфрамом обеспечивается увеличением электронной плотности решетки и упрочнением межатомных связей, а также в снижении диффузионной подвижности твердого раствора. Измерения температурного коэффициента расширения сплава показали, что при 600°C наблюдается его интенсивный рост, указывая, таким образом, на прохождение фазовых превращений. Интересно отметить, что кратковременная прочность

сплава после закалки от 900°C составила 1400МПа, это значение несколько снизилось (до 900МПа) после деформации при температуре 600°C. Падение прочности наблюдалось при температуре более 650°C и сопровождалось ростом пластичности.

Механическое поведение сплавов системы Ti-Al-Zr-W изучали в работе [21], при этом весовая доля алюминия составляла от 0 до 20%, вольфрама от 0 до 10%. Авторы отмечают, что с увеличением содержания алюминия 0%, 6% и 20% увеличивалась и температура полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ фаз от 775°C до 900°C и 1210°C соответственно. С увеличением содержания Вольфрама более предельной концентрации в α -фазе (1%) начинается образование δ -фазы. Для сплава СТ6 с увеличением температуры нагрева наблюдали несколько фазовых превращений, в частности при 780°C – распад α_2 фазы, (состав $\alpha_2 + \alpha + \delta$), при 860°C – образование β фазы (состав $\alpha + \delta + \beta$), при 900°C распад δ -фазы ($\alpha + \alpha_2 + \beta$). Окончательное растворение α -фазы происходит при 1030°C. Изучение механических свойств при повышенной температуре показали, что при увеличении содержания W наблюдается охрупчивание сплава, при комнатной температуре выраженное в снижении пластичности. Аналогичная картина при увеличении содержания Al более 6%. Значения кратковременной прочности представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Кратковременная прочность сплава СТ6

Состав	Предел прочности, МПа			Пластичность, %		
	20°C	600°C	800°C	20°C	600°C	800°C
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

В работе [22] изучали фазовый состав системы Ti-Al-Zr-W. Отмечено, что с увеличением содержания Al диаграмма состояния изменяется согласно схеме представленной в таблице 7, α_2 - фаза представляет интерметаллид Ti_3Al .

Таблица 7 – Фазовый состав системы Ti-Al-Zr-W

Температура $^{\circ}C$	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	$\alpha_2+\delta$	$\alpha_2+\delta$	$\alpha_2+\delta$

В работе по исследованиям ползучести титановых сплавов приведены данные по свойствам сплавов систем Ti-Al-W[22]. Было показано, что с увеличением W с 1 до 5% при 5% Al прочность при комнатной температуре изменяется от 885 до 1054 МПа, при этом пластичность (после прокатки) увеличивается от 5 до 8%. Отметим, что старение (500 ч) при 500 $^{\circ}C$ приводит к снижению пластичности сплава, соответственно до 4% и 1%. (PZX 65). При этом сплав с 1%W простоял 280 часов при 215 МПа (500 $^{\circ}C$), с 3%W при этой нагрузке не разрушился после 504 часа и 5%W не разрушился при 245 МПа. Пластичность составила 29%, 3% и 3%.

Авторы отмечают, что для повышенных температур предпочтительно использовать α -сплавы с мелкой структурой. Для высокой температуры более подходят крупнозернистые сплавы. В случае $\alpha+\beta$ сплавов необходимо применять структурное состояние со стабильной β фазой.

1.3 Энергия активации диффузии и газонасыщения

Нагрев титана и сплавов сопровождается интенсивным поглощением водорода, кислорода и азота который начитается при температурах 250 $^{\circ}C$, 400 $^{\circ}C$ и 600 $^{\circ}C$, соответственно. Дальнейшее повышение температуры значительно

усиливает активность титана для газонасыщения и образования оксидов, нитридов и гидридов. На поверхности титана образуется пленка из оксидов и нитридов титана, которая при температурах менее 600° препятствует процессу его окисления. Но при более высоких температурах происходит растворение этой пленки и возникает интенсивная диффузия кислорода в металл. Реакция взаимодействия титана с кислородом проходит значительно быстрее, чем с другими газами, например, скорость этой реакции в 50 выше, чем с азотом. Кинетика этого процесса достаточно сложна, так как непрерывное окисление титана обусловлено обменными процессами сразу в нескольких слоях оксидов.

Конструкционные свойства титановых сплавов зависят прежде всего от содержания в них газов, поэтому промышленное производство этих сплавов и технологии их обработки требуют жесткого ограничения по содержанию водорода, азота и кислорода. Например, для технического титана, применяемого в сварных конструкциях, допустимые верхние пределы содержания этих газов составляют: водорода до 0,01%; азота до 0,04%; кислорода до 0,15%. Азот и кислород особенно резко влияют на повышение прочностных характеристик и снижение пластичности титана. При содержании 0,5% азота титан становится хрупким. Кислород менее резко снижает пластичность. Титан, содержащий 0,5% кислорода, достаточно пластичен. При 0,75% кислорода титан еще подвергается ковке. В малых количествах (до 0,2%) кислород можно вводить в титан специально с целью его упрочнения, тогда как азот при этом содержании приводит к образованию хрупкой α -фазы мартенситного типа.

Исследование кинетики окисления жаропрочного сплава IMI 834[23] показало, что диффузия кислорода в титане определяется постоянными параметрами: Энергия активации $Q=175$ кДж/моль, а значение предэкспоненциального множителя $D_0=3.36 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Отметим, что эти значения показывают, что окисление этого сплава определяется диффузией кислорода, т.к. она более интенсивна по сравнению, например, с самодиффузией титана.

Отдельно рассмотрим насыщение водородом титановых сплавов, которое было исследовано в работе [24]. В таблице 8 представлены постоянные уравнения

диффузии водорода в различных сплавах титана. Отметим, что в связи с тем, что водород в значительной степени охрупчивает титан, а также являясь β -стабилизатором уменьшает жаропрочность сплавов, то его содержание строго регламентируется. При этом насыщение водородом в условиях эксплуатации должно быть минимизировано.

Таблица 8 – Постоянные уравнения диффузии водорода в титановых сплавах

Сплав	Q kJ/mol	D0 /10 ⁹
Ti 10-2-3 глоб	16.7	12.3
Ti 10-2-3 глоб	25.7	75.3
Ti 10-2-3 глоб	30.8	155
Ti 10-2-3 глоб	43.7	1290
IMI-834	40.3	274
Ti-21 S	24.2	72.6
alloy C	19.9	66.9
Ti 13-11-3	21.6	158
Betto-Ti	27.8	200
Alpha-Ti	51.9	1800
Alpha-Ti	61.5	3000

Из представленной таблицы следует, что β -сплавы, а также сплавы с высоким содержанием β -фазы на несколько порядков более склонны к поглощению водорода по сравнению с псевдо- α или α -сплавами. Отметим, что различие наблюдается в энергиях активации, которые отличаются примерно в 2 раза, что говорит об ускорении диффузии водорода в β -фазе по отношению к α -фазе с увеличением температуры эксплуатации. Также значительно, на несколько порядков, отличаются пред-экспоненциальные множители, что указывает о благоприятной для диффузии водорода кристаллической решетки β -титана. [25-55]

Таким образом, для решения проблемы окисления титановых сплавов следует замедлить кинетику окисления, для чего необходимо снижать содержание β -фазы в титановом сплаве, а также увеличивать содержание легирующих элементов, которые при окислении образуют защитную, труднопреодолимую для атомов газов оксидную пленку, мало- или нерастворимую в титановой матрице.

1.4 Методы получения титановых сплавов

В настоящее время процессы производства титана остаются высокочрезвычайно затратными. Обработка тонны титана с выплавки до рафинирования в пять раз выше по своей стоимости, чем алюминия. Если титан производится в слитки и изготавливаются конечные изделия, то стоимость титанового изделия в 10 раз выше, чем у алюминиевого [56-58]. Титановая губка представляет собой экстракт из чистого материала титанового камня. Титановые слитки изготавливают из титановой губки, титанового лома или их комбинации. Титановые пластины, заготовки и прутки получают с помощью таких технологических операций, как прокатка и ковка. Некоторые изделия получают экструзией, горячей и холодной формовкой, механической обработкой, литьем и др.

Отметим, что процесс производства титана включает в себя несколько этапов: получение губчатого титана из титановой руды, переплав титановой губки в титановые слитки, титановый слиток перерабатывается в прокат, прокат в готовую продукцию. [59-65] .

1.4.1.1 Технология производства прямым переплавом

Для традиционного процесса производства титановых сплавов используется 2-3 переплава ВДП. Это стало стандартным методом производства более чем 50 лет назад. Технология вакуумно-дугового переплава является самым распространенным методом переплава титановых слитков [69-75]. Вакуумно-дуговой переплав заключается в переплаве расходуемого электрода с помощью электрической дуги. Эта операция обеспечивает как очистку металла за счет постепенного расплавления, так и контролируемое затвердевание слитка с точки зрения структуры и химической однородности. Процесс ВДП обычно используется для изготовления реакционно-активных металлов, таких как титан и цирконий. Начиная с того, как методика ВДП стала касаться в основном материалов ответственного назначения, используемых в передовых изделиях, требующих исключительную надежность, крайне важно выбирать наиболее

подходящие параметры работы в целях достижения оптимального качества продукта.[76]

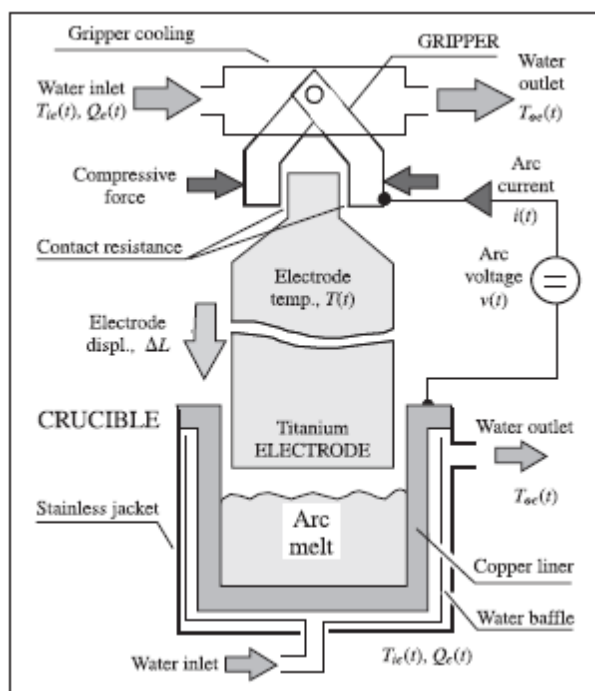


Рисунок 5 – Вакуумный дуговой переплав (ВДП) [77-79]

Процесс выплавки всегда связан с задачей усреднения состава по сечению слитка. Наиболее полная информация относительно зональной сегрегации получается из исследований модельных слитков титановых сплавов с содержанием 8% меди и 8% никеля. Эти сплавы были выбраны для исследований, так как они наиболее склонны к зональной ликвации, а именно: коэффициенты распределения существенно отличаются от единицы (примерно 0,5 и 0,2) и широкий диапазон температур затвердевания (около 300 и 420 °С соответственно) [80-82]. Результаты представлены на рисунке 6.

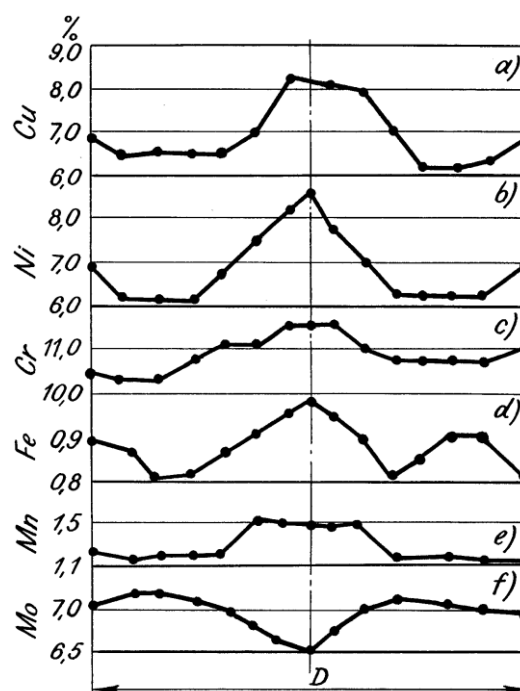


Рисунок 6 – Изменение содержания легирующего элемента в поперечном сечении слитка, выплавляемого в неизменных условиях: (а) Cu в слитке Ti-8Cu с диаметром 380 мм; (б) Ni в слитке Ti-8Ni с диаметром 380 мм; (с) Cr в слитке BT15 с диаметром 380 мм; (д) Fe в слитке BT22 с диаметром 380 мм; (е) Mn в слитке OT4 с диаметром 850 мм; (ф) Mo в слитке BT15 с диаметром 380 мм.

Последними технологическими достижениями для выплавки являются электронно-лучевая плавка (ЭЛП) и плазменно-дуговая плавка (ПДП). Таким образом, титановые сплавы могут быть получены по новым технологиям для обеспечения потребности большинства запросов аэрокосмической отрасли[58-62,66-68]. Типичная плазменно-дуговая печь (ПДП) схематически показана на рисунке 7. Она может быть разделена на три зоны: система подачи материала, отсек плавления и слиточная станция. Все три области находятся в инертной среде для минимизации загрязнения атмосферой; кислород и азот легко могут быть поглощены титаном. Для работы в инертной атмосфере цепочкой вакуумных насосов откачивают систему до 1,5 Па, а затем печь заполняют гелием под давлением 101 000 Па (или 1 атмосфера) или выше, чтобы позволить плазматронам начать работать. Во время плавки, динамичная среда устанавливается за счет баланса между газом, вводящимся через плазматрон, и скоростью откачки или давлением предохранительного клапана. Как правило,

поддерживают небольшое положительное давление, хотя возможны и уровни ниже атмосферного. [83-87]

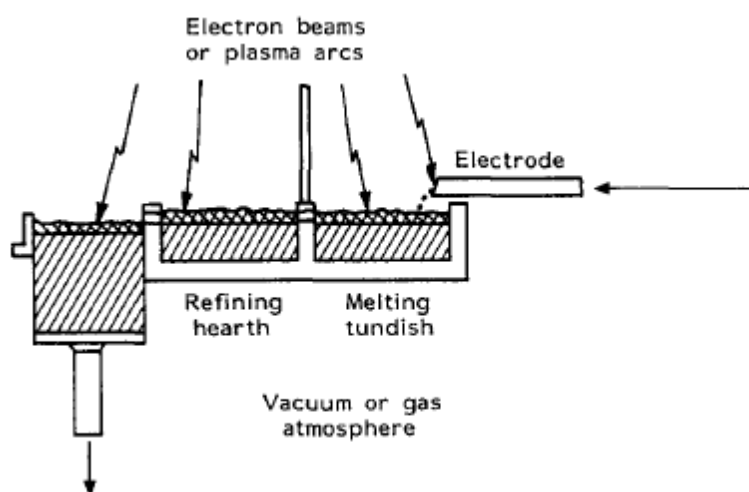


Рисунок 7 – Схема электронно-лучевой и плазменной тигельной выплавки

1.4.1.2 Технические преимущества и положение на рынке

Как было уже отмечено, на сегодняшний день существует несколько способов получения слитков титана: вакуумно-дуговой переплав (ВДП), электронно-лучевой переплав (ЭЛП), вакуумно-индукционный переплав (ВИП), плазменно-дуговой переплав (ПДП), электрошлаковый переплав (ЭШП) а также различные комбинации этих способов. При этом широкое промышленное применение нашли лишь ВДП и ЭЛП. ВИП и ЭШП не позволяют обеспечить достаточную чистоту металла от вредных примесей и газов, а ПДП по схеме плавки мало чем отличается от ЭЛП, уступая ей в надежности и, опять же, чистоте металла [88].

Процесс переплава одним циклом (ЭЛП/ПДП) сокращает количество шагов, что позволяет увеличить производство, и сэкономить время и энергию в то же время. По сравнению с обычным тройным вакуумно-дуговым переплавом (ВДП), его производительность гораздо выше. Производство партии из 3-7 тонн титана требует больше, чем 20-25 дней при двойном переплаве ВДП, в то время как использование метода выплавки одним циклом ЭЛП может производить более 15

тонн титана в течение 14 дней. ЭЛП и ПДП могут использовать маленькие кусочки и отходы с низкой чистотой, что будет способствовать покрытию спроса на титан. Хотя в обоих процессах труднее контролировать химический состав продуктов, это решаемая задача. Преимущества методов плавления одним циклом очень подходят для массового производства, хотя эти процессы не подходят для небольших количеств специальных сплавов [60-61,63-65,67,68,89]. В таблице 9 представлено изменение состава титана при ЭЛП. В таблице 10 показаны значения газовых примесей в титане после ВДП и ЭЛП.

Таблица 9 – Экспериментальные значения для титана при ЭЛП [90]

№	Параметры процесса				Ci (ppm)									
	P, кВт	T, К	v_c , мм/с	τ , мин	O	Al	V	Fe	Si	Mn	Ni	Cr	Ca	Cu
1	11.25	2370	0.05	11.85	520	400	300	1200	200	30	220	120	40	30
2	11.25	2370	0.10	5.68	320	400	300	1200	200	30	260	140	40	50
3	11.25	2370	0.15	4.95	480	400	300	900	200	30	230	150	30	20
4	15.00	2460	0.05	10.45	660	400	300	1000	200	30	220	120	40	30
5	15.00	2460	0.10	4.54	660	400	300	1000	200	30	250	100	30	20
6	15.00	2460	0.15	2.78	430	500	300	900	200	30	240	140	30	40
7	18.75	2670	0.05	9.98	410	500	300	1100	200	30	250	100	40	20
8	18.75	2670	0.10	4.50	310	400	300	1100	200	30	240	120	40	30
9	18.75	2670	0.15	3.32	420	500	300	1000	200	30	230	130	40	30
Исходные концентрации					1500	600	300	1200	200	55	300	450	100	100

Таблица 10 – Содержание газовых примесей в титане после ВДП и ЭЛП [91]

Металл	Способ плавки	Содержание примеси, мас. %		
		Кислород	Водород	Азот
Титан	ВДП	0,068	0,0015	0,0177
	ЭЛП	0,066	0,0006	0,0066

Каждый метод обладает своими особенностями, от которых зависит качество получаемого металла. Например, от рабочих температуры и давления зависит испарение элементов, то есть изменение химического состава. В таблице 11 и на рисунке 8 представлены свойства материалов влияющие на параметры процесса.

Таблица 11 – Величины длин свободного пробега, упругостей паров и температур плавления металлов IVA группы

Металл	Тпл., К	$p_{\text{пар}}$, мм рт.ст.	l , см	$p_{\text{пар}}=10^{-2}$ мм.рт.ст. при T , К
Ti	1940	$3,7 \cdot 10^{-3}$	3,6	2010
Zr	2125	$1,4 \cdot 10^{-3}$	857	2670
Hf	2495	$1,0 \cdot 10^{-3}$	14,4	2670

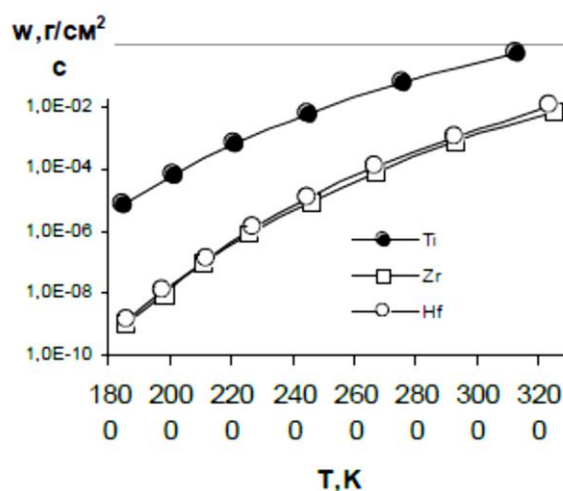


Рисунок 8 – Изменение скорости испарения титана, циркония и гафния в зависимости от температуры [92]

В процессах жидкий металл по существу находится в сплошной "корке" металла (гарнисаже), который в свою очередь удерживается в водоохлаждаемой медной форме. Необходимая тепловая энергия подается с помощью дуги постоянного тока, электронным пучком или плазмой. Способ вакуумного дугового переплава (ВДП) первоначально имел преимущество перед электрошлаковым переплавом (ЭШП) в том, что он может дать более высокие скорости охлаждения в слитке и, следовательно, обеспечивает меньшую сегрегацию. Эта особенность по-прежнему определяет продолжающееся использование метода, особенно в сплавах, которые очень чувствительны к сегрегации. [93-132]

Стоит обратить внимание на самый распространенный метод получения слитка – ВДП. Моделирование [133-134] показало, что ванна кристаллизуемого слитка имеет три основные характеристики:

- глубина ванны, которая обычно больше, чем диаметр слитка, и может превышать его в два раза;
- небольшая область, которая сильно перегрета ($+200^{\circ}\text{C}$), при том, что большая часть ванны относительно близка к температуре ликвидуса;
- перемешивание жидкого металла, которое обусловлено сочетанием электромагнитных сил, плавучести, массового потока и сил Марангони.

В этой ванне, растворение частиц будет иметь спектр временно-температурных линий. Но по части этого спектра видно, что короткое время пребывания (несколько секунд) в жидкой ванне будет способствовать тому, что частицы материала будут проходить через процесс по существу без изменений. Следует отметить, что в производстве сплавов можно наблюдать частицы нерасплавленной губки титана в конечном продукте, что свидетельствует о коротком времени пребывания в процессе ВДП. Возможны различные изменения параметров ВДП. Например, может быть увеличена глубина бассейна за счет увеличения скорости плавления, или введено требование к шихте (использование только небольших кусков губки) при формировании электрода. Но в целом эти изменения приносят с собой либо финансовые или технические издержки, которые неприемлемы. И они служат только для уменьшения статистической вероятности сохранения частиц, а не для обеспечения полного удаления проблемы. Именно эта ситуация вызывает необходимость разработки альтернативных процессов для замены ВДП, например, на печь с холодным тиглем с дополнительным источником нагрева в виде плазмы или электронного луча.

Процессы плавления в холодном тигле широко обсуждались в литературе [135, 136] и имеют принципиальное преимущество, так как источник тепла не зависит от скорости плавления и поэтому они могут работать в условиях, позволяющих пребывать требуемое время в жидкой фазе. Для ЕВСНМ

(электронно-лучевой переплав в холодном тигле) был проанализирован тепловой и массовый поток во время плавки [137]. Вычисления пространственного распределения траекторий частиц в тигле в различных условиях плавления показали перспективность применения такой технологии для производства титановых сплавов. Но такая технология еще не получила серьезного коммерческого применения в мире.

В целом, методы плавления одним циклом добились коммерческого применения, которое вряд ли приведет к большим изменениям на рынке. Поскольку этот процесс требует много капиталовложений крупнейших производителей титана. Эти процессы могут только медленно проникнуть на рынок. Тем не менее, из-за высокой рыночной цены титана, производители расширяют производственные мощности, и методы плавления одним циклом должны стать новым широко используемым процессом в ближайшем будущем [89,138,139]. Для такого процесса, самым большим препятствием, по-прежнему, является получение сертификации. Боинг и TIMET проводили переговоры по стандартизации метода плавления одним циклом на протяжении ряда лет, но до сих пор не смогли достичь консенсуса. И обе стороны считают, что они были недалеко от соглашения, которое подразумевает, что признание метода плавления одним циклом стало более важным, чем ранее. Тем не менее, даже при успешном продвижении метода плавления одним циклом, клиент, по-прежнему не сможет довольствоваться ценой на титан в краткосрочной перспективе. Маркет-мейкеры заинтересованы сохранить стоимость титана в будущем, с целью аккумуляции дополнительной прибыли в дефиците [138-139]. Адаптация может произойти только после спада на рынке, и тогда снижение стоимости будет ощутимо и для конечного пользователя (в том числе производителей самолетов).

1.4.2 Твердофазное изготовление деталей свободной формы (3D-печать)

Производства произвольной формы (FSM) заключается в использовании точечного источника тепла для расплавления титанового слоя, слой за слоем, чтобы производить сложные трехмерные детали. Порошки титана также могут

быть использованы в качестве исходного материала для построения изделия. Arcam и AEROMET и многие другие компании разработали эту технику, как правило, используя электронный луч или лазерный луч в качестве источника тепла [139].

По сравнению с существующей технологией производства скорость изготовления компонентов этими процессами высока, что приводит к меньшим потерям энергии. Несмотря на эти преимущества, затраты на такое производство все еще выше, чем у обычных методов. В основном это связано с такими факторами, как требования по рабочему персоналу и технологиям. Эта технология в основном подходит для изготовления мелких деталей, на долю которых приходится лишь небольшая часть авиационных материалов. Так ограничение в применении не позволяет реализовать весь экономический потенциал технологии.

Эта технология была разработана совместно компанией AEROMET, компанией Boeing и Агентством перспективных исследований Министерства обороны США и была применена в компании AEROMET. В рамках контракта с Boeing, AEROMET делает ряд компонентов крыла истребителей F/A-18, и готово сертифицировать их производства и использования [138,140-143]. Хотя AEROMET закрылась в 2005 году, эксперты считают, что подобная технология была применена для производства деталей военных самолетов [60,138,144].

1.4.3 Технологии производства титановых изделий порошковой металлургией

Порошковая металлургия (Р/М) не является новой технологией. Это совершенно другой способ производства титановых деталей с помощью другого оборудования: производство изделий методом порошковой металлургии позволяет использовать порошки вместо губчатого титана. Как отработанная технология, она широко применяется к другим металлам, но применение для титана ограничено. Есть несколько способов для производства изделий из порошка:

-литье металлических порошков под давлением (MIM), где используется связующее вещество для склеивания порошка, которое удаляется в процессе нагрева;

-прямой порошковый прокат (DPR), который может быть описан следующим образом: порошки прокатываются в лист, а затем нагревают и спекают;

- горячее изостатическое прессование (HIP), заключающееся в том, что порошки под давлением нагреваются в форме готового изделия. Все эти процессы являются отработанными, и в настоящее время используется для производства небольшого количества деталей [59-62,64,66-68].

Порошковая металлургия требует меньшего расхода энергии и ресурсов, связанных с традиционным производством, как ВДП (вакуумно-дуговой переплав), ЭЛП (электронно-лучевой плавки) или ПДП (плазменная плавка); порошки могут быть непосредственно прокатаны в любую форму или отдельное изделие, выход годного более высокий. Этот процесс также может производить заготовки близкой формы к готовым деталям и изделиям, и уменьшить отходы традиционного производства компонентов. Этот процесс обычно сопровождается несколькими шагами улучшения производства.

Тем не менее, порошковая металлургия действительно имеет следующие проблемы. Первой из них является контроль загрязнения, и это будет представлять особую проблему для воздушного металла, так как любое загрязнение может сделать металл ненадлежащим для применения в аэрокосмических изделиях, поэтому он должен производиться в условиях чистой комнаты. Кроме того, порошком все еще трудно изготовить большие изделия, а эти изделия отвечают за важные части самолета, использующие титан. Наконец, титановый порошок является горючим, взрывчатым веществом, что приводит к трудностям в изготовлении большого количества порошков. Хотя порошок сейчас имеет только нишу на рынке, но, кажется, экономика порошковой металлургии титана сделает эти процессы очень привлекательным.

Высокие стандарты проектирования конструкции самолета затрудняют появление порошковой металлургии титана на авиационном рынке, поэтому она может появиться в военных аппаратах, и требования не менее строгие. Хотя это не влияет напрямую на авиационный рынок, но это может снизить цены за счет сокращения спроса на титановую губку. РМ наиболее благоприятно выходит на авиационный рынок в качестве нового производства проката, для готовой продукции применять существующие технологии производства. Это, в конечном счете, может быть использовано, чтобы представить ограниченное применение фюзеляжа близкой формы к готовому изделию и других форм производства. Наибольшее влияние на скорость введения порошковой металлургии будет иметь сертификат на материалы. Поэтому затраты и трудности процесса сертификации приводят авиационные компании к старанию избежать использование изделий порошковой металлургии пока они не найдут важного применения в других отраслях.

1.4.4 Металлургия гранул

Особое внимание хотелось бы обратить на бурно развивающуюся технологию порошковой металлургии – металлургию гранул. Наиболее широкое применение для изготовления гранул получили два способа:

- распыление струи расплава инертным газом высокого давления;
- центробежное распыление расходуемого слитка.

При распылении инертным газом высокого давления исходный расплав получают индукционной плавкой в керамическом тигле. Современные методы фильтрации жидкого металла позволяют заметно снизить в нем количество неметаллических включений, но их содержание в полученных гранулах выше, чем в случае центробежного распыления расходуемого слитка, изготовленного с использованием двойного (ВИ + ВДП, ВИ + ЭШП, ВИ + ЭЛП) вакуумного переплава (таблица 18) [6,70].

Технологический процесс изготовления изделий методом гранульной металлургии можно разделить на пять этапов:

- Сверхбыстрая кристаллизация расплава с целью получения порошков сферической формы (гранул), затвердевание металлического расплава происходит с большими скоростями (до 10^6 град/с);
- Рассев и сепарация по заданному гранулометрическому составу;
- Заполнение в вакууме порошком необходимого гранулометрического состава специально изготовленных капсул максимально приближенных по форме к конечному изделию (net-shaped технология);
- Газостатическая обработка полученной заготовки (Компактирование);
- Мехобработка.

Усложнение легирования жаропрочных сплавов и связанное с этим резкое снижение пластичности слитков, и как следствие, ухудшение их деформируемости вызвано уменьшением эффективности гомогенизации (поскольку усиливается дендритная и зональная неоднородность слитка, возникают поры и трещины). Все это, несмотря на использование новейших методов литья, становится препятствием на пути промышленного освоения новых, более легированных жаропрочных сплавов [6].

В дисперсионно-твердеющих сплавах реализация этих требований достигается направленным комплексным легированием, приводящим как к усложнению состава и измельчению частиц упрочняющих фаз, выделяющихся из пересыщенного твердого раствора при старении, так и к замедлению их коагуляции при высоких температурах вследствие торможения диффузионных процессов в матричном сложнолегированном твердом растворе.

Металлургия гранул позволяет получать частицы с различной степенью дисперсности структурных составляющих. Благодаря особенностям строения гранул компактный материал характеризуется однородной мелкозернистой структурой. Следовательно, в процессе металлургии гранул успешно решаются задачи: получение изделий с заданной геометрией и обеспечение в них необходимого структурного состояния. Возможность изменять температуру компактирования позволяет регулировать интенсивность процессов диффузии на

контактной поверхности гранул, воздействовать на протекание процессов рекристаллизации не только в объеме отдельных гранул, но и в объеме всего металла и, таким образом, увеличивать прочность границ гранул. При этом следует иметь в виду, что повышение температуры выше критической ведет к огрублению структуры и потере тех преимуществ, которые создаются процессом металлургии гранул.

В проблеме дальнейшего увеличения жаропрочности сплавов для деталей и узлов ЖРД важным направлением является изыскание новых систем легирования, позволяющих повысить эксплуатационные характеристики. Решение этой задачи для титановых сплавов методами традиционной металлургии связано со значительными трудностями получения слитков больших размеров без резко выраженной ликвационной неоднородности. Гранульная металлургия дает возможность устранить дендритную и зональную ликвационную неоднородность, предотвратить выделение грубых скоплений избыточных фаз, имеющих место в слитках. Кроме того, высокие скорости охлаждения при кристаллизации частиц позволяют получать пересыщенные твердые растворы и, таким образом, расширять пределы легирования.

