Б.А. КОЛАЧЕВ
В.И. ЕЛАГИН
В.А. ЛИВАНОВ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Издание 4-е, переработанное и дополненное

Рекомендовано
Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальности
«Металловедение и термическая обработка металлов»

МОСКВА
•МИСИС•
2005

УДК 669.017+621.785
ББК 34.23
К60

Рецензент: кафедра металловедения цветных металлов МИСиС

К60 **Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А.** Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: •МИСИС•, 2005. – 432 с.

ISBN 5-87623-128-2

Изложены основные положения металловедения и термической обработки цветных металлов: алюминия, магния, бериллия, титана, меди, никеля, тугоплавких металлов, интерметаллидов и сплавов на их основе. Описаны свойства чистых металлов, принципы легирования сплавов, промышленные сплавы и их термическая обработка, области применения цветных металлов и сплавов на их основе.

Учебник рассчитан на студентов, специализирующихся по металловедению и термической обработке металлов, а также студентов других металлургических специальностей. Может быть полезен металлургам, технологам, инженерам, имеющим дело с обработкой и применением цветных металлов и сплавов. Ил. 189. Табл. 86. Библиогр. список: 35 назв.

Издание выпущено при финансовой поддержке МАТИ – РГТУ им. К.Э. Циолковского, ФГУП ВИАМ, Ступинской металлургической компании, Ступинской титановой компании, Ступинского машиностроительного производственного предприятия, ФГУП НИИСУ

ISBN 5-87623-128-2

© **Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.**
© МИСиС, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 6

Г л а в а 1. Алюминий и его сплавы 7
1.1. Общие сведения 7
1.2. Свойства алюминия 8
1.3. Взаимодействие алюминия с легирующими элементами и примесями 11
1.4. Строение и свойства алюминиевых сплавов в литом состоянии 13
1.5. Горячая и холодная обработка давлением алюминиевых сплавов 21
1.6. Основы термической обработки алюминиевых сплавов 30
1.7. Термомеханическая обработка 49
1.8. Классификация алюминиевых сплавов 61
1.9. Технический алюминий 69
1.10. Термически неупрочняемые деформируемые сплавы . . . 77
1.11. Деформируемые сплавы, упрочняемые термообработкой 85
1.12. Сплавы, легированные легкоплавкими компонентами, не растворимыми в твердом алюминии (автоматные сплавы) 129
1.13. Литейные алюминиевые сплавы 130
1.14. Специальные алюминиевые сплавы 144
1.15. Области применения 151

Г л а в а 2. Магний и его сплавы 153
2.1. Общие сведения 153
2.2. Свойства магния 154
2.3. Взаимодействие магния с легирующими элементами и примесями 156
2.4. Влияние легирующих элементов на механические свойства магния 159
2.5. Термическая обработка магниевых сплавов 160
2.6. Классификация магниевых сплавов 162
2.7. Технический магний 164
2.8. Деформируемые магниевые сплавы 165
2.9. Литейные магниевые сплавы 170
2.10. Области применения 174

Г л а в а 3. Бериллий и его сплавы 175
3.1. Общие сведения 175
3.2. Физико-химические свойства бериллия 176
3.3. Механические свойства бериллия 177
3.4. Сплавы на основе бериллия 181
3.5. Области применения 183

Г л а в а 4. Титан и его сплавы 185
4.1. Общие сведения 185
4.2. Физические и механические свойства 186

4.3. Коррозионная стойкость 188
4.4. Взаимодействие титана с легирующими элементами и примесями 190
4.5. Фазовые превращения в титане и его сплавах 192
4.6. Метастабильные фазы в титановых сплавах 201
4.7. Превращения при старении и изотермической обработке 205
4.8. Классификация титана и его сплавов 214
4.9. Зависимость свойств отожженных титановых сплавов от их химического и фазового составов 223
4.10. Влияние легирующих элементов на жаропрочность титана 227
4.11. Термическая обработка титана и его сплавов 230
4.12. Влияние примесей на структуру и механические свойства титана 237
4.13. Водородная хрупкость титана и его сплавов 240
4.14. Технический титан 244
4.15. Принципы легирования титановых сплавов 247
4.16. Деформируемые α-титановые сплавы 258
4.17. Деформируемые псевдо-α-сплавы 259
4.18. Деформируемые (α+β)-сплавы 261
4.19. Деформируемые псевдо-β- и β-сплавы 268
4.20. Литейные сплавы 270
4.21. Области применения титана и его сплавов 272

Глава 5. Медь и ее сплавы 277
5.1. Общие сведения 277
5.2. Свойства меди 277
5.3. Взаимодействие меди с легирующими элементами и примесями 279
5.4. Влияние примесей на структуру и свойства меди 281
5.5. Техническая медь 283
5.6. Классификация сплавов на основе меди 284
5.7. Латуни 286
5.8. Оловянные бронзы 293
5.9. Алюминиевые бронзы 296
5.10. Бериллиевые бронзы 301
5.11. Кремнистые бронзы 304
5.12. Марганцевые бронзы 304
5.13. Свинцовые бронзы 306
5.14. Медноникелевые сплавы 307
5.15. Специальные медные сплавы 309
5.16. Области применения меди и ее сплавов 313

Глава 6. Никель и его сплавы 315
6.1. Общие сведения 315
6.2. Свойства никеля 316
6.3. Взаимодействие никеля с легирующими элементами и примесями 317
6.4. Технический никель 320
6.5. Классификация сплавов на основе никеля 321

6.6. Жаростойкие никелевые сплавы 321
6.7. Принципы легирования жаропрочных сплавов 324
6.8. Влияние легирующих элементов на жаропрочность никелевых сплавов 335
6.9. Электронная теория легирования жаропрочных никелевых сплавов 339
6.10. Термическая обработка жаропрочных никелевых сплавов 342
6.11. Жаропрочные деформируемые сплавы 346
6.12. Жаропрочные литейные сплавы 351
6.13. Дисперсноупрочненные сплавы на никелевой основе . . . 354
6.14. Области применения никеля и его сплавов 356

Глава 7. Тугоплавкие металлы и их сплавы 357
7.1. Общие сведения 357
7.2. Физические и механические свойства тугоплавких металлов. 358
7.3. Коррозионная стойкость тугоплавких металлов 361
7.4. Взаимодействие тугоплавких металлов с легирующими элементами и примесями 362
7.5. Хладноломкость тугоплавких металлов 365
7.6. Тугоплавкие металлы технической чистоты 368
7.7. Принципы легирования тугоплавких металлов 371
7.8. Термическая обработка тугоплавких металлов и сплавов . . . 377
7.9. Ниобий и его сплавы 380
7.10. Молибден и его сплавы 385
7.11. Вольфрам и его сплавы 390
7.12. Области применения 393

Глава 8. Сплавы на основе интерметаллидов 395
8.1. Общая характеристика интерметаллидов и сплавов на их основе 396
8.2. Сплавы на основе алюминидов титана 405
8.3. Сплавы на основе алюминидов никеля 413
8.4. Сплавы с эффектом запоминания формы 420
8.5. Области применения сплавов на основе интерметаллидов 423

Рекомендательный библиографический список 426

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга написана в соответствии с учебной программой специального курса «Металловедение, оборудование и термическая обработка» (раздел «Цветные металлы»), который авторы читали в Московском авиационном технологическом институте им. К.Э. Циолковского (ныне Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского). В работе над учебником авторы исходили из того, что читатель знаком с основными положениями дисциплин «Кристаллография и дефекты кристаллического строения металлов», «Металлография», «Теория термической обработки», «Механические свойства металлов».

Данное издание является четвертым: первое было опубликовано в 1974 г., второе – в 1981 г., а третье – в 1999 г. В четвертое издание внесены уточнения, связанные с изменением номенклатуры промышленных сплавов на основе цветных металлов и требований к их механическим свойствам.

Главы книги расположены, в основном, в порядке увеличения плотности металлов: сначала легкие (Al, Mg, Be), затем средней плотности (Ti), далее тяжелые металлы (Cu, Ni), тугоплавкие металлы, и, наконец, сплавы на основе интерметаллидов.

Глава 1 написана совместно В.И. Елагиным (п. 5–14), В.А. Ливановым (п. 1, 3, 4, 15) и Б.А. Колачевым (п. 2, 4,); глава 2 – Б.А. Колачевым и В.И. Елагиным, автор остального материала Б.А. Колачев.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам учебника проф., д.т.н. И.И. Новикову, проф., д.т.н. В.С. Золотаревскому, своим коллегам по работе: члену-корр. РАН, проф. А.А. Ильину, проф., д.т.н. В.С. Лясоцкой, к.т.н. В.П. Горохову за ряд ценных советов.

Авторы выражают глубокую признательность всем, кто оказал финансовую помощь в издании настоящего учебника: РГТУ–МАТИ им. К.Э. Циолковского (ректор – проф. А.П. Петров); ФГУП ВИАМ (генеральный директор – член-корр. РАН Е.Н. Каблов); Ступинской металлургической компании; Ступинской титановой компании (генеральный директор – М.П. Юшкин); Ступинскому машиностроительному производственному предприятию (генеральный директор – А.Г. Поляков); ФГУП НИИСУ (генеральный директор – А.В. Митин).

