

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295'71:539.25

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХФАЗНОЙ ($\alpha + \alpha_2$)-СТРУКТУРЫ
В СПЛАВЕ Ti–17 ат. % Al

© 2020 г. А. А. Попов^{a, b, *}, К. И. Луговая^a, Е. Н. Попова^{a, b}, В. В. Макаров^b, М. А. Жиликова^{a, b}

^aФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: a.a.popov@urfu.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 17.03.2020 г.

Принята к публикации 01.04.2020 г.

Исследованы процессы формирования упорядоченной фазы Ti_3Al (α_2 -фазы) в сплавах Ti–Al в зависимости от длительности выдержки и температуры старения. Показано, что высокотемпературная обработка, выполняемая в однофазной α -области с последующим старением при различных температурах, приводит к более активному выделению и росту дисперсных частиц, чем предварительная обработка в β -области. Образование мартенситной структуры при закалке усложняет последующее превращение по однородному механизму.

Ключевые слова: титановые сплавы, электронная микроскопия, интерметаллиды, фазовые превращения, упорядочение, старение

DOI: 10.31857/S0015323020080069

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение температурного интервала применения титановых сплавов является весьма актуальной задачей материаловедения. К настоящему времени практически исчерпаны возможности повышения рабочих температур выше 580–600°C за счет легирования и оптимизации морфологических особенностей структуры [1]. Наиболее высокие характеристики жаропрочности можно реализовать только в псевдо α -сплавах с пластинчатой структурой, легированных алюминием, цирконием, оловом и кремнием при небольшом содержании тугоплавких элементов таких как молибден и ниобий. При этом разработчики сплавов ограничивают концентрацию алюминия, чтобы избежать выделения α_2 -фазы (Ti_3Al) – упорядоченного интерметаллидного соединения с решеткой $D0_{19}$, которая, как правило, образуется в виде дисперсных частиц, равномерно распределенных по телу α -зерен.

Считается, что выделение упорядоченной α_2 -фазы приводит к потере пластичности и вязкости разрушения [2–5]. Однако такие эффекты могут зависеть от размера, распределения, объемной доли и стабильности выделений α_2 -фазы в сплаве. В тоже время известно [6–9], что сплавы на основе α_2 -фазы могут применяться при более высоких температурах вплоть до 650–670°C. Поэтому

создание сплавов на основе ($\alpha + \alpha_2$) структуры может быть перспективным, особенно если появится возможность улучшить пластические и вязкостные свойства материала. Управлять этими характеристиками возможно, меняя механизм образования, характер распределения и морфологию α_2 -фазы. В литературе имеются данные по процессам образования α_2 -фазы [10–12], однако однозначного мнения о механизмах ее образования нет.

Так, в работе [13] было показано, что фазовое превращение порядок–беспорядок сверхструктур типа $D0_{19}$ в неупорядоченном α -Ti–Al твердом растворе представляет собой фазовый переход первого рода.

При исследовании сплава Ti–15 ат. % Al [14], предварительно обработанного при 1200°C, установлено, что в процессе старения при 650°C меняются морфология упорядоченных областей, которые появляются сферическими по форме, а затем удлиняются и образуют эллипсоиды при более длительном старении. По мнению авторов работы [14], это обусловлено деформацией кристаллической решетки, которая развивается в результате изменения параметров решетки матрицы и выделения. С увеличением параметра несоответствия эффект будет увеличиваться.

Авторы работы [15] на сплаве Ti–6–22–22 также показали, что морфология выделений при увеличении времени старения меняется от сферической к стержневидной или эллиптической, что, по их мнению, связано с изменением несоответствия решетки между α_2 -выделениями и α -матрицей при росте частиц. В работах [14–17] утверждается, что закалкой от температур, соответствующих β -области, в воде не удастся подавить образование частиц α_2 -фазы, что свидетельствует о спинодальном характере ее образования. Однако прямых доказательств спинодального механизма процесса в работах не приводится.