Но следует отметить, что получение качественных изделий из титановых сплавов методом металлургии гранул непосредственно связано с этапом выплавки титановых электродов (слитков), используемых в процессе центробежного распыления вращающейся заготовки. Гранулы, по сути, являющиеся микро слитками, наследуют состав литого слитка. Таким образом, решить задачу повышения жаропрочности титановых сплавов возможно лишь комплексным совершенствованием технологии, включая этапы получения лигатур для введения легирующих элементов и выплавку непосредственно самих слитков – заготовок.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1 существует большое количество отечественных и зарубежных сплавов, обладающих различным комплексом свойств. Сплав выбирается в зависимости от назначения изделия, в котором он будет применяться, и свойств, которые он должен обеспечивать.

2 свойства сплава зависят от системы легирования. Высокотемпературные свойства обеспечиваются повышенным содержанием тугоплавких элементов. Дальнейшее повышение жаропрочности и жаростойкости титановых сплавов неразрывно связано с повышением содержания тугоплавких элементов в составе сплава.

3 нагрев титана и сплавов сопровождается интенсивным поглощением водорода, кислорода и азота который начитается при температурах 250°C, 400°C и 600°C, соответственно. Эти элементы понижают эксплуатационные свойства сплава, а поэтому во время производства титановых сплавов должны быть созданы условия, препятствующие взаимодействию металла с этими газами.

4 существует большое разнообразие методов производства как самих титановых сплавов, так и изделий из них. Самым распространенным, а главное сертифицированным для изделий ответственного назначения методом получения слитка является технология тройного вакуумно-дугового переплава. В процессе производства часто наблюдается негомогенность слитка. Для изделий ракетно-космической техники применяются жаростойкие и жаропрочные титановые сплавы. Для обеспечения гомогенности сложно профильных деталей применяется гранульная технология, исходным сырьем для которой является слиток. Гранулы, по сути, являющиеся микро слитками, наследуют состав литого слитка, поэтому к слитку предъявляются повышенные требования по однородности.

5 Необходима разработка режима легирования жаропрочного титанового сплава позволяющая получать гомогенный слиток после вакуумно-дугового переплава. Также необходимо обеспечить требуемые значения по примесям (кислород, азот, водород) на всех этапах технологии.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследуемый сплав и шихтовые материалы для его получения

Сплавом, для которого решалась проблема получения качественного изделия методом классической металлургии + металлургия гранул, является титановый сплав СТ6У. Оценка применимости сплава СТ6У для изделий ракетно-космической техники, свойства сплава, полученного по этой технологии, сравнивались с двумя аналогами, применяемыми в металлургии гранул, – сплавами ВТ18У и ВТ25У. Состав сплавов приведен в таблице 12.

Таблица 12 – Химический состав сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У

Марка сплава	НТД	Основные элементы, %										
		Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Nb	Si	Cr	W	Fe	C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ВТ18У	по ОСТ 1 90013-81	Осн.	6,2	2,0	3,5	0,4	0,5	0,1	–	–	0,2	0,1
			–	–	–	–	–	–				
			7,3	3,0	4,5	1,0	1,5	0,3				
ВТ25У	по ОСТ 1 90013-81	Осн.	6,0	1,0	3,0	3,5	–	0,2	–	0,4	0,2	0,1
			–	–	–	–				–		
			7,0	2,5	4,5	4,5				1,5		
СТ6У	Патент №2396366	Осн.	6,0	–	2,5	–	–	0,15	–	5,0	0,3	0,1
			–		–					–		
			7,5		3,5					6,5		

Для производства вольфрам- титан- алюминиевой (ВТА-2) лигатуры применялись следующие шихтовые материалы (рисунок 9):

- алюминий в чушках марки А99 по ГОСТ 11069-2001;
- вольфрам в прутках Ø 5 мм марки В по ТУ 48-19-39-95;
- титан в прутках Ø 10 мм марки ВТ1-0 по ОСТ 1 90173-75;
- гафний йодидный по ГОСТ 22517-77.



Титан



Гафний



Вольфрам



Алюминий

Рисунок 9 – Шихтовые материалы для производства лигатуры

Для производства титанового сплава СТ6У применялись следующие шихтовые материалы (рисунок 10):

- титановая губка ТГ-90 по ГОСТ 17746-79;
- лигатура ВТА-2;
- алюминий в чушках марки А99 по ГОСТ 11069-2001;
- цирконий йодидный по ТУ 95.46-82.



Титан



Лигатура ВТА-2



Цирконий



Алюминий

Рисунок 10 – Шихтовые материалы для производства сплава СТ6У

2.2 Используемое оборудование для производства

2.2.1 Производство лигатуры

Изготовление лигатуры производят в вакуумной дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом с медным водоохлаждаемым кристаллизатором (рисунок 11). Сначала шихту помещают в кристаллизатор, печь закрывают и начинают вакуумировать до остаточного давления ($0,01 \div 0,05$ мм рт. ст.), по достижении этой степени разряжения в рабочее пространство напускают аргон до давления равного одной атмосфере. На первом этапе сплавляют титан и алюминий в соотношении, которое соответствует их содержанию в лигатуре, до состояния, при котором должно произойти полное растворение шихтовых материалов с образованием единого слитка, при этом алюминий помещают на дно медного кристаллизатора, а на него титан, обладающий более высокой температурой плавления. Сила тока дуги между материалом и электродом составляла $750 \div 1000$ А, при этом время плавки составляло $2 \div 7$ минут, температура расплава на $40 \div 50^\circ\text{C}$ выше температуры ликвидус сплава Ti-Al. Потом к слитку Ti-Al добавляют необходимое количество вольфрама, который размещается над слитком Ti-Al сплава, и гафния.

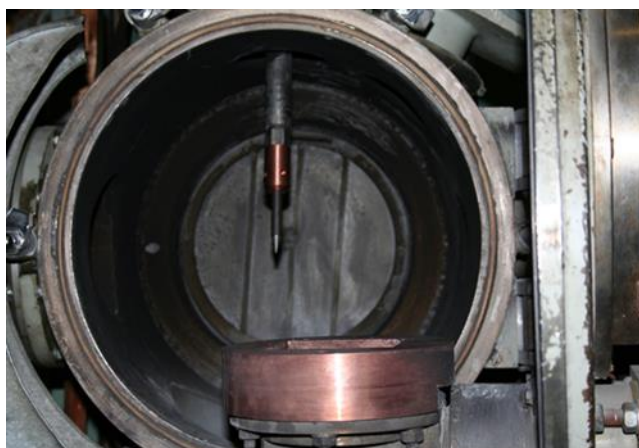


Рисунок 11 – Вакуумно-дуговая печь с нерасходуемым вольфрамовым электродом

Температура расплава составляет 1750÷1850°C. Слиток извлекают из кристаллизатора, переворачивают и подвергают повторному переплаву для усреднения его химического состава.

Размол исходных слитков лигатуры проводили в два этапа.

На первом этапе (предварительное измельчение) слитки мололи в щековой дробилке ВВ 300 (рисунок 12). Характеристики дробилки представлены в таблице 13. Принципиальная схема дробилки представлена на рисунке 13.



Рисунок 12 – Дробилка щековая

Таблица 13 – Характеристики щековой дробилки ВВ 300

Параметр	Значение
Принцип измельчения	давление
Исходный размер частиц	< 130 mm
Конечная тонкость	< 5 mm
Ширина щеки	138 x 198 mm
Установка ширины щели	1 - 40 mm
Отображение ширины щели	шкала
Регулировка нулевой точки	да
Воронка на петлях	да
Система для удаления пыли	да
Объем приемного сосуда	27.5 l / 35.4 l
Привод	3-фазный двигатель
Мощность привода	3.0 kW
Система безопасности	IP 54
Ш x В x Гл в закрытом виде	670 x 1450 x 1600 mm
Вес нетто	~ 700 kg
Standards	CE

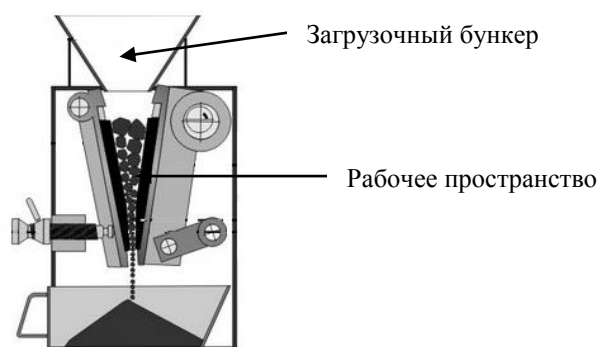


Рисунок 13 – Схема щековой дробилки

Материал подается в загрузочный бункер, откуда поступает в рабочее пространство между дробящими щеками. При вращении эксцентрикового вала подвижная щека перемещается относительно неподвижной, обеспечивая дробление и разгрузку материала. Щеки образуют клинообразную форму камеры дробления, в которой материал под действием силы тяжести после разрушения продвигается от верхней части, в которую загружают крупные куски, до выходной (разгрузочной) щели. Боковые стенки в процессе дробления не участвовали. Принцип работы щековой дробилки основан на сжатии рабочими поверхностями (щеками) материала, что приводит к возникновению больших напряжений сжатия и сдвига, разрушающих материал. При сближении щек материал измельчается, при отходе подвижной щеки - перемещается в дробилке и разгружается. Заклинивание сухого материала в нижней части зоны дробления исключено вследствие наличия значительных сдвиговых усилий. В силу больших нормальных и сдвиговых напряжений материал в щековой дробилке разрушается с образованием вытянутых кусков-пластин. Поэтому материал по одному из характерных направлений проходит через разгрузочную щель, а по двум другим может превышать размер щели. При этом в точках контакта материала со щеками дробилки происходит интенсивный локальный разогрев, вызывающий неконтролируемое окисление поверхности материала (лигатуры). Чем интенсивнее процесс размола, тем сильнее разогрев и, следовательно, возможное окисление кусков лигатуры.

После размола лигатуру рассеивали на ситах с размером ячеек 5 и 15 мм. Отсеянную крупу размером менее 5 мм отправляли на переплав вакуумно-дуговым методом в слитки и заново размалывали по вышеуказанной технологии.

Отсеянные куски размером более 15 мм загружали в шаровую мельницу МШК-700В фирмы ООО "РОТЕКС" (рисунок 14), в которой проводят окончательное измельчение (второй этап размола) в контейнерах с твердосплавными шарами в среде аргона. Для размола в данном случае использовали стандартный процесс согласно технологической инструкции на данную мельницу.



Рисунок 14 – Шаровая мельница консольная МШК-700 В

После размола лигатуру заново рассеивали на ситах с размером ячеек 5 и 15 мм. Отсеянную крупу размером менее 5 мм также отправляли на переплав вакуумно-дуговым методом в слитки и заново размалывали по вышеуказанной технологии. Отсеянные куски размером более 15 мм загружали в шаровую мельницу для повторного измельчения и последующего отсева. Данную процедуру выполняли до момента полного прохождения (просева) всей размолотой лигатуры через сито с ячейкой 15 мм.

Для обеспечения равномерности химического состава размолотой лигатуры применяли усреднение. Для выполнения данной операции использовали валковый

смеситель с контейнером из алюминия (рисунок 15), что позволило исключить загрязнение лигатуры недопустимыми продуктами износа контейнера (например: железо, углерод и т.д.).



Рисунок 15 – Алюминиевый контейнер валкового смесителя

2.2.2 Производство слитка

Производство слитков осуществлялось на оборудовании и по технологии ОАО «СМК», г. Ступино.

Расходуемые электроды (рисунок 16) изготавливаются на вертикальном гидравлическом прессе усилием 1500 т.с. (рисунок 17) методом порционного непрерывного прессования через проходную конусную матрицу. Температура прессования $260 \div 300^{\circ}\text{C}$, давление 150 атм.



Рисунок 16 – Расходуемый электрод



Рисунок 17 – вертикальный гидравлический пресс

В каждом прессованном электроде 31 навеска по 6 кг каждая. Композиция химических элементов каждой навески полностью соответствует заданному химическому составу, что обеспечивает гарантированную однородность химического состава по длине и сечению электрода.

Размеры и масса расходного электрода: $\varnothing 190 \times 1600 \div 1700$ мм, $178 \div 191$ кг.

Выплавка слитков производится методом вакуумно-дуговой плавки с расходуемым электродом. Слиток выплавляется методом 3-го переплава и имеет следующие геометрические «черновые» размеры и массу:

- 1-ый переплав: $\varnothing 280 \times 700 \div 800$ мм, масса – 178, 191, 184, 185, 184, 188 кг;
- 2-ой переплав: $\varnothing 350 \times 1100 \div 1200$ мм, масса – 550 и 558 кг;
- 3-ый переплав: $\varnothing 460 \times 1300 \div 1400$ мм, масса – 1103 кг (чистовой вес 949 кг)

Электродом при первом переплаве служит прессованный расходный электрод, при втором переплаве – слитки 1-го переплава в количестве 3-х шт. (рисунок 16), при третьем переплаве – слитки 2-го переплава в количестве 2-х шт. Расходуемый электрод приваривается к управляющей штанге печи дуговой сваркой в вакууме.



Рисунок 18 – Слиток второго переплава

Для обеспечения перемешивания жидкого металла и исключения перебрасывания дуги на кристаллизатор все вакуумно-дуговые печи (П-250М и РЭ-150) оснащены электромагнитными соленоидами, имеющими возможность работы в режимах знакопеременного магнитного поля. На всех вакуумно-дуговых печах имеются устройства, обеспечивающие автоматическую корректировку заданной длины дуги, т.е. соблюдение в автоматическом режиме заданных

технологических параметров плавления. Уменьшение величины усадочной раковины достигается путем снижением силы тока до 1,5 кА за 5 минут до конца плавки. Основные технологические параметры плавления титановых сплавов (вакуум, сила тока, величина напряжения, время плавления) выведены на компьютер, находящийся в технологическом бюро, что позволяет вести ежедневный и объективный контроль соблюдения требований технологического процесса. Параметры плавки представлены в таблице 14.

Таблице 14 – Параметры плавки

Параметр	Значение
сила тока	7 ÷ 9 кА (1-ый переплав) 12 ÷ 14 кА (2-ой переплав); 14 ÷ 16 кА (3-ий переплавы).
напряжение	35 ÷ 40В (1-ый – 3-ий переплавы).
время плавки	35 ÷ 40 мин (1-ый переплав); 40 ÷ 60 мин (2-ой и 3-ий переплавы).
температура плавки (в зоне дуги)	3000°C.
зазор между электродом и «затравкой»	10 мм.
зазор между электродом и стенкой кристаллизатора	35 мм
рабочий вакуум	0,5 ÷ 0,6 Па
остаточное давление	25 Па (1-ый переплав); 20,3 Па (2-ой переплав); 18,5 Па (3-ий переплавы).

Охлаждение слитков после выплавки производится в среде гелия до температуры 450 ÷ 500°C в течение 40–60 мин.

После выгрузки слитков из печи производится их мойка и очистка от хлорида магния (MgCl) на специальной машине с помощью металлических щеток с последующей механической обработкой.



Рисунок 19 – Внешний вид слитка после механической обработки

Механическая обработка слитка производится на токарных станках (РТ 503 и М165) при температуре слитка $250 \div 400^{\circ}\text{C}$ и заключается в удалении с боковой поверхности литейной корки (короны) и усадочной раковины (торцовка).

Ковка технологических проб велась на молоте модели М 415 А.

Для производства электрода диаметром 60мм применялся стан 100 винтовой прокатки кафедры ТОТП НИТУ «МИСиС» (рисунок 20).



Рисунок 20 – СТАН МИСИС 100

Стан предназначен для обработки давлением методом горячей радиально-сдвиговой деформации сплошных заготовок круглого сечения и получения готового проката с высокими требованиями к точности и чистоте поверхности из углеродистых, легированных, высоколегированных сталей, а так же цветных металлов и сплавов, включая сплавы титана.

2.2.3 Металлургия гранул

Полученные прутки распылялись на установке центробежного распыления УЦР-2 (рисунок 21) в соответствии с разработанным технологическим процессом с целью получения гранул (ТУ 1791-510-56897835-2011 ОАО «Композит»). Также получены гранулы титановых сплавов BT18У и BT25У.



Рисунок 21 – Установка центробежного распыления

Следующая операция – это компактирование. Для этой операции использовали газостат HIRP70/150-200-1300 фирмы ABRA, Швейцария (рисунок 22). Для каждого сплава отрабатывались режимы горячего изостатического прессования: температура, выдержка, давление.



Рисунок 22 – Газостат HIRP70/150-200-1300

2.3 Методы исследования структуры, определения химии и проведения испытаний

Контроль качества получаемого материала осуществлялся с помощью светового микроскопа Axio Vert.A1 (рисунок 23) и электронного микроскопа JeolJSM – 6610LV (рисунок 24), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergyFeatureXT, а также волнодисперсионным спектрометром INCAWave 500 (оба производства компании OxfordInstruments).



Рисунок 23 –Микроскоп Axio Vert.A1



Рисунок 24 – Микроскоп JeolJSM – 6610LV

Контроль химического состава осуществлялся с помощью портативного рентгенофлуоресцентного анализатора X-MET 7500 фирмы Oxford Instruments (рисунок 25). Также контроль проводился с помощью системы энергодисперсионного микроанализа INCA Energy Feature XT электронного микроскопа Jeol JSM – 6610LV.



Рисунок 25 – Рентгенофлуоресцентный анализатор X-MET 7500

Также контроль химического состава осуществляли на лабораторной площадке ФГУП «ВИМС». При этом для контроля состава лигатуры применяли следующие методы анализа: рентгеноспектральный, атомно-абсорбционный, метод восстановительного плавления, рентгенорадиометрический, и оборудование: рентгеноспектральный аналитический комплекс JMS-5300+LinkISIS («Jeol», Япония + «OxfordInstruments», Великобритания); атомно-абсорбционный спектрофотометр AAnalyst-100 («PerkinElmer», США); газоанализатор ONH-2000 («Eltra», Германия); рентгеновский анализатор SBS-50M («Грин Стар», Россия)

А для контроля состава сплава применяли методы анализа: рентгенофлуоресцентный, ИК-спектроскопии, метод восстановительного плавления, и оборудование: рентгенофлуоресцентный волновой последовательный спектрометр «MagiXPRO» («Philips», Голландия); анализатор углерода и серы CS-244 («Leco», США); газоанализатор ONH-2000 («Eltra», Германия).

Содержание кислорода контролировалось на газоанализаторе в соответствии ГОСТ 17745-90.

Съемку дифрактограмм проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 на $\text{Cu K}\alpha$ излучении с графитовым монохроматором в режиме пошагового сканирования (шаг 0.1° , экспозиция на точку - 5 с). Интервал съёмки $20^\circ\text{--}90^\circ 2\theta$.

Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась с использованием набора программ X-RAYS. Обработка дифрактограмм проводилась с использованием программ PHAN и PHAN% для качественного и количественного рентгенофазового анализов. Программы работают с Банком данных, содержащим более 110 тысяч карточек в формате картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Каждая карточка содержит необходимые для качественного и количественного анализов данные о наборе межплоскостных расстояний и интенсивностей линий, а также информацию о кристаллической системе, периоды решетки, число атомов в элементарной ячейке, условиях съемки и получения данной фазы.

Количественный фазовый анализ проводили методом подгонки экспериментального спектра линейной комбинацией теоретических спектров фаз и задаваемого полиномом фона (PHAN%). Этот метод основан на упрощенном методе Ритвельда. Значения объемных долей, полученных в результате минимизации функции рассогласования спектров, являются искомым результатом количественного анализа фаз, входящих в состав образца.

Контроль кратковременных механических свойств осуществлялся на установке TIRA-TEST 2300 при комнатной температуре по ОСТ 1497-84 и при повышенных температурах по ГОСТ 9651-84.

Исследование длительной прочности сплавов проводилось посредством испытаний на ползучесть плоских и цилиндрических образцов в изотермических условиях деформирования. В качестве испытательной машины были использованы машины для испытания на ползучесть ATS и серво гидравлическая установка Instron LX300, оснащенная изотермическим блоком (рисунок 26), в соответствии с ГОСТ 10145-81.



Рисунок 26 – Машины для испытания на ползучесть (а) – AST; б) Instron LX300)

2.4 Методика оценки применимости литейного сплава для металлургии гранул

Оценка состава сплава для применения в технологии металлургии гранул важна, потому что принципы легирования сплавов в разных технологиях отличаются. Для решения этих задач сегодня широко применяются методы компьютерного конструирования сплавов. Например, решением такой проблемы для литейных сплавов занимались и занимаются многие ученые, в том числе Петрушин Н.В., Каблов Е.Н., Логунов А.В., Оспенникова О.Г., Ларионов В.Н., Рубан А.В., Разумовский И.М., Разумовский В.И., Логачёва А.И. Принципы разрабатывают исходя из особенностей технологии, опираясь на эмпирические (экспериментальные) данные. Особенностью технологии металлургии гранул является мелкозернистая структура. А значит, слабым местом технологии металлургии гранул (это касается всех порошковых технологий) является высокотемпературная ползучесть (крип). Поэтому для обеспечения надежной

работы изделий система легирования гранулируемых сплавов должна содержать упрочняющие легирующие элементы.

Исходя из этого совместно с Рубаном А.В., Разумовским И.М., Разумовским В.И. и Логачёвой А.И. были проведены расчеты для определения таких элементов для сплавов на базе титана.

Для расчета энергии когезии использовались первопринципные методы, а именно, метод точных маффин-тин орбиталей (ТМТО), в основе которого лежит теория функционала плотности.

В теории функционала плотности для вычисления обмен-корреляционной энергии использовали приближение обобщенных градиентных поправок (GGA) с учетом Кулоновского экранирования. Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве проводилась согласно схеме, предложенной Монкхорстом и Паком. Для расчета энергии основного состояния было использовано разбиение $17 \times 17 \times 17$ k-точек. Эффектом локальной релаксации решетки пренебрегали. [145]

С одной стороны, рассчитанные значения энергии поверхностной сегрегации легирующих элементов и примесей позволят получить распределение элементов по значениям энергии сегрегации и выявить поверхностно-активные добавки.

С другой стороны, данные о поверхностной активности и парциальной молярной энергии когезии дают возможность выбрать среди потенциальных легирующих элементов такие добавки, которые будут способствовать увеличению сил межатомного взаимодействия в кристаллической решетке и тем самым «укреплять» дефекты. Это позволит развить концепцию «малолегирующих» добавок в рамках инженерии поверхностей раздела и использовать ее для оптимизации системы легирования сплавов на основе титана.

В терминологии первопринципного расчета энергия поверхностной сегрегации – это разница энергий примесного атома в объеме и на поверхность кристалла. Альтернативный (но при этом эквивалентный) способ сформулировать определение энергии сегрегации базируется на парциальных значениях полной и поверхностной энергий системы. В этом случае энергия, связывающая

сегрегацию атома B , находящегося в объеме и на поверхностном слое λ задается формулой:

$$E_{segr,\lambda}^B = \frac{dE_{surf}(A_{1-c_\lambda}B_{c_\lambda})}{dc_\lambda} \bigg|_{c_\lambda=0} \quad (1)$$

Где $E_{surf}(A_{1-c_\lambda}B_{c_\lambda})$ – поверхностная энергия системы, состоящей из $A_{1-c_\lambda}B_{c_\lambda}$ сплава, внедренного в слой чистого A , а

$$E_{surf}(A_{1-c_\lambda}B_{c_\lambda}) = \sum_{\lambda'} (E_{\lambda'} - E_{bulk}) - \mu c_\lambda \quad (2)$$

Здесь, $E_{\lambda'}$ - полная энергия на атом слоя λ' , E_{bulk} - полная энергия на атом подложки (host), а μ – эффективный химический потенциал компонента B на подложке A , который определен, как

$$\mu = \frac{dE_{bulk}(A_{1-c}B_c)}{dc} \bigg|_{c=0} \quad (3)$$

При подобных расчетах необходимо учесть перенос заряда на атомах вещества, например с помощью модели экранированной примеси, которая дает следующую поправку к электростатическому потенциалу:

$$V_{\lambda j}^{SIM} = e^2 q_{\lambda j} / R_{eff} \quad (4)$$

где – $q_{\lambda j}$ межслойный перенос заряда j –го компонента сплава, который определен как разница между результирующим зарядом самого компонента и средним результирующим зарядом в слое λ , а R_{eff} - расстояние до ближайшей координационной сферы. [146]

2.5 Расчет фазовых диаграмм

Расчеты фазовых диаграмм, построение политермических и изотермических сечений, а также линий кристаллизации проводили с помощью пакета программ «THERMO-CALC» (версия TCW-5, база данных TTTIAL).

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ГРАНУЛИРУЕМЫХ СПЛАВОВ. РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЛИГАТУРЫ, ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ И РАЗРАБОТКА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА.

3.1 Исследование влияния легирующих на свойства гранулируемых сплавов

Для выбора химического состава нового поколения жаропрочных титановых сплавов в настоящей работе использованы современные представления теории легирования, согласно которым сопротивление ползучести при повышенных температурах определяется силами связи атомов в матрице сплава и на границах зерен [147]. При этом в качестве характеристики сил межатомного взаимодействия в сплавах используются значения энергии когезии.

Энергию когезии сплава можно представить в виде суммы произведений парциальных молярных энергий когезии всех компонентов сплава на их концентрацию:

$$E_{coh} = \sum_i c_i \chi_i \equiv E_{coh}(0) \left(1 - \sum_i c_i\right) + \varepsilon. \quad (5)$$

где выделено значение $E_{coh}(0)$ - энергия когезии чистого растворителя. Здесь параметр $\chi_i = \partial E_{coh} / \partial c_i$ представляет собой парциальную молярную энергию когезии i -го компонента сплава и $\varepsilon = \sum_i c_i \chi_i$ - это суммарный вклад всех легирующих элементов в энергию когезии сплава. Таким образом, в сплавах характер влияния легирующих элементов на силы связи атомов в матрице будет определяться значениями парциальных молярных энергий когезии $\chi_i = \partial E_{coh} / \partial c_i$, которые рассчитываются методами электронной теории сплавов (Density Functional Theory, DFT).

Рассчитанные значения парциальной молярной энергии когезии (χ , рисунок 27) получены в настоящей работе не только для основной фазы ЖТС (α), но и для «остаточного аустенита» (β); для α - фазы рассчитаны также значения энергии поверхностной сегрегации (рисунок 28). Анализ состояния β - фазы в жаропрочных титановых сплавах является важным моментом исследований,

поскольку полиморфное превращение (β - α) в титановых сплавах не идет до конца, в сплавах сохраняется определенное количество высокотемпературной β - модификации, и легирующие элементы не должны существенно ухудшать характеристики β - фазы.

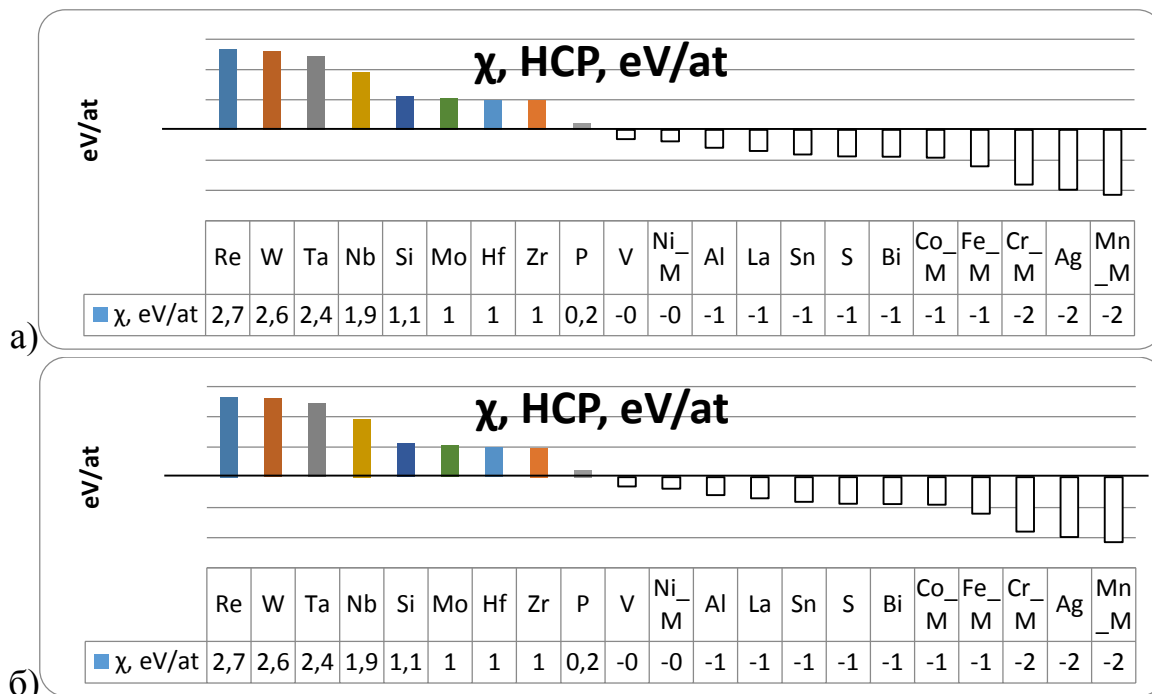


Рисунок 27 – Распределение легирующих элементов и примесей по значениям парциальной молярной энергии когезии в α - (а) и β -(б) фазах титановых сплавов

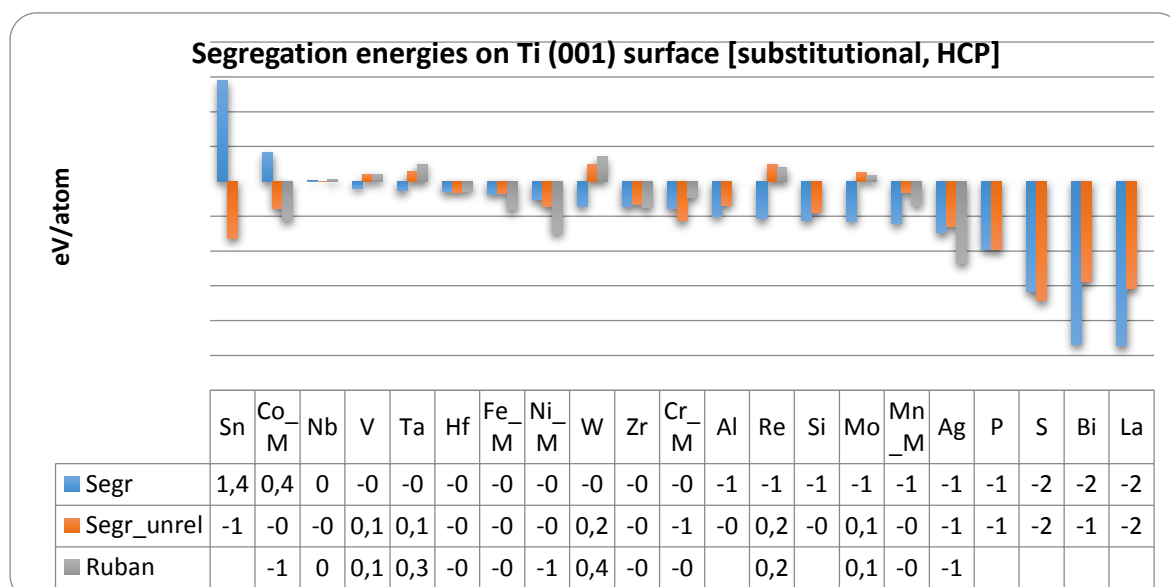


Рисунок 28 – Рассчитанные значения энергии поверхностной сегрегации легирующих элементов и примесей для (α) – фазы в титановых сплавах.

Данные, представленные на рисунках (27-28) позволяют сделать несколько важных выводов, касающихся особенностей системы легирования жаропрочных титановых сплавов.