Глава **1**

АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Впервые предположение о существовании алюминия было высказано в 1808 г. английским ученым Дэви. Именно он дал это название новому металлу. Однако лишь в 1825 г. датскому ученому Эрстеду и в 1827 г. немецкому химику Вёлеру удалось выделить первые крупицы алюминия в чистом виде.

Авторы современного способа получения чистого алюминия – американец Чарльз Холл и француз Поль Эру. Родились оба в 1863 г. Разработав независимо один от другого способ получения алюминия электролизом расплавленных солей (расплав криолита Na_3AlF_6 с растворенным в нем оксидом алюминия Al_2O_3), они независимо друг от друга взяли патент в одном и том же 1886 г.

До конца XIX столетия алюминий был дорогим металлом, лишь немного дешевле золота. Датой начала промышленного выпуска алюминия следует считать 1890 г. С 1854 по 1890 гг. произведено всего 200 т, с 1890 по 1899 гг. 28000 т, за один 1930 г. 270000 т, за 1968 г. 8386200 т. В 60-е годы XX столетия годовой прирост мирового производства алюминия составлял около 15%, а в последние годы он не превышает 5%.

В начале XX века алюминий применяли только в чистом виде. В машиностроении его не употребляли, так как он был дорог и малопрочен. История алюминиевых сплавов начинается с открытия в 1906 г. немецким ученым Альфредом Вильмом первого термически упрочняемого сплава. Предложенный им сплав дуралюмин содержал 4% Cu; 0,5% Mg и 0,5% Mn. Сплавы типа дуралюмин, такие как Д1 и Д16, широко распространены в современной промышленности. Эти сплавы наряду с высокой прочностью 400...500 МПа имеют небольшую плотность. Хотя по прочности алюминиевые сплавы и уступают сталям, но по удельной прочности (отношению временного сопротивления к плотности) значительно превосходят их. Это обеспечило широкое применение алюминиевых сплавов в авиации и ракетной технике.

Алюминий и его сплавы отличаются высокой технологичностью, хорошо деформируются, из них сравнительно легко можно получить изделия сложной формы. Алюминий и ряд его сплавов обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью. По электропроводности он уступает лишь серебру, меди и золоту. Неудивительно поэтому, что относительный объем производства и потребления алюминия среди других конструкционных металлов непрерывно возрастает.

По распространенности в земной коре алюминий занимает первое место среди конструкционных металлов. В земной коре содержится 8,8% алюминия, в то время как железа всего 5,1%. Алюминий входит в состав всех глин, полевого шпата, боксита и ряда других горных пород.

1.2. СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

Алюминий относится к третьей группе периодической системы Д.И.Менделеева. Физические свойства алюминия даны в сравнении с другими металлами в табл. 1.1.

Алюминий – легкий металл (плотность ~ 2,7 г/см^3) серебристого цвета, хорошо полируется. Полированная поверхность долго сохраняет зеркальный блеск.

Т а б л и ц а 1.1. Основные физические свойства цветных металлов

Свойство	Металл					
	Be	Mg	Al	Ti	Ni	Cu
Атомный номер	4	12	13	22	28	29
Атомная масса	9,013	24,32	26,981	47,88	58,70	63,546
Плотность при 20 °С, г/см^3	1,8477	1,738	2,698	4,505	8,907	8,96
Температура плавления, °С	1287	650	660,45	1668	1455	1083
Температура кипения, °С	2450	1107	2520	3169	2823	2573
Атомный радиус, нм	0,113	0,162	0,143	0,145	0,124	0,128
Удельная теплота плавления, кДж/кг	1625	357	389,37	358,3	302	239
Удельная теплота испарения, кДж/кг	34395	5498	10885	9790	6376	4790
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг · К)	1826	1048	946	521	450	384
Удельная теплопроводность при 20 °С, Вт/(м · К)	179	167	221,5	21,9	88,5	397
Коэффициент линейного термического расширения при 25 °С, 10^6 К$^{-1}$	12	26	23,3	8,40	13,5	16,7
Удельное электросопротивление при 20 °С, мкОм · м	0,066	0,045	0,0262	0,58	0,0684	0,0168
Модуль нормальной упругости, ГПа	311	38,2	71	103	203	118
Модуль сдвига, ГПа	150	17,854	27	39,2	73	42,4

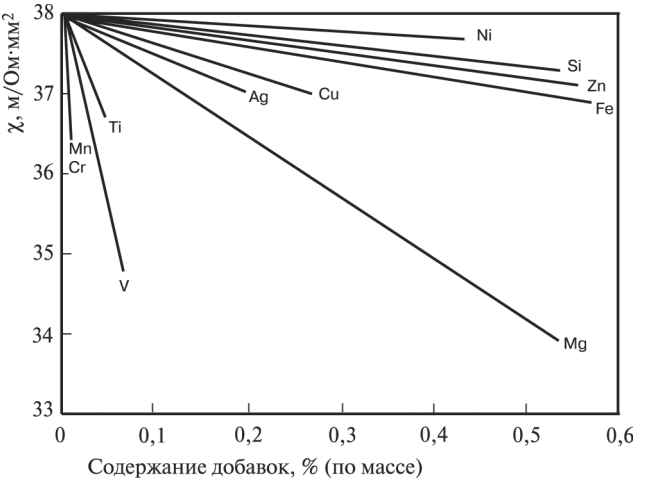


Рис. 1.1. Влияние примесей и легирующих элементов на электропроводность χ алюминия

Алюминий кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке с периодом 0,40412 нм при 20 °С. Его удельная теплоемкость и скрытая теплота плавления весьма значительны, поэтому для нагрева и расплавления алюминия требуются затраты большого количества тепла.

Алюминий имеет высокую тепло- и электропроводность. Электропроводность алюминия чистотой 99,997% составляет 65,5% от электропроводности меди. Примеси и легирующие элементы в той или иной степени уменьшают электропроводность алюминия (рис. 1.1). Особенно сильно повышают электросопротивление алюминия марганец, ванадий, хром и титан, мало влияют никель, кремний, цинк, железо и медь. Электропроводность алюминия чистотой 99,5% составляет 62,5% от электропроводности меди. Температурный коэффициент его электросопротивления равен примерно 0,004 $К^{-1}$. Алюминий – парамагнитный металл.

Модуль Юнга алюминия, равный 70000 МПа, довольно велик для его температуры плавления, но он значительно меньше, чем у сталей.

Алюминий – химически активный металл. Однако он легко покрывается с поверхности оксидной пленкой, которая защищает его от дальнейшего взаимодействия с окружающей средой. На воздухе при комнатной температуре толщина этой пленки 5...10 нм. При нагреве до температуры плавления толщина пленки на поверхности твердого металла возрастает до 200 нм. Оксид алюминия имеет удельный объем, близкий к удельному объему алюминия, поэтому оксидная пленка плотная. Она обладает очень хорошим сцеплением с металлом и малопроницаема для всех газов.

Минеральные кислоты действуют на алюминий, причем с повышением температуры действие усиливается. Некоторые разбавленные кислоты взаимодействуют с алюминием сильнее, чем концентрированные. Концентрированная холодная азотная кислота не растворяет алюминий, а разбавленная разрушает очень быстро. Слабые растворы серной кислоты (до 10% H_2SO_4) мало действуют на алюминий, но с повышением температуры и концентрации скорость коррозии возрастает. Однако концентрированная серная кислота слабо взаимодействует с алюминием. Соляная кислота, растворы плавиковой и бромистоводородной кислот быстро растворяют алюминий. Разбавленные растворы фосфорной (менее 1%) и хромовой (до 10%) кислот незначительно растворяют алюминий.

Алюминий устойчив во многих органических кислотах: уксусной, масляной, лимонной, винной, пропионовой, яблочной, глюконовой. В щавелевой и муравьиной кислотах коррозионная стойкость алюминия мала.

Алюминий быстро растворяется в растворах едких щелочей. При нагревании алюминий восстанавливает большинство оксидов других металлов, что положено в основу некоторых металлургических процессов.

Благодаря защитному действию оксидной пленки алюминий устойчив на воздухе даже в условиях чрезвычайно влажного и переменного климата. При обычных температурах алюминий не взаимодействует с водой, парами воды, CO, CO_2, при достаточно высоких температурах он реагирует с ними. Энергичное взаимодействие алюминия с парами воды начинается с 500 °С и резко ускоряется при его плавлении. Это взаимодействие протекает по реакции

$$2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2.$$

Образовавшийся по этой реакции водород частично поглощается алюминием, а частично уходит в атмосферу.

Растворимость водорода в алюминии увеличивается с повышением температуры и составляет 0,002 $см^3$/100 г при 350 °С и 0,036 $см^3$/100 г при 660 °С в твердом состоянии. При плавлении алюминия растворимость водорода в нем резко возрастает и составляет 0,6 $см^3$/100 г при 660 °С и 3,5 $см^3$/100 г при 1000 °С (рис. 1.2). С азотом расплавленный алюминий начинает взаимодействовать при температурах выше 700...800 °С.