В работе [18] теоретически была рассчитана температура упорядочения/разупорядочения в системе титан–алюминий, и было показано, что при температурах, меньших температуры упорядочения, образование α_2 -фазы происходит по механизму фазового превращения второго рода, когда должны образовываться области α_2 -фазы макроскопических (микронных) размеров, а при температурах выше температуры упорядочения/разупорядочения α_2 -фаза формируется в виде дисперсных частиц по механизму зарождения и роста. Как было показано в работе [19], изменяя механизм образования α_2 -фазы, можно получить достаточно высокие характеристики пластичности в сплаве, если обеспечить ее образование по гомогенному механизму.

В связи с этим представляло интерес изучить процессы образования двухфазной ($\alpha + \alpha_2$) структуры в сплавах системы титан–алюминий, причем рассмотреть ее образование как из мартенситной структуры, так и из однофазного α -твердого раствора.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на двухфазном ($\alpha + \alpha_2$)-сплаве системы титан–алюминий, содержащем 17 ат. % Al. Слитки массой примерно 7 кг были получены методом двойного вакуумного переплава. Для полученных слитков была проведена гомогенизирующая обработка в вакуумной печи, заключающаяся в нагреве в однофазную β -область на температуру 1200°C с выдержкой в течение 3 ч и охлаждением в печи. В дальнейшем для проведения структурных исследований образцы нагревали до температур 950 и 1200°C с выдержкой 1 ч, что соответствовало однофазным α - и β -областям, с последующей закалкой в воду (рис. 1). Старение образцов проводили при температурах 500–700°C с выдержками до 300 ч. Изучение структуры осуществляли на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) “Теснаи 30 G2” при ускоряющем напряжении 300 кВ, и JEM-2100C при ускоряющем напряжении 200 кВ в лаборато-

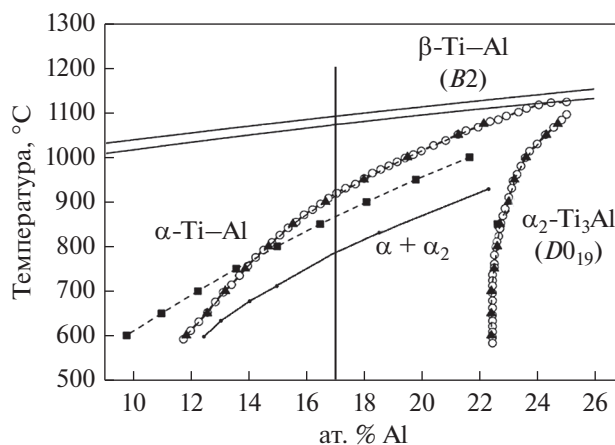


Рис. 1. Область диаграммы Ti–Al с нанесенным составом сплава: (•—•) – рассчитанная линия фазовой диаграммы в соответствии с [18]; (■---■) – рассчитанная линия фазовой диаграммы согласно [13].

рии конструкционных и функциональных материалов (Научно-исследовательский комплекс совместных лабораторий УрФУ – ИФМ УрО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально была изучена структура сплава после проведения закалки как от температуры 1200°C, так и от 950°C. Исследование показало, что закалка от температуры, соответствующей однофазной β -области (1200°C), приводит к реализации мартенситного превращения. На рис. 2а наблюдаются пластины мартенсита, в которых фиксируется повышенная плотность дислокаций и отдельные двойники. Частиц вторых фаз не обнаружено. На микроэлектроннограммах присутствуют только рефлексы от α (α')-фазы. В тоже время после закалки из однофазной α -области от температуры 950°C на микроэлектроннограммах наблюдаются рефлексы как от матричной α -фазы, так и относительно слабые рефлексы α_2 -фазы (рис. 2б). Проведение микроскопического исследования при больших увеличениях выявило, что в структуре присутствуют небольшие области размером несколько нанометров (5–10 нм) (рис. 2б), которые соответствуют областям формирования α_2 -фазы. Границы этих областей сильно размыты, что может быть косвенным свидетельством протекания процесса упорядочения по механизму фазового превращения второго рода (гомогенное превращение).