Во-первых, в титановых сплавах, по-видимому, нецелесообразно вводить в систему легирования микролегирующие добавки группы лантаноидов подобно тому, как это делается в жаропрочных никелевых сплавах. Действительно, лантан (La) в титановых сплавах, хотя и обладает сильной тенденцией к образованию поверхностной сегрегации (о чем говорят относительно большие отрицательные значения энергии сегрегации, рисунок 28), одновременно вызывает существенное ослабление сил межатомного взаимодействия в основной α - фазе, рисунок 27.

Во-вторых, в качестве «малолегирующих» добавок, обладающих склонностью к сегрегации на поверхности и одновременно укрепляющих силы связи в кристаллических решетках α - и β - фаз, кроме отмеченных ранее Cu и Ni, представляют интерес молибден (Mo), кремний (Si) и гафний (Hf). Первые два элемента действительно используются для легирования некоторых ЖТС, а роль гафния необходимо исследовать экспериментально. Анализ распределения легирующих элементов по значениям парциальной молярной энергии когезии в β - фазе титановых сплавов, проведенный в данном разделе работы, по-видимому, дает основания исключить из системы «малолегирующих» добавок серебро (Ag): среди всех исследованных элементов Ag имеет самые низкие значения парциальной молярной энергии когезии в β - фазе, рисунок 27.

При переходе к гранулируемым жаропрочным титановым сплавам сохраняются требования к системе легирования сплава по упрочнению матрицы металла и границе зерна, но влияние границ начинает играть еще более важную роль. Ведь слабым местом технологии металлургии гранул (это касается всех порошковых технологий) является высокотемпературная ползучесть (крип). Поэтому для обеспечения надежной работы изделий система легирования гранулируемых сплавов должна содержать такие легирующие элементы, которые имеют большую склонность к образованию сегрегации на границе зерен и одновременно с этим упрочняют границы. Уточненные расчеты значений

парциальных молярных энергий когезии легирующих элементов представлены на рисунке 29. [147]

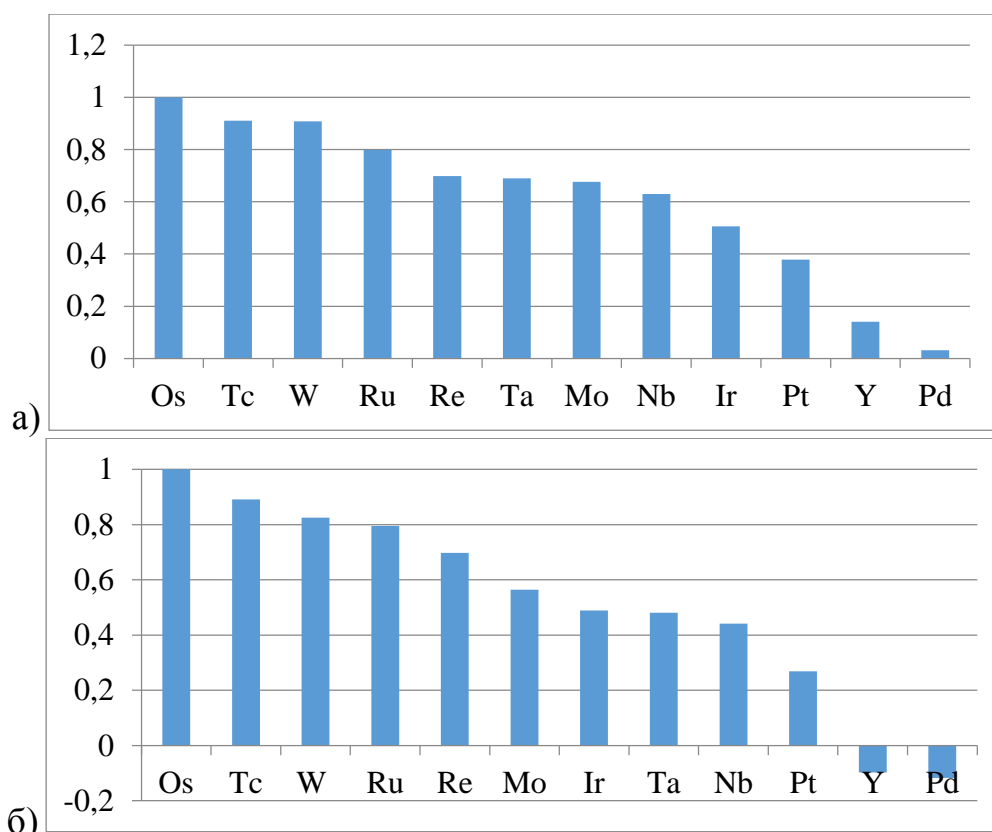


Рисунок 29 – Относительные значения парциальных энергий когезии легирующих элементов в титановых сплавах на основе α - (а) и β - (б) фазах

Таким образом, в работе были определены эффективные легирующие элементы для гранулируемых жаропрочных титановых сплавов. Это осмий, технеций, вольфрам, рутений, рений и т.д. Эти элементы упрочняют как α -Ti, так и β -Ti. Гранулируемые жаропрочные титановые сплавы с системой легирования, содержащей такие элементы, обладают высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах эксплуатации за счет упрочнения фаз и межфазных границ.

Титановый сплав СТ6У является (α + β)-сплавом, упрочненным вольфрамом. Исходя из проведенных расчетов, этот сплав является перспективным для применения в технологии гранульной металлургии без коррекции состава сплава.

Интересным видится дальнейшая разработка этого метода и переход от качественного анализа к количественному, что позволит создавать титановые сплавы с заданными свойствами.

Сбалансированная система легирования жаропрочных титановых сплавов, обеспечивая укрепление сил связи в объеме фаз и на поверхностях раздела, должна также минимизировать склонность сплавов к образованию интерметаллидных фаз, вызывающих охрупчивание. В качестве одного из критериев оценки сбалансированности системы легирования жаропрочных титановых сплавов можно использовать следующее эмпирическое соотношение [148]:

$$Al + 1/3 Sn + 1/6 Zr + 10 \cdot O_2 \leq 9 \quad (6)$$

Оригинальный подход к оценке сбалансированности системы легирования сплавов по отношению к процессу образования интерметаллидных фаз развивается в последнее десятилетие японскими исследователями [149,150,151]. Предложенный [149,150,151] метод включает в себя элементы метода PHACOMP, который используется для оценки склонности жаропрочных никелевых сплавов к образованию топологически плотноупакованных фаз (параметр Md), и отличается введением дополнительного параметра B0, характеризующего особенности электронной структуры легирующих элементов сплава.

Процедура использования (Md - B0) – метода для оценки сбалансированности системы легирования отечественных ЖТС, включая новые модификации сплавов, будет разработана на следующих этапах настоящей работы. Для этого необходимы результаты расчетов растворимости легирующих элементов в α - и β - фазах титановых сплавов; такие расчеты в настоящее время проводятся, но требуют проведения эксперимента.

Ряд эффективных легирующих элементов в титановых сплавах, рисунок 29, начинается с Os и Tc, которые обычно не используются при легировании по экологическим соображениям. Поэтому реально для увеличения сил связи в матрице рекомендуется легирование W и следующими за ним химическими элементами. Окончательный выбор системы легирования нового поколения ЖТС может быть проведен после полного завершения расчетов - результатов растворимости легирующих элементов в α - и β - фазах и уточнения некоторых уже полученных данных.

3.2 Разработка состава лигатуры, выбор технологии и разработка параметров процесса

Современная развивающаяся промышленность в условиях конкурентоспособной экономики и дефиците ресурсов ставит задачу разработки как новых сплавов, обладающих уникальным сочетанием физико-механических свойств, так и новых технологий их получения и обработки.

Основная доля получения сплавов приходится на методы классической металлургии, однако процесс легирования сопровождается рядом проблем. Например, достижение заданного химического состава осложняется угаром/испарением легирующих элементов в процессе выплавки. Обеспечение равномерного распределения легирующих элементов также затрудняется их ликвацией. Еще одной проблемой является высокие температуры плавления некоторых легирующих элементов.

Задача введения тугоплавких элементов требует ещё более детального рассмотрения. В настоящее время при разработке новых суперсплавов система легирования не обходится без таких тугоплавких металлов, как W, Mo, Nb.

Все промышленные титановые сплавы содержат алюминий, который повышает характеристики удельной жаропрочности (таблицы 15). К наиболее распространенным легирующим элементам в титановых сплавах относится молибден. Эквивалентным содержанием алюминия ($[Al]_{\text{экв}}$) и молибдена ($[Mo]_{\text{экв}}$) характеризуется α/β фазовая стабильность титановых сплавов.[10]

Почему же, несмотря на трудоемкость задачи, в системы легирования жаропрочных титановых сплавов вводят такие элементы как Mo, W, Re, Ta, Ru? Для ответа на этот вопрос в числе прочих факторов надо обратить внимание на "решеточную единицу энергии"[152]. Как видно из таблицы 15, эти элементы обладают наибольшей энергией и максимально увеличивают прочность межатомной связи кристаллических решеток фаз сплава, что важно для высокотемпературной прочности.

Таблицы 15 – Энергия элементов [152]

Элемент	Al	Si	V	Cr	Co	Zr	W	Mo	Re	Ta	Ru
$Gb^3, 10^{-20}$ Дж	61,6	85,8	85,1	178	128	115	327	247	365	160	353

* G - модуль сдвига, ГПа; b - кратчайшее межатомное расстояние, пм

Вольфрам, как и молибден, является β -стабилизатором. Поэтому его введение вместо молибдена возможно при создании новых титановых сплавов (например, типа СТ6У).

Производство слитка требует обеспечения гомогенности, чтобы избежать разброса свойств в готовом изделии.

3.2.1 Разработка состава лигатуры

В данной работе рассматривается проблема введения W в титановый сплав с составом Ti-Al-W-Zr-Hf (типа СТ6У). Некоторые свойства элементов сплава приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Свойства элементов, содержащихся в сплаве типа СТ6У

Свойства\Элемент	Ti	Al	W	Zr
$T_{пл}, ^\circ C$	1671	660	3380	1855
плотность ρ , г/см ³	4,5	2,7	19,3	6,5

Введение в сплав W является одной из основных задач при выплавке данного сплава. Легировать можно двумя способами. Первый способ – это введение чистого вольфрама. Но как показывает практика, такой метод не дает полного растворения вольфрама и не позволяет получить его равномерное распределение в сплаве.[153] Второй способ – это введение вольфрама с помощью лигатуры.

Предыдущая технология производства сплава СТ6У предусматривала ввод легирующих в виде лигатуры W-Al (рисунок 30, таблица 17) с концентрацией вольфрама 50% масс (применение такой лигатуры приводит к угару Al и не растворимости W) или Ti-W (рисунок 31, таблица 18) с концентрацией вольфрама 25% масс (применение такой лигатуры приводит к удорожанию процесса из-за низкого содержания W и что, более важно, дробление такой лигатуры

затруднительно). Содержание кислорода и азота не превышает 0,15% и 0,02% соответственно.



Рисунок 30 – Внешний вид лигатуры W-Al

Таблица 17 – Химический состав лигатуры W-Al

Основные компоненты, % мас	W	Al
Расчетный	Осн.	49-51
Полученный	Осн.	25,2



Рисунок 31 – Внешний вид лигатуры Ti-W

Таблица 18 – Химический состав лигатуры Ti-W

Основные компоненты, % мас	Ti	W
Расчетный	Осн.	24-26
Полученный	Осн.	24,7

Основные элементы лигатур являются Ti, Al, W. Для понимания недостатков предыдущих лигатур проанализируем двойные диаграммы состояния этих элементов (рисунок 32). [154,155]

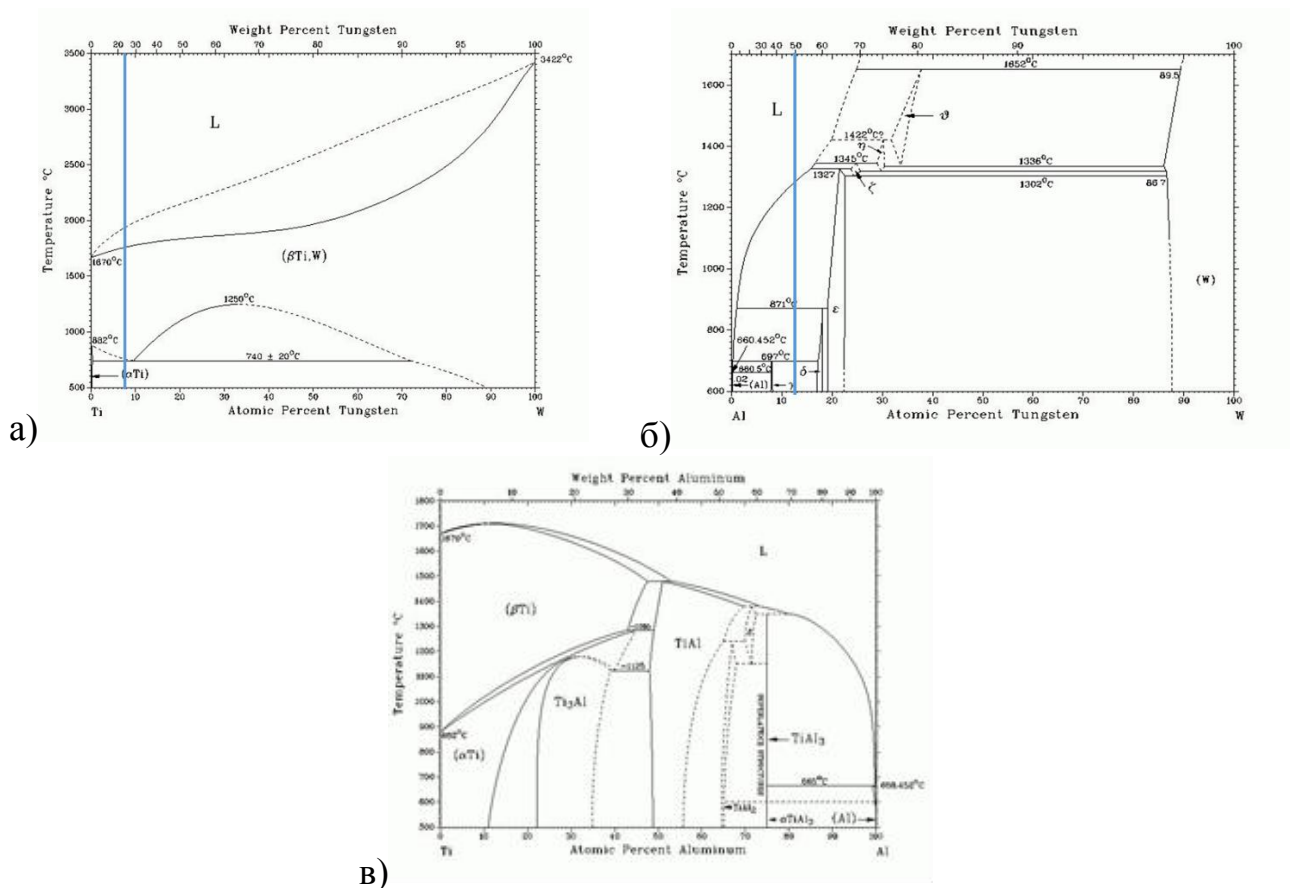


Рисунок 32 – Диаграммы состояния двойных систем Ti- W (а), Al-W (б) и Ti-Al (в)

Как видно из диаграмм, в первом случае из-за большой разницы в температурах плавления, во время выплавки лигатуры Al-W происходит сильный угар алюминия. В тоже время сама лигатура представляется не технологичной для применения в производстве сплава, так как во время выплавки в вакуумно-дуговой печи шихта находится не очень длительное время в жидкой ванне и, следовательно, велика возможность выплавления алюминия из лигатуры при неполном растворении вольфрама.

Вторая лигатура (Ti-W) более технологична для процесса, как самой выплавки лигатуры, так и производства сплава. Но как оказалось, применение этой лигатуры нецелесообразно и на подготовительном этапе (дробление такой лигатуры затруднительно), и в процессе (удорожание процесса из-за низкого содержания W и большого количества повторно переплавляемого титана, и что более важно, весь алюминий вводится в чистом виде, что приводит к его повышенному угару/испарению).

То есть, необходимо создание новой лигатуры, учитывающей недостатки предыдущих. Для разработки состава новой лигатуры еще раз обратимся к диаграммам состояния двойных систем и примем технологические требования к лигатуре. Исходя из выше сказанного, нами предложен новый состав лигатуры исходя из следующих условий:

- 1) Температура плавления лигатуры должна быть близкой к температуре плавления Ti (1668°C).
- 2) Угар Al должен быть минимизирован за счет связывания в интерметаллид TiAl (Ti/Al=1,2...2).
- 3) Для повышения технологичности лигатуры соотношение W/Al должно быть таким, как в составе сплава (W/Al=1).
- 4) Должна дробиться до требуемой фракции с минимальной долей пылеобразной составляющей.

В программе Thermo-Calc была построена тройная диаграмма при температуре 1700°C (рисунок 33), а также нанесены краевые условия для нашей лигатуры (рисунок 34). Состав фаз в масс %: B2_BCC#1 содержит Ti – 65,63; W – 28,42; Al – 5,95; B2_BCC#2 содержит W – 49,77; Ti – 39,84; Al – 10,39; LAVES#1 содержит W – 87,53; Ti – 11,06; Al – 1,41.

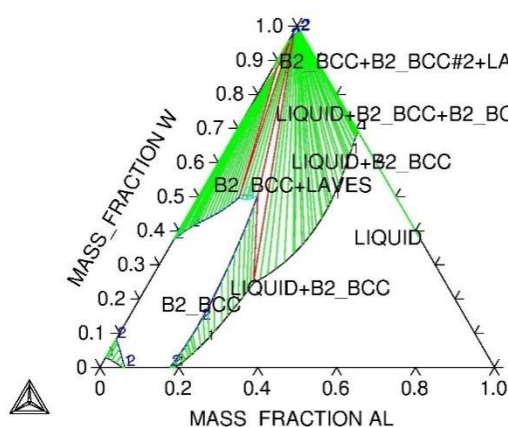


Рисунок 33 – Тройная диаграмма Ti-Al-W при температуре 1700°C

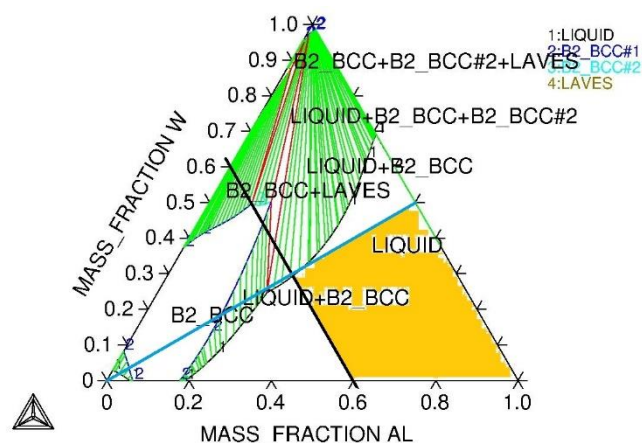


Рисунок 34 – Краевые условия для лигатуры Ti-Al-W

Как видно из рисунков 33 и 34, жидкому состоянию соответствует правый нижний угол диаграммы, достигаемый за счет увеличения содержания алюминия. Нанесем краевые условия на диаграмму. Голубая линия - линия соотношения $W/Al=1$; исходя из второго условия: титана должно быть как можно больше, но при этом, при повышении $Ti \geq 40\%$ мы уходим из зоны ликвидус. Также лигатура должна хорошо дробиться.

Несколько составов, удовлетворяющих условиям, было изготовлено.

Исходя из наших условий для нахождения этой системы в жидком состоянии при температуре 1700°C и максимальном содержании Ti (для снижения $T_{пл}$ лигатуры), но, в тоже время, с максимальным содержанием W и Al , и технологичности лигатуры, её оптимальный состав составил по массе: Ti - 40%, W - 30% и Al -30%.

3.2.2 Выбор технологии производства лигатуры

Существует две технологии изготовления лигатур: метод металлотермии и метод выплавки в печи.

Для оценки применимости металлотермии с помощью программы, разработанной ИСМАНом (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук), была рассчитана адиабатическая температура горения для нашего состава, которая получилась 1439 K . С учетом того, что адиабатический процесс не учитывает реальных теплотерь на прогрев окружающей среды, то реальная температура горения при металлотермии будет ещё ниже градусов на $150-300$. Так что, для такого состава металлотермия возможна, если поднять начальную температуру, например, с использованием термической печи. Также получаемый материал загрязнён шлаком, что не желательно, когда к материалу предъявляются высокие требования по химической чистоте. В тоже время, этот метод требует более сложного контроля за процессом.

Таким образом, использование металлотермии представляется не конкурентным для нашего состава лигатуры в сравнении с выплавкой в печи.

Поэтому для производства лигатуры была выбрана вакуумно-дуговая печь с нерасходуемым вольфрамовым электродом.

3.2.3 Разработка параметров процесса выплавки лигатуры

Для получения качественной лигатуры с заданным химическим составом в вакуумно-дуговой печи с медным охлаждаемым тиглем и с не расходуемым вольфрамовым электродом отрабатывались режимы выплавки. Регулировалась очередность шихтования, температура расплава и время выплавки.

В результате проведенных экспериментов были подобраны параметры выплавки лигатуры с содержанием вольфрама, алюминия, титана, в следующем соотношении, мас%: вольфрам 28.8; алюминий – 29.1; титан – остальное. Внешний вид лигатуры и её состав представлены на рисунке 35 и в таблице 19 соответственно.

Технология производства лигатуры подразумевает следующее: Сначала материал помещают в медный водоохлаждаемый кристаллизатор, печь закрывают и начинают вакуумирование до остаточного давления (10^{-2} мм рт. ст.), по достижении этой степени разряжения в рабочее пространство напускают аргон до одной атмосферы. На первом этапе сплавляют титан и алюминий в соотношении, которое соответствует содержанию этих элементов в лигатуре, до состояния, при котором должно произойти полное растворение шихтовых материалов с образованием единого слитка, при этом алюминий помещают на дно медного кристаллизатора, а на него титан, обладающий более высокой температурой плавления, величина тока дуги между шихтой и электродом составляла 740 А, при этом время плавки составляло 3 минуты, температура расплава на 40°C выше температуры ликвидус сплава Ti-Al (~1550°C), затем к слитку Ti-Al добавляют необходимое количество вольфрама, который размещается над слитком Ti-Al сплава и гафния. Затем слиток извлекают из кристаллизатора, переворачивают и подвергают повторному переплаву для усреднения химического состава, температура расплава составляет $1800 \pm 10^\circ\text{C}$.



Рисунок 35 – Внешний вид слитков лигатуры вольфрам-титан-алюминий марки ВТА-2

Таблица 19 – Химический состав лигатуры Ti-W-Al

Основные компоненты, % мас				Контролируемые примеси, % масс, не более							
	Ti	W	Al	Fe	Si	Mn	P	S	Cu	O	N
Расчетный	Осн.	28-32	28-32	0.5	0.5	0.03	0.01	0.01	0.12	0.15	0.02
Полученный	Осн.	28.8	29.1	0.05	0.2	0.03	0.01	0.01	0.12	0.15	0.02

Содержание кислорода и азота не превышает 0,15% и 0,02% соответственно. Таким образом, разработанная технология позволила получить качественную лигатуру заданного химического состава, удовлетворяющую всем технологическим требованиям. На состав и технологию изготовления подана заявка на изобретение №2014113633 от 08.04.2014.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1 С помощью предложенной математической модели может быть подобран набор конкретных легирующих элементов, позволяющих получить заданные служебные свойства сплава на базе титана для последующего гранулирования. При этом и при операции гранулирования свойства изделия не снижаются.

2 Проведена оценка применимости металлотермии для производства лигатуры с помощью программы, разработанной ИСМАНОм (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук). Показана нецелесообразность применения этого метода для нашего состава лигатуры из-за необходимости применения термической печи (требование по адиабатической температуре горения – расчетный параметр). В сравнении с классическим методом производства – выплавка, для процесса металлотермии лигатуры необходимо создание специального оборудования из-за высокого содержания титана (40%) и этот процесс требует более сложного контроля.

3 Выбран агрегат для производства лигатуры – вакуумно-дуговая печь с медным охлаждаемым тиглем и с не расходуемым вольфрамовым электродом.

4 Определены критерии, выраженные в виде соотношения элементов состава лигатуры для производства сплава СТ6У, позволяющее снизить угар элементов при вакуумно-дуговой плавки и обеспечить равномерное распределение вольфрама по телу слитка для W к Al и Ti к Al, которые находятся в следующих пределах 0,9...1,1 и 1,2...2 соответственно, что позволяет регулировать температуру плавления лигатуры и режим образования интерметаллидов.

5 Разработанная технология получения качественной лигатуры заданного химического состава в вакуумно-дуговой печи с медным охлаждаемым тиглем и с не расходуемым вольфрамовым электродом, удовлетворяющую всем технологическим требованиям.

4 РАЗМОЛ И УСРЕДНЕНИЕ ЛИГАТУРЫ. ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОВ ВО ВРЕМЯ ВЫПЛАВКИ. ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЛИТКОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ.

4.1 Размол и усреднение лигатуры.

Во избежание загрязнения лигатуры инородными примесями от контакта с узлами, используемыми при дроблении и усреднении, предварительно проводилась «промывка» установок титановыми гранулами фракции до 4мм.

Первая операция при производстве слитка – это изготовление расходного электрода. При его производстве применяется фракция лигатуры заданного состава. Для получения этой фракции необходимо дробление лигатуры.

Экспериментально отработаны параметры работы щековой дробилки, при которых основная получаемая фракция кусочков находится между 5 и 15 мм. Для достижения этого нижний зазор щек должен быть 12 мм, а производительность 0,05 кг/мин.

В процессе дробления происходят два процесса: увеличение удельной поверхности, которая может взаимодействовать с кислородом, и локальный нагрев с искрообразованием из-за высоких напряжений.

Проведем оценочный расчет давления, при котором начинается окисление титана при нагреве его до 200°C.

Реакция окисления титана можно записать в виде:



Константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{a_{TiO_{(T)}}}{a_{Ti_{(T)}} \cdot \sqrt{p_{O_2}}} \quad (8)$$

В нашем случае можно принять активности титана и его монооксида равными единице, тогда:

$$K = \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}} \quad (9)$$

$$p_{O_2} = \frac{1}{K^2} \quad (9.1)$$

Также константу равновесия можно рассчитать по формуле:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{\text{общ}}^0}{R \cdot T}} \quad (10)$$

Из-за недостаточности литературных данных по термодинамическим функциям для реакций титана, приходится воспользоваться известными данными несмотря на ограниченную температурную применимость, но это сразу переводит наш расчет из количественного в качественный. И к полученным данным надо относиться только как к оценке.

Энергию Гиббса реакции окисления титана найдем с помощью реакций[156]:



$$\Delta G_{\text{общ}}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 \quad (14)$$

$$\Delta G_1^0 = -19600 - 6,79 \cdot T \quad (15)$$

$$\Delta G_2^0 = -494500 + 95,54 \cdot T \quad (16)$$

$$\Delta G_3^0 = 18800 - 9,69 \cdot T \quad (17)$$

Подставив уравнения 15-16 в уравнение 14 найдем энергию Гиббса реакции.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{общ}}^0 &= \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 \\ &= -19600 - 6,79 \cdot T - 494500 + 95,54 \cdot T + 18800 - 9,69 \cdot T \\ \Delta G_{\text{общ}}^0 &= -495300 + 79,06 \cdot T \end{aligned} \quad (14.1)$$

Подставим в получившееся уравнение 14.1 температуру $T=200^\circ\text{C}$ (473K):

$$\Delta G_{\text{общ}}^0 = -495300 + 79,06 \cdot 473 = -457904,62, \text{ Дж/моль}$$

Полученное значение энергии Гиббса подставим в уравнение 10:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{\text{общ}}^0}{R \cdot T}} = e^{-\frac{-457904,62}{8,31 \cdot 473}} = e^{116,5} = 3,94 \cdot 10^{50}$$

Тогда давление кислорода достаточное для образования монооксида титана равно:

$$p_{O_2} = \frac{1}{K^2} = \frac{1}{(3,94 \cdot 10^{50})^2} = \frac{1}{15,51 \cdot 10^{100}} = 6,45 \cdot 10^{-102}, \text{ атм}$$

Эта цифра означает, что фактически при любом содержании кислорода в атмосфере происходит окисление титана и образование оксида на поверхности.

Следовательно, можно сделать вывод, что наиболее опасным является не столько само взаимодействие титана с атмосферой, сколько его нагрев в окислительной среде.

Подтверждением этому служит эмпирическая формула прироста содержания кислорода от температуры [157].

В интервале температур 60-140°C увеличение содержания кислорода подчиняется уравнению:

$$\Delta A = 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 50), \% \quad (18)$$

В интервале температур 140-300°C увеличение содержания кислорода подчиняется уравнению:

$$\Delta A = 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 50) \cdot \frac{T}{140}, \% \quad (19)$$

Определим прирост содержания кислорода при нагреве на температуру $T=200^{\circ}\text{C}$ (473K):

$$\Delta A = 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot (200 - 50) \cdot \frac{200}{140} = 0,062 \%$$

Таким образом, нагрев титана на всего на 200°C приводит к приросту кислорода на 0,06%.

Поэтому во время размола лигатуры необходимо обеспечить инертную атмосферу, а также, что более значимо, избежать существенного нагрева при размоле лигатуры.

Оценим необходимое количество аргона, обеспечивающее охлаждение массы дробящейся лигатуры.

Для начала определим объем рабочего пространства щековой дробилки. При следующих размерах: габариты щеки (с×l) 138×198мм, зазор верхний (b) 130мм, зазор нижний (a) 12мм.

Площадь трапеции, образуемой щеками найдем по формуле:

$$S = \frac{1}{2}(a + b) \cdot h = \frac{1}{2}(a + b) \cdot \sqrt{c^2 - \left(\frac{b-a}{2}\right)^2} \quad (20)$$

Тогда рабочий объем найдем по формуле:

$$V = S \cdot l = \frac{1}{2}(a + b) \cdot \sqrt{c^2 - \left(\frac{b-a}{2}\right)^2} \cdot l \quad (21)$$

Подставив в уравнение 21 значения параметров установки найдем рабочий объем:

$$V = \frac{1}{2}(12 + 130) \cdot \sqrt{138^2 - \left(\frac{130 - 12}{2}\right)^2} \cdot 198$$

$$V = \frac{1}{2}(142) \cdot \sqrt{138^2 - (59)^2} \cdot 198 = 71 \cdot \sqrt{138^2 - 59^2} \cdot 198 = 14058 \cdot \sqrt{15563}$$

$$V \approx 1753760 \text{ мм}^3 \approx 1754 \text{ см}^3 = 1,754 \text{ л}$$

Масса титана, которая может поместиться в таком объеме определим по формуле:

$$m_{Ti} = V \cdot \rho_{Ti} \quad (22)$$

Подставим значения объема и плотности титана (4,6 г/см³).

$$m_{Ti} = V \cdot \rho_{Ti} = 1754 \cdot 4,6 = 8068,4 \text{ г} \approx 8 \text{ кг}$$

Теперь определим количество аргона, которое необходимо для охлаждения такого количества титана на 200⁰С. Для этого воспользуемся формулой:

$$m_{Ar} \cdot C_{p_{Ar}} \cdot \Delta T = m_{Ti} \cdot C_{p_{Ti}} \cdot \Delta T \quad (23)$$

Примем для расчета:

$$C_{p_{Ti}} = 520 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} - \text{удельная теплоемкость титана,}$$

$$\Delta T = 493 \text{ К} - 293 \text{ К} = 200 \text{ К} - \text{изменение температуры титана,}$$

$$\rho_{Ar} = 2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} - \text{плотность аргона при } P=1,2 \text{ атм и } T=20^\circ\text{С,}$$

$$C_{p_{Ar}} = 520,33 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} - \text{удельная теплоемкость аргона.}$$

Видно, что удельные теплоемкости материалов примерно одинаковые. Тогда уравнение 23 можно преобразовать в следующий вид:

$$m_{Ar} = m_{Ti} \quad (23.1)$$

$$\rho_{Ar} \cdot V_{Ar} = \rho_{Ti} \cdot V_{Ti} \quad (23.2)$$

$$V_{Ar} = \frac{\rho_{Ti} \cdot V_{Ti}}{\rho_{Ar}} \quad (23.3)$$

Подставим значения в уравнение (23.3) и найдем необходимое количество аргона.

$$V_{Ar} = \frac{4,6 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 1,75 \cdot 10^3 \text{ см}^3}{2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} \approx 4 \cdot 10^6 \text{ см}^3 = 4 \cdot 10^3 \text{ л}$$

Производительность щековой дробилки следующая: $\frac{m_{Ti}}{t} = 0,05 \frac{\text{кг}}{\text{мин}}$. При такой производительности дробление 8 кг занимает 160 минут.