Алюминий устойчив в тех средах, которые не разрушают защитную оксидную пленку. Так, соли не действуют на алюминий. Сернистый газ, аммиак, сероводород, содержащиеся в атмосфере промышленных районов, мало влияют на стойкость алюминия на воздухе. Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в морской воде. Скорость коррозии алюминия резко возрастает в присутствии в воде примесей щелочей, солей ртути, меди, ионов хлора.

Остановимся еще на одном специфическом свойстве алюминия, которое определило его применение в атомных реакторах, а именно, на его способности поглощать нейтроны. Если поток нейтронов падает на пластинку из какого-либо материала, то часть нейтронов проходит через нее свободно, а часть задерживается ядрами атомов. Если каждое ядро представить в виде мишени, не пропускающей нейтроны, то суммарная площадь всех мишеней будет пропорциональна поглощенной доле нейтронов. Следовательно, определив экспериментально ослабление интенсивности нейтронного пучка, можно вычислить суммарную площадь всех мишеней, поделив которую на число атомов в мишени, находят площадь мишени, приходящуюся на одно ядро. Эту определяемую величину называют полным поперечным сечением для данного материала.

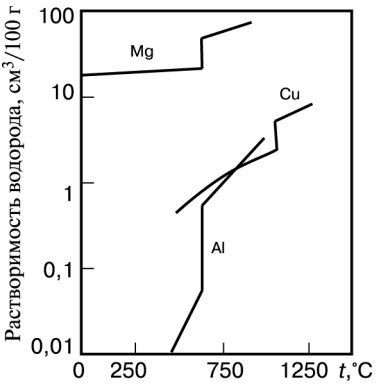


Рис. 1.2. Растворимость водорода в алюминии, магнии и меди

Нейтрон может поглощаться ядром или же рассеиваться им. В соответствии с этим различают поперечные сечения поглощения и рассеяния. Поперечное сечение рассеяния обычно несколько больше геометрического размера ядра и измеряется несколькими барнами. Сечение поглощения определяется степенью сродства ядра к дополнительно вводимому нейтрону и колеблется для различных элементов от ничтожно малых значений до нескольких тысяч барн. Эта величина может быть и меньше и больше геометрической площади сечения ядра.

Сечение поглощения сильно зависит от скорости нейтронов. За стандарт принимают сечение поглощения, соответствующее скорости 2200 м/с, которая наиболее вероятна в максвелловском распределении скоростей нейтронов, находящихся в тепловом равновесии с веществом при 20 °С. Сечение поглощения тепловых нейтронов у алюминия ($0{,}215 \cdot 10^{-28}$ м^2) значительно ниже, чем у других конструкционных металлов, таких как железо ($2{,}43 \cdot 10^{-28}$ м^2), никель ($4{,}5 \cdot 10^{-28}$ м^2) и медь ($3{,}59 \cdot 10^{-28}$ м^2).

1.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

Характер взаимодействия данного металла с другими элементами обнаруживает определенную зависимость от их положения в периодической системе Д.И.Менделеева. Элементы, близко расположенные

в периодической системе, часто образуют непрерывные твердые растворы. Однако близость элементов в таблице Д.И. Менделеева является необходимым, но недостаточным условием образования непрерывных твердых растворов. Более строгие условия непрерывной растворимости двух элементов, сформулированные Юм-Розери, сводятся к следующим:

1) элементы должны иметь кристаллические структуры одинакового типа;

2) атомные диаметры элементов должны отличаться не более чем на 8...15%;

3) элементы должны иметь близкие электрохимические свойства, что наблюдается при сходстве электронного строения их атомов.

Одинаковую с алюминием решетку имеют следующие металлы (по крайней мере, в одной из модификаций): Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Pb, Li, Ca, Sr, Ce, Th. Из этих элементов благоприятный размерный фактор имеют Pd, Pt, Ag и Au, у которых атомный радиус отличается от атомного радиуса алюминия менее чем на 8%. Однако все эти металлы в периодической системе находятся далеко от алюминия и имеют сильно отличное от него электронное строение. По этой причине они не образуют с алюминием непрерывных твердых растворов.

Хотя ни в одной системе на основе алюминия нет непрерывной растворимости в твердом состоянии, ясно проявляется тенденция к более высокой растворимости в алюминии элементов, близко расположенных к нему в периодической системе Д.И. Менделеева.

По уменьшению максимальной растворимости [% (по массе)] в алюминии в твердом состоянии при температуре нонвариантного равновесия легирующие элементы можно расположить в следующий ряд:

Zn 82,8	Si 1,56	Zr 0,28
Ag 55,6	Mn 1,45	Ti 0,26
Ga 20,0	Cr 0,72	Fe 0,062
Mg 17,4	V 0,4	Ni 0,05
Cu 5,7	Cd 0,37	Be 0,0084
Li 4,74	Sc 0,35	Na 0,003

С увеличением различия в физико-химических свойствах элементов, их кристаллическом строении, термодинамических факторах ограниченная растворимость одного металла в другом уменьшается. Когда природа металлов слишком различается, они не растворяются полностью между собой даже в расплавленном состоянии. Разделение жидкой фазы на два слоя разного состава в связи с неполной взаимной растворимостью компонентов наблюдается лишь в восьми системах: Al–Bi, Al–In, Al–Cd, Al–Na, Al–Pb, Al–S, Al–Tl, Al–Rb. В табл. 1.2 дана характеристика легирующих элементов и примесей в алюминиевых сплавах.

Т а б л и ц а 1.2. Элементы, встречающиеся в алюминии и его сплавах

Металл	Порядковый номер в таблице Д.И. Менделеева	Температура плавления, °С	Тип диаграммы состояния со стороны алюминия	Растворимость при температуре нонвариантной реакции	
				% (ат.)	% (по массе)
Литий	3	180,5	эвт., х.с.	16,2	4,74
Бериллий	4	1287	эвт., без х.с.	0,025	0,0084
Бор	5	2130	эвт., х.с.	0,05	0,020
Натрий	11	98	мон., без х.с.	0,0035	0,003
Магний	12	650	эвт., х.с.	18,9	17,4
Кремний	14	1415	эвт., без х.с.	1,5	1,56
Скандий	21	1541	эвт., х.с.	0,24	0,35
Титан	22	1668	перит., х.с.	0,146	0,26
Ванадий	23	1917	перит., х.с.	0,2	0,4
Хром	24	1877	перит., х.с.	0,375	0,72
Марганец	25	1244	эвт., х.с.	0,710	1,45
Железо	26	1538	эвт., х.с.	0,03	0,062
Никель	28	1455	эвт., х.с.	0,022	0,05
Медь	29	1083	эвт., х.с.	2,48	5,7
Цинк	30	419,5	эвт., без х.с.	66,5	82,8
Цирконий	40	1852	перит., х.с.	0,083	0,28
Молибден	42	2620	перит., х.с.	0,07	0,25
Серебро	47	961	эвт., х.с.	23,8	55,6
Кадмий	48	321	мон., без х.с.	0,089	0,37
Олово	50	232	эвт., без х.с.	0,02	0,0045
Церий	58	804	эвт., х.с.	0,01	0,002

П р и м е ч а н и е : эвт. – эвтектический; перит. – перитектический; мон. – монотектический; х.с. – химическое соединение.

Во многих системах алюминия с легирующими элементами образуются промежуточные соединения. Промежуточные фазы относятся к различным типам: это и валентные соединения (Mg_2Si), электронные соединения (Cu_3Al, FeAl, NiAl, Cu_9Al_{14}), фазы Лавеса (Al_2, Ce, Al_2Ca), алюминиды типа Al_3*Me* (Al_3Fe, Al_3Ni, Al_3Co, Al_3Sc, Al_3Ti, Al_3Zr, Al_3V и т.д.) и другие типы соединений. Ряд элементов хотя и смешиваются с алюминием в жидком состоянии, но не образуют с ним промежуточных фаз (Be, Ga, Ge, Si, Sn).

1.4. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ

Структура и свойства деформированных полуфабрикатов во многом зависят от качества слитка. Качество слитка определяется формой и размерами зерен и внутренним строением. Зерно представляет собой

дендрит, выросший из одного центра кристаллизации; оно легко выявляется при макроисследовании. Зерна по размерам могут быть крупными или мелкими, а по форме равноосными, столбчатыми и веерными.

Внутреннее строение зерна определяется формой и размерами первично кристаллизовавшихся ветвей дендрита, а также формой, размерами и характером залегания химических соединений. Внешний вид зерна не указывает на характер внутреннего строения. При любом размере зерна ветви могут быть и тонкими, и толстыми, а соответственно этому химические соединения – и мелкими, и крупными. Чем тоньше ветви (чем меньше размер дендритной ячейки) и чем мельче химические соединения, залегающие в междендритных пространствах, тем тоньше внутреннее строение. Уровень механических свойств в литом и термически обработанном состоянии определяется именно внутренним строением зерна, а не его размерами и формой: чем тоньше внутреннее строение, тем выше и прочность, и пластичность.