Проведение старения при температурах 500–700°C как в образцах, закаленных от 1200°C, так и после закалки от 950°C, показало, что идет процесс формирования двухфазной ($\alpha + \alpha_2$)-структуры. Частицы α_2 -фазы формируются равномерно по телу зерна в виде относительно равноосных выделений

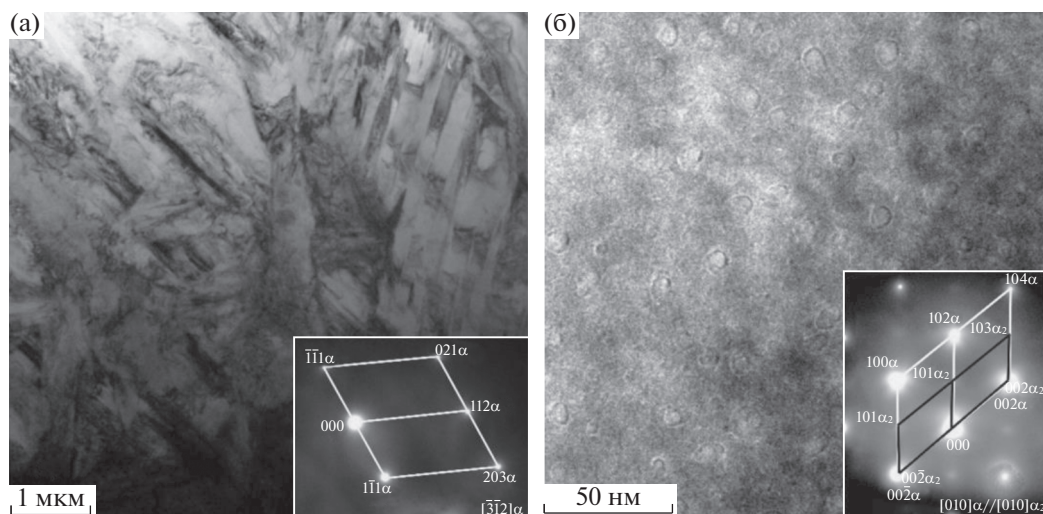


Рис. 2. Микроструктура сплава после закалки с температур 1200 (а) и 950°С (б) и соответствующие микроэлектронграммы (на вставках).

независимо от того в какой исходной структуре они образуются (рис. 3). Однако процесс роста частиц происходит по-разному. Так, в образцах, предварительно закаленных от 950°С, практически не наблюдается роста размера предварительно сформированных частиц, который на протяжении 150-часовой выдержки не превышает 10–12 нм (рис. 3а), и только увеличивается интенсивность рефлексов от α_2 -фазы на микроэлектронграммах и яркость контраста частиц на темнопольных изображениях. Учитывая то, что при температуре 500°С не происходит значительного изменения размера выделений и границы раздела α/α_2 сильно размыты, можно считать, что протекает гомогенное превращение и механизм процесса близок к спиновому.

В то же время после закалки от 1200°С рефлексы α_2 -фазы появляются после 5-часового старения при 500°С, а после 50-часовой выдержки средний размер частиц, оцененный по темнопольным изображениям в рефлексах α_2 -фазы, составил около 5–6 нм. Увеличение времени старения до 100 ч при той же температуре приводит к увеличению размера частиц до 9–10 нм, а при дальнейшем увеличении времени старения до 150 ч рост частиц несколько замедляется, и их средний размер не превышает 12–13 нм (рис. 3б). Следует отметить, что при всех изученных временах выдержки, частицы, наблюдаемые после старения при температуре 500°С, характеризуются размытыми границами.

Повышение температуры старения до 650°С в образцах, закаленных от 950°С, приводит к увеличению размеров частиц второй фазы, а также изменению их формы (рис. 4а). Так, после выдержки в течение 150 ч частицы характеризуются вытянутой эллипсовидной формой и средним размером около

60 (по большей оси) и 15 нм (по меньшей). Последующий анализ ПЭМ-изображений и соответствующих микроэлектронграмм позволил определить, что частицы ориентированы вдоль направлений $[102]\alpha$ (ось $[\bar{2}21]\alpha // [\bar{1}11]\alpha_2$) и $[\bar{1}14]\alpha$ (ось $[1\bar{1}0]\alpha // [1\bar{1}0]\alpha_2$). После более длительного старения в течение 300 часов при температуре 650°С продолжился рост вытянутых частиц (рис. 4б), размеры которых увеличились до 65 и 25 нм по большей и меньшей оси соответственно.