Определим требуемый расход аргона

$$q_{Ar} = \frac{V_{Ar}}{t} \quad (24)$$

$$q_{Ar} = \frac{4 \cdot 10^3 \text{ л}}{160 \text{ мин}} = 25 \text{ л/мин}$$

Но в реальных условиях охлаждение и отток тепла идет и через детали установки. При этом нагревается не весь материал и не равномерно. Поэтому реальный расход газа будет меньше.

Определим точное количество аргона необходимого для безокислительного дробления лигатуры с помощью эксперимента. Для этого в рабочий объем будем подавать газ с шагом 1л/мин и контролировать прирост кислорода. Результаты эксперимента представлены на рисунке 37.

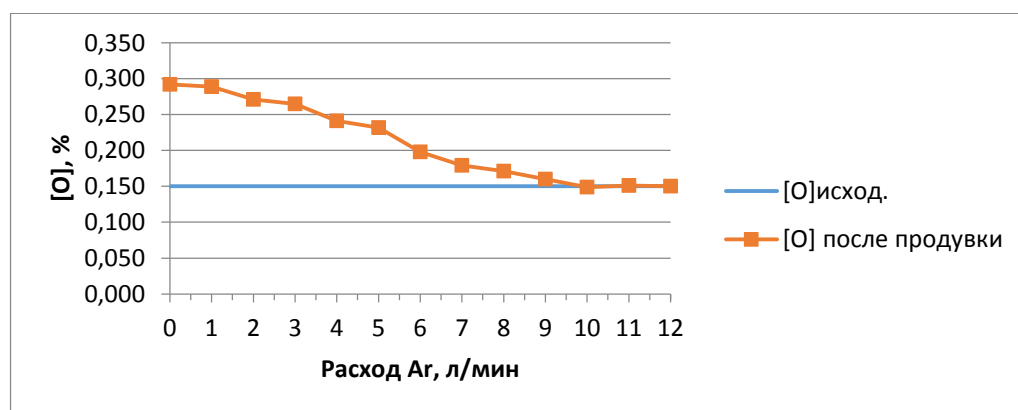


Рисунок 37 – Изменение содержания кислорода от продувки аргоном

Эксперимент показал, что при подаче 10л/мин аргона в рабочее пространство не наблюдается прироста кислорода в лигатуре. Таким образом, расчетным и практическим путем получилось установить оптимальные параметры дробления лигатуры, при котором получается необходимая фракция без окисления и без внесения примесей.

Полученную фракцию усредняли и использовали для производства слитка в вакуумно-дуговой печи.

4.2 Поведение газов во время выплавки

Перед выплавкой сплава проведены расчеты возможности дегазации сплава во время выплавки в ВДП при остаточном давлении 40Па (характерная величина для процессов в ВДП).

Температура плавления титана 1668°C, все расчеты ведутся по температуре в Кельвинах. Таким образом, температура плавления титана 1941К. Расчеты ведем для жидкого титана, поэтому берем температуру с небольшим перегревом (~50К). Для удобства, примем температуру расчета равную 2000К.

4.2.1 Кислород

Рассчитаем предел растворимости кислорода в титане [156]:

$$Ti_{ж} + [O] = TiO_{ТВ} \quad (25)$$

$$K_p = \frac{a_{TiO_{ТВ}}}{a_{Ti_{ж}} \cdot a_{[O]}} = \frac{a_{TiO_{ТВ}}}{f_{Ti_{ж}} \cdot [Ti] \cdot f_{[O]} \cdot [O]} \quad (26)$$

$$\Delta G^0 = -19600 - 6,79 \cdot T \quad (27)$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad (28)$$

В связи с отсутствием достаточного количества данных воспользуемся эмпирической формулой [156]:

$$\lg(f_{[O]} \cdot [O]) = -\frac{1023,66}{T} - 0,354625 \quad (29)$$

Тогда найдем значение $(f_{[O]} \cdot [O])$ из уравнения 29 при температуре $T=2000K$:

$$\lg(f_{[O]} \cdot [O]) = -0,866455$$
$$f_{[O]} \cdot [O] = 0,1360019 \quad (30)$$

$$\lg f_{[O]} = \sum_j e_O^j \cdot [j] \quad (31)$$

Параметры взаимодействия первого порядка можно найти из следующих уравнений[156]:

$$e_O^j = \frac{M_{Ti}}{230 \cdot M_j} \cdot [\varepsilon_O^j + \frac{M_j - M_{Ti}}{M_{Ti}}] \quad (32)$$

$$\varepsilon_O^0 = \frac{-61,3}{T} - 0,000759 \quad (33)$$

$$\varepsilon_O^{Al} = \frac{-4725}{T} + 0,605467 \quad (34)$$

$$\varepsilon_O^W = \frac{57}{T} - 0,004121 \quad (35)$$

$$\varepsilon_O^{Zr} = \frac{-1592}{T} + 0,207202 \quad (36)$$

$$\varepsilon_O^{Hf} = \frac{-815}{T} + 0,108222 \quad (37)$$

Рассчитанные значения молярных параметров взаимодействия и их пересчет в массовые представлены в таблице. Расчеты сделаны при T=2000K.

Таблица 20 – Параметры взаимодействия

Элемент	Атомная масса	%масс	мол. пар. взаим.	масс. пар. взаим.
O	15,9994000		-0,0314090	-0,0090686
Ti	47,8670000	83,99		
Al	26,9815386	7,00	-1,7570330	-0,0169181
W	183,8400000	6,00	0,0243790	0,0032434
Zr	91,2240000	3,00	-0,5887980	0,0007232
Hf	178,4900000	0,01	-0,2992780	0,0028329

Найдем значение уравнения 31.

$$\lg f_{[O]} = \sum_j (e_O^j \cdot [j]) = e_O^{Al} \cdot [Al] + e_O^W \cdot [W] + e_O^{Zr} \cdot [Zr] + e_O^{Hf} \cdot [Hf] = -0,09676845$$

$$f_{[O]} = 0,8002608$$

Подставим полученное значение в уравнение 30 и найдем предел растворимости кислорода.

$$[O] = 0,170\% \text{масс}$$

Исходя из полученного значения кислорода, проведем пересчет параметров взаимодействия по формулам 32-37. Полученные значения представлены в таблице 21.

Пересчитаем уравнение 31.

$$\begin{aligned} \lg f_{[O]} &= \sum_j (e_O^j \cdot [j]) = e_O^O \cdot [O] + e_O^{Al} \cdot [Al] + e_O^W \cdot [W] + e_O^{Zr} \cdot [Zr] + e_O^{Hf} \cdot [Hf] \\ &= -0,09831011 \end{aligned}$$

$$f_{[O]} = 0,79742508$$

Таблица 21 – Скорректированные параметры взаимодействия

Элемент	Атомная масса	%масс	мол. пар. взаим.	масс. пар. взаим.
O	15,9994000	0,17	-0,0314090	-0,0090686
Ti	47,8670000	83,82		
Al	26,9815386	7,00	-1,7570330	-0,0169181
W	183,8400000	6,00	0,0243790	0,0032434
Zr	91,2240000	3,00	-0,5887980	0,0007232
Hf	178,4900000	0,01	-0,2992780	0,0028329

Теперь рассчитаем при каком давлении кислорода достигается это содержание кислорода при $T=2000\text{K}$:

$$\frac{1}{2} O_2 = [O] \quad (38)$$

$$\Delta G^0 = -494500 + 95,54 \cdot T \quad (39)$$

При температуре $T=2000\text{K}$ получим:

$$\Delta G^0 = -494500 + 95,54 \cdot T = -303420$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad (40)$$

Константа равновесия при температуре $T=2000\text{K}$ равна:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} = 84843394$$

Также константу равновесия можно представить в следующем виде:

$$K_p = \frac{a_{[O]}}{\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{f_{[O]} \cdot [O]}{\sqrt{p_{O_2}}} \quad (41)$$

Из формулы 41 выразим значение давления кислорода:

$$p_{O_2} = \left(\frac{f_{[O]} \cdot [O]}{K_p} \right)^2 \quad (42)$$

Найдем значение уравнения 42.

$$p_{O_2} = \left(\frac{f_{[O]} \cdot [O]}{K_p} \right)^2 = 2,553 \cdot 10^{-18} (\text{ат}) = 0,26 \cdot 10^{-12} \text{Па}$$

Проведенный расчет показал, что предел растворимости кислорода достигается уже при крайне низком парциальном давлении кислорода. Следовательно, в реальных условиях концентрация кислорода в жидком титане предельная.

Данные таблицы 22 показывают, что в реальных условиях вакуумной плавки самостоятельное удаление кислорода из жидкого титана невозможно, как и удаление в виде летучих монооксидов.

Таблица 22 – Термодинамика оксидообразования в жидком титане [156]

Реакция	ΔG^0 , Дж/моль	ΔG^0_{2000} , Дж/моль
$2/3[Al]+[O]=1/3Al_2O_{3(т)}$	$40\,621+21,09T$	82 801
$2[Al]+[O]=Al_2O_{(г)}$	$618\,861-113,65T$	381 561
$[Al]+[O]=AlO_{(г)}$	$695\,181-140,70T$	413 781
$1/2[Al]+[O]=1/2AlO_{2(г)}$	$520\,341-87,07T$	346 201
$2/3[B]+[O]=1/3B_2O_{3(т)}$	$215\,028-19,97T$	175 088
$Ba_{(т)}+[O]=BaO_{(т)}$	$-201\,534+72,59T$	56 354
$[Ba]+[O]=BaO_{(г)}$	$-464\,561+105,76T$	-253 041
$[Be]+[O]=BeO_{(г)}$	$-213\,564+44,34T$	-124 884
$C_{(т)}+[O]=CO_{(г)}$	$376\,500-179,31T$	17 880
$[C]+[O]=CO_{(г)}$	$913\,301-205,14T$	503 021
$Ca_{(т)}+[O]=CaO_{(т)}$	$-289\,977+95,27T$	-99 437
$[Ca]+[O]=CaO_{(г)}$	$-622\,305+174,90T$	-272 505
$CaH_{2(т)}+[O]=CaO_{(т)}+H_2$	$-92\,482-44,41T$	-181 302
$2/3[Ce]+[O]=1/3Ce_2O_{3(т)}$	$-99\,500+46,37T$	-6820
$1/2[Ce]+[O]=1/2CeO_{2(т)}$	$-8970+33,65T$	58 330
$H_2+[O]=H_2O_{(г)}$	$243\,430-37,89T$	167 650
$2[H]+[O]=H_2O_{(г)}$	$337\,550-124,01T$	89 530
$1/2[Hf]+[O]=1/2HfO_{2(т)}$	$-57\,984+15,85T$	-26 279
$[Hf]+[O]=HfO_{(г)}$	$526\,727-104,86T$	317 007
$MgT+[O]=MgO_{(т)}$	$-227\,496+104,98T$	-17 536
$[Mg]+[O]=MgO_{(г)}$	$-423\,945+162,94T$	-98 065
$2/3[La]+[O]=1/3La_2O_{3(т)}$	$-115\,224+30,50T$	-54 224
$SrT+[O]=SrO_{(т)}$	$-227\,282+84,58T$	-58 122
$[Sr]+[O]=SrO_{(г)}$	$-603\,257+176,34T$	-250 577
$1/2[Zr]+[O]=1/2ZrO_{2(т)}$	$-56\,050+19,01T$	-18 030
$[Zr]+[O]=ZrO_{(г)}$	$546\,400+34,86T$	616 120

4.2.2 Азот

Равновесное парциальное давление азота над нитридом титана в зависимости от температуры определяется соотношением [158]:

$$\lg p_{N_2} (\text{ат.}) = -\frac{27859}{T} + 4 \cdot 10^{-5} \cdot T + 7,963 \quad (43)$$

Найдем значение уравнения 43 при $T=2000\text{K}$.

$$\lg p_{N_2} (\text{ат.}) = -\frac{27859}{2000} + 4 \cdot 10^{-5} \cdot 2000 + 7,963 = -5,8865$$

Тогда значения равновесного парциального давления азота над нитридом титана:

$$p_{N_2} = 1,29 \cdot 10^{-6} (\text{ат.}) = 0,132 (\text{Па})$$

Следовательно, азот поглощается титаном с образованием нитрида титана уже при низких давлениях.

В таблице 23 приведены значения термодинамических функций нитридов в расплаве титана.

Таблица 23 –Термодинамика поведения нитридов в расплавах титана[159]

Реакция	ΔG^0 , Дж/моль	ΔG^0_{2000} , Дж/моль
$1/2N_2 = [N]$	$-2\,261\,792 + 263,41T$	$-1\,734\,972$
$TiN = Ti_{(ж)} + 1/2N_2$	$355\,730 - 102,95T$	$149\,830$
$TiN = Ti_{(ж)} + [N]$	$-1\,906\,062 + 160,46T$	$-1\,585\,142$
$AlN = [Al] + [N]$	$-2\,091\,473 + 133,47T$	$-1\,824\,533$
$BN = [B] + [N]$	$-2\,260\,006 + 189,93T$	$-1\,880\,146$
$1/2Ba_3N_2 = 3/2[Ba] + [N]$	$-1\,464\,855 + 53,63T$	$-1\,357\,595$
$1/2Be_3N_2 = 3/2[Be] + [N]$	$-1\,826\,196 + 111,59T$	$-1\,603\,016$
$1/2Ca_3N_2 = 3/2[Ca] + [N]$	$-1\,554\,750 + 41,02T$	$-1\,471\,510$
$CeN = [Ce] + [N]$	$-1\,947\,053 + 105,40T$	$-1\,736\,973$
$Cr_2N = 2[Cr] + [N]$	$-2\,096\,996 + 116,37T$	$-1\,864\,256$
$HfN = [Hf] + [N]$	$-1\,869\,992 + 112,89T$	$-1\,644\,212$
$NbN = [Nb] + [N]$	$-2003\,612 + 131,85T$	$-1\,739\,912$
$1/2Mg_3N_2 = 3/2[Mg] + [N]$	$-1\,736\,018 + 71,94T$	$-1\,592\,138$
$Mo_2N = 2[Mo] + [N]$	$-2\,188\,951 + 99,94T$	$-1\,989\,071$
$1/4Si_3N_4 = 3/4[Si] + [N]$	$-2\,265\,158 + 135,93T$	$-1\,993\,298$
$TaN = [Ta] + [N]$	$-1986\,658 + 120,09T$	$-1\,746\,478$
$VN = [V] + [N]$	$-2\,032\,315 + 133,28T$	$-1\,765\,755$
$ZrN = [Zr] + [N]$	$-1878\,182 + 118,51T$	$-1\,641\,162$

Из проведенных расчетов видно, что деазотация сплавов титана ни при вакуумной дегазации, ни при связывании азота в стойкие нитриды ни теоретически, ни практически не возможна.

4.2.3 Водород

Зависимость растворимости водорода от температуры и давления можно определить по следующей формуле[158]:

$$\lg[H]_{Ti_{(ж)}}(\text{см}^3/100\text{г}) = \frac{2460}{T} + 0,8 + 0,5 \cdot \lg p_{H_2} (\text{кПа}) \quad (44)$$

При условии, что $T=2000\text{K}$ и $p_{H_2} = 40 \text{ Па} = 0,04 \text{ кПа}$ найдем значение уравнения 44.

$$\lg[H]_{Ti_{(ж)}} = \frac{2460}{2000} + 0,8 + 0,5 \cdot \lg(0,04) = 1,331$$

$$\rho_{H_2} = 0,0899 \cdot 10^{-3}, \text{ г/см}^3$$

$$[H]_{Ti_{(ж)}} = 21,43 \text{ см}^3/100\text{г} \sim 0,002\% \text{масс}$$

Из полученных расчетов видно, что давления в камере достаточно для избежания загрязнения титана водородом во время выплавки.

В целом, проведенные расчеты показали, что для выполнения требований по газам необходимо использовать чистые шихтовые материалы и осуществлять пристальный контроль на передельных стадиях во избежание загрязнения.

4.3 Изготовление слитков и исследование свойств

4.3.1 Изготовление слитка

Сначала изготавливается расходуемый электрод. В каждом прессованном электроде 31 навеска по 6 кг. каждая. Композиция химических элементов каждой навески полностью соответствует заданному химическому составу, что обеспечивает гарантированную однородность химического состава по длине и сечению электрода. Расчетный состав сплава: Ti-6W-7Al-3Zr-Hf

Химический состав навески:	титан	–	4513 гр.;
	лигатура	–	1250 гр.;
	алюминий	–	57 гр.;
	<u>цирконий</u>	–	<u>180 гр.;</u>
	Итого:		6000 гр.

Дальше методом тройного ВДП изготавливается слиток титанового сплава СТ6У. Проводится его механическая обработка.

4.3.2 Исследование свойств слитка

Обточенный слиток поступает на участок контроля, где производится анализ на соответствие химическому составу, ультразвуковой контроль на отсутствие внутренних дефектов и контроль геометрических размеров.

Химический состав определялся на образцах размером #10x10x130 мм вырезанных из дна, головы и центра слитка.

Исследования химического состава слитка по содержанию легирующих элементов и примесей производились в испытательном центре (ИЦ) ОАО «СМК» по действующим методикам. Анализ содержания примесей (углерода, железа, кремния, кислорода, азота и водорода) в составе выплавленного слитка не выявил значительных отклонений от заданных параметров в технических условиях. Дополнительно было принято решение провести исследование содержания легирующих элементов и примесей во ФГУП «ВИМС». Исследования содержания основных легирующих элементов (алюминий, вольфрам и цирконий) приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Содержание элементов в слитке.

Наименование образца	Содержание легирующих элементов, %		
	Алюминий	Цирконий	Вольфрам
Периферия, головная часть	6,65	2,92	5,62
Периферия, центральная часть	6,75	2,89	5,86
Периферия, донная часть	6,55	2,87	5,87
Центр, головная часть	6,79	3,18	5,59
Центр, донная часть	6,69	3,20	5,81
Расчетное сод. по шихтовке	7,0	3,0	6,0
Требования по техн. условиям	6,0-7,5	2,5-3,5	5,0-6,5

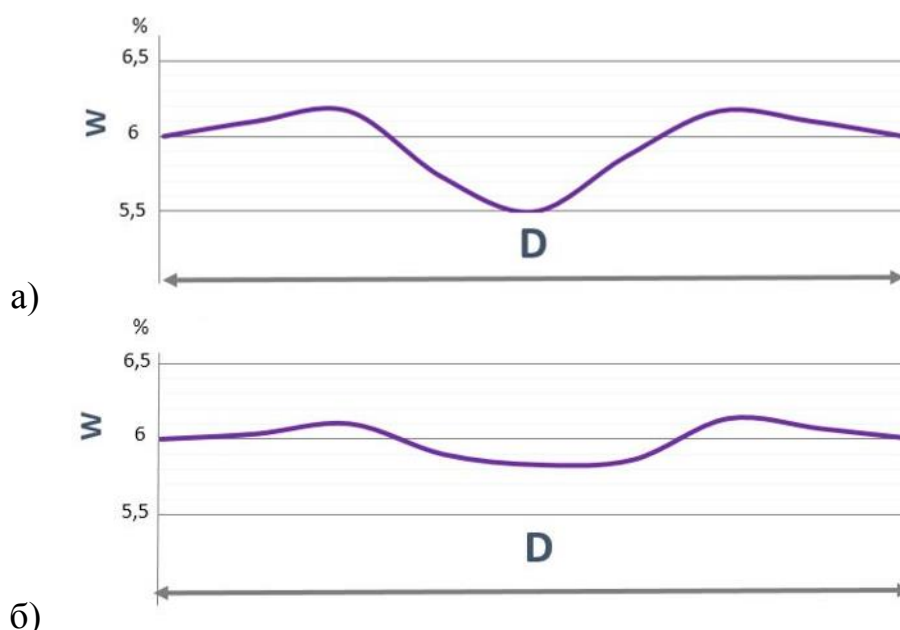


Рисунок 38 – Ликвация вольфрама в слитке при использовании лигатуры W-Ti (а) и Ti-W-Al (б)

Содержание газов удовлетворяет требованиям ($[O]<0,2$; $[N]<0,03$; $[H]<0,005$): кислород 0,13%, азот 0,015%, водород 0,003%.

Для оценки распределения вольфрама также был проведен химический анализ содержания вольфрама по сечению слитка портативным рентгеноспектральным анализатором. Результаты анализа представлены на рисунке 38 в сравнении с данными полученными при применении лигатуры W-Ti. Анализ графиков показывает, что применение новой лигатуры существенно повышает равномерность распределения вольфрама по сечению слитка.

Из отрезанного темплета размером #460x40 мм вырезается технологическая проба (образец) размером #40x40x200 мм, для проведенияковки и определения

температуры полиморфного превращения (ТПП). Затем вырезанные образцы нагревают до температуры, как правило, $T_{пп} + 100-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, с выдержкой 15- 20 мин при заданной температуре и куют на молоте до квадратного сечения 15-16 мм. Данные кованые образцы затем отжигают по режимам, рекомендованными инструкцией ФГУП «ВИАМ» в зависимости от марки титанового сплава, и изготавливают образцы для последующих механических испытаний. Все эти описанные приемы называют испытанием технологических проб, т.е. на малом количестве материала проводится оценка литого материала на возможность изготовления из него деформированных полуфабрикатов заданного качества с соответствием требуемым параметрам. В самом начале промышленного освоения производства слитков из титановых сплавов такие испытания проводились на каждом из 5-10 слитков, однако затем по мере совершенствования технологии выплавки слитков из титановых сплавов объем таких испытаний резко снизился и теперь проводится только по требованию заказчика.

Учитывая, что слиток сплава типа СТ6У является опытным и его дальнейшая переработка в полуфабрикаты (штамповки и прутки с регламентированными свойствами) неизвестна технологам, было решено провести расширенное исследование технологических параметров обработки сплава на образцах, как испытание технологических проб. Кроме того, при разработке технологических схем необходимо было принять во внимание рекомендации по переработке ($\alpha+\beta$) титановых сплавов в полуфабрикаты с регламентированными свойствами [4]. В итоге были приняты следующие технологические схемы изготовления технологических проб:

- вырезка образцов сечением 40x40 мм из темплета головной части слитка (4 шт.);
- ковка технологических проб по следующим технологическим схемам:
 - 1 образец: нагрев до $t=1100^{\circ}\text{C}$ - ковка на кв.15 мм без промежуточного подогрева;
 - 2 образец: нагрев до $t=1150^{\circ}\text{C}$ - ковка на кв.15 мм без промежуточного подогрева;

3 и 4 образцы: нагрев до $t=1150^{\circ}\text{C}$ - ковка на кв.30 мм. – далее охлаждение на воздухе.

3 образец: нагрев до $t=960^{\circ}\text{C}$ - ковка на кв.15 мм с промежуточным подогревом;

4 образец: нагрев до $t=960^{\circ}\text{C}$ - ковка на полосу с промежуточными подогревами и максимальной возможной деформацией.

- из техпробы №1: вырезка образцов для проведения исследования по определению Тпп, далее отжиг по режиму - нагрев до $t=900^{\circ}\text{C}$, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе – изготовление образцов, проведение испытаний по определению мехсвойств.

- из техпробы №2: отжиг по режиму - нагрев до $t=800^{\circ}\text{C}$, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе – изготовление образцов, проведение испытаний по определению мехсвойств;

- из техпробы №3: отжиг по режиму - нагрев до $t=800^{\circ}\text{C}$, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе – изготовление образцов, проведение испытаний по определению мехсвойств;

- из техпробы №4: отжиг по режиму - нагрев до $t=900^{\circ}\text{C}$, выдержка 1 час, охлаждение на воздухе – изготовление образцов, проведение исследований макро- и микроструктуры.

Суммарная степень деформации образцов техпроб №№ 1, 2 и 3 составила 62-63%, а для образца техпробы № 4 максимальная степень деформации составила почти 79% (71% осадка в $(\alpha+\beta)$ -области)



Рисунок 39 – Внешний вид кованной техпробы №2 (а), №3 (б) и №4 (в)

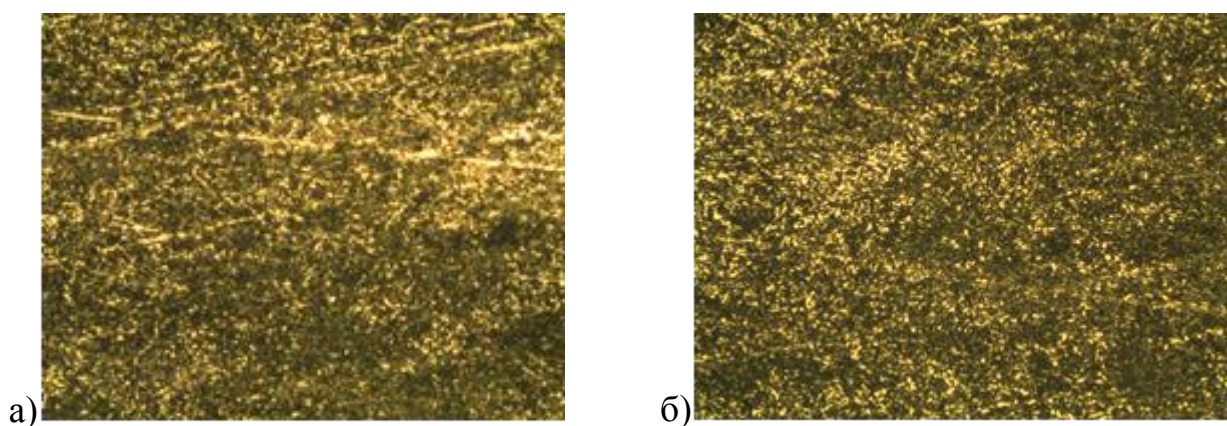


Рисунок 40 – Микроструктура техпробы №4 периферия(а) и центр (б), х400

Все исследования по определению мехсвойств и структуры образцов техпроб проводились в лабораториях ИЦ ОАО «СМК»

Отрезанные от техпроб образцы для проведения исследований мехсвойств и структуры перед изготовлением из них образцов для проведения испытаний на растяжение и ударную вязкость были отожжены по режимам, разработанным в технологической схеме изготовления техпроб.

Результаты проведенных испытаний мехсвойств на образцах техпроб №№ 1, 2 и 3 приведены в таблице 25.

Определена температура полиморфного превращения - 1030°C.

Таблица 25 – Механические свойства тех проб.

Наименование образца	Температура отжига, °С	Времен. сопротив МПа	Предел текуч. МПа	Относ. удли. %	Относ. сужен. %	Ударная вязкость Дж/см ²	Диаметр отпечатка мм
Техпроба № 1	900	104,6	93	11,6	37,2	6,9	3,55
		106,4	95,6	8,8	34,8	6,2	3,55
Техпроба № 2	800	105,4	94,6	13,2	52,5	5,8	3,5
		104,1	96,3	10,4	36,4	6,5	3,5
Техпроба № 3	800	103,3	90,1	13,2	48,2	4,7	3,55
		104,6	92,2	13,6	49,2	5,3	3,55

Результаты исследования микроструктуры поперечного сечения образца от техпробы № 4 показали, что в центре темплета она соответствует типу 4б, на периферии – типу 1б, 2б. (микроструктура образца была идентифицирована по 9-типной шкале микроструктур для (α+β) титановых сплавов инструкции № 1054-76 ФГУП «ВИАМ»).

Исследования по разработке технологического процесса переработки слитка сплава типа СТ6У в полуфабрикаты, проведенные на технологических пробах, показали достаточную технологическую пластичность материала, нагретого выше $T_{\text{пл}}$ на 150- 170°C, однако температурный диапазон обработки материала в $(\alpha+\beta)$ -области оказался довольно узким - с 970°C до 900°C, что потребует очень внимательного отношения при разработке промышленного техпроцесса переработки этого материала. В месте с этим, исследования механических свойств, полученных при испытании образцов из техпроб на растяжение при комнатных температурах, показали значительный уровень прочностных характеристик при удовлетворительных пластических, однако не достигающих ожидаемых. Это обстоятельство можно оправдать недостаточным объемом информации о сплаве (неизвестна температура начала интенсивной рекристаллизации, нет диаграммы пластичности и т.п.), что ставит задачу провести исследование влияния температуры отжига материала на получение требуемых прочностных и пластических характеристик.

Дальше изучалась тонкая структура и особенности распределения легирующих элементов с использованием электронного микроскопа.

Исследование сплава, полученного с использованием лигатуры W-Ti (рисунок 41), показало наличие в сплаве крупных включений вольфрама, а также неоднородность микроструктуры с областями, обогащенными вольфрамом. Возможно, это происходит, потому что лигатура, обладающая более высокой температурой (1900°C), чем основной металл, находится в жидкой ванне недостаточное время для равномерного распределения вольфрама по сечению, или потому что производство лигатуры не позволило добиться полного растворения и равномерного распределения вольфрама.