Размер зерна зависит от ряда факторов. Зерно измельчается при низкой температуре литья, в случае присутствия в расплаве тонких взвесей неметаллической природы, при введении в сплав добавок тугоплавких металлов, образующих первично кристаллизующиеся интерметаллидные выделения, и т.п.

Укрупняется зерно при перегревах расплава, высоких температурах литья, повышении чистоты расплава (отсутствии взвесей). Увеличение скорости кристаллизации способствует вначале измельчению, а затем укрупнению зерна, причем выражено это тем сильнее, чем менее легирован сплав. Склонность к образованию столбчатой структуры тем больше, чем выше скорость кристаллизации. Если на размер зерна влияет большое число факторов, то на внутреннее строение фактически влияет только скорость охлаждения; чем она выше, тем тоньше внутреннее строение зерна и тем выше прочность и пластичность сплава.

Влияние внутреннего строения зерна в слитке на конечные свойства полуфабрикатов, полученных с применением высоких степеней деформации, объясняется тем, что выделившиеся при кристаллизации химические соединения при деформации дробятся, однако конечный размер после такого дробления зависит от размера этих соединений в литой структуре. В этом кроется основная причина наследственной зависимости свойств полуфабрикатов от свойств слитка. Чем меньше степень деформации, тем эта наследственность ярче выражена.

Добиваясь тонкого внутреннего строения, необходимо получить также и мелкозернистую структуру. Такая структура уменьшает склонность сплава к образованию при литье горячих трещин, особенно поверхностных, повышает пластичность при горячей деформации, а в случае малых степеней деформации улучшает свойства готовых полуфабрикатов.

Структурной основой подавляющего большинства промышленных сплавов вообще и алюминиевых сплавов в частности является твердый раствор. Химический состав твердого раствора в слитке по сечению ветвей дендрита неодинаков из-за дендритной ликвации, которая возникает вследствие различия состава жидкости и кристаллизующейся из нее твердой фазы. Различие в составах соприкасающихся жидкой и твердой фаз может быть двояким. В одном случае (рис. 1.3, *а*) твердая фаза содержит больше второго компонента, чем жидкость, в другом (рис. 1.3, *б*), наоборот, меньше. Отношение концентрации второго компонента в твердой фазе y к его концентрации в находящейся с ней в равновесии жидкости x называют коэффициентом распределения $K = y/x$. В первом случае (рис. 1.3, *а*) $K>1$, а во втором (рис. 1.3, *б*) – $K< 1$.

Различие в составах соприкасающихся твердой и жидкой фаз обусловливает перераспределение примесей при кристаллизации. Кристаллизацию твердого раствора можно рассматривать как два параллельно идущих процесса (рис. 1.4):

а) собственно выделение кристаллов твердой фазы α_t из жидкости при температуре t:

$$ж_t \rightarrow \alpha_t; \qquad (1.1)$$

б) изменение состава кристаллов α_{t+dt}, образовавшихся при более высокой температуре $t+dt$, вследствие взаимодействия с жидкостью при температуре t:

$$\alpha_{t+dt} + ж_t \rightarrow \alpha_t. \qquad (1.2)$$

Для осуществления первого процесса необходимо непрерывное понижение температуры расплава и полнота диффузии в жидкой фазе, а для осуществления второго процесса необходима также полнота диффузии в твердой фазе.

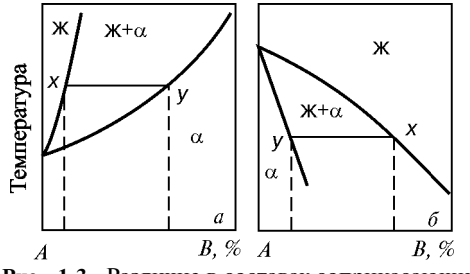


Рис. 1.3. Различие в составах соприкасающихся жидкой и твердой фаз вещества при кристаллизации

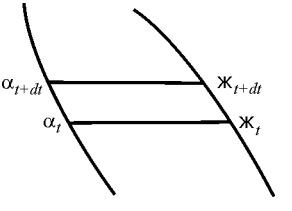


Рис. 1.4. Схема, поясняющая процессы, происходящие при кристаллизации

Рассмотрим более детально процессы кристаллизации на примере *сплавов системы с непрерывными твердыми растворами* (рис. 1.5, *а*). Обратимся сначала к равновесной кристаллизации. Такая кристаллизация происходит при малых скоростях охлаждения, когда диффузия в твердой и жидкой фазах протекает полностью. Кристаллизация сплава произвольного состава C_4 начинается при температуре t_1, когда фигуративная линия сплава пересекает линию ликвидус. В первый момент из жидкости состава $ж_1$ выделяются кристаллы α-фазы иного состава α_1. Жидкость обогащается компонентом A и постепенно принимает состав $ж_2$. Одновременно ранее выделившиеся кристаллы α_1 взаимодействуют с жидкостью, и к моменту, когда состав жидкости становится $ж_2$, они будут иметь состав α_2, равновесный с жидкостью. При дальнейшем понижении температуры точка состава твердой фазы непрерывно перемещается вдоль линии солидус, а состав жидкости – вдоль линии ликвидус. Количество жидкости уменьшается и, когда фигуративная линия пересекает линию солидус, исчезает совсем: кристаллизация заканчивается.

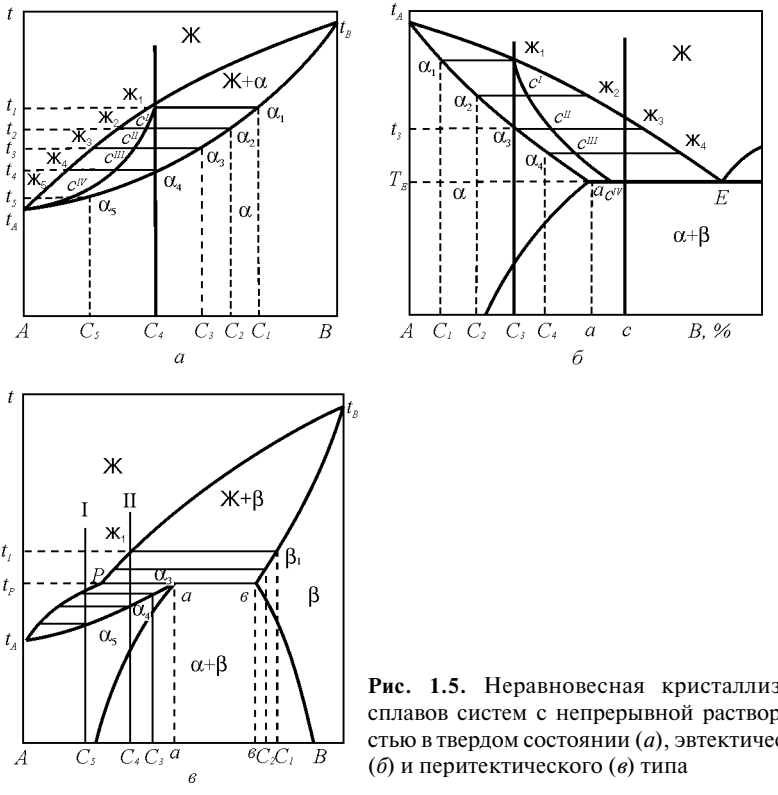


Рис. 1.5. Неравновесная кристаллизация сплавов систем с непрерывной растворимостью в твердом состоянии (*а*), эвтектического (*б*) и перитектического (*в*) типа

Образующийся при полном затвердевании жидкости твердый раствор имеет тот же состав C_4, какой имела исходная жидкость. Таким образом, при равновесной кристаллизации сплавов никаких следов происходивших процессов в структуре твердой фазы не обнаруживается.

При практически встречающихся скоростях охлаждения диффузия в твердой фазе не успевает пройти полностью, в то время как в жидкости она может быть довольно полной. В дальнейшем, для простоты анализа явлений, происходящих при неравновесной кристаллизации, примем, что диффузия в твердой фазе исключена вовсе, а в жидкости протекает настолько быстро, что концентрация по всему ее объему равномерна. При полном отсутствии диффузии в твердой фазе состав выделившихся из жидкости кристаллов далее уже не изменяется. Их состав определяется составом жидкой фазы в тот момент, когда они образовались.

В этом случае кристаллизация также начинается при температуре t_1 с выделения кристаллов состава α_1 (рис. 1.5, *а*). В любой момент процесса кристаллизации состав жидкости соответствует линии ликвидус, а состав твердой фазы – линии солидус. Так, при понижении температуры сплава до t_2 жидкость имеет состав $ж_2$. При температуре t_2 из жидкости состава $ж_2$ выделяются кристаллы состава α_2, но состав ранее выпавших кристаллов α_1 не меняется (рис. 1.6, *а*), так как в твердой фазе по условию нет диффузии.