Дальнейшее повышение температуры старения до 700°С ведет к тому, что частицы вытянутой формы увеличиваются примерно до 80 нм в длину и 40 нм в ширину (150 ч выдержки) (рис. 5а). Частицы преимущественно ориентированы вдоль направления $[100]\alpha$ (ось $[0\bar{1}1]\alpha // [0\bar{1}2]\alpha_2$).

При увеличении времени старения до 300 ч при данной температуре в структуре наблюдали вытянутые частицы, ориентированные вдоль направления $[001]\alpha$ (ось зоны $[0\bar{1}0]\alpha // [0\bar{1}0]\alpha_2$) (рис. 5б), средний размер которых составлял 130×55 нм. Также в структуре при изменении ориентировки частиц на перпендикулярную наблюдаются равноосные выделения, средний размер которых составлял 55 нм ($[00\bar{1}]\alpha // [00\bar{1}]\alpha_2$). Следует отметить, что границы раздела α/α_2 после старения при этой температуре достаточно тонкие.

Старение при 650–700°С, образцов предварительно закаленных из β -области (1200°С), также сопровождалось выделением вытянутых частиц (рис. 6), однако их размер был несколько больше, чем в образцах, закаленных с 950°С, и составлял 110 нм в длину и 30 нм в ширину после 150 ч выдержки. Также наблюдаемые выделения облада-

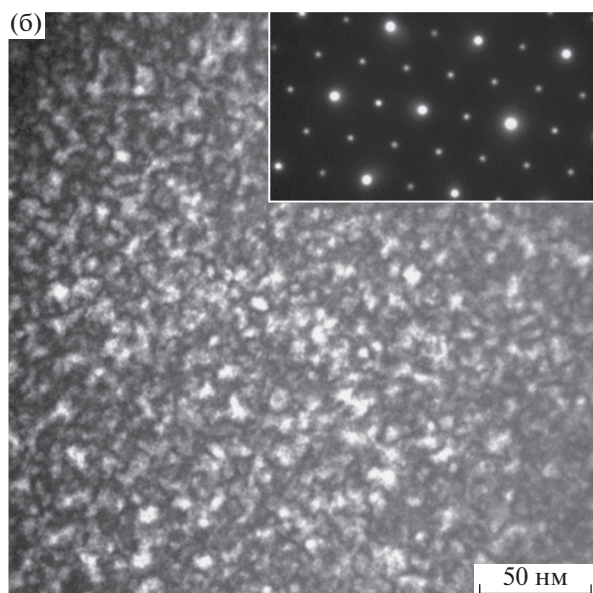
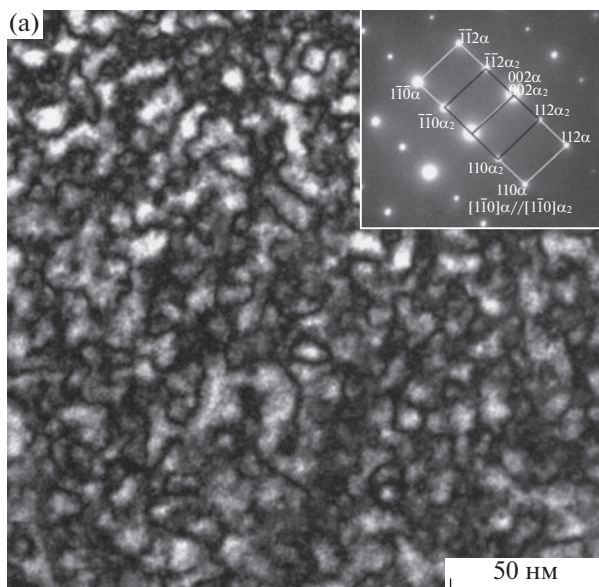


Рис. 3. Темнопольные ПЭМ-изображения микро-структуры сплава, состаренного при температуре 500°C в течение 150 ч, предварительно закаленного от: а – 950; б – 1200°C.

ли четкими границами. В тоже время в структуре изучаемого сплава в отдельных объемах сохраняются участки мартенситной структуры. Увеличение времени старения до 300 ч приводит к росту вытянутых частиц до 180–200 нм в длину и 50 нм в ширину (рис. 6в).