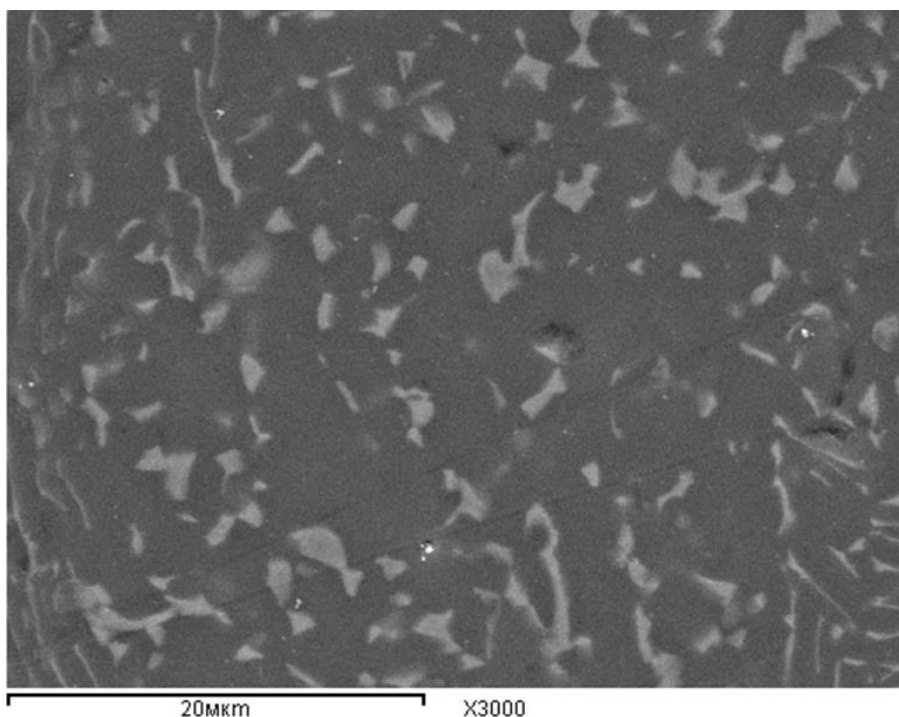


Рисунок 41 – Структура сплава СТ6У при использовании лигатуры Ti-W

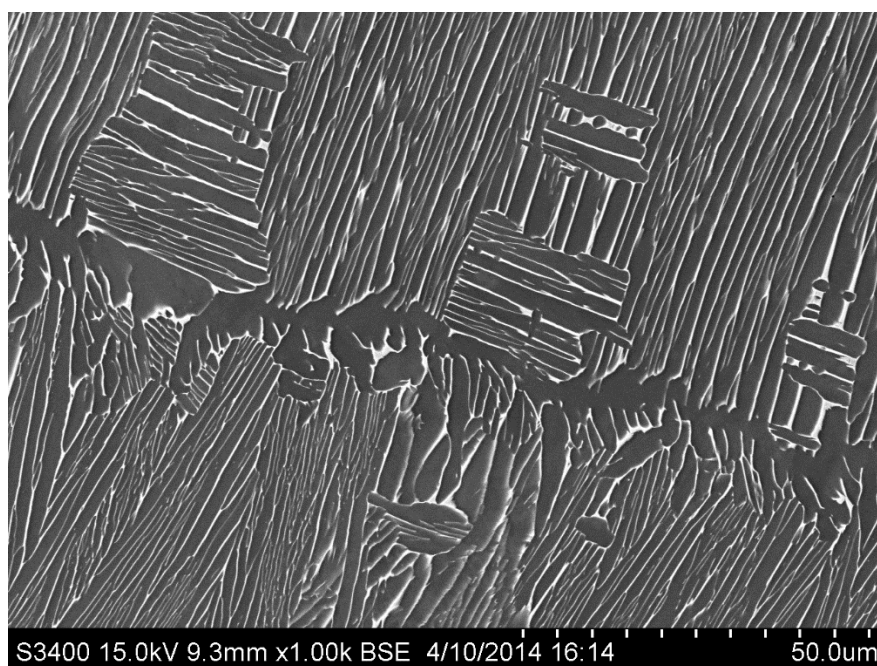


Рисунок 42 – Структура сплава СТ6У при использовании лигатуры Ti-W-Al

На рисунке 42 представлена структура слитка, полученного с использованием тройной лигатуры ВТА-2. Из которых видно, что слитки имеют однородную двухфазную структуру без включений частиц вольфрама. Это достигается за счет того, что выбранная лигатура плавится при той же температуре, что и основной материал – титан. Также процесс производства

позволил получить лигатуру с растворенным и равномерно распределенным вольфрамом.

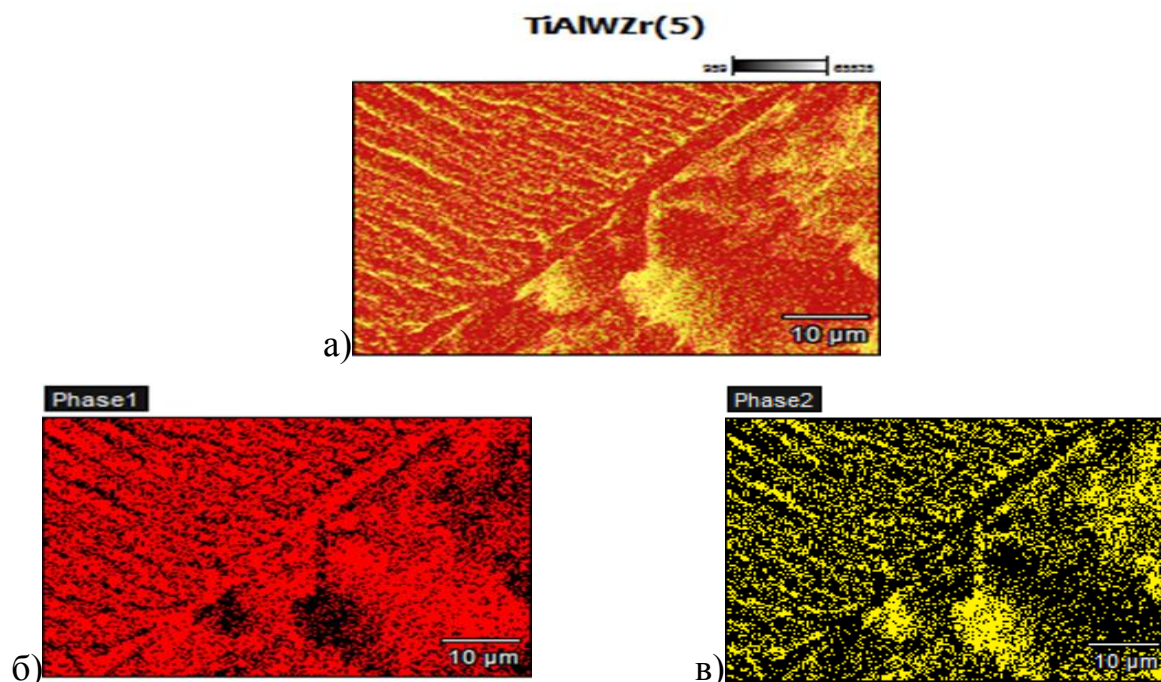


Рисунок 43 – Фазовое распределение в сплаве СТ6У при использовании лигатуры Ti-W-Al

Таблица 26 – Распределение элементов по фазам

	Содержание элемента, масс%								
Линия элемента	C K	Al K	Ti K	Ti L	Zr L	Zr M	W L	W M	Доля фазы
Фаза 1	---	7.4	90.9	---	1.7	---			69.23
Фаза 2	---	4.7	79.4	---	2.8	---	---	13.2	30.77

Исследование фаз с помощью электронного микроскопа (рисунок 43) показало наличие двух равномерно распределенных фаз, одна из которых обогащена вольфрамом (таблица 26). Предположительно, это α и β фазы. Такое распределение фаз и элементов в них позволит обеспечить стабильную эксплуатацию материала при повышенных температурах. Для точного определения фазового состава сплава необходим рентгенофазовый анализ.

В таблице 27 и на рисунках 44 и 45 представлены результаты рентгенофазового анализа. Образец двухфазный. Основная фаза (90%) - тв. р-р Ti(Al) примерное соотношение 3:1, период «а» увеличен значимо, период «с» увеличен мало.

2-я фаза - твердый раствор на основе кубического β – Ti (10%). Период решетки увеличен очень сильно, большое уширение линий, по-видимому из-за растворения элементов с очень большим радиусом (Zr, Hf)

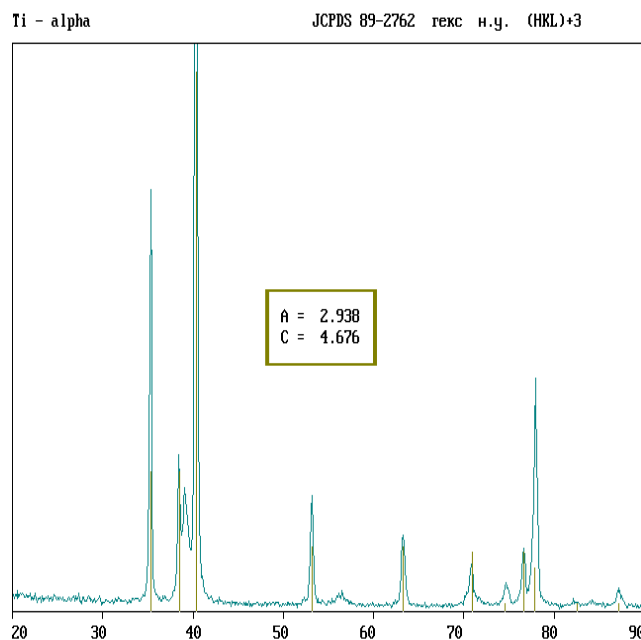


Рисунок 54 – Спектр α -фазы

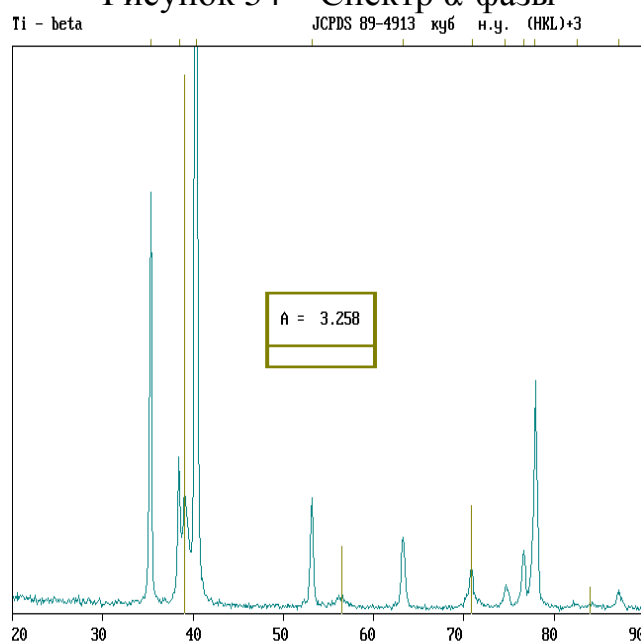


Рисунок 45 – Спектр β -фазы

Проведенные исследования показали, что разработанная технология позволила получить качественный плотный слиток с равномерным распределением легирующих элементов по слитку.

Таблица 27 – Результаты РФА

фазы	Эксперимент. (уточненные), нм	Табл. нм	$\Delta a, \Delta c$, нм	Кол-во, масс. %
Твердый раствор на основе α - Ti	$a = 0.2938 \pm 0.0001$ $c = 0.4683 \pm 0.0001$	$a=2951c$ 4684(JCPDS 89-2762)	= 0.0013 0.0001	90
Твердый раствор на основе β - Ti	$a = 0.3252 \pm 0.0002$	0.3321(JCPDS 89-4913)	0.00 71	10

4.3.3 Изготовление прутков

Из слитков, полученных методом тройного ВДП, на стане 100 винтовой прокатки по действующим методикам получены прутки диаметром 60мм. Проведен ультразвуковой контроль на отсутствие внутренних дефектов и контроль геометрических размеров. Внешний вид прутков представлен на рисунке 46.

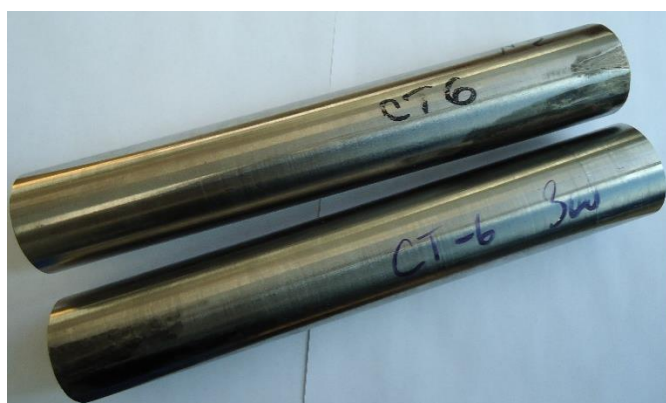


Рисунок 46 – Внешний вид прутков СТ6У

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1 При дроблении слитков лигатуры происходят два процесса: увеличение удельной поверхности, которая может взаимодействовать с кислородом, и локальный нагрев с искрообразованием из-за высоких напряжений. Расчеты показали, что образование монооксида титана происходит при комнатной температуре уже при очень низком парциальном давлении кислорода, а при нагреве интенсифицируется. Поэтому во время размола лигатуры необходимо обеспечить инертную атмосферу, а также, что более значимо, избежать существенного нагрева при размоле лигатуры. Эксперимент показал, что при подаче 10л/мин аргона в рабочее пространство не наблюдается прироста кислорода в лигатуре. Таким образом, расчетным и практическим путем получилось установить оптимальные параметры дробления лигатуры, при котором получается необходимая фракция без окисления и без внесения примесей

2 Проведены расчеты поведения газа в жидком титане во время выплавки в ВДП. Для кислорода расчеты показали, что предел растворимости кислорода достигаются уже при крайне низком парциальном давлении кислорода. Следовательно, в реальных условиях концентрация кислорода в жидком титане предельная. А также значения термодинамических функций показывают, что в реальных условиях вакуумной плавки самостоятельное удаление кислорода из жидкого титана невозможно, как и удаление в виде летучих монооксидов.

Из проведенных расчетов для азота видно, что деазотация сплавов титана ни при вакуумной дегазации, ни при связывании азота в стойкие нитриды ни теоретически, ни практически не возможна.

По водороду расчеты показали, что давления в камере достаточно для избежания загрязнения титана водородом во время выплавки.

В целом, проведенные расчеты показали, что выполнение требований по газам возможно только за счет использования чистых шихтовых материалов и пристального контроля на передельных стадиях во избежание загрязнения.

3 Изготовлены слитки сплава СТ6У методом тройного ВДП. Проведен полный комплекс исследований химического, фазового состава, а также механических свойств слитка. Исследования по разработке технологического процесса переработки слитка сплава типа СТ6У в полуфабрикаты, проведенные на технологических пробах, показали достаточную технологическую пластичность материала, нагретого выше $T_{\text{пп}}$ на 150- 170°C, однако температурный диапазон обработки материала в $(\alpha+\beta)$ -области оказался довольно узким - с 970°C до 900°C. Определена температура полиморфного превращения - 1030°C. Вместе с этим, исследования механических свойств, полученных при испытании образцов на растяжение при комнатных температурах, показали значительный уровень прочностных характеристик при удовлетворительных пластических. Показано, что применение новой лигатуры позволило снизить разброс вольфрама по сечению слитка с 10% до 5% отн., что позволило получать слиток более равномерного состава.

Проведенные исследования показали, что разработанная технология позволила получить качественный плотный слиток с равномерным распределением легирующих элементов по слитку. Получены плотные прутки диаметром 60 мм методом винтовой прокатки.

5 МЕТАЛЛУРГИЯ ГРАНУЛ. СВОЙСТВА ГРАНУЛИРУЕМОГО СПЛАВА СТ6У В СРАВНЕНИИ С ВТ18У И ВТ25У.

5.1 Металлургия гранул

Из прутков титанового сплава СТ6У диаметром 60 мм методом центробежного распыления получены микрослитки - гранулы.

Для обеспечения стабильности процесса распыления слитков-электродов и получения качественных гранул необходимо, чтобы геометрические размеры и форма слитков-электродов соответствовала следующим требованиям [160]:

- огранка и овальность цилиндрической поверхности должна быть не более 0,025 мм;
- конусообразность, бочкообразность, седлообразность, изогнутость не должна превышать 0,025 мм;
- на торцах допускаются центровые углубления глубиной не более 7 мм;
- торцы должны быть обработаны на токарном станке под углом 90^0 к цилиндрической поверхности и иметь фаску от 2 до 3 мм под углом 45^0 ;
- допускается торцевое биение в пределах 0,1 мм.

Вышеперечисленные требования, а также допустимые геометрические размеры слитков-электродов оформлены в виде чертежа (рисунок 47).

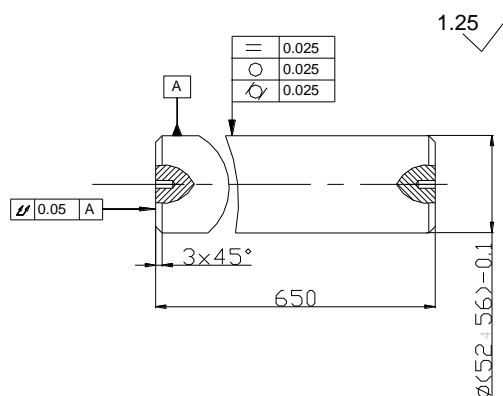


Рисунок 47 – Эскиз слитка-электрода из титановых сплавов

Данные требования полностью выполнены при токарной обработке слитков-электродов из титановых сплавов BT18Y, BT25Y и CT6Y при использовании резцов с твердосплавными пластинами из карбида вольфрама марки ВК6ОМ. Контрольные измерения показали, что геометрические размеры и их отклонения находятся в пределах допусков, обозначенных на эскизе. Внешний вид слитков-электродов после механической обработки показан на рисунке 48.



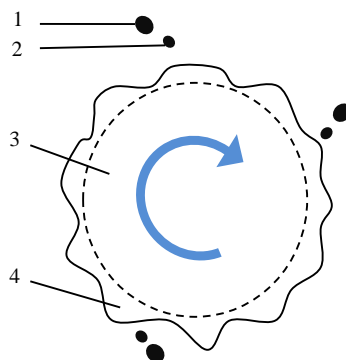
а)

б)

в)

Рисунок 48 – Внешний вид слитков-электродов из титановых сплавов после механической обработки: а) BT18Y, б) BT25Y, в) CT6Y

В процессе распыления расплавляемый металл под действием центробежной силы течет от центра на периферию торца вращающейся заготовки, скапливаясь в виде тороида. Форма и размеры частиц получаемого порошка зависят от характера распыления этого жидкого тороида (рисунок 49). При этом возможны три механизма образования частиц порошка: прямое образование капель расплава, образование вытянутых частиц и образование жидкой пленки с последующим ее разрушением.



1 – главная частица; 2 – вторичная частица; 3 – анод; 4 – «протуберанцы»

Рисунок 49 – Схема образования микрогранул при центробежном распылении[160]

Отличительной особенностью центробежного распыления является периодичность образования капель в данной точке распыления заготовки и прямолинейность траектории полета капли до затвердевания, что исключает возможность столкновения жидких капель. Поэтому получаются гранулы практически идеальной сферической формы, что очень важно для процесса заполнения капсул. Возрастающие требования к качеству гранул и изделий из них обуславливают необходимость уменьшения крупности гранул. Учитывая вышеизложенное, для титановых сплавов BT18Y, BT25Y и CT6Y поставлена задача получения гранул размером < 250 мкм.

Размер гранул, образующихся при центробежном распылении, подчиняется следующей закономерности:

$$d = \frac{2\sqrt{3}\eta}{\omega} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot D}} \quad (45)$$

где ω - угловая частота вращения заготовки;

D - диаметр распыляемой заготовки;

σ и ρ - поверхностное натяжение и плотность расплава;

η - коэффициент отрыва.

Поскольку η , σ и ρ для конкретного сплава величины постоянные, а диаметр всех слитков – электродов не изменяется ($d = 55$ мм), то наибольшее влияние на крупность гранул оказывает частота вращения заготовки ω .

Таким образом, для обеспечения требуемого гранулометрического состава проведены исследования влияния частоты вращения заготовки на размер частиц порошка и выбрана оптимальная скорость для получения наилучшего гранулометрического состава.

Таким образом, отработана технология производства гранул, определены параметры для УЦР, обеспечивающие получение качественных гранул фракции менее 250мкм. Проведены их испытания[160]. Выпущены технологические условия на эти гранулы. («Гранулы титанового сплава CT6Y» ТУ 1791-510-56897835-2011).

Разработана КД и изготовлена технологическая оснастка для сварки капсул и их засыпки. Засыпка капсул гранулами происходит в установке СНВ. Поэтому технологическая оснастка под засыпку разработана и изготовлена с учетом ее особенностей.

Исследования и отработка режимов засыпки капсул проведены на гранулах из титановых сплавов ВТ25У, ВТ18У, СТ6У. Заполнение капсул гранулами является одним из этапов технологии получения компактной гранульной заготовки. Равномерность распределения гранул влияет впоследствии на форму и геометрию конечной заготовки, и, следовательно, на качество получаемого изделия.

Проведены работы по исследованию и отработке режимов дегазации капсул с гранулами титановых сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У с фракционным составом <250 мкм. Наличие на поверхности гранул химически активных газов при повышенных температурах во время горячего изостатического прессования (ГИП) может привести к образованию на поверхности этих гранул тонкой окисной пленки, пор и других структурных дефектов, что соответственно может повлечь снижение механических свойств деталей, получаемых методом металлургии гранул. Цель проводимых исследований - обеспечение максимального удаления газов как из межгранульного пространства в засыпанной гранулами титановых сплавов капсуле, так и с поверхностей этих гранул и капсулы, в которую они засыпаются.[160]

Проведены работы по исследованию процесса электронно-лучевой сварки (герметизации) засыпных горловин капсул, заполняемых гранулами титановых сплавов для заготовок тонкостенных изделий типа «корпус», а также отработаны режимы герметизации капсул с гранулами титановых сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У с фракционным составом <250 мкм.[160]

Затем из этих гранул методом компактирования в газостате получены заготовки.

Процесс горячего изостатического прессования обеспечивает не только диффузионное сращивание гранул, но и формирует структуру компактной

заготовки за счет деформационного воздействия. Газостатическое компактирование капсул с гранулами осуществляется при определенных значениях температуры, давления и времени выдержки. При этом температура нагрева должна обеспечить приведение материала гранул в пластическое состояние и их диффузионную сварку, но не вызывать оплавления их структурных составляющих. Давление аргона должно быть достаточным для протекания пластической деформации гранул, а время выдержки соответствовать длительности процессов деформации и диффузионной сварки.

Для титановых сплавов при выборе температуры ГИП необходимо учитывать несколько факторов:

- температуру взаимодействия титана с материалом капсулы (железо);
- температуру полиморфного превращения;
- температуру, при которой сплав находится в состоянии сверхпластичности.

Температура ГИП не должна превышать 1050°C, что позволит избежать легкоплавкой эвтектики.

Для титановых сплавов важно учитывать к какому типу они относятся. В нашей работе ВТ18У это псевдо α – сплав, а ВТ25У и СТ6У - $\alpha + \beta$ – сплавы.

В сплаве СТ6У фазовое превращение $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ начинается при 998°C и заканчивается при 1040°C в процессе нагрева со скоростью 20°C/мин. Аналогичный процесс происходит в интервале температур от 1000°C до 1027°C при меньшей скорости нагрева. Для сплава ВТ18У фазовое превращение $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ начинается при 1007°C и заканчивается при 1086°C в процессе нагрева со скоростью 5°C/мин и 20°C/мин. Для ВТ25У фазовое превращение $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ начинается при 972°C и заканчивается при 1070°C в процессе нагрева со скоростью 20°C/мин. Аналогичный процесс происходит в интервале температур от 952°C до 1070°C при меньшей скорости нагрева.

Проведена отработка режимов ГИП для титановых сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У.

Сплав ВТ18У относится к псевдо – α - сплавам, структура которых представлена α - фазой и небольшим количеством β - фазы или интерметаллидов (не более 5%). Жаропрочный титановый сплав ВТ18У (Ti – 6,5Al-2,5Sn-4Zr-1Nb-0,7Mo-0,15Si) термически не упрочняется. Оптимальное сочетание свойств обеспечивает двойной отжиг.

Сплавы ВТ25У, СТ6У относятся к ($\alpha + \beta$) – сплавам, структура которых представлена α - и β - фазами; сплавы этого типа также могут содержать небольшое количество интерметаллидов.

Самый простой режим отжига титановых сплавов состоит в нагреве при температурах 700-850°C достаточной длительности (не менее 1 ч.) с последующим охлаждением на воздухе. При одноступенчатом отжиге при этих температурах с охлаждением на воздухе формируется структура, близкая к условиям равновесия при 700°C. Сплавы ($\alpha + \beta$) – класса обладают широким диапазоном свойств, так как они включают в себя материалы, содержащие в отожженном состоянии примерно от 5 до 60% β - фазы. Большие возможности регулирования свойств этих сплавов определяются не только растворным упрочнением α - и β - фаз, но и их способностью к термическому упрочнению путем закалки и старения.

Жаропрочный титановый сплав ВТ25У (Ti – 6,5Al-1,8Sn-3,8Zr-4Mo-1W-0,2Si) применяют в отожженном состоянии. По прочности и жаропрочности в интервале температур (450-550)°C он превосходит все другие отечественные сплавы.

Проведено исследование влияния режимов термообработки сплава СТ6У на механические свойства для гранулируемого состояния и для деформируемого. Результаты представлены в таблицах 28 и 29. В рамках исследований, определены механические свойства гранулированного сплава СТ6У при температуре 20°C в отожжённом (900°C, 1 час, воздух) и закалённом и состаренном состоянии (980°C, 50 мин, вода + старение 500°C, 6 час, воздух). Определена кратковременная и длительная прочность гранулированного сплава СТ6У при температурах 600°C, 650°C, 750°C и 800°C. При температурах испытания от 20°C до 650°C

гранулированный сплав СТ6У в закалённом и состаренном состоянии имеет преимущество по прочностным характеристикам по сравнению с отожжённым состоянием. При температурах испытания выше 650°C гранулированный сплав СТ6У в отожжённом состоянии имеет более высокую жаропрочность в сравнении с закалённым и состаренным состоянием.

Сплав СТ6У относится к титановым сплавам класса $\alpha+\beta$ с содержанием β фазы около 20% в равновесном состоянии. Химический состав сплава включает такие легирующие элементы как Al, Zr, W и Hf. В связи с тем, что в титановых сплавах уровень механических свойств определяется структурой и фазовым составом материала, формируемыми посредством термомеханической и термической обработки, представляет интерес рассмотреть влияние температуры на структуру сплава. Увеличение жаропрочности титанового сплава (Ti - 6.0% W - 4.1% Al - 3.5%Zr) за счет легирования вольфрамом обеспечивается увеличением электронной плотности решетки и упрочнением межатомных связей, а также в снижении диффузионной подвижности твердого раствора, что в свою очередь увеличивает прочность фаз при повышенных температурах. В интервале 650-700°C наблюдается обратный эффект. В связи с тем, что распад мартенсита сопровождается снижением объема, а увеличение доли β -фазы увеличением объема, то по результатам дилатометрии можно заключить, что сплав с мартенситной структурой будет стабилен до температуры 550-600°C. Интересно отметить, что кратковременная прочность сплава состава (Ti, 6W, 4Al, 3.5Zr) после закалки от 900°C выше 1000МПа, при пластичности равной 8%. Высокий уровень прочности изучаемого сплава обусловлен высокой долей пересыщенного раствора в сплаве после закалки (мартенсита), доля которого составила более 80%, а высокая пластичность малым содержанием Al. Значительное падение прочности наблюдается при температуре более 650°C и сопровождается ростом пластичности, что характеризует увеличение доли β -фазы и распадом мартенсита при деформации.

Таблица 28 – Механические свойства образцов сплава СТ6У в интервале температур 20-750°C

№ п/п	Вид заготовки	Режим термообработки	σ_B кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$ кгс/мм ²	δ %	ψ %	a_1 кгс/см ²	Температура испытания, °C
1	гранульная заготовка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 500°C, 6 час, воздух	130,0	119,6	5,2	17,0	3,2	20
2	гранульная заготовка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 500°C, 6 час, воздух	92,0	75,3	15,2	64,3	-	550
3	гранульная заготовка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 500°C, 6 час, воздух	73,2	61,6	19,2	70,6	-	650
4	гранульная заготовка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 500°C, 6 час, воздух	39,3	35,8	4,0	13,2	-	750
5	гранульная заготовка	закалка 900°C, 1 час, воздух	104,8	94,8	9,2	22,7	4,3	20
7	гранульная заготовка	закалка 900°C, 1 час, воздух	63,7 63,1	54,4 53,2	20,4 19,2	35,0 37,0	-	650
8	гранульная заготовка	закалка 900°C, 1 час, воздух	40,6 43,5	35,9 37,9	18,0 17,0	28,9 23,2	-	750
9	гранульная заготовка	закалка 1000°C, 50 мин, вода + старение 600°C, 3 час, воздух	39,3	34,7	25,2	38,2	-	750
10	гранульная заготовка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 600°C, 3 час, воздух	132,0	119,6	2,8	10,9	2,2	20
11	штамповка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 600°C, 3 час, воздух	128,9	122,5	8,0	22,7	2,9 3,2	20
13	штамповка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 600°C, 3 час, воздух	91,3 91,0	75,1 76,9	16,0 20,0	74,4 76,5		550
14	штамповка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 600°C, 3 час, воздух	67,6 69,7	56,1 57,1	34,0 32,4	95,9 98,8		650
15	штамповка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 600°C, 3 час, воздух	37,0	31,8	49,2	99,2		750
16	штамповка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 500°C, 6 час, воздух	125,3	111,2	8,4	31,4	3,5 3,9	20
17	штамповка	закалка 980°C, 30 мин, вода + старение 500°C, 6 час, воздух	58,5	49,2	32,4	92,0		650

Таблица 29 – Механические свойства образцов сплава СТ6У при температуре 750°C

№ п/п	Режим термообработки	Механические свойства							Метод изготовления
		Температура испытания, °С	σ _B , кгс/мм ²	σ _{0,2} , кгс/мм ²	δ, %	ψ, %	Длительная прочность		
							Нагрузка, σ=кгс/мм ²	Время до разрушения, мин	
1	закалка 980°С,30 мин, вода + старение 500°С,6 час, воздух	650	73,2	61,6	19,2	70,6	-	-	гранульная заготовка
2	закалка 980°С,30 мин, вода + старение 500°С,6 час, воздух	750	39,3	35,8	4,0	13,2	22	23	гранульная заготовка
3	закалка 1000°С,50 мин, вода + старение 600°С,3 час, воздух	750	39,3	34,7	25,2	38,2	22	22	гранульная заготовка
4	закалка 980°С,30 мин, вода + старение 600°С,3 час, воздух	650	67,6 69,7	56,1 57,1	34,0 32,4	95,9 98,8	30	205	штамповка
5	закалка 980°С,30 мин, вода + старение 600°С,3 час, воздух	750	37,0	31,8	49,8	99,2	22	17	штамповка
6	Отжиг 900°С,1 час, воздух	750	-	-	-	-	22	16	штамповка
7	Отжиг 900°С,1 час, воздух	650	63,7 63,1	54,4 53,2	20,4 19,2	35,0 37,0	30	290	гранульная заготовка
8	Отжиг 900°С,1 час, воздух	750	40,6 43,5	35,9 37,9	18,0 17,0	28,9 23,2	-		гранульная заготовка

Для сплава СТ6У с увеличением температуры нагрева наблюдается несколько фазовых превращений, в частности при 780°C – распад α_2 фазы, (состав $\alpha_2 + \alpha + \delta$), при 860°C – образование β фазы (состав $\alpha + \delta + \beta$), при 900°C распад δ -фазы ($\alpha + \alpha_2 + \beta$). Окончательное растворение α -фазы при 1030°C. После термической обработки сплава, получено структурное состояние с толщинами пластин α -фазы 40-60 мкм, и объемной долей β -фазы 20% и долей δ - фазы около 5%. Значения кратковременной прочности представлены в таблице 30.

Таблица 30 – Кратковременная прочность сплава СТ6У

Состав	Предел прочности, МПа			Пластичность, %		
	20°C	600°C	800°C	20°C	600°C	800°C
СТ6У	1140	700	261	11	21	50

Сплав с содержанием W равном 6% при 6% Al имеет прочность при комнатной температуре равной 1054 МПа, при этом пластичность (после прокатки) составила 8%. Отметим, что старение (500 ч) при 500°C приводит к снижению пластичности сплава, соответственно до 1%. Такой характер снижения пластичности указывает на выделение дисперсных частиц Ti_3Al , которые могут формироваться в сплаве с содержанием Al более 5.8%.

Таким образом, для выбора режима термической обработки необходимо учесть изменения фазового состава сплава при нагреве и охлаждении, а также принять во внимание снижение пластичности при старении.