Жидкость снова обогащается компонентом A и при температуре t_3 принимает состав $ж_3$. Из этой жидкости выделяется твердая фаза состава α_3, но состав ранее затвердевших слоев металла не меняется (см. рис. 1.6, *а*). Наконец, температура достигает t_4, при которой в равновесии находится жидкость состава $ж_4$ и твердая фаза состава α_4. В равновесных условиях при этой температуре заканчивается кристаллизация, так как исчезает вся жидкость. В неравновесных условиях кристаллизация при температуре t_4 не закончится, так как в избытке остается жидкость, не участвовавшая в реакции (1.2). Эта жидкость будет кристаллизоваться так, как будто нет предварительно выделившейся твердой фазы. Все приведенные выше рассуждения для жидкости состава C_4 можно повторить для жидкости состава $ж_4$. Очевидно, что кристаллизация при полноте диффузии в жидкости и отсутствии ее в твердой фазе может закончиться лишь в точке плавления низкоплавкого компонента t_A выделением чистого металла A.

Поскольку при каждой температуре в двухфазной области в сплаве имеется избыточная жидкость, то отрезок коноды, определяющий ее количество по правилу рычага, будет больше, чем при равновесной кристаллизации. Например, при температуре t_2 количество жидкости при неравновесной кристаллизации равно соотношению $\frac{c^{\text{I}}\alpha_2}{ж_2\alpha_2}$, а не $\frac{c\alpha_2}{ж_2\alpha_2}$ (рис. 1.5, *а*). Естественно, что количество твердой фазы при каждой данной температуре при неравновесной кристаллизации меньше, чем при равновесной. При температуре t_2 оно равно от-

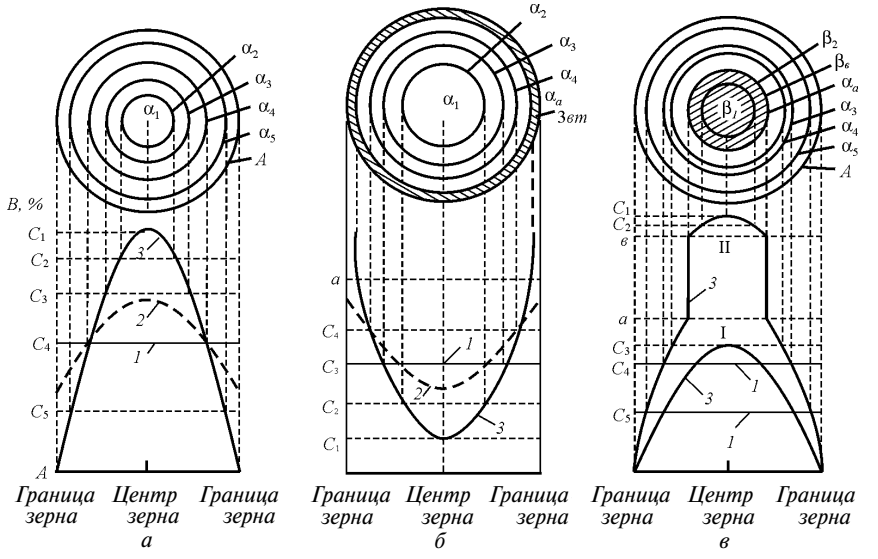


Рис. 1.6. Распределение компонента *B* по зерну сплавов в системах с непрерывными твердыми растворами (*а*), эвтектическими (*б*) и перитектическими (*в*) превращениями: *1* – полная диффузия в жидкой и твердой фазах; *2* – реальные условия кристаллизации; *3* – полная диффузия в жидкости и ее отсутствие в твердой фазе; сверху указаны схемы формирования переменного химического состава первичных зерен при кристаллизации в условиях полной диффузии в жидкости и отсутствие диффузии в твердой фазе (обозначение составов соответствует рис. 1.5)

ношению $\frac{ж_2 c^{I}}{ж_2 \alpha_2}$, а не $\frac{ж_2 c}{ж_2 \alpha_2}$. При понижении температуры точки c^{I}, c^{II}, c^{III}, c^{IV}, определяющие массу фаз при неравновесной кристаллизации, все дальше смещаются от фигуративной линии сплава. Геометрическое место этих точек образует линию $ж_1\ c^{I}\ c^{II}\ c^{III}\ c^{IV}\ t_A$ (рис. 1.5, *а*).

В результате указанных процессов получается зерно с непрерывно изменяющимся химическим составом от центра к периферии. При полном отсутствии диффузии в твердой фазе в центре зерна содержание компонента *B* равно C_1, а на границе – нулю (рис. 1.6, *а*, сплошная линия *3*). В реальных условиях диффузия в твердой фазе хотя бы частично происходит и тогда распределение второго компонента по сечению зерна будет описываться не сплошной кривой *3*, а пунктирной *2*. Указанный эффект и называют *внутридендритной*, или *внутрикристаллической ликвацией*.

Рассмотрим далее кристаллизацию сплавов *системы эвтектического типа* при полном отсутствии диффузии в твердой фазе и полноте ее жидкости (рис. 1.5, *б*). Кристаллизация произвольного сплава, например состава C_3, начинается с выделения кристаллов α-раство-

ра состава α_1. При понижении температуры состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидус ($ж_1 - ж_2 - ж_3 - ж_4 - ж_E$), а состав твердой фазы по линии солидус ($\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4 - \alpha_a$). Состав закристаллизовавшейся твердой фазы при охлаждении не изменяется и сохраняется таким же, каким он был в момент выделения из жидкой фазы (рис. 1.6, *б*). Кристаллизация сплава C_3 не заканчивается при температуре t_3, так как в избытке остается жидкость, которая не участвовала в реакции (1.2). Ниже температуры t_3 кристаллизация сплава продолжается и, наконец, при температуре t_E состав твердой фазы достигает точки *a*, а состав жидкости – точки *E*. Оставшаяся жидкость кристаллизуется по эвтектической реакции, так как имеются все необходимые условия для ее протекания (состав жидкости и температура соответствуют эвтектической точке). В итоге образуется слой эвтектики (на рис. 1.6, *б* он заштрихован). Подобные рассуждения можно повторить для любого сплава. Поэтому кристаллизация всех сплавов эвтектической системы от *A* до *B*, исключая чистые компоненты, будет заканчиваться при эвтектической температуре.

Структура всех сплавов от *A* до *E* после неравновесной кристаллизации представлена первичными кристаллами α-твердого раствора переменной концентрации и неравновесной эвтектикой (кроме сплавов *A* и *E*). Центр первичных кристаллов обеднен легирующим компонентом, а их периферия обогащена им (рис. 1.6, *б*). В центре зерна состав α-фазы соответствует составу первых кристаллов, выделяющихся из жидкости. Очевидно, состав зерен в их центре будет различным для разных сплавов. На периферии зерен, наоборот, состав α-фазы для всех сплавов должен быть одним и тем же и соответствовать растворимости компонента *B* в α-твердом растворе при температуре эвтектической реакции. Массу фаз при неравновесной кристаллизации определяют по правилу рычага с учетом, что точки, разбивающие коноды на отрезки, пропорциональные массе фаз, лежат не на фигуративной линии, а на кривой $ж_1\ c^{I}\ c^{II}\ c^{III}\ c^{IV}$ (рис. 1.5, *б*).

Рассмотрим диаграмму состояния *перитектического типа* (рис. 1.5, *в*). Неравновесная кристаллизация сплавов, лежащих левее перитектической точки *P* (сплав I), протекает так же, как и в системе с непрерывными твердыми растворами. В отличие от сплавов эвтектического типа, в данном случае центр зерна обогащается легирующим элементом, а на его периферии кристаллизуется чистый металл *A* (кривая *1* на рис. 1.6, *в*).

Иная картина наблюдается для сплавов, фигуративная линия которых пересекает отрезок P_a. Рассмотрим сначала равновесную кристаллизацию какого-либо сплава, например состава II (рис. 1.6, *в*). Кристаллизация его начинается при температуре t_1. В процессе кристаллизации состав жидкой фазы меняется по линии ликвидус от точки $ж_1$ до *P*, а состав β-фазы – от точки β_1 до точки *в*. Когда температура снижается до t_p, начинается перитектическая реакция $ж_p +$

$+ \beta_в \leftrightarrow \alpha_а$. Эта реакция заключается во взаимодействии жидкой фазы с твердой и осуществляется за счет диффузионных процессов в жидкой и в твердой фазах. В выбранном сплаве β-фазы слишком мало для полного прохождения перитектической реакции и она вся переходит в α-фазу, а жидкость остается в избытке. В итоге структура указанных сплавов после равновесной кристаллизации представлена или только первичными зернами α-фазы с равномерной концентрацией компонента по объему, или первичными α-кристаллами и вторичными выделениями β-фазы внутри них.

При отсутствии диффузии в твердой фазе и полноте ее в жидкости кристаллизация сплава II также начинается при температуре t_1, но состав первичных β-кристаллов будет переменным по объему (см. рис. 1.6, *в*).