По результатам кристаллографического анализа определено, что в структуре сплава, состаренного при температуре 700°C в течение 300 ч, вне зависимости от температуры, от которой выполнялась предшествующая закалка, наблюдае-

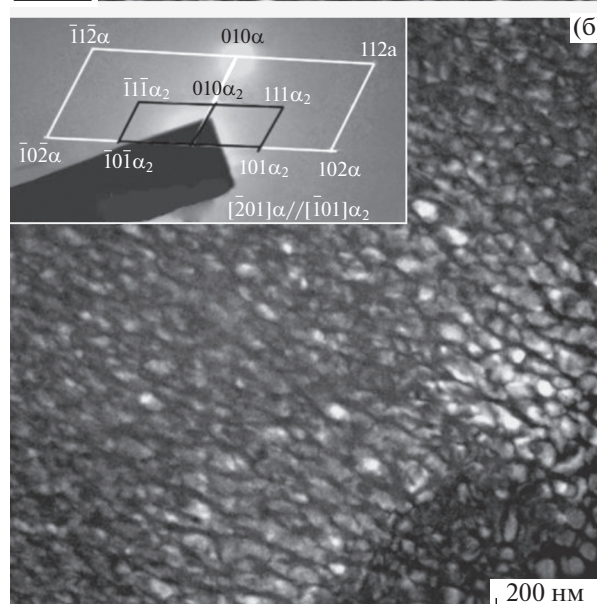
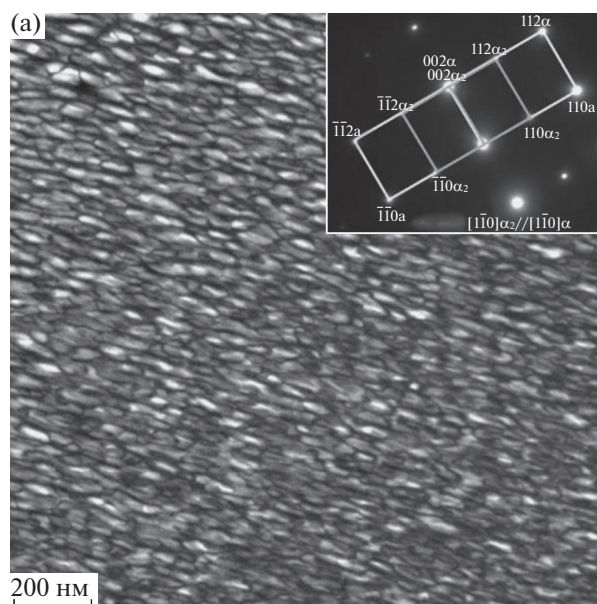


Рис. 4. Темнопольные ПЭМ-изображения микро-структуры сплава, состаренного при температуре 650°C в течение 150 (а) и 300 ч (б), предварительно закаленного с 950°C.

мые эллипсоиды упорядоченной фазы Ti_3Al были ориентированы вдоль направления $[001] \alpha$. Полученные результаты микро-структурных исследований и кристалло-графического анализа хорошо согласуются с ранее опубликованными работами. Так, в свою очередь в работе [20] было показано, что при длительном старении в сплавах Ti–13Al ат. % и Ti–18Al ат. % частицы α_2 -фазы, изначально имеющие равноосную форму, сохраняют ее при росте примерно до 50 нм, и в дальнейшем вытягиваются с образованием эллипсоидов с большой осью, лежащей вдоль направления $[0001]$.