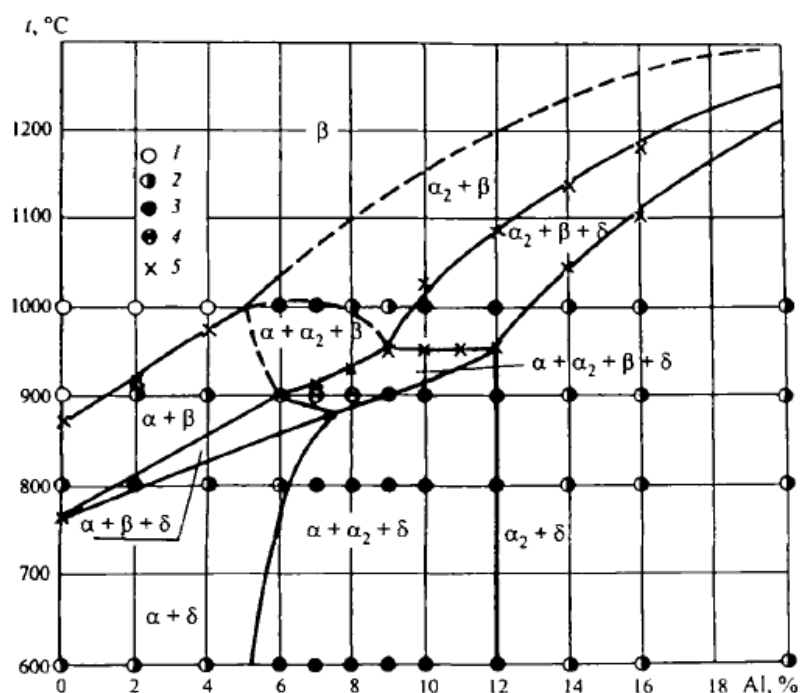


Рисунок 50- Диаграмма состояния сплава системы Ti-(0-18)Al-4Zr-6W

С целью обоснования режима термической обработки сплава СТ6У рассмотрен фазовый состав сплава, диаграмма состояния которого представлена на рисунке 50. Из диаграммы видно, что при температуре 900°C начинается образование δ -фазы обогащенной W. При температуре менее 860°C процесс превращения $\beta \rightarrow \delta$ завершается. Рассматривая представленную диаграмму состояния видно, что в сплаве СТ6У возможны следующие состояния структуры, в зависимости от режима термической обработки:

1. 100% пластинчатая структура с крупными колониями $\alpha + \beta + \delta$ фазами. В связи с низкой диффузионной ползучестью вольфрама, структура закаленная из β -области будет представлять собой мартенсит.
2. $\alpha + \beta + \delta$ структура с выделенной δ -фазы при отжиге в интервале температур ниже 900°C.
3. $\alpha + (\beta + \delta)$ структура, с высокой долей мартенситной составляющей вместо $(\beta + \delta)$ фаз.

В связи с тем, что для каждой температуры деформации предпочтительным является применение определенного типа структур, то режимы термической обработки выбраны для температур деформации до 600°C, 700°C и 800°C,

соответственно. Для температуры до 600°C изучены свойства материала в следующих структурных состояниях:

1. Со структурой отпущенного мартенсита
2. Со структурой бимодального типа с крупными пластинами β -фазы
3. Со структурой бимодального типа с пластинами β -фазы и δ -фазы.

Вышеописанные типы структур получаются посредством термической обработки по режимам 5, 2 и 3 указанным в таблице 31, соответственно.

Таблица 31 – Режимы термической обработки для сплава СТ6У

№	Сплав	№ режима ТО	Режим термической обработки
1	СТ6У	1	Состояние после ГИП (состояние поставки)
		2	Закалка 980°C (выдержка 1 час) Отжиг 830°C выдержка 4 часа
		3	Закалка 980°C (выдержка 1 час) Отжиг 650°C выдержка 8 часов
		4	Закалка 1030°C (выдержка 1 час) Отжиг 830°C выдержка 4 часа
		5	Закалка 1030°C (выдержка 1 час) Отжиг 650°C выдержка 8 часов
		6	Закалка 980°C (выдержка 1 час) Отжиг 830°C выдержка 4 часа Отжиг 650°C выдержка 8 часов

Для эксплуатации в интервале температур 650-700°C структурное состояние с состаренным мартенситом будет претерпевать фазовые превращения, что отрицательно скажется на эксплуатационных характеристиках сплава. В этой связи целесообразно применять структурные состояния сплава, стабилизированные отжигом при температуре более температуры эксплуатации. Присутствие в сплаве большого количества вольфрама, с ограниченной растворимостью при температурах менее 830°C, дает основания ожидать возможность проявления сдерживающего эффекта обогащенной вольфрамом фазы на кинетику фазовых превращений. Таким образом, выбираем следующие структурные состояния сплава для изучения сопротивления пластической деформации в указанном интервале температур:

1. Состояние с пластинчатой структурой с выделенными частицами δ -фазы.

2. Состояние с бимодальной структурой после стабилизирующего отжига.
3. Состояние с пластинчатой структурой и мелкодисперсными частицами δ -фазы.

Вышеописанные типы структур получаются посредством термической обработки по режимам 4, 6 и 2 указанным в таблице 31, соответственно.

Для температур эксплуатации в интервале 750-800°C наблюдается изменение фазового состава сплава, в этой связи мы ожидаем наибольшей термостабильности сплава в максимально стабилизированном структурном состоянии, в частности с выделенной δ -фазой. В этой связи выбираем структурные состояния аналогичные выбранным для температур эксплуатации 650-700°C. Отметим, что сплав при газостатировании подвергался всестороннему сжатию при температуре 940°C, что равноценно отжигу, затем сплав медленно охлаждали, стабилизируя, таким образом фазовый состав. Сплав после ГИП может применяться для эксплуатации при температуре более 700°C, т.к. ГИП сочетает не только получения компактной заготовки, но и предварительный отжиг, стабилизирующий фазовый состав.

В состоянии поставки структура титанового сплава СТ6У состоит из пластинчатой и глобулярной составляющих. На рисунке 51 представлена микроструктура сплава СТ6У после ГИП.

В микроструктуре отчётливо различаются пластинчатые колонии $\alpha+\beta$ фаз, размер которых в среднем составляет 120мкм. Отметим, что эти колонии расположены внутри отдельных зерен и делят их на участки с границами окруженными оторочкой β -фазы. Толщина α -пластин составляла в среднем 0.8 мкм, толщина пластин β - фазы 0.3 мкм. В пространстве между колониями наблюдаются участки с глобулярной структурой α -фазы с размерами глобулей около 2.8 мкм, по границам которых расположены частицы β - фазы. В структуре также наблюдаются отдельные частицы, предположительно δ -фазы с размерами от 0.1 мкм. Объемная доля α -фазы составила 65%, оставшаяся часть приходится на β - и δ -фазу. Если предположить, что δ -фаза выделилась в виде мелких частиц

площадью менее 2 мкм, то ее доля составляет около 13%, на β -фазу приходится 22%.

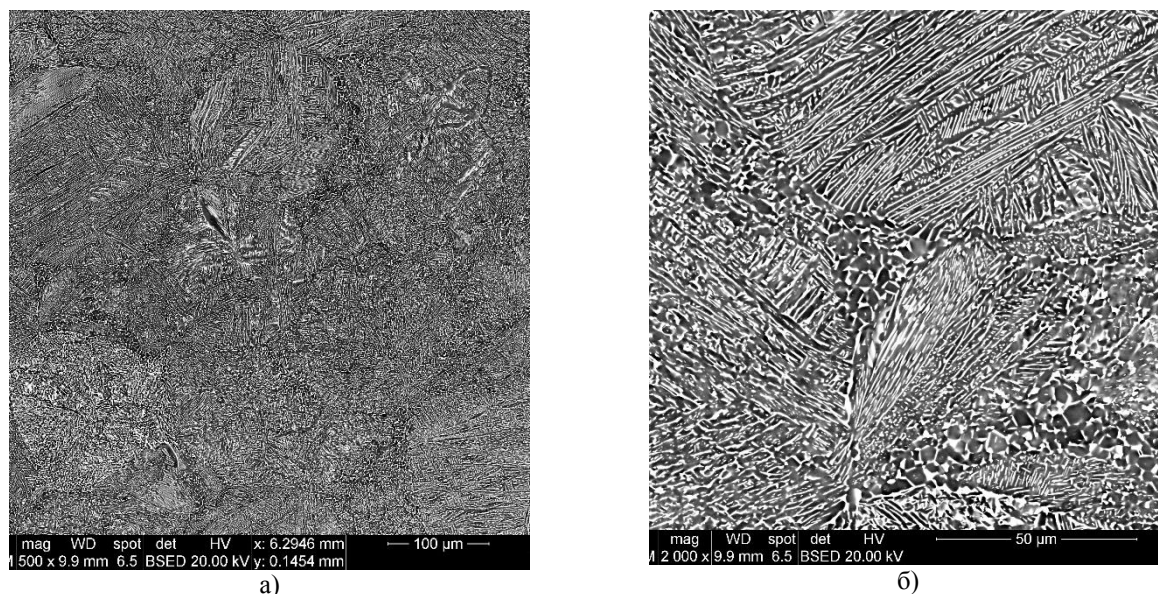


Рисунок 51 - Микроструктура сплава СТ6У (а- увеличение $\times 500$, б-увеличение $\times 2000$)

На рисунке 52 представлена структура сплава СТ6У после термической обработки по режиму №2.

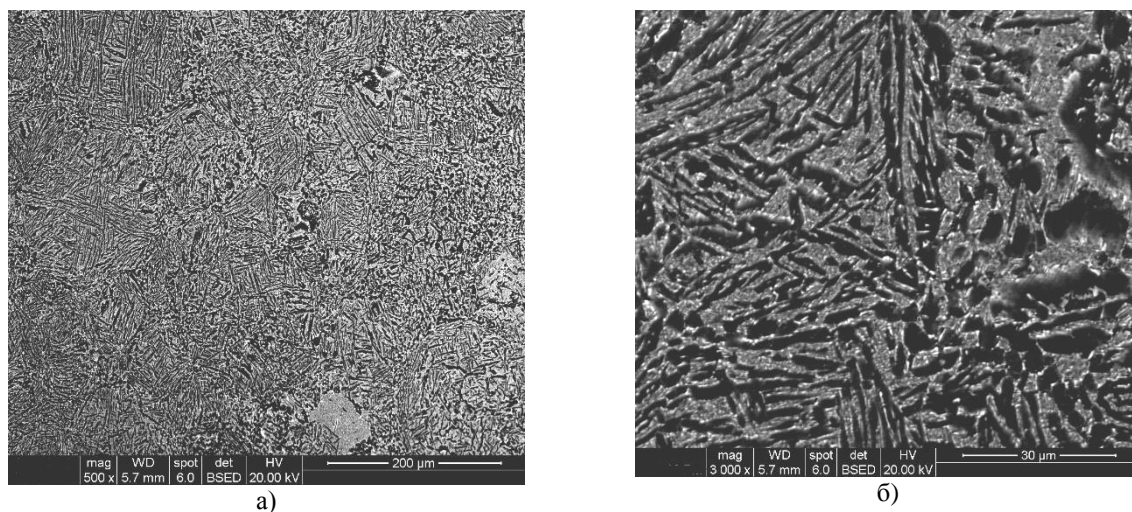


Рисунок 52 – Микроструктура сплава СТ6У после термической обработки по режиму №2 (а- увеличение $\times 500$, б-увеличение $\times 3000$)

Анализ структуры сплава СТ6У после термической обработки по режиму №2 показал, что в процессе нагрева и выдержки произошел рост β -фазы в пределах первичной α -фазы. Объемная доля первичной α -фазы составила 48%. Размер первичной глобулярной α -фазы составил 3,4 мкм. Толщины пластин

первичной α -фазы составил 1,39 мкм. Характер распределения пластинчатой структуры во вторичной α -фазе указывает на превращения при охлаждении от температуры нагрева и последующее выделение частиц δ -и β -фазы. Размер δ -фазы 0,4 мкм. Объемная доля первичной α -фазы составила 49%.

Анализ структуры сплава СТ6У после термической обработки по режиму №3 (рисунок 53) показал, что в процессе нагрева и выдержки произошел рост β -фазы в пределах ограниченных первичной α -фазой. Объемная доля первичной α -фазы составила 48%.

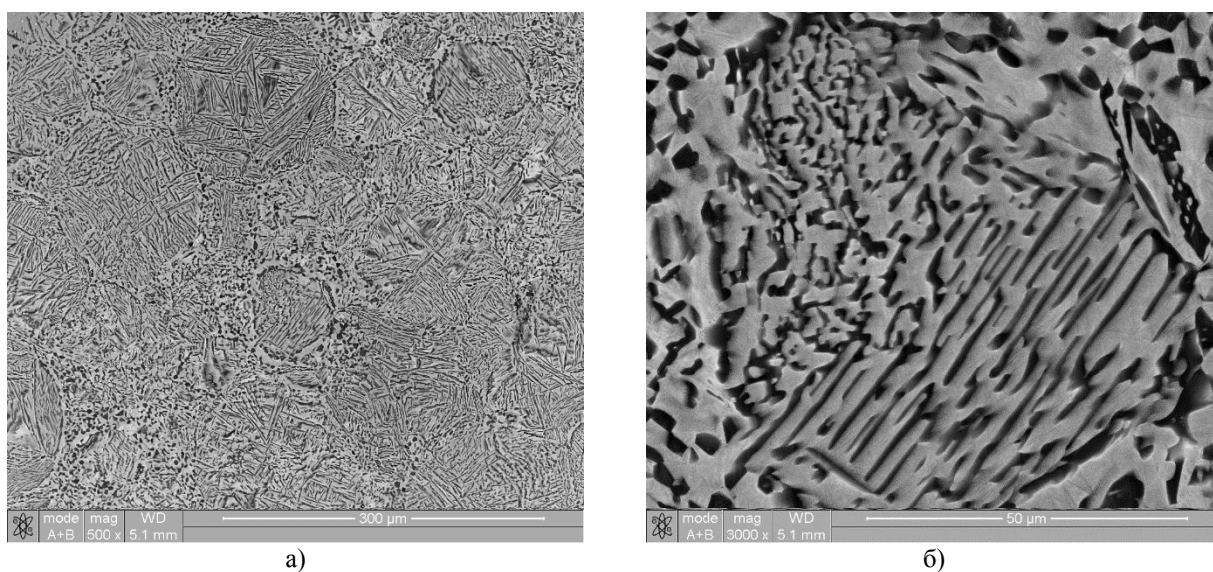


Рисунок 53 - Микроструктура сплава СТ6У после термической обработки по режиму №3 (а- увеличение x500, б-увеличение x3000)

Последующее за выдержкой охлаждение привело к образованию мартенсита, стабильного при температуре отжига равной 650°C. Размер первичной глобулярной α -фазы составил 2,14 мкм. Толщины пластин первичной α -фазы составил 0,8 мкм. Характер распределения пластинчатой структуры во вторичной α -фазе указывает на прохождение мартенситного превращения. Объемная доля первичной α -фазы составила 46%.

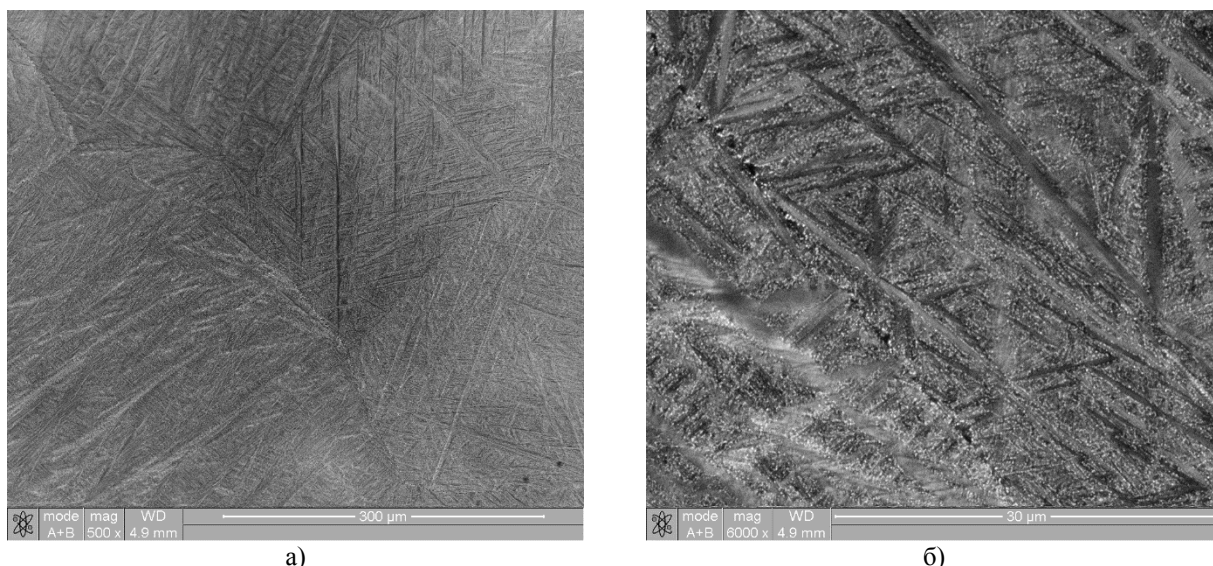
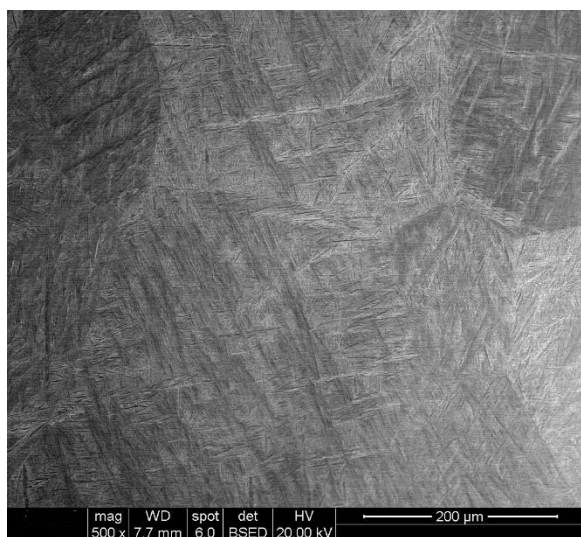


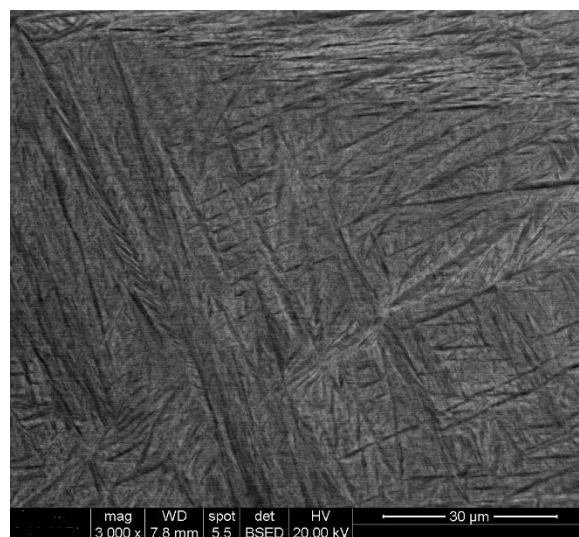
Рисунок 54 - Микроструктура сплава СТ6У после термической обработки по режиму №4. (а- увеличение x500, б-увеличение x6000)

Анализ структуры сплава СТ6У после термической обработки по режиму №4 (рисунок 54) показал, что в процессе нагрева и выдержки произошел рост β -фазы до размеров превышающих размеры первичных гранул, которые применялись для изготовления материала. Размер β -фазы превышал 300 мкм. Характер распределения пластинчатой структуры указывает на мартенситный характер превращения при охлаждении от температуры нагрева. Отжиг при температуре 830°C привел к частичному распаду мартенсита и выделению частиц δ -и β -фазы по границам мартенситных пластин. Толщина пластин мартенсита составила 0,64 мкм. Размер выделений δ -фазы 0,12 мкм. Объемная доля δ - и β -фазы составила 19%.

Анализ структуры сплава СТ6У после термической обработки по режиму №5 (рисунок 55) показал, что в процессе нагрева и выдержки произошел рост β -фазы до размеров превышающих размеры первичных гранул, которые применялись для изготовления материала. Размер β -фазы превышал 300 мкм. Характер распределения пластинчатой структуры указывает на мартенситный характер превращения при охлаждении от температуры нагрева. Отжиг при температуре 650°C не привел к распаду мартенсита и выделению частиц δ -и β -фазы по границам мартенситных пластин.

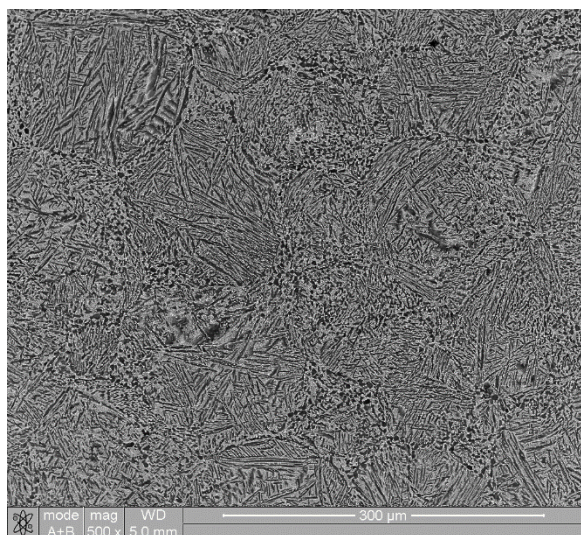


а)

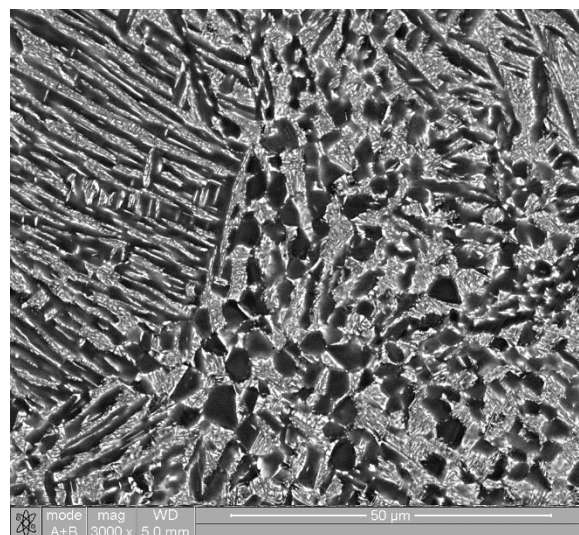


б)

Рисунок 55 - Микроструктура сплава СТ6У после термической обработки по режиму №5(а- увеличение x500, б-увеличение x3000).



а)



б)

Рисунок 56 – Микроструктура сплава СТ6У после термической обработки по режиму №6 (а- увеличение x500, б-увеличение x3000).

Анализ структуры сплава СТ6У после термической обработки по режиму № 6 (рисунок 56) показал, что в процессе нагрева и выдержки произошел рост β -фазы в пределах ограниченных первичной α -фазы. Объемная доля первичной α -фазы составила 48%. Размер первичной глобулярной α -фазы составил 3,5 мкм. Толщина пластин первичной α -фазы составил 1,5 мкм. Характер распределения пластинчатой структуры во вторичной α -фазе указывает на превращения при

охлаждении от температуры нагрева и последующее выделение частиц δ -и β -фазы. Объемная доля δ - и β - фазы составила 26%.

В результате изучения структуры после термической обработки по режимам 2-6 установлено, что получены структурные состояния соответствующие 100% мартенситу, мартенситу с частичным распадом на α -, δ - и β - фазы, бимодальному структурному состоянию с вторичной фазой в виде мартенсита и мелкодисперсных колоний α - δ - и β - фаз.

5.2 Свойства гранулируемых сплавов

Исследования свойств образцов из компактных заготовок титанового сплава СТ6У, проводили в сравнении с наиболее жаропрочными титановыми сплавами ВТ18У и ВТ25У.

5.2.1 Изучение газонасыщения сплавов СТ6, ВТ18У и ВТ25У

Измерение веса заготовок после отжига при температурах 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C и 800°C представлены в таблице 32.

Кинетика газонасыщения оценивалась после нормирования приращения массы заготовки для времени отжига равном 40 часам. Нормировка проведена из условия пропорциональности газонасыщения материала и времени выдержки. Кинетика изменения массы заготовки показана на рисунке 57. Рассчитанные кривые изменения массы заготовки были аппроксимированы уравнением (46).

$$\Delta m = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (46)$$

где A и Q постоянные материала, T – температура в °C.

В результате аппроксимации установлено что для сплава СТ6У величина $A=3.027$, $Q=4,86 \cdot 10^4$; для сплава ВТ18У величина $A=2,07 \cdot 10^2$, $Q=7,85 \cdot 10^4$; для сплава ВТ25У величина $A=5,78$, $Q=4,89 \cdot 10^4$.

Таблица 32 – Результаты измерения массы заготовок

Сплав	Температура, °C	Масса начальная, мг	Масса конечная, мг	Время, ч
СТ6У	500	0,4265	0,4266	76
	550	0,4241	0,4241	23,2
	600	0,4274	0,4275	27,5
	650	0,4243	0,4245	25,3
	700	0,4304	0,4309	28,3
	750	0,4278	0,4285	23
	800	0,4294	0,4311	34
BT18У	500	0,4203	0,4204	76
	550	0,4262	0,4262	23,2
	600	0,4221	0,4222	27,5
	650	0,4205	0,4206	25,3
	700	0,4227	0,4229	28,3
	750	0,4305	0,4309	23
	800	0,4178	0,4191	34
BT25У	500	0,4203	0,4203	76
	550	0,4224	0,4224	23,2
	600	0,4221	0,4222	27,5
	650	0,4274	0,4278	25,3
	700	0,4227	0,4234	23,1
	750	0,4251	0,4264	23
	800	0,4412	0,4433	23,1

2D Graph 1

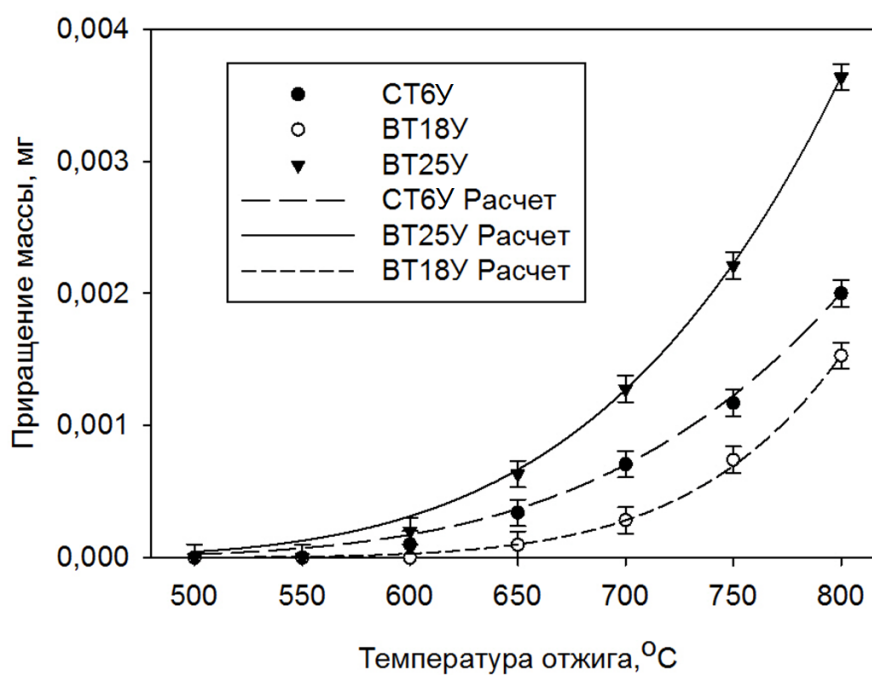


Рисунок 57 – График изменения веса заготовок в процессе отжига

Измерение шероховатости сплавов после проведения отжига представлено в таблице 33.

Таблица 33 - Измерение шероховатости сплавов после проведения отжига

Сплав	Температура, °C	Величина шероховатости, мкм
CT6Y	500	1,8
	600	1,06
	700	0,98
	800	2,5
BT18Y	500	0,66
	600	0,58
	700	0,56
	800	0,989
BT25Y	500	1,16
	600	0,919
	700	2,4
	800	4,4

В процессе изучения газонасыщения сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У установлено что с увеличением температуры отжига масса заготовок увеличивается по экспоненциальной зависимости, при этом наибольшее увеличение массы заготовки наблюдалось у сплава ВТ25У, наименьшее у сплава ВТ18У.

5.2.2 Исследование механических свойств тонкостенных изделий типа «корпус».

Исследования механических свойств компактных заготовок проводились по образцам-свидетелям. Результаты испытания на кратковременную прочность заготовок типа «корпус» приведены в таблице 34.

Полученные значения механических свойств при испытаниях на кратковременную прочность показали, что наибольшая прочность характерна для сплава ВТ18У при температуре от 650°C до 750°C, но при 750°C сплав начинает плыть. Наименьшая прочность в интервале температур от 600°C до 700°C – у сплава ВТ25У. Сплав СТ6У имеет наибольшую прочность при температурах от 500°C до 650°C и работоспособен до 800°C.

Для сплавов ВТ18У и ВТ25У падение пластичности фиксировалось от температуры 500°C до 550°C. Сплав СТ6У имеет лучшие значения пластичности во всем диапазоне исследуемых температур.