Когда температура сплава понизится до t_p, концентрация β-фазы на поверхности первичных кристаллов будет равна точке *в*. Хотя при температуре t_p состав жидкости соответствует точке *P*, а состав β-кристаллов на их поверхности – точке *в*, перитектическая реакция не начнется, так как для ее осуществления необходима диффузия в твердой фазе, а она по условию не происходит. Поэтому за первичной кристаллизацией β-фазы при дальнейшем понижении температуры сразу будет происходить неравновесная кристаллизация жидкости состава *P* с выделением α-фазы переменного состава (рис. 1.6, *в*).

В итоге структура сплава будет представлена первичными β-кристаллами переменной концентрации, включенными в α-кристаллы тоже переменного состава (рис. 1.6, *в*). Таким образом, в сплавах состава от *P* до *а* появляются первичные кристаллы β-фазы, которых при равновесной кристаллизации не должно быть. Этот эффект часто служит причиной появления в алюминиевых сплавах неравновесных интерметаллидов, кристаллизующихся по перитектической реакции.

Разумеется, ни в сплавах эвтектического типа, ни перитектического, в отсутствие диффузии в твердой фазе вторичных кристаллов не образуется.

При определенных, очень больших скоростях охлаждения сплавов может быть подавлена диффузия не только в твердой, но и в жидкой фазе. При полном отсутствии диффузии и в жидкой, и в твердой фазах кристаллизация происходит бездиффузионным путем, т.е. жидкость переходит в кристаллическое состояние, но атомы при этом процессе перемещаются лишь на расстояния, не превышающие межатомные. В лабораторных условиях при скоростях охлаждения $>10^6$ град/с для некоторых специальных алюминиевых сплавов (Al–Ti) экспериментально показана возможность бездиффузионной кристаллизации. В системах эвтектического и перитектического типов при таких условиях кристаллизации образуются аномально пересыщенные твердые растворы. Например, в системе, приведенной на

рис. 1.6, *б*, максимальная растворимость в α-фазе не превышает концентрации *а*. Сверхбыстрым охлаждением жидкости можно зафиксировать α-твердый раствор с концентрацией *С*, значительно превышающей максимальную растворимость.

К образованию аномально пересыщенных твердых растворов в наибольшей степени склонны сплавы алюминия с элементами VIA и VIIA групп периодической системы Д.И. Менделеева. Так, максимальная равновесная растворимость марганца в алюминии составляет 1,40%, а охлаждение расплава со скоростью 25000 град/с позволяет зафиксировать в твердом растворе до 9,2% Mn.

В результате описанных выше явлений структура слитков и фасонных отливок из алюминия и его сплавов оказывается неравновесной. Основные особенности неравновесной литой структуры заключаются в следующем:

1) легирующие элементы и примеси неравномерно распределяются по объему дендритов твердого раствора. Периферийные зоны дендритных ветвей обогащены элементами, понижающими температуру плавления алюминия (медью, цинком, магнием, кремнием, марганцем), и обеднены элементами, повышающими его точку плавления (хромом, цирконием, титаном);

2) в литом металле могут присутствовать «лишние» фазы, которых не должно быть при равновесной кристаллизации; в частности, фазы, входящие в неравновесные эвтектики, и первичные интерметаллиды, не успевшие прореагировать с алюминиевым твердым раствором по перитектической реакции;

3) фазы, взаимодействующие с алюминием по эвтектической реакции, располагаются по границам дендритных ячеек, а взаимодействующие с алюминием по перитектической реакции – в центре зерна.

1.5. ГОРЯЧАЯ И ХОЛОДНАЯ ОБРАБОТКА ДАВЛЕНИЕМ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Алюминий и большинство алюминиевых сплавов относятся к весьма пластичным металлическим материалам. Из алюминиевых сплавов изготавливают практически все известные в технике деформированные полуфабрикаты: фольгу, листы, плиты, прутки (круглые, шестигранные и других сечений), различные профили, трубы, ребристые панели, поковки и штамповки, проволоку. Заготовками во всех случаях служат слитки, отлитые методом непрерывного литья. При производстве полуфабрикатов широко используют различные способы горячей и холодной обработки давлением. Так, прутки, профили, панели, толстостенные трубы из алюминиевых сплавов изготавливают прессованием (экструдированием, выдавливанием) нагретого до 350...450 °С слитка через матрицу на гидравлических прессах. Горя-

чей деформацией, ковкой или штамповкой на молотах и прессах получают кованые и штампованные заготовки для различных деталей сложной конфигурации. При производстве листов, тонкостенных труб, проволоки после предварительной горячей деформации (прокатки или прессования) заготовку подвергают холодной деформации: прокатке или волочению.

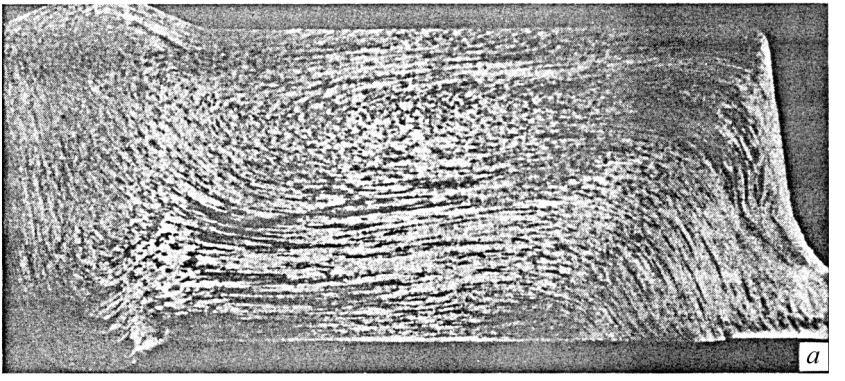
Пластическая деформация металла при обработке давлением не только является средством получения изделий определенной формы, но она также кардинально изменяет структуру алюминия и алюминиевых сплавов и тем самым эффективно влияет на их свойства. Некоторые изменения структуры металла после пластической деформации видны уже невооруженным глазом при изучении макроструктуры, другие могут быть обнаружены только при исследовании тонкой структуры в электронном микроскопе или методами рентгеноструктурного анализа.

Для алюминия и алюминиевых сплавов, подвергнутых холодной или горячей пластической деформации, характерны следующие отличительные (по сравнению с недеформированными образцами) черты структуры.

1. *Предпочтительная геометрическая ориентировка зерен и интерметаллидных частиц.* Кристаллы основы, алюминиевого твердого раствора, пластически деформируясь, изменяют свою форму, вытягиваются в направлении главной деформации растяжения. В зависимости от степени деформации при обработке давлением и схемы главных деформаций кристаллы (зерна) твердого раствора принимают различную форму: волокон в прессованных прутках и волоченной проволоке, пластин или чешуек в прокатанных листах и более сложную в штамповках, т.е. форма зерен зависит от схемы деформации и геометрии деформированного полуфабриката или изделия. Эта особенность структуры деформированных изделий легко выявляется уже при изучении структуры на макрошлифах (рис. 1.7, *а*).

В соответствии с геометрической ориентировкой зерен располагаются включения кристаллов интерметаллидных частиц (эвтектических или реже первичных). Они обычно выстраиваются в направлении главной деформации растяжения в виде строчек, хорошо видных при изучении структуры под микроскопом (рис. 1.7, *б*). Сами кристаллики интерметаллидов, обладая высокой (на порядок большей) по сравнению с алюминиевым раствором твердостью и низкой пластичностью, не претерпевают заметной пластической деформации ни при холодной, ни при горячей обработке давлением. При холодной обработке давлением в крупных интерметаллидах обычно образуются трещины, и они дробятся на более мелкие частицы.

2. *Кристаллографическая ориентировка зерен, или текстура деформации.* Скольжение при пластической деформации по определенным кристаллографическим плоскостям и направлениям (в алюминии по



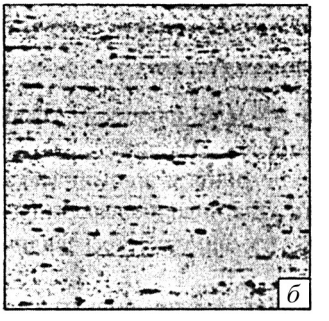


Рис. 1.7. Типичная макро- (*а*) и микроструктура (*б*) деформированных алюминиевых сплавов

плоскостям (111) в направлениях <110>) определяет близкую кристаллографическую ориентировку большинства зерен после пластической деформации.

В прессованных прутках из алюминиевых сплавов обычно наблюдается аксиальная текстура [111] и [100]. Большинство зерен ориентировано таким образом, что их кристаллографические направления [111] параллельны оси прутка; часть зерен (от 5 до 30% для различных сплавов) имеет ориентировку [100].

Преимущественная кристаллографическая ориентировка зерен в катаных листах характеризуется определенным расположением в пространстве и кристаллографических плоскостей, и кристаллографических направлений. Так, для алюминия и алюминиевых сплавов характерна текстура прокатки (110)[112]. Это означает, что кристаллографические плоскости (110) большинства зерен параллельны плоскости листа, а направление [112] параллельно направлению прокатки. Определенная доля текстуры прокатки наблюдается и в прессованных профилях, причем эта доля возрастает по мере увеличения отношения ширины профиля к его толщине.