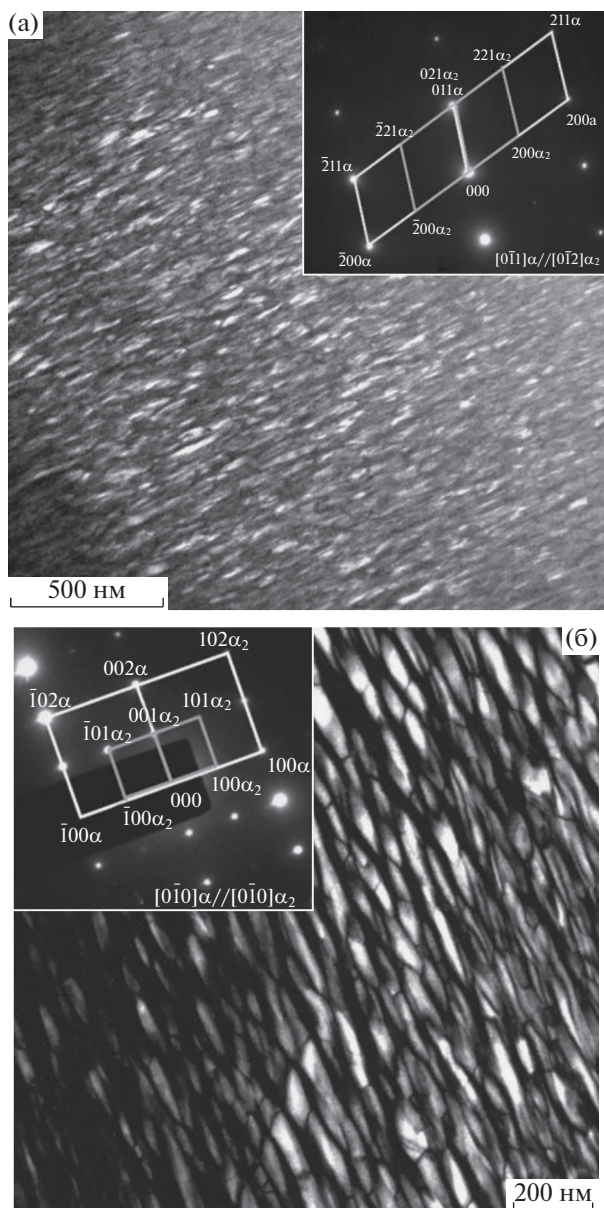


Рис. 5. Темнопольные ПЭМ-изображения микро-структуры сплава, состаренного при температуре 700°C в течение 150 (а) и 300 ч (б), предварительно закаленного с 950°C.

Установлено, что при длительных выдержках размер частиц сопоставим или даже, превышал свободное расстояние между частицами. Так, например, после старения при 500°C при размере частиц около 10 нм расстояние между краями частиц составляет 10–15 нм, а после старения при 700°C при размере частиц около 50 нм расстояние между частицами не превышало 10–20 нм. Как следствие этого объемная доля частиц второй фазы при 500°C близка к 50%, а при 700°C превышает 65–70%. В такой структуре невозможно взаимодействие скользящих дислокаций с частицами