Таблица 34 – Механические свойства заготовок типа «корпус»

Температура °C	Временное сопротивление разрушению, МПа			Относительное удлинение, %			Относительное сужение, %		
	СТ6У	ВТ18У	ВТ25У	СТ6У	ВТ18У	ВТ25У	СТ6У	ВТ18У	ВТ25У
20	1010	1025	1050	6,8	6,5	3,8	18,6	14,0	14,1
500	825	750	755	12,6	16,95	15,7	55,1	38,4	49,6
550	740	720	705	11,5	10,75	11,35	47,0	22,6	30,3
600	715	665	625	12,8	12,9	14,5	49,7	29,8	36,5
650	645	615	540	13,45	17,7	15,5	31,9	26,6	37,0
700	525	535	425	13,7	15,1	-	30,9	23,3	-
750	380	412,5	-	18,3	30,1	-	39,3	-	-
800	285	-	-	22,7	-	-	40,1	-	-

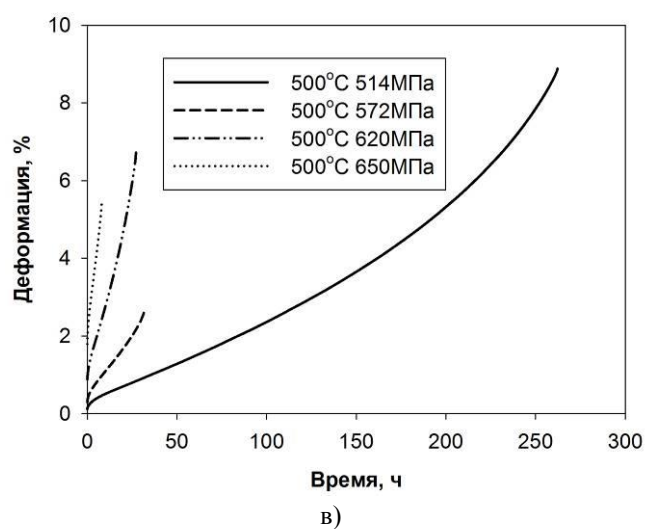
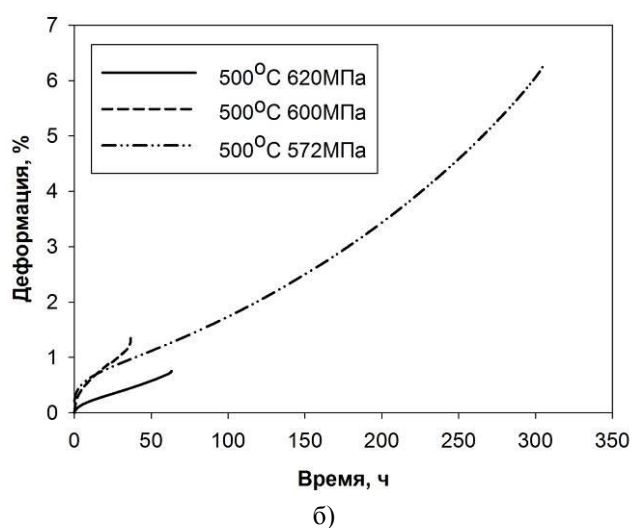
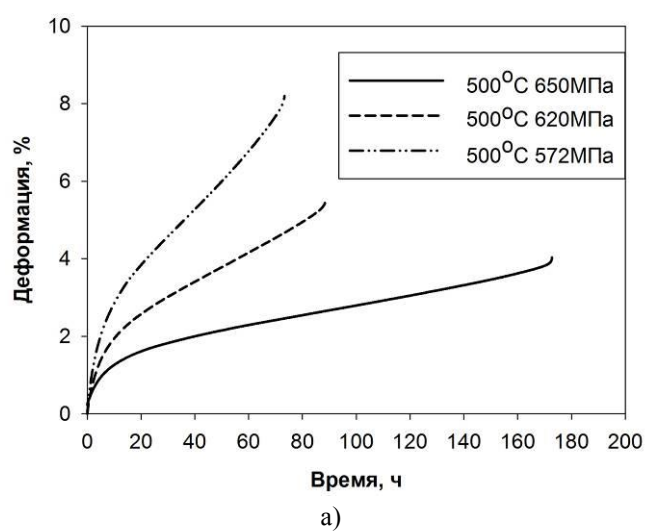


Рисунок 58 – Графики ползучести/длительной прочности при температуре 500°C для сплавов (а) ВТ18У, б) ВТ25У, в) СТ6У

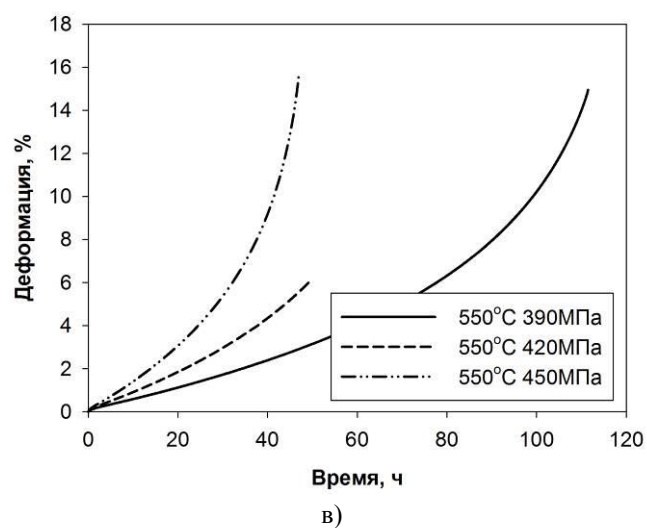
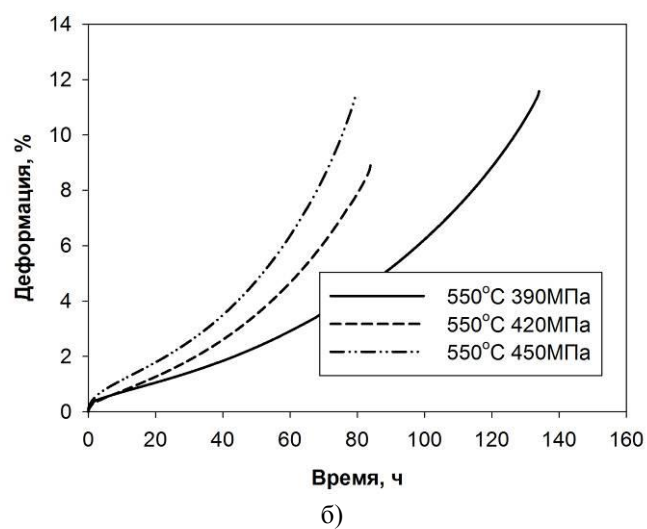
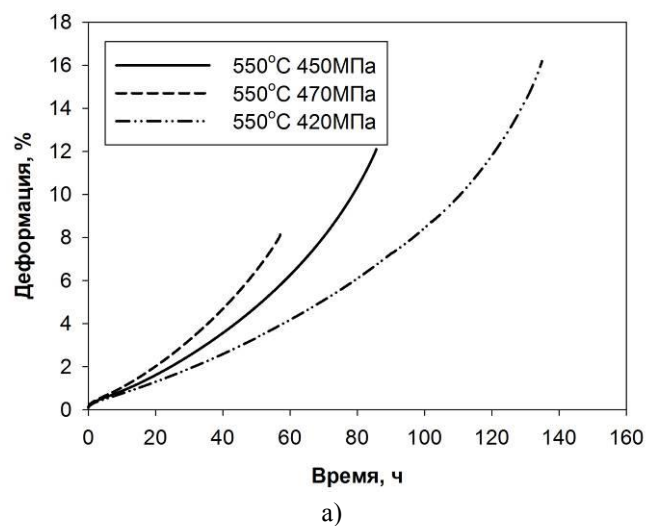


Рисунок 59 – Графики ползучести/длительной прочности при температуре 550°C для сплавов (а) ВТ18У, б) ВТ25У, в) СТ6У

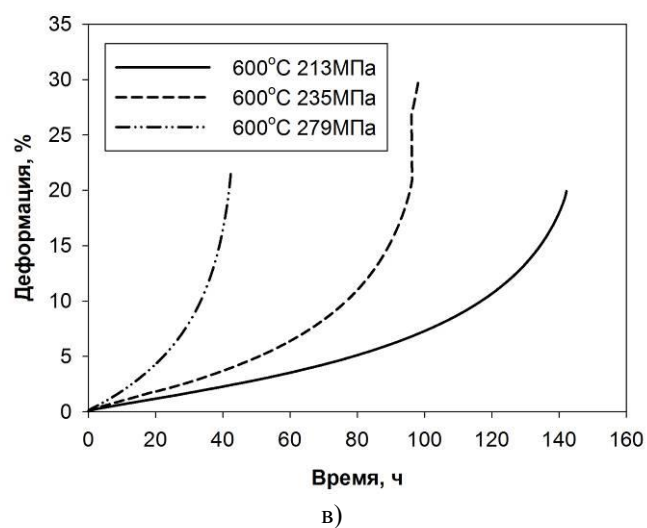
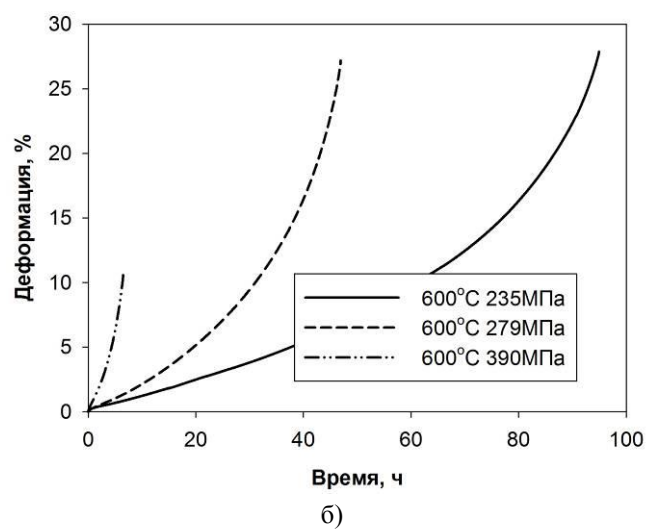
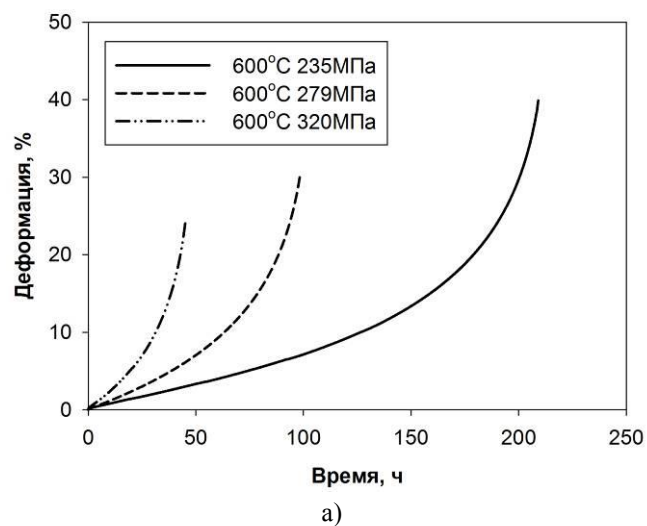


Рисунок 60 – Графики ползучести/длительной прочности при температуре 600°C для сплавов (а) VT18У, б) VT25У, в) СТ6У

На рисунках 58-60 представлены графики в координатах деформация (%) - время (ч) характеризующие длительную прочность сплавов СТ6У, ВТ18У, ВТ25У. Из представленных данных видно, что при ползучести наблюдается значительная пластическая деформация заготовок, величина которой с увеличением температуры деформации увеличивается.

Рассмотрим особенности ползучести сплава СТ6У. При температуре деформации 500°C анализ кривых ползучести показывает, что пластичность сплава находится в интервале (от 2.8 до 9)% относительного удлинения, при этом максимальное удлинение наблюдается у заготовки нагруженной на 514МПа, которая простояла до разрушения более 250ч. Увеличение температуры деформации до 550°C привело к увеличению пластической деформации до разрушения до (4-16)%. При ползучести при температуре 600°C величина пластической деформации до разрушения достигала 30%, при этом минимальное значение пластичности составило около 20%. Дальнейшее повышение температуры деформации сопровождалось увеличением величины относительного удлинения до разрушения сплава. Отметим, что участок стабильного течения был обнаружен только на кривых, полученных при минимальных для заданной температуры нагрузках.

Рассмотрим особенности ползучести сплава ВТ25У. При температуре деформации 500°C анализ кривых ползучести показывает, что пластичность сплава находится в интервале (от 0.8 до 9) % относительного удлинения, при этом максимальное удлинение наблюдается у заготовки нагруженной на 572МПа, которая простояла до разрушения более 300ч. Увеличение температуры деформации до 550°C привело к увеличению пластической деформации до разрушения до (8-12) %. При ползучести при температуре 600°C величина пластической деформации до разрушения достигала 28%, при этом минимальное значение пластичности составило около 10%.

Рассмотрим особенности ползучести сплава ВТ18У. При температуре деформации 500°C анализ кривых ползучести показывает, что пластичность

сплава находится в интервале от 4 до 8% относительного удлинения, при этом максимальное удлинение наблюдается у заготовки нагруженной на 650МПа, которая простояла до разрушения более 60ч. Увеличение температуры деформации до 550°C привело к увеличению пластической деформации до разрушения до (8-16) %. При ползучести при температуре 600°C величина пластической деформации до разрушения достигала 40%, при этом минимальное значение пластичности составило около 25%.

Для расчета длительной прочности (σ_{100}) построим графики зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения образца. На рисунке представлены графики для температур деформации от 500 до 600°C.

Аппроксимация измеренных данных зависимостью (47) (рисунок 61)

$$\sigma = \sigma_0 + a \cdot \log(t) \quad (47)$$

где σ_0 и a – постоянные материала для заданной температуры, значение которых представлено в таблице 35.

Таблица 35 – Расчет длительной прочности сплавов СТ6У, ВТ18У, ВТ25У

Сплав	Температура°C	a	σ_0	σ_{100}	<R>*
СТ6У	500	-118,12	730,96	494,7	0,87
	550	-157,45	710,59	395,69	0,97
	600	-125,01	482,42	232,4	0,99
ВТ18У	500	-67,9	739,6	603,8	0,96
	550	-73,11	582,1	435,88	0,62
	600	-127,40	531,36	276,56	0,99
ВТ25У	500	-197,3	1011,72	617,1	0,93
	550	-214,76	845,73	416,21	0,78
	600	-132,29	498,07	233,49	0,99

* Среднеквадратичное отклонение

На рисунках 61 и 62 представлены графики изменения длительной прочности сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У в заданных интервалах температур и напряжений. В процессе изучения длительной прочности сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У в состоянии после ГИП было установлено, что наибольшая длительная прочность

характерна для сплава ВТ18У во всем интервале исследуемых температур, за исключением 500°С. Для температур 500°С, 550°С и 600°С длительная прочность составила 603 МПа, 435МПа и 276 МПа, соответственно. Время до разрушения при температурах 650°С, 700°С, 750°С и 800°С при нагрузках 235МПа, 216МПа, 118МПа и 118МПа составило 21.7ч, 3.1 ч, 7.48ч,1.15ч.

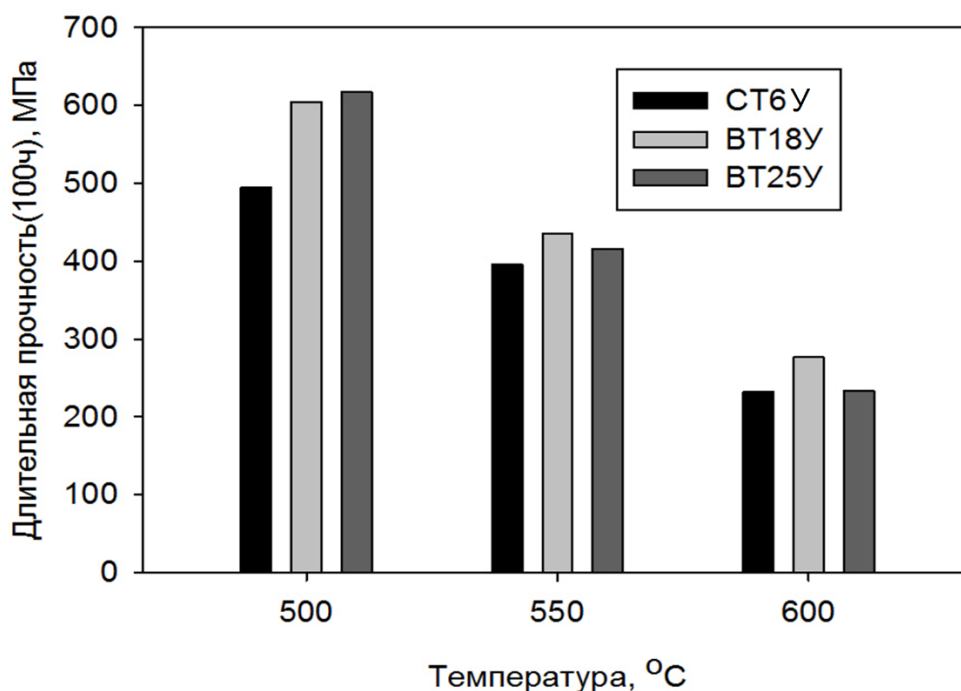


Рисунок 61– Длительная прочность сплавов CT6Y, BT18Y и BT25Y(100 час)

Наибольшая длительная прочность характерна для сплава ВТ25У при 500°С. Для температур 500°С, 550°С и 600°С длительная прочность σ_{100} составила 617 МПа, 413МПа и 233 МПа, соответственно. Время до разрушения при температурах 650°С,700°С,750°С и 800°С при нагрузках 235МПа,216МПа, 118МПа и 118МПа составило 6.9ч, 0.85 ч, 1.57ч, 0.19 ч.

Длительная прочность сплава CT6Y при температурах 550°С и 600°С сопоставима с прочностью сплава ВТ25У. Для температур 500°С, 550°С и 600°С длительная прочность σ_{100} составила 494 МПа, 395МПа и 232 МПа, соответственно. При температуре 750°С длительная прочность приближается к прочности сплава ВТ18У, а при 800°С превышает прочность сплава ВТ18У на

0,14ч. Время до разрушения при температурах 650°C, 700°C, 750°C и 800°C при нагрузках 235МПа, 216МПа, 118МПа и 118МПа составило 11.19ч, 1.58 ч, 5.9ч, 1.29 ч.

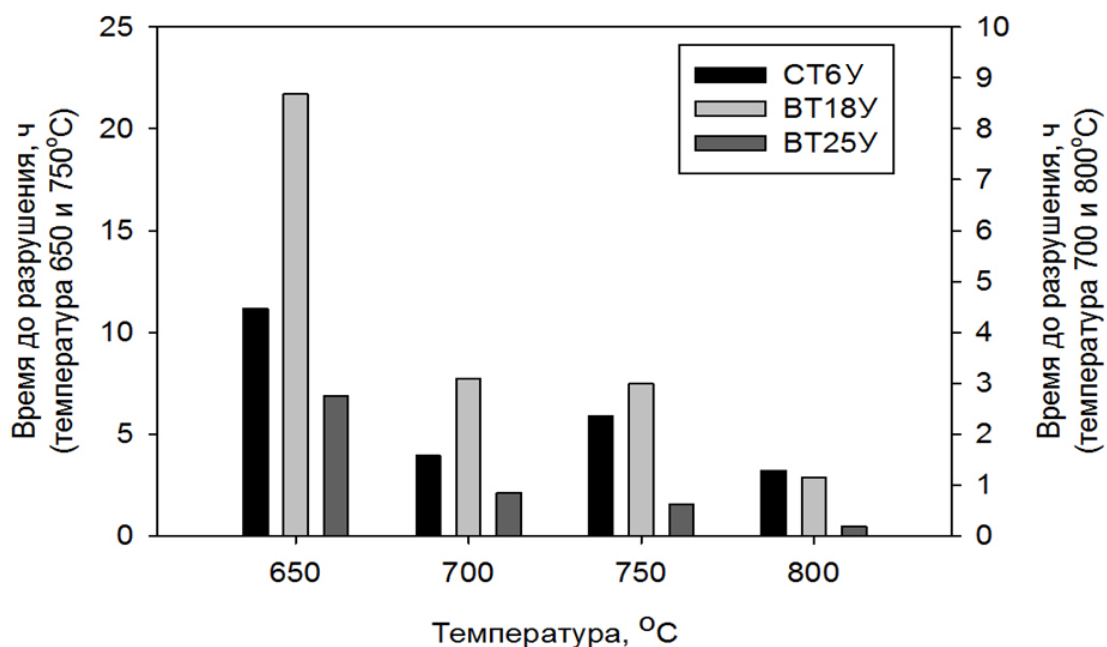


Рисунок 62– Время до разрушения сплавов CT6Y, BT18Y и BT25Y

В результате проделанной работы получен качественный корпус методом гранульной металлургии из сплава CT6Y (рисунок 63).



Рисунок 63 – Внешний вид корпуса из сплава CT6Y

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1 Изучена зависимость фракционного состава от скорости вращения с целью получения оптимального гранулометрического состава (с преобладанием более мелких фракций) при центробежном распылении для титановых сплавов BT18У, BT25У и СТ6У.

2 Разработан «Технологический процесс №836-М114/11-1-102-065-2011 получения гранул жаропрочных титановых сплавов с фракционным составом менее 250мкм», обеспечивающий получение мелких гранул (фракционный состав менее 250 мкм) из титановых сплавов BT18У, BT25У и СТ6У.

3 Разработаны технические условия:

- ТУ1791-510-56897835-2011 «Гранулы титанового сплава СТ6У»
- ТУ1791-511-56897835-2011 «Гранулы титанового сплава BT25У»
- ТУ1791-512-56897835-2011 «Гранулы титанового сплава BT18У»
- ТУ1791-516-56897835-2011 «Гранулированный жаропрочный титановый сплав СТ6У».

Разработана конструкторская документация:

- № 1110-26-СБ на капсульную оснастку заготовки типа «корпус»;
- № 102.029.000 СБ на технологическую оснастку для сварки капсул: заготовки типа «корпус»;
- № 102.032.000 СБ на технологическую оснастку под засыпку капсул заготовки типа «корпус»;

По разработанной КД изготовлена капсульная оснастка, технологическая оснастка для сварки и засыпки капсул под заготовки типа «корпус».

4 Отработан режим засыпки капсул при вибрационном уплотнении, достигнута самая высокая плотность засыпки (2,92 г/см³). Исследованы и отработаны режимы дегазации капсул с гранулами титановых сплавов СТ6У, BT18У и BT25У с фракционным составом <250 мкм: нагрев рабочей поверхности пересыпного лотка до 350-400⁰С с производительностью до 20 кг/час обеспечивает прогрев засыпаемых в капсулу гранул до 200-300⁰С, что

обеспечивает полное удаление адсорбированных газов с их поверхности. Отработаны режимы герметизации, выбраны и отработаны режимы ГИП для титановых жаропрочных сплавов BT18Y, BT25Y и CT6Y.

5 Анализ газонасыщения исследуемой группы сплавов показал, что с увеличением температуры отжига масса заготовок увеличивается по экспоненциальной зависимости, при этом наибольшее увеличение массы заготовки наблюдалось у сплава BT25Y, наименьшее у сплава BT18Y, сплав CT6Y занимает промежуточное положение.

6 Разработана конструкторская документация на технологическую оснастку для проведения процесса ГИП заготовок типа «корпус» - №102.047.000 СБ, изготовлена оснастка.

7 По результатам исследований выбраны режимы термообработки титановых сплавов CT6Y, BT18Y и BT25Y.

Для титанового сплава CT6Y

№ режима ТО	Параметры
2	Закалка 980°C (выдержка 1 час) Отжиг 830°C выдержка 4 часа
3	Закалка 980°C (выдержка 1 час) Отжиг 650°C выдержка 8 часов
4	Закалка 1030°C (выдержка 1 час) Отжиг 830°C выдержка 4 часа
5	Закалка 1030°C (выдержка 1 час) Отжиг 650°C выдержка 8 часов
6	Закалка 980°C (выдержка 1 час) Отжиг 830°C выдержка 4 часа Отжиг 650°C выдержка 8 часов

Для титанового сплава BT18Y:

№ режима ТО	Температура закалки, °C	Охлаждение	Температура отжига, °C	Охлаждение
1	1070	Воздух	930	С печью
2	1070	Воздух	930	Воздух
3	1070	Воздух	930	Масло

Для титанового сплава BT25Y:

№ режима ТО	Температура закалки, °C	Охлаждение	Температура отжига, °C	Охлаждение
1	970	С печью	-	-
2	970	Воздух	550	Воздух
3	970	Масло	550	Воздух

8 Разработан технологический процесс № 932.02200.01000 «Технологический процесс получения компактных заготовок типа «корпус». Выбран режим травли капсул после ГИП: режим травли с подогревом среды травления (смесь концентрированных азотной и соляной кислот 60 % и 40% соответственно) до температуры $85\pm 5^{\circ}\text{C}$ с постоянным перемешиванием раствора.

9 Проведены исследования механических свойств тонкостенных компактных заготовок типа «корпус» после механической обработки.

Испытания на кратковременную прочность показали, что наибольшее значение имеет сплав ВТ18У при температуре от 650°C до 750°C , но при 750°C сплав начинает плавиться. Наименьшая прочность в интервале температур от 600°C до 700°C – у сплава ВТ25У. Сплав СТ6У имеет наибольшую прочность при температурах от 500°C до 650°C и работоспособен до 800°C .

Для сплавов ВТ18У и ВТ25У падение пластичности фиксировалось от температуры 500°C до 550°C , сплав СТ6У имеет лучшие значения пластичности во всем диапазоне исследуемых температур.

10 Микроструктура компактных заготовок мелкозернистая и равномерная, отсутствуют межзеренная пористость и остаточные гранулы. Исследования герметичности компактных заготовок типа «корпус» показали, что компактные заготовки герметичны, отсутствуют трещины, свищи и несплошности. Микроструктура сплавов мелкозернистая, не спеченных и окисленных гранул не выявлено.

11 Разработаны технические условия на:

- компактные заготовки типа «корпус» из жаропрочных титановых сплавов ВТ18У (№ 1715-581-56897835-2013); ВТ25У (№ 1715-584-56897835-2013); СТ6У (№ 1715-585-56897835-2013).

ОБЩИЕ ВЫВОоды ПО РАБОТЕ

1 Анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что свойства сплава зависят от системы легирования, а также система легирования должна учитывать особенности технологии получения сплава. Высокотемпературные свойства обеспечиваются повышенным содержанием тугоплавких элементов. Дальнейшее повышение жаропрочности и жаростойкости титановых сплавов неразрывно связано с повышением содержания тугоплавких элементов в составе сплава. Самым распространенным, а главное, сертифицированным для изделий ответственного назначения методом получения слитка является технология тройного вакуумно-дугового переплава. Анализ научной литературы показал, что существует проблема получения гомогенных слитков титановых сплавов и изделий из них. Для обеспечения гомогенности сложнопрофильных деталей применяется гранульная технология. Установлено, что во время производства титановых сплавов должны быть созданы условия, препятствующие взаимодействию металла с водородом, кислородом и азотом. Эти элементы понижают эксплуатационные свойства сплава, а нагрев титана и его сплавов сопровождается интенсивным поглощением.

2 С помощью предложенной методики оценки упрочняющих элементов были определены конкретные легирующие элементы, позволяющие получить заданные служебные свойства сплава на базе титана для последующего гранулирования. При этом и при операции гранулирования свойства изделия не снижаются. Это вольфрам, рутений, рений и т.д. Эти элементы упрочняют как α -Ti, так и β -Ti. Гранулируемые жаропрочные титановые сплавы с системой легирования, содержащей такие элементы, обладают высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах эксплуатации за счет упрочнения фаз и межфазных границ.

3 Проведена оценка применимости металлотермии для производства лигатуры с помощью программы, разработанной Институтом структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук. Расчеты

показали, что для такого состава металлотермия возможна, но необходимо поднять начальную температуру, например, с использованием термической печи. Кроме этого, высокое содержание титана (40%) потребует разработки специального оборудования и процесса контроля. На этом основании для производства лигатуры решено использовать вакуумно-дуговую печь.

4 Определены критерии, выраженные в виде соотношения элементов состава лигатуры для производства сплава СТ6У, позволяющее снизить угар элементов при вакуумно-дуговой плавке и обеспечить равномерное распределение вольфрама по телу слитка для W к Al и Ti к Al, которые (соотношения элементов) находятся в следующих пределах 0,9...1,1 и 1,2...2 соответственно, что позволяет регулировать температуру плавления лигатуры и режим образования интерметаллидов. Разработана технология получения качественной лигатуры заданного химического состава в вакуумно-дуговой печи с медным охлаждаемым тиглем и с не расходующим вольфрамовым электродом. На состав и технологию изготовления подана заявка на изобретение №2014113633 от 08.04.2014.

5 Определено, что во время дробления лигатуры происходят два процесса: увеличение удельной поверхности, которая может взаимодействовать с кислородом, и локальный нагрев с искрообразованием из-за высоких контактных напряжений. Расчеты показали, что образование монооксида титана происходит при комнатной температуре уже при очень низком парциальном давлении кислорода, а при нагреве интенсифицируется. Поэтому во время размола лигатуры необходимо обеспечить инертную атмосферу, а также, что более значимо, избежать существенного нагрева при размоле лигатуры. Эксперимент показал, что при подаче 10л/мин аргона в рабочее пространство не наблюдается прироста кислорода в лигатуре. Таким образом, расчетным и практическим путем получилось установить оптимальные параметры дробления лигатуры, при котором получается необходимая фракция без окисления и без внесения примесей.

6 Проведены расчеты поведения газа в жидком титане во время выплавки в ВДП. Для кислорода расчеты показали, что предел растворимости кислорода достигается уже при крайне низком парциальном давлении кислорода. Следовательно, в реальных условиях концентрация кислорода в жидком титане предельная. А также значения термодинамических функций показывают, что в реальных условиях вакуумной плавки самостоятельное удаление кислорода из жидкого титана невозможно, как и удаление в виде летучих монооксидов. Из проведенных расчетов для азота видно, что деазотация сплавов титана ни при вакуумной дегазации, ни при связывании азота в стойкие нитриды ни теоретически, ни практически не возможна. По водороду расчеты показали, что давления в камере достаточно для избежания загрязнения титана водородом во время выплавки. В целом, проведенные расчеты показали, что выполнение требований по газам возможно только за счет использования чистых шихтовых материалов и пристального контроля на передельных стадиях во избежание загрязнения.

7 Изготовлены слитки сплава СТ6У методом тройного ВДП. Проведен полный комплекс исследований химического, фазового состава, а также механических свойств слитка. Исследования по разработке технологического процесса переработки слитка сплава типа СТ6У в полуфабрикаты, проведенные на технологических пробах, показали достаточную технологическую пластичность материала, нагретого выше $T_{\text{пл}}$ на 150- 170°C. Определена температура полиморфного превращения - 1030°C. Исследования механических свойств, полученных при испытании образцов на растяжение при комнатных температурах, показали значительный уровень прочностных характеристик при удовлетворительных пластических. Показано, что применение новой лигатуры позволило снизить разброс вольфрама по сечению слитка с 10% до 5% отн., что позволило получить слиток более равномерного состава. Проведенные исследования показали, что разработанная технология позволила получить качественный плотный слиток с равномерным распределением легирующих

элементов по слитку. Получены плотные прутки диаметром 60 мм методом винтовой прокатки.

8 Изучена зависимость фракционного состава от скорости вращения с целью получения оптимального гранулометрического состава (с преобладанием более мелких фракций) при центробежном распылении для титанового сплава СТ6У. Разработан «Технологический процесс №836-М114/11-1-102-065-2011 получения гранул жаропрочных титановых сплавов с фракционным составом менее 250мкм», обеспечивающий получение мелких гранул (фракционный состав менее 250 мкм). Разработаны технические условия на гранулированный жаропрочный титановый сплав СТ6У и на гранулы титановых сплавов СТ6У.

9 Проведены исследования механических свойств тонкостенных компактных заготовок типа «корпус» после механической обработки. По результатам исследований выбраны режимы термообработки титановых сплавов СТ6У, ВТ18У и ВТ25У. Испытания на кратковременную прочность показали, что сплав СТ6У работоспособен до 800°C и занимает промежуточное положение по прочности по сравнению с остальными испытываемыми сплавами при температурах от 20°C до 650°C. А также имеет лучшие значения пластичности во всем диапазоне исследуемых температур. Длительная прочность сплава СТ6У при 800°C превышает прочность сплава ВТ18У на 0,14ч.