Совершенство текстуры, определяемое относительным количеством зерен с преимущественной ориентировкой, зависит от темпера-

туры и степени деформации. Степень совершенства текстуры, как правило, возрастает с увеличением степени и температуры деформации (до определенного предела). Для суждения о текстуре деформации в деформированных полуфабрикатах чаще всего используют рентгеноструктурный анализ. На рис. 1.8 показаны типичные рентгенограммы прессованных прутков, обладающих и не обладающих текстурой деформации.

3. *Повышенная плотность дислокаций.* В кристаллической решетке любого поликристаллического металла (в частности, алюминия) даже в наиболее стабильном (отожженном) состоянии содержится большое количество дислокаций. Плотность дислокаций в отожженном алюминии порядка 10^7 см$^{-2}$. В процессе пластической деформации генерируются новые дислокации в металле. Плотность дислокаций в деформированном металле увеличивается на несколько порядков и после холодной деформации с большими степенями достигает значений $10^{11}...10^{12}$ см$^{-2}$.

На рис. 1.9 показаны типичные структуры алюминия и алюминиевых сплавов после холодной и горячей деформации. Для холоднодеформированного алюминия характерна ячеистая структура; внутри ячеек видны отдельные прямые дислокации.

В процессе горячей деформации (прессования, ковки, прокатки) в алюминии и алюминиевых сплавах формируется четкая субзеренная структура со средним размером субзерен 1...3 мкм. При горячей деформации происходит возврат (полигонизация), сущность которого заключается в некотором уменьшении энергии вследствие определенного упорядочения в расположении дислокаций. Дислокации располагаются в деформированных зернах в виде стенок и сеток, образующих границы субзерен (рис. 1.9, *б*, *в*). Средние углы разориентировки субзе-

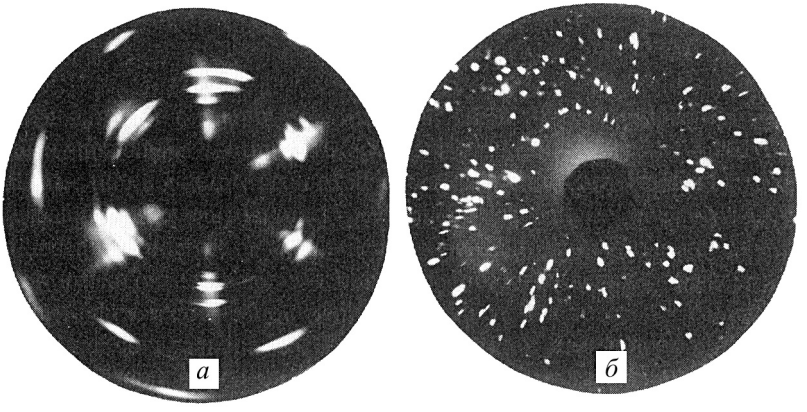


Рис. 1.8. Рентгенограммы прессованных прутков: *а* – текстура деформации; *б* – предпочтительная ориентировка отсутствует

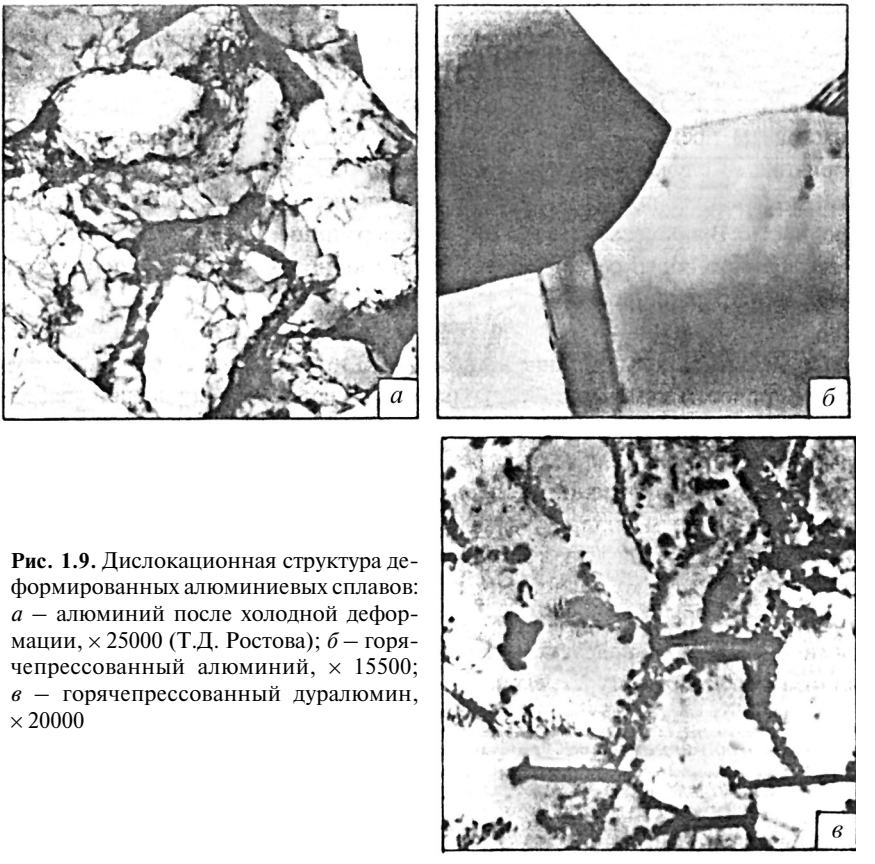


Рис. 1.9. Дислокационная структура деформированных алюминиевых сплавов: *а* – алюминий после холодной деформации, × 25000 (Т.Д. Ростова); *б* – горячепрессованный алюминий, × 15500; *в* – горячепрессованный дуралюмин, × 20000

рен обычно составляют доли градусов и не превышают 1...2°. Внутренние объемы субзерен горячедеформированного алюминия, как правило, свободны от дислокаций, границы субзерен прямолинейны. Структура горячедеформированных сплавов, которые имеют включения нерастворимых (и нерастворенных) дисперсных частиц интерметаллидов, отличается от структуры алюминия тем, что субграницы менее совершенны (обычно криволинейны) и внутренние объемы субзерен содержат некоторое количество отдельных дислокаций, закрепленных на дисперсных интерметаллидных частицах (см. рис. 1.9, *в*).

Очевидно, что процесс возврата при горячей пластической деформации приводит к аннигиляции части дислокаций, однако и в горячедеформированных алюминии и алюминиевых сплавах плотность дислокаций остается высокой (10^9...10^{10} см$^{-2}$).

В некоторых случаях (это зависит от состава сплава) при горячей деформации происходит динамическая рекристаллизация.

4. *Устранение микро- и макродефектов литой структуры.* В слитках, служивших исходной заготовкой для производства деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, встречаются характерные для литого материала дефекты:

1) разнозернистость (по сечению); 2) ликвационная неоднородность состава; 3) усадочная и газовая (водородная) пористость; 4) оксидные и шлаковые включения.

Деформированный металл всегда прочнее и однороднее, чем литой. При пластической, особенно горячей, деформации уменьшается дендритная ликвация, завариваются усадочные поры и рыхлоты и, по-видимому, большинство газовых пор. Однако часть дефектов слитка (оксидные и шлаковые включения, зональная ликвация) наследуется деформированным изделием. Весьма распространенный вид брака горячедеформированных изделий из алюминиевых сплавов (особенно штамповок и поковок) – внутренние макроскопические расслоения, образующиеся в процессе пластической деформации. Их величина колеблется от десятых долей квадратного миллиметра до нескольких квадратных сантиметров. В настоящее время нет строгой теории их образования, но, по-видимому, причинами служат различные нарушения однородности структуры слитка: водородная пористость, оксидные включения, ликвационная неоднородность. В процессе пластической деформации при определенных схемах напряженного состояния эти неоднородности структуры приводят к нарушению сплошности металла.

После холодной и горячей деформации алюминий и алюминиевые сплавы термодинамически нестабильны. В них должны самопроизвольно идти процессы изменения структуры, приводящие к уменьшению свободной энергии. К таким процессам прежде всего относится рекристаллизация. Показателем устойчивости деформированного металла против рекристаллизации является температура начала рекристаллизации: чем она выше, тем устойчивее состояние деформированного металла. Горячедеформированные алюминий и алюминиевые сплавы, поскольку в них уже при деформации происходит полигонизация, несколько уменьшающая свободную энергию, имеют более устойчивую, более стабильную по сравнению с холоднодеформированными структуру и вследствие этого более высокую температуру рекристаллизации. Температура рекристаллизации различных горячедеформированных полуфабрикатов из одного сплава изменяется в довольно значительных пределах в зависимости от вида обработки давлением. Наиболее совершенную полигонизованную структуру и наибольшую устойчивость против рекристаллизации имеют прессованные (методом экструзии) полуфабрикаты.

Ниже приведены значения температуры начала рекристаллизации полуфабрикатов из промышленного алюминиевого сплава дуралюмина Д16, подвергнутых деформации с одинаковой степенью (85%), °С:

Холоднокатаный лист 340
Горячекатаный лист 390
Горячепрессованный пруток 500

Очень высокая температура рекристаллизации горячепрессованных полуфабрикатов является специфической особенностью многих алюминиевых сплавов. Для ряда алюминиевых сплавов (легированных переходными металлами) температуры начала рекристаллизации прессованных прутков составляют $(0{,}95...1{,}0)\,T_{сол}$. Такие высокие температуры рекристаллизации обусловливают возможность (во многих случаях) сохранения нерекристаллизованной (полигонизованной) структуры в горячедеформированных полуфабрикатах после их термообработки.

Однако не все алюминиевые сплавы после горячей деформации отличаются нерекристаллизованной структурой. Гомогенные сплавы после горячей прокатки и даже прессования часто имеют полностью рекристаллизованную структуру. Рекристаллизация успевает полностью пройти в процессе охлаждения деформированного изделия с температуры горячей деформации.

Обработка давлением алюминия и его сплавов вызывает изменение механических, физических и химических свойств, что является следствием тех структурных изменений, которые описаны выше.

Наиболее важное влияние пластической деформации на свойства металлов проявляется в деформационном упрочнении или наклепе – значительном повышении прочности и снижении пластичности. Алюминий и алюминиевые сплавы, будучи весьма пластичными материалами, эффективно упрочняются при холодной деформации. На рис. 1.10 приведены характерные кривые изменения временного сопротивления разрыву, предела текучести и относительного удлинения одного из алюминиевых сплавов в зависимости от степени холодной деформации. При увеличении степени деформации до 30...40% значение $\sigma_в$ увеличивается в 1,5 раза, $\sigma_{0,2}$ – в 2 раза.

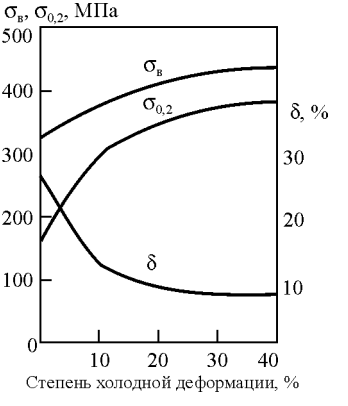


Рис. 1.10. Изменение механических свойств сплава АМг6 в зависимости от степени холодной деформации

Основная причина деформационного упрочнения – повышение плотности дислокаций. Связь между плотностью дислокаций ρ и пределом текучести $\sigma_{0,2}$ описывается уравнением

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \alpha G b \sqrt{\rho},$$

где σ_0 – напряжение, необходимое для

перемещения дислокации в кристалле, свободном от других дислокаций; α – коэффициент дислокационного упрочнения, зависящий от типа кристаллической решетки и легированности сплава; G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса.

Горячая обработка алюминиевых сплавов давлением в условиях, когда рекристаллизация не происходит в процессе деформации и охлаждения и повышенная плотность дислокаций сохраняется в металле, также обусловливает определенное повышение прочности. Повышенная прочность горячепрессованных прутков по сравнению с прочностью слитков не только является результатом «горячего наклепа» (повышенной плотности дислокаций), но и связана с устранением некоторых дефектов литой структуры, а также с геометрической и кристаллографической текстурой.

Однако упрочнение (наклеп) алюминия (так же, как и других металлов) при холодной пластической деформации затрудняет обработку давлением в тех случаях, когда для получения необходимой конфигурации изделия требуются большие степени холодной деформации. Приходится усложнять технологический процесс, вводя промежуточную термообработку (отжиг).

Упрочнение алюминия и алюминиевых сплавов вследствие холодной деформации широко используют на практике. Наиболее просто регламентированную степень холодной деформации, а следовательно, вполне определенное сочетание прочности и пластичности можно получить при производстве листов. Такие листы называют нагартованными или полунагартованными в зависимости от степени холодной деформации и значений полученных механических свойств.

Металлы вообще и алюминиевые сплавы, в частности, после холодной и горячей деформации отличаются анизотропией свойств. Механические и другие свойства (в частности, коррозионная стойкость) деформированных полуфабрикатов в разных направлениях (за очень редким исключением) значительно отличаются. Анизотропия свойств обусловлена геометрической и кристаллографической текстурой, строчечным расположением интерметаллидных включений и определенной ориентировкой (параллельно главной деформации растяжения) микроскопических и макроскопических расслоений.

Чаще всего прочность, пластичность, стойкость против коррозии под напряжением в долевом направлении (в направлении главной деформации растяжения) деформированного изделия максимальны, а в поперечном направлении (перпендикулярном первому) минимальны. Такое соотношение свойств, например прочности, наблюдается несмотря на то, что кристаллографические направления, параллельные поперечному, не являются направлениями минимальной прочности. Это связано с тем, что анизотропия свойств

в большей мере определяется геометрической ориентировкой зерен (направленностью внешней формы), строчечным расположением интерметаллидных частиц и ориентировкой расслоений, чем предпочтительной кристаллографической ориентировкой (текстурой деформации). Решающая роль геометрической ориентировки весьма наглядно проявляется при определении свойств деформированных изделий типа прессованных полос, у которых длина значительно больше ширины, а ширина больше толщины (рис. 1.11). Механические и коррозионные свойства образцов, вырезанных в трех взаимно перпендикулярных направлениях (долевом, поперечном и высотном), во многом зависят от геометрической ориентировки зерен (табл. 1.3). Долговечность при испытании на коррозию под напряжением значительно больше для образцов, вырезанных в долевом и поперечном направлениях, чем в высотном.

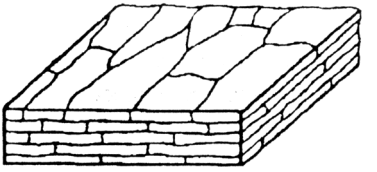


Рис. 1.11. Геометрическая ориентировка зерен в прессованной полосе (схема)

В тех случаях, когда после деформации геометрическая ориентировка выражена слабо, например, в листах (при прокатке металл подвергается значительной деформации растяжения и в поперечном направлении), проявляется роль кристаллографической текстуры: наименьшая прочность листов из ряда сплавов наблюдается в направлении под углом 45° к направлению прокатки.

Определенная анизотропия свойств деформированных изделий из алюминиевых сплавов отмечается даже тогда, когда геометрическая и кристаллографическая текстуры полностью устранены (при последующей термической обработке). Эту анизотропию свойств, которая обычно выражена гораздо слабее, чем при наличии текстуры, можно объяснить только влиянием строчечного расположения нерастворимых интерметаллидных и неметаллических включений.

Т а б л и ц а 1.3. Анизотропия свойств прессованной полосы из сплава Al 4,5 Zn 1,8 Mg 0,8 Mn

Направление вырезки образца	Механические свойства			Долговечность при испытании на коррозию под напряжением, сут
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	
Долевое	500	440	10	>90
Поперечное	490	420	9	>90
Высотное	410	380	4	12

1.6. ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Термическая обработка слитков и деформированных полуфабрикатов является мощным средством воздействия на их структуру и свойства. Большое разнообразие структур, которые могут быть получены в алюминиевых сплавах после различной термообработки, – результат различной степени отклонения сплавов от термодинамически равновесного состояния при комнатной температуре.

Равновесная структура промышленных алюминиевых сплавов, суммарное содержание легирующих компонентов в которых, за редким исключением, не превышает 15...18%, представляет собой твердый раствор с низким содержанием легирующих компонентов (десятые доли процента) с включениями интерметаллидных фаз Al_2Cu, Al_2CuMg, $MgZn_2$, Mg_2Si и т.д. При таком фазовом составе сплавы, как правило, обладают низкой прочностью и очень высокой пластичностью. Самой неустойчивой при комнатной температуре структурой в алюминиевых сплавах, имеющих фазовые превращения в твердом состоянии (термически упрочняемых сплавах), является пересыщенный твердый раствор легирующих компонентов в алюминии, концентрация которых может в десятки раз превышать равновесную. При такой структуре алюминиевые сплавы также пластичны, но значительно прочнее, чем в равновесном состоянии.

Для достижения максимальной прочности термически упрочняемых сплавов необходимо за счет регламентированных нагревов получить некоторую промежуточную структуру, которая соответствует начальным стадиям распада пересыщенного твердого раствора.

Термической обработкой можно достичь большого разнообразия структур и в сплавах, не имеющих фазовых превращений в твердом состоянии, но только в том случае, когда исходное неравновесное состояние получено либо при литье (в процессе неравновесной кристаллизации), либо путем деформации.

Для алюминиевых сплавов широкое распространение в металлургическом производстве получили три основных вида термообработки: отжиг, закалка, старение.

Отжиг

Отжиг слитков или деформированных полуфабрикатов применяется в тех случаях, когда