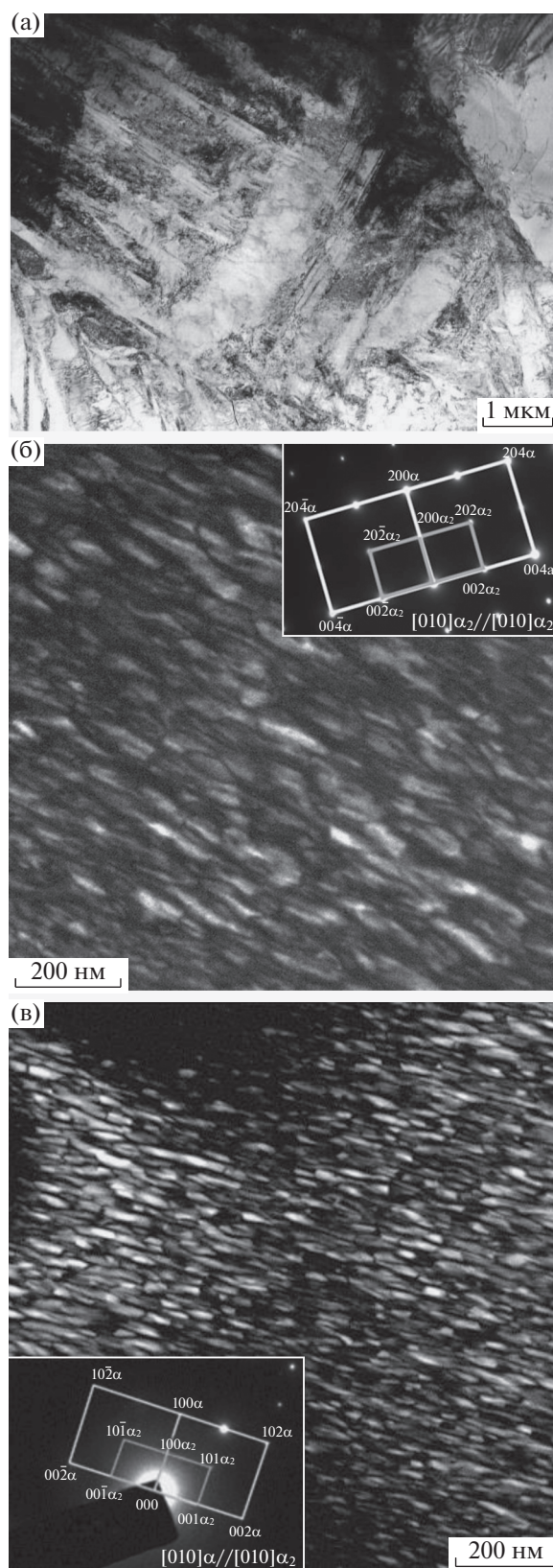


Рис. 6. Светло- (а) и темнопольные (б, в) изображения микро-структуры сплава, состаренного при температуре 700°C в течение 150 (а) и 300 ч (б), предварительно закаленного от 1200°C.

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные коэффициенты диффузии

$T, ^\circ\text{C}$	$D_T, \text{см}^2/\text{с}$	$D_3, \text{см}^2/\text{с}$
500	0.3242×10^{-9}	0.4445×10^{-18}
650	3.9682×10^{-9}	2.8366×10^{-18}
700	7.7027×10^{-9}	6.3947×10^{-18}
850	3.9528×10^{-8}	2.7777×10^{-12}

по механизму Орована, и поэтому упрочнение сплава обусловлено аддитивным влиянием двух фазовых составляющих.

Анализ процессов роста при 500–650°C позволяет утверждать, что частицы растут по закону, близкому к параболическому, однако их средний размер значительно меньше, чем это следовало ожидать при росте частиц, контролируемом диффузией. Приближенная оценка коэффициента диффузии (D_3), исходя из среднего размера частиц ($D = R^2/2t$, где R^2 – размеры выделяющихся частиц, t – время), дает значения, которые на 8–9 порядков меньше, чем значения, рассчитываемые исходя из параметров диффузии алюминия в α -титане (D_1) (табл. 1). При этом, так как закон роста близок к параболическому, можно утверждать, что рост частиц не контролируется границей раздела, а следовательно, механизм роста не является гетерогенным. С повышением температуры старения разница в коэффициентах диффузии все равно сохраняется, но становится несколько меньше.

Следует отметить, что все рассмотренные температуры старения лежат ниже температуры упорядочения/разупорядочения, которая для сплава Ti–17Al, по данным разных авторов составляет 750–830°C [20–23]. В этой связи старение сплава, закаленного от 1200°C, было проведено при 850°C. Выделившиеся частицы имеют удлиненную форму с средним размером вдоль вытянутой оси 1.0–1.5 мкм. В этом случае разница в значениях коэффициентов диффузии значительно меньше и не превышает 4 порядка (табл. 1). Полученные результаты находятся в удовлетворительном соответствии с данными работ [21–23], в которых также была показана смена механизмов образования α_2 -фазы в зависимости от температуры старения.

ВЫВОДЫ

1. Из полученных результатов можно заключить, что в том случае, когда процесс выделения происходит при температурах выше температуры упорядочения, образование и рост частиц происходит по механизму зарождения и роста. В этом случае возрастает роль объемной диффузии, которая и контролирует процесс формирования двухфазной ($\alpha + \alpha_2$)-структуры.

2. Установлено, что при относительно низких температурах старения (до 500–650°C) процесс формирования двухфазной ($\alpha + \alpha_2$)-структуры протекает преимущественно по гомогенному механизму, а с повышением температуры происходит смена механизма превращения и реализуется гетерогенный механизм зарождения и роста. Образование мартенситной структуры при закалке вносит некоторые осложнения в последующий механизм гомогенного превращения.

“Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90222”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллинз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988. 224 с.
2. Boyer R.R., Spurr W.F. Characteristics of sustained-load cracking and hydrogen effects in Ti–6Al–4V // Metall. Trans. A. 1978. V. 9. № 1. P. 23–29.
3. Wu H., Fan G., Geng L., Cui X., Huang M. Nanoscale origins of the oriented precipitation of Ti₃Al in TiAl systems // Scripta Mater. 2016. V. 125. P. 34–38.
4. Evans K.R. Embrittlement and fracture of Ti–8 pct Al alloys // Met. Soc. of AIME-Trans. 1969. V. 245 № 6. P. 1297–1303.
5. Wei D., Koizumi Y., Nagasako M., Kubota Y., Aoyagi T., Nakagawa Y., Yoshino M., Chiba A., Kato H. Introducing dislocations locally in Al-supersaturated α_2 -Ti₃Al single crystal via nanoscale wedge indentation // Intermetallics. 2019. V. 113. 106557.
6. Helm D. Application of high temperature titanium alloys in aero-engines – Limits due to bulk and surface related properties / TMS Annual Meeting. USA, 2006. P. 3–12.
7. Nartova T.T. Properties of alloys based on the aluminate Ti₃Al // Soviet Powder Metal. and Metal Ceramics. 1966. V. 5. № 8. P. 630–633.
8. Kornilov I.I. Heat resistance of titanium alloys // Met. Sci. and Heat Treatment. 1963. V. 5. № 2. P. 73–77.
9. Boyer R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry // Mater. Sci. Eng. A. 1996. V. 213. № 1–2. P. 103–114.
10. Zhang W.-J., Song X.-Y., Hui S.-X., Ye W.-J., Wang W.-Q. Phase precipitation behavior and tensile property of a Ti–Al–Sn–Zr–Mo–Nb–W–Si titanium alloy // Rare Metals. 2018. V. 37. № 12. P. 1064–1069.
11. Madsen A., Andrieu E., Ghonem H., Microstructural changes during aging of a near- α titanium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 1993. V. 171. № 1–2. P. 191–197.
12. Popov A.A., Leder M.O., Popova M.A., Rossina N.G., Narygina I.V. Effect of Alloying on Precipitation of Intermetallic Phases in Heat-Resistant Titanium Alloys // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. № 3. P. 261–266.
13. Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Zapolsky H., Blavette D. Statistical-thermodynamic description of the order-disorder transformation of D019-type phase in Ti–Al alloy // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 452. № 1. P. 122–126.

14. *Wood H., Smith G.D.W., Cerezo A.* Short range order and phase separation in Ti–Al alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 1998. V. 250. P. 83–87.
15. *Zhang X.D., Wiezorek J.M.K., Baeslack W.A. III, Evans D.J., Fraser H.L.* Precipitation of ordered α_2 phase in Ti–6–22–22 alloy // *Acta Mater.* 1998. V. 46. № 13. P. 4485–4495.
16. *Huang A.J., Li G.P., Hao Y.L., Yang R.* Acicular α_2 precipitation induced by capillarity at α/β phase boundaries in Ti–14Al–2Zr–3Sn–3Mo–0.5Si titanium alloy // *Acta Mater.* 2003. V. 51. № 16. P. 4939–4952.
17. *Illarionov A.G., Narygina I.V., Illarionova S.M., Karabanalov M.S.* Influence of Quenching Parameters on the Stability of the β Solid Solution in a High-Strength Titanium Alloy // *Phys. Met. Metal.* 2019. V. 120. № 3. P. 476–482.
18. *Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В.* Теоретический анализ процессов упорядочения в сплавах на основе Ti_3Al . 1. О механизме упорядочения в сплавах на основе соединения Ti_3Al // *Металлы.* 1994. № 1. С. 134–138.
19. *Popov A., Rossina N., Popova M.* The effect of alloying on the ordering processes in near-alpha titanium alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 564. P. 284–287.
20. *Blackburn M.J.* The ordering transformation in titanium: aluminum alloys containing up to 25 at. pct aluminum // *Trans. Metal.* 1967. V. 239. P. 1200–1208.
21. *Liew H., Smith G.D.W., Cerezo A., Larson D.J.* Experimental studies of the phase separation mechanism in Ti–15 at. % Al // *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. V. 270. P. 9–13.
22. *Namboodhiri T.K.G., McMahon C.J., Herman H.* Decomposition of the α -phase in titanium-rich Ti–Al alloys // *Metal. Trans.* 1973. V. 4. № 5. P. 1323–1331.
23. *Radecka A., Coakley J., Jones I.P., Rugg D., Lindley T.C., Dye D.* Ordering and the micromechanics of Ti–7Al // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 650. P. 28–37.