10 Изготовлен корпус. Исследования герметичности компактных заготовок типа «корпус» показали, что компактные заготовки герметичны, отсутствуют трещины, свищи и несплошности. Микроструктура сплавов мелкозернистая и равномерная, спеченных и окисленных гранул не выявлено. Разработаны технические условия на компактные заготовки типа «корпус» из жаропрочного титанового сплава СТ6У.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ В ИЗДАНИЯХ, РЕКОМЕНДОВАННЫХ ВАК

- 1 И.А. Логачев, В.И. Разумовский, И.М. Разумовский, К.Л. Косырев, А.И. Логачёва / Разработка теоретической процедуры оценки сбалансированности химического состава жаропрочного титанового сплава нового поколения и создание на этой основе методики оптимизации составов титановых сплавов // Журнал Титан №4 2012 стр. 27-31
- 2 И.А. Логачев, С.А. Мельников, Н.А. Лукьянова / Разработка и получение лигатур для сложнолегированных титановых сплавов с повышенным содержанием тугоплавких элементов // Журнал Титан №1 2014 стр. 21-24
- 3 И.А. Логачев, К.Л. Косырев, А.И. Логачёва / Исследование режима легирования жаропрочных титановых сплавов // Журнал Перспективные материалы №10 2014 стр. 53-59

Другие публикации:

- 4 А.И. Логачёва, Д.А. Касьянова, И.А. Логачев, Э.М. Сульман, В.Г. Матвеева / Модификация поверхности гранул титановых сплавов под воздействием ультразвука // Журнал Титан №3 2013 стр. 45-48
- 5 И.А. Логачев, Е.Ю. Гаврючин, С.А. Мельников, Н.А. Лукьянова / Проблема получения лигатуры с повышенным содержанием тугоплавких элементов для сложнолегированных титановых сплавов. // Конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» 1-5 октября 2012 Суздаль, сборник тезисов докладов, стр. 416-417.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [1] Иноземцев А.А., Башкатов Н.Г., Коряковцев А.С. Современные титановые сплавы и проблемы их развития. М.:ВИАМ, 2010. С.43-45.
- [2] Моисеев В.Н., Сысоева Н.В., Ишунькина Т.В. Металлургия гранул высокопрочных титановых сплавов. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallorv, №6, 1995г., <http://viam.ru/public/files/1995/1995-201765.pdf>
- [3] Кашапов О. С., Новак А. В., Ночовная Н. А. и др. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД ТРУДЫ ВИАМ: Электронный научный журнал.— 2013.— №3. (http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=20)
- [4] Аржаков В.М., Брун М.Я., Журавлев А.И и др. Исследование влияния режимовковки на структуру и механические свойства прутковых заготовок и штамповок из ($\alpha+\beta$) титановых сплавов М.: ВИС, 1991 г. стр. 181-186.
- [5] Квасов Ф.И., Каганович И.Н., Кожевникова Л.В. Титан. Производство. Применение. Люди.— М.: ВИС, 1992 г.
- [6] Рахштадт А.Г., Брострем В.А. Справочник металлиста.— М.: Машиностроение, 1976.— Т. 2.
- [7] Шалин Р.Е., Ильенко В.М. Титановые сплавы для авиационных газотурбинных двигателей.— Москва, 1995.
- [8] Солонина О.П., Глазунов С.Г. Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях.— М.: Металлургия, 1974 г.
- [9] Ночовная Н.А., Анташев В.Г., Алексеев Е.Б. Проблемы повышения ресурсных характеристик жаропрочных титановых сплавов // Технология легких сплавов.— М.: ВИС.— 2008.— №3.— С. 28-33.
- [10] Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник.— М.: ВИС-МАТИ, 2009.

- [11] 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
- [12] Aircraft designer's handbook for titanium and titanium alloys TECHNICAL REPORT AFML-TR-67-142 1967
- [13] Moiseyev V. N. Advances in Metallic Alloys Volume 5 Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications Taylor & Francis Group, LLC 2006
- [14] Sysoeva N. V., Moiseev V. N. 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
- [15] Gogia A.K. High-temperature Titanium Alloys Defence Science Journal, Vol. 55, No. 2, April 2005, pp. 143-173
- [16] Poletti C., Kremmer S., Degischer H.P. Hot deformation studies on discontinuously reinforced Ti-Alloys / Ti-2003 Science and Technology. Vol IV. 2531-2538.
- [17] Yolton C.F. and Moll J.H., “Evaluation of a Discontinuously Reinforced Ti-6Al-4V Composite” Titanium '95: Science and Technology, pp. 2755-2762
- [18] Xiao B. L., Ma Z. Y. Creep behavior of TiBw/Ti and (TiBw+TiCp)/Ti in situ composite Journal of materials science letters 21, 2002, 859– 861
- [19] Хорев А.И. «Фундаментальные исследования легирования титановых сплавов редкоземельными элементами». Вестник машиностроения. 2011, №11, с.54-61.
- [20] Illarionov I. I. 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
- [21] Illarionov I. I. 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. I 2, 2000, Pages 31-36
- [22] Illarionov I. I. 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

- [23] Maier H.J., Teteruk R.G., Christ H.-J. Modeling Thermomechanical Fatigue Life of High-Temperature Titanium Alloy IMI 834 Metall. Mater. Trans. A, 31A, 2000, pp. 431-444.
- [24] Christ H.-J., Decker M., Zeitler S. Hydrogen diffusion coefficients in the titanium alloys IMI 834, Ti 10-2-3, Ti 21 S, and alloy C Metall. Mater. Trans. A, 31A, 2000, pp 1507-1517
- [25] Sai Srinadh, Vakil Singh Oxidation behaviour of the near α -titanium alloy IMI 834 Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 4, August 2004, pp. 347–354
- [26] Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран. М.: ВИЛС, 2000, 316 с.
- [27] Машиностроение. Энциклопедия. Т. II-3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. Под общ ред. И.Н. Фриндландера, 2001, 880 с.
- [28] Materials Properties Handbook. Titanium Alloys Ed. by R.Boyer, G.Welsch, E.W.Collings. – ASM International. The Material Information Society, 1994. –1176 p.
- [29] Давыденко Л.В., Белова С.Б., Давыденко Р.А., Егорова Ю.Б. О возможности применения титановых сплавов в автомобилестроении // Автомобильная промышленность, 2010, №10, с.41-43.
- [30] Александров А.В. Состояние рынка титана в прошедшем десятилетии и перспективы развития Титан, 2011, №1, с.44-48.
- [40] Глазунов С.Г., Важенин С.Ф., Зюков-Батырев Г.Д., Ратнер Я.Л. Л.: Техника, 1975. – 200с.
- [41] Производство титановых сплавов / Сб.статей, вып.4, М.: ОНТИ, 1967, 264 с.
- [42] Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974, 368 с.
- [43] Аношкин Н.Ф., Огинская Е.И., Лебедева Е.С. Титановые сплавы для изделий, работающих в агрессивных средах Титан, 1993, №2, с.73-76.
- [44] Моисеев В.Н. Высокопрочные титановые сплавы для крупногабаритных деталей авиационного двигателя МИТОМ, 2000, №2, с. 34-36.

- [45] Анташов В.Г., Ночовная Н.А., Иванов В.И. Тенденция развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения // ТЛС, №4, с.72-76.
- [46] Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932-2002 под общ.ред. Е.Н.Каблова, М.: ВИАМ, 2002, 424 с.
- [47] Хорев А.И. Теория и практика создания современных титановых сплавов для перспективных конструкций // Технология машиностроения, 2007, №12, с.5-12.
- [48] Хорев А.И. Теоретические и практические основы повышения конструкционной прочности современных титановых сплавов // ТЛС, 2007, №2, с.144-153.
- [49] Анташов В.Г., Ночовная Н.А. Тенденции развития и современное состояние исследований в области титановых сплавов // Энциклопедический справочник, 2009, №1, с. 41-45.
- [50] Хорев А.И. Комплексное легирование и микролегирование титановых сплавов // Сварочное производство, 2009, №6, с.21-30.
- [51] Современные титановые сплавы и проблемы их развития / под общ ред. Е.Н. Каблова, М.: ВИАМ, 2010. 106 с.
- [52] Борисова Е.А., Бочвар Г.А., Брун М.Я. и др. Металлография титановых сплавов / под ред. С.Г.Глазунова, Б.А. Колачева, М.: Металлургия, 1980, 464 с.
- [53] Белов С.П., Брун Г.А., Глазунов С.Г. и др. Металловедение титана и его сплавов / под ред. Б.А. Колачева, С.Г.Глазунова, М.: Металлургия, 1992, 352 с.
- [54] Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. - М.: Наука, 1994, 304 с.
- [55] Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. - М.: Металлургия, 1976, 184 с.
- [56] Cui Chunxiang , Hu BaoMin, Zhao Lichen, Liu Shuangjin, Titanium alloy production technology, market prospects and industry development, Materials and Design 32 (2011) 1684–1691
- [57] Capus JM. More roads point to cheaper titanium powder. Met Pow Rep 2005;60(2):22–3.

- [58] Sadeghi MH, Haddad MJ, Tawakoli T, Emami M. Minimal quantity lubrication-MQL in grinding of Ti-6Al-4V titanium alloy. *Int J Adv Manuf Technol* 2009;44(5-6):487-500.
- [59] Ouyang HW, Yu WT, Tang GY, et al. Selective laser sintering a kind of rapid prototyping technology based on special powders. *Mater Sci Eng Pow Metall* 2007;12(1):1-7.
- [60] Liu B, Liu YB, Yang X, Liu Y. TITANIUM 2008: development of international titanium industry, preparation technology and applications. *Mater Sci Eng Pow Metall* 2008;14(2):67-73.
- [61] Kraft Edwin H. 21st annual international titanium association conference and exhibition. *Light Metal Age* 2006;64(1):65-9.
- [62] Gonzalez M, Maskos K, Hargrave R, Kuberry J. Titanium alloy tubing for HPHT applications. *Proc SPE Annu Tech Conf Exhibit* 2008;3:1912-28.
- [63] Kearns M. Titanium: alive, well, and booming! *Adv Mater Processes* 2005;163(9):63-4.
- [64] Bhatnagar D, Jancy A, Bhatia DN, Giri D, Ramalingam M. Future of titanium alloy castings. *Foundry Trade J* 2005;179(3628):249-53.
- [65] Murphy J. Low-cost titanium contract goes to MER-DuPont titanium consortium. *Jane's Def Ind* 2006(8):3-17.
- [66] Jahedi M, Zahiri S, Gulizia S, Tiganis B, Tang C, Fraser D. Direct manufacturing of titanium parts by cold spray. *Mater Sci Forum* 2009; 618-619:505-8.
- [67] Adam G, Zhang DL, Liang J, Macrae I. A novel process for lowering the cost of titanium. *Adv Mater Res* 2007;29-30:147-52.
- [68] Kitaoka K. Market development of titanium in Japan and the future prospect. *Mater Forum* 2005;29:30-8.
- [69] YANG Zhi-jun, ZHAO Xiao-hua, KOU Hong-chao, LI Jin-shan, HU Rui, ZHOU Lian, Numerical simulation of temperature distribution and heat transfer during solidification of titanium alloy ingots in vacuum arc remelting process, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20(2010) pp. 1957-1962

- [70] WILLIAMSON R L, BEAMAN J J, MELGAARD D K, SHELMIDINE G J, PATEL A D, ADASCZIK C B. A demonstration of melt rate control during VAR of “Cracked” electrodes [J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 7161–7168.
- [71] LEE P D, MITCHELL A, JARDY A, BELLOT J P. Liquid metal processing and casting [J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 7133.
- [72] BELLOT J P, FOSTER B, HANS S, HESS E, ABLITZER D, MITCHELL A. Dissolution of hard- α inclusions in liquid titanium alloys [J]. *Metall Mater Trans B*, 1997, 28: 1001.
- [73] XU X, WARD R M, JACOBS M H, LEE P D, McLEAN M. Tree-ring formation during vacuum arc remelting of INCONEL 718: Part I. Experimental investigation [J]. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33: 1795–1804.
- [74] HYUN Y T, KIM J W, LEE J H, KIM S E, LEE Y T. The influence of VAR processing parameters on solidification behavior of Ti-6Al-4V alloy [C]// *Proceeding of the 10th World Conference on Titanium*. Hamburg: WILEY-VCH, 2003: 157.
- [75] SHEVCHENKO D M, WARD R M. Liquid metal pool behavior during the vacuum arc remelting of INCONEL 718 [J]. *Metall Mater Trans B*, 2009, 40B (6): 263.
- [76] Hafid El Mir, Alain Jardy, Jean-Pierre Bellot, Pierre Chapelle, David Lasalmonie, Jean Senevat, Thermal behaviour of the consumable electrode in the vacuum arc remelting process, *Journal of Materials Processing Technology* 210 (2010) pp. 564–572
- [77] Tamar E. Mora and Swavik A. Spiewak, Prediction of Temperature in Vacuum Arc Remelting in the Presence of Strong Disturbances, *Journal of Manufacturing Processes* Vol. 5/No. 1 pp.46-53
- [78] Mitchell, A. *Electroslag and Vacuum Arc Remelting Processes*. Electric Furnace Steelmaking. Warrendale, 1985 PA: ISS.
- [79] Spiewak, S.A.; Kanury, A.M.; Ault, J.; and Barrett, J. “Non-invasive temperature estimation and control in titanium casting.” *Proc. Of NSF Design and Mfg. Grantees Conf.* 2001, Univ. of Florida, Tampa, FL (CD).
- [80] Dobatkin V.I., Anoshkin N.F., Comparison of macrosegregation in titanium and aluminium alloy ingots, *Materials Science and Engineering A263* (1999) pp. 224–229
- [81] Dobatkin V.I., Anoshkin N.F., *Metally* 5 (1975) pp. 100–107.

- [82] Anoshkin N.F. Zonal Chemical Inhomogeneity of Ingots, Moscow, Metallurgiy, Moscow, 1976, p. 240.
- [83] Blackburn M. J., Malley D. R. Plasma arc melting of titanium alloys, Materials & Design Volume 14 Number 1 1993 pp. 19-27
- [84] Jarrett, R. et al, Defect removal in hearth melting Ti-6Al-4V. Proceedings of the Sixth International Conference on Titanium, Cannes, 1988, pp.593 603
- [85] Malley, D. et al. Control of plasma hearth melted ingot surfaces. Proceedings of the Tenth International Vacuum Metallurgy Conference, Beijing, 1990, to be published
- [86] Balliett, R. et al. A new plasma arc furnace with helium recycle. Proceedings of the 1991 Vacuum Metallurgy Conference, American Vacuum Society, to be published
- [87] Haun, R. and Lampson, R. The effect of chamber pressure on melt rate in plasma arc melting. Proceedings of the 1991 Vacuum Metallurgy Conference, American Vacuum Society, to be published
- [88] Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонин С.В., Жук. Г.В. Электронно-лучевая плавка титана - Киев: Наук.думка, 2006.- 248с
- [89] Toensmeier P. Titanium futures. Aviat Week Space Technol (New York) 2006;164(13):27.
- [90] Vutova K., Vassileva V., Koleva E., Georgieva E., Mladenov G., Mollov D., M. Kardjiev, Investigation of electron beam melting and refining of titanium and tantalum scrap, Journal of Materials Processing Technology 210 (2010) pp. 1089–1094]
- [91] Шиллер З., Гайзиг У., Панцер З. Электронно-лучевая технология. М.: «Энергия», 1980, 528 с.
- [92] Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н., Болков А.Ф., Лахов А.М., Линдт К.А., Мухачев А.П., Попов В.И., ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ПЛАВКА ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ, ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ.2002. №6. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (82), с.95-99.
- [93] Mitchell A, Solidification in remelting processes, Materials Science and Engineering A 413-414 (2005) pp. 10–18
- [94] Choudhury A., Vacuum Metallurgy, Leybold-Hereaus, Frankfurt, 1985.

- [95] Elliot J.F., Maulvault M., in: T. Murai (Ed.), Proceedings of the 4th International Symposium on ESR, ISIJ, 1973, pp. 69–74.
- [96] Ballantyne A.S., Ph.D. Thesis Metallurgical Engineering UBC Vancouver, 1978.
- [97] Mitchell A., Szekely J., Elliot J.F., Electroslag Refining, Iron and Steel Institute, UK, 1973, pp. 1–11.
- [98] Jeanfils C.L., Chen J.H., Klein H.J., in: T. Saoti (Ed.), Proceedings of the 6th International Conference on Vacuum Metallurgy, ISIJ, 1974, pp. 543–548.
- [99] Chouhury A., Jauch R., Lowenkamp H., in: O. Winkler (Ed.), Proceedings of the 5th International Vacuum Metallurgy Conference, Leybold Hereaus Corp., Munich, 1976, pp. 233–241.
- [100] Mitchell A., Jackson R.O., Ballantyne A.S., in: T. Muraji (Ed.), Proceedings of the 4th International Symposium on ESR, ISIJ, 1973, pp. 1–8.
- [101] Mitchell A., Ballantyne A.S., in: G.K. Bhat, R. Schlatter (Eds.), Proceedings of the 6th International Vacuum Metallurgy Conference, American Vacuum Society, San Diego, 1979, pp. 569–577.
- [102] Ballantyne A.S., Mitchell A., Wadier J.F., in: G.K. Bhat, R. Schlatter (Eds.), Proceedings of the 6th International Vacuum Metallurgy Conference, American Vacuum Society, San Diego, 1979, pp. 599–618.
- [103] Ballantyne A.S., Mitchell A., Solidification and Casting of Metals, The Metals Society, London, 1979, pp. 363–371.
- [104] Paton B.E., Medovar B.I., Kozlitin D.A., Emelyanenko Y.G., Sterenbogen Y.A., Baglai V.M., Electroslag Refining, The Iron and Steel Institute, London, 1973, pp. 16–21.
- [105] Chouhury A., Jauch R., Lowenkamp H., in: O. Winkler (Ed.), Proceedings of the 5th International Vacuum Metallurgy Conference, Leybold Hereaus Corp., Munich, 1976, pp. 233–243.
- [106] Mitchell A., Cockcroft S.L., Wang T. High Temperature Mater. Process. 24 (2) (2005) 131–138.
- [107] Takahashi T., Ichikawa K., Kudou M., Solidification and Casting of Metals, The Metals Society, London, 1979, pp. 331–340.

- [108] Stewart M.J., Weinberg F., Cryst J. Growth 12 (1972) 228–240.
- [109] Ueda S., Funazaki M., Kajikawa K., Tanaka S., Shibata T., in: P.D. Lee, A. Mitchell, A. Jardy, J.-P. Bellot (Eds.), Proceedings of the 2003 Symposium on Liquid Metal Processing, SF2M, 2003, pp. 131–138.
- [110] Holzgruber W., Machner P., Kubish C., in: G.K. Bhat, A. Simkovitch (Eds.), Proceedings of the 3rd International Symposium on ESR, Mellon Institute, Pittsburgh, 1971, p. 221.
- [111] Kajioka H., Yamaguchi K., Sato N., Soejima K., Sakaguchi S., in: T. Muraji (Ed.), Proceedings of the 4th International Symposium on ESR, ISIJ, Tokyo, 1973, pp. 102–114.
- [112] Auburtin P., Ph.D. Thesis Metallurgical Engineering UBC Vancouver, 1996.
- [113] Morita K., Yang W., Chen W., Chang K.-M., de Barbadillo J., Mannan S., Patel S.J., in: A. Mitchell, K.J. Van Den Aayle (Eds.), Proceedings of the 2001 Symposium on Liquid Metal Processing, American Vacuum Society, 2001, pp. 314–323.
- [114] Suzuki T., Shibata T., Morita K., Taketsuru T., Evans D.G., Yang W., in: A. Mitchell, K.J. Van Den Aayle (Eds.), Proceedings of the 2001 Symposium on Liquid Metal Processing, American Vacuum Society, 2001, pp. 325–333.
- [115] Chen W., Yang W.H., Chang K.-M., Mannan, S.K., de Barbadillo J.J., in: A. Mitchell, L. Ridgway, M. Baldwin (Eds.), Proceedings of the 1999 Symposium on Liquid Metal Processing, American Vacuum Society, 1999, pp. 122–130.
- [116] Bouse G.K., Mihalisin J., in: J. Tien, et al. (Eds.), Superalloys, Supercomposites and Superceramics, John Wiley, 1989, pp. 99–148.
- [117] Mills K.C., Quested P., in: A. Mitchell, J. Fernihough (Eds.), Proceedings of the International Symposium on Liquid Metal Processing, Sandia Laboratories, NM, 1994, pp. 226–235.
- [118] Sawa S., Shibuya S., Kinbara S., in: T. Saoti (Ed.), Proceedings of the 4th International Symposium on Vacuum Metallurgy, Iron and Steel Inst., Japan, 1974, pp. 129–136.

- [119] Mellberg P.O., in: G.K. Bhat, R. Schlatter (Eds.), Proceedings of the 6th International Conference on Vacuum Metallurgy, American Vacuum Society, 1979, pp. 535–541.
- [120] Holzgruber W., Holzgruber H., Boh M., in: A. Mitchell, J. Van Den Aeyle (Eds.), Proceedings of the 2001 International Symposium on Liquid Metal Processing, Sandia Laboratories, NM, 2001, pp. 82–92.
- [121] Rawson J.D.W., Dawson D.I., Kirkham N., in: T. Mutaji (Ed.), Proceedings of the 5th International Symposium on ESR, ISIJ, Tokyo, 1973, pp. 55–61.
- [122] Mitchell A., Joshi S., Met. Trans. 2B (1971) 449–456.
- [123] Choudhury M., Szekely J., in: G.K. Bhat, R. Schlatter (Eds.), Proceedings of the 6th International Vacuum Metallurgy Conference, American Vacuum Society, 1979, pp. 484–496.
- [124] Heilman J.E., Damkroger B.K., in: A. Mitchell, J. Fernihough (Eds.), Proceedings of the 1994 International Symposium on Liquid Metal Processing, Sandia National Laboratories, NM, 1994, pp. 1–10.
- [125] Kelkar K., Mitchell A., Proceedings of the Symposium on Modeling in Process Metallurgy, SF2M, Tours, 2003, pp. 446–452.
- [126] Hans S., Jardy A., Ablitzer D., in: A. Mitchell, J. Fernihough (Eds.), Proceedings of the International Symposium on Liquid Metal Processing, Sandia National Laboratories, 1994, pp. 143–152.
- [127] Ward R.M., Jacobs M.H., in: P.D. Lee, A. Mitchell, A. Jardy, J.-P. Bellot (Eds.), Proceedings of the 2003 Symposium on Liquid Metal Processing, SF2M, Paris, 2003, pp. 49–59.
- [128] Mitchell A., Proceedings of the “COST 50” Conference, Liege, vol. 2, Liege, CNRM, 1986, pp. 1417–1431.
- [129] Hosamini L.G., Wood W.E., Devletian J.H., in: G.K. Bhat (Ed.), Special Melting and Process Technologies, Noyes Corp., San Diego, 1988, pp. 460–466.
- [130] Kermanpur A., Evans D.G., Siddall R.J., Lee P.D., McLean M., in: P.D. Lee, A. Mitchell, A. Jardy, J.-P. Bellot (Eds.), Proceedings of the 2003 Symposium on Liquid Metal Processing, SF2M, Paris, 2003, pp. 39–46.

- [131] Fukada N., Okano H., Koizumi M., Fukuyama T., Kawabe A., in: P. Lacombe, R. Tricot, G. Beranger (Eds.), Proceedings of the 6th World Conference on Titanium, vol. II, Soc. Francaise de Metallurgie, Cannes, 1988, pp. 631–638.
- [132] Kawakami A.; MSc Thesis, University of British Columbia, 2003.
- [133] Mitchell A., The electron beam melting and refining of titanium alloys, Materials Science and Engineering A263 (1999) pp. 217–223]
- [134] Adascik C.B. et al., *ibid*, 110–145.
- [135] Shamblen C.E., Hunter G.B., Buttrill W.H. Titanium '92 Science and Technology, F.H. Froes, I.L. Caplan (Eds.) TMSAIME, Warrendale PA 1992, III, 2451–2458.
- [136] Apelian D., Entekin C.H.; Proc. Electron Beam Melting and Refining-State of the Art 1984, R Bakish (Ed.), publ. Bakish Corp, Englewood NJ 1984, 18–48.
- [137] Ritchie M.T.; PhD Thesis, Univ. of British Columbia, 1997.
- [138] Jackson M. Titanium – 21st century metal in transition. Mater World 2007;15(5):32–4.
- [139] Oka Y, Kim WC, et al. Efficacy of titanium dioxide photocatalyst for inhibition of bacterial colonization on percutaneous implants. J Biomed Mater Res – Part B Appl Biomater 2008;86(2):530–40.
- [140] Jablokov Victor R, Nutt Michael J, Richelsoph Marc E, Freese Howard L. The application of Ti–15Mo beta titanium alloy in high strength structural orthopaedic applications. J ASTM Int 2005;2(8):491–508.
- [141] Doorbar P, Dixon M, Chatterjee A. Aero-engine titanium from alloys to composites. Mater Sci Forum 2009;618–619:127–34.
- [142] Sibum H. Architectural uses of titanium. ThyssenKrupp techforum 2006(2): 44–9.
- [143] Kostov A, Friedrich B. Predicting thermodynamic stability of crucible oxides in molten titanium and titanium alloys. Comput Mater Sci 2006;38(2):374–85.
- [144] Lackner JM. Industrially-styled room-temperature pulsed laser deposition of titanium-based coatings. Vacuum 2005;78(1):73–82.
- [145] Логунов А.В., Разумовский И.М., Ларионов В.И., Оспенникова О.Г., Поклад В.А., Рубан А.В., Разумовский В.И. Жаропрочные никелевые сплавы, получаемые

методом монокристалльного литья, для деталей перспективных двигателей Журнал Перспективные материалы №2 2008 стр. 10-18

[146] Разумовский И.М, Береснев А.Г., Разумовский В.И., Логачёва А.И. Универсальная система легирования жаропрочных сплавов переходными металлами с высокой энергией когезии Журнал Конструкции из композиционных материалов №1 2014 стр. 33-36

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

[148] Eylon D., Fujishiro S., Postans P.J., Froes F.H. High-Temperature Titanium Alloys – A Review. Journal of Metals, November (1984) p. 55 – 62.

[149] Harada Y., Morinaga M., Saito J., Takagi Y. New crystal structure maps for intermetallic compounds. J. Phys.: Condens. Matter. 9 (1997) 8011-8030.

[150] Morinaga M., Murata Y., Yukawa H. Recent progress in molecular orbital approach to alloy design. Materials Science Forum Vols. 449-452 (2004) p. 37-42.

[151] Morinaga M., Yukawa H. Phase stability of intermetallic compounds. Advanced Engn. Mater. 6 (2001) 381-385.

[152] Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть 1. Дефекты решетки: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 1999. –384с.

[153] Андреев А.Л., Аношкин Н.Ф., Бочвар Г.А. Титановые сплавы. Плавка и литье титановых сплавов – М.: Металлургия, 1994. –368с.

[154] Murray J.L., Wriedt H.A. Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys – Ohio: ASM International, 1987 – 345p.

[155] Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition– Ohio: ASM International, Materials Park, (1990) 1 – 390p.

[156] Белянчиков Л.Н. / Термодинамика расплавов на основе титана Часть 2. Кислород в жидком титане // Журнал Электрометаллургия №11 2009 стр. 25-32

[157] Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П. Металлургия титана. Изд.2, перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с

- [158] Андреев А.Л., Аношкин Н.Ф., Бочвар Г.А. и др. Титановые сплавы. Плавка и литье титановых сплавов М.: Металлургия, 1994. – 368 с.
- [159] Белянчиков Л.Н. Термодинамика расплавов на основе титана Часть 3. Азот, сера и фосфор в жидком титане Электromеталлургия №12 2009 стр. 16-20
- [160] НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О НИР(Итоговый)№ 932-836-М114/11-5-0102-121-2013 шифр НИР «Селон» «Разработка технологии производства гранулированных титановых сплавов и заготовок из них для двигателей изделий ракетно-космической техники» ОАО «Композит» - г. Королев, М.О. 2013г. 151 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



УТВЕРЖДАЮ

Директор по производству

Д.М.Чечулин

23.09.2014

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ

от « 23 » 09 2014 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представители ООО «СТК»

Составили настоящий акт о том, что разработанная в диссертационной работе Логачева Ивана Александровича «Исследование режима легирования и процесса плавки жаропрочного титанового сплава СТ6 с целью совершенствования технологии и повышения служебных характеристик готового изделия» титановая лигатура ВТА опробована на базе нашего предприятия для производства слитка титанового сплава СТ6 методом тройного ВДП и обеспечила соответствие химического состава слитка требованиям для сплава СТ6.

Ведущий инженер-технолог

23.09.2014

И.В. Мельцер

Контрольный мастер

23.09.2014

О.С. Галкина

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ



Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»

А.Н. Тимофеев

« 11 » августа 2014 г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ

от « 11 » августа 2014 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представители ОАО «Композит» директор Института новых металлургических технологий к.т.н. Бутрим В.Н. и начальник лаборатории 0103 ОАО «Композит» к.т.н. Маринин С.Ф. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Логачева Ивана Александровича «Исследование режима легирования и процесса плавки жаропрочного титанового сплава СТ6У с целью совершенствования технологии и повышения служебных характеристик готового изделия» в части разработки состава и изготовления лигатуры (Ti-(28-32)W-(28-32)Al), а также технологии ее получения и введения в сплав СТ6У использованы при выполнении государственного контракта от 26.04.2011 № 836-M114/11 между Федеральным космическим агентством и ОАО «Композит», НИР «Селон», проведенного в рамках ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2010-2013 годы и на период до 2015 года».

Применение новой лигатуры позволило снизить разброс вольфрама по сечению слитка сплава СТ6У с 10% до 5% отн., что дало возможность получить слиток более равномерного состава (таблица 1), и как следствие, однородные гранулы, гарантирующие высокие свойства конечного изделия.

Таблица 1 – Содержание элементов в слитке СТ6У при использовании лигатуры Ti-W-Al

Наименование образца	Содержание легирующих элементов, %		
	Алюминий	Цирконий	Вольфрам
Периферия, головная часть	6,65	2,92	5,62
Периферия, центральная часть	6,75	2,89	5,86
Периферия, донная часть	6,55	2,87	5,87
Центр, головная часть	6,79	3,18	5,59
Центр, донная часть	6,69	3,20	5,81
Расчетное сод. по шихтовке	7,0	3,0	6,0
Требования по техническим. условиям	6,0-7,5	2,5-3,5	5,0-6,5

Химический состав лигатуры и технология ее получения, а также технология изготовления слитков из титанового сплава СТ6У внедрены в опытно-промышленную технологию ОАО «Композит» по производству гранул сплава СТ6У, (Технологический процесс «Технологический процесс №836-М114/11-1-102-065-2011 получения гранул жаропрочных титановых сплавов с фракционным составом менее 250мкм»).

Директор Института новых
металлургических технологий
ОАО «Композит»

Начальник лаборатории 0103




В.Н. Бутрим, к.т.н.

С.Ф.Маринин, к.т.н.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный

конструктор

«КБХиммаш им.А.М. Исаева»- филиал

ФГУП «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева»

И.А.Смирнов

« 30 » 09 2014г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ОПРОБОВАНИЯ

от « 19 » сентября 2014 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГУП «КБХиммаш им.А.М. Исаева»- филиала «ГКНПЦ им. М.В. Хруничева» начальник отдела 118 к.т.н. Ковалев Н.М. и заместитель начальника отдела 129 Семерич А.С. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Логачева Ивана Александровича «Исследование режима легирования и процесса плавки жаропрочного титанового сплава СТ6У с целью совершенствования технологии и повышения служебных характеристик готового изделия» опробованы при получении заготовок типа «корпус» из жаропрочного титанового сплава СТ6У методами металлургии гранул и горячего изостатического прессования. Результаты исследования механических свойств тонкостенных изделий типа «корпус» приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические свойства заготовок типа «корпус»

Температура °С	Временное сопротивление разрушению, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %
	СТ6У	СТ6У	СТ6У
20	1010	6,8	18,6
500	825	12,6	55,1

550	740	11,5	47,0
600	715	12,8	49,7
650	645	13,45	31,9
700	525	13,7	30,9
750	380	18,3	39,3
800	285	22,7	40,1

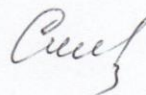
Сплав СТ6У имеет наибольшую прочность при температурах от 20°C до 650°C и работоспособен до 800°C

Начальник отдела 118



к.т.н. Ковалев Н.М.

Заместитель начальника отдела 129



Семерич А.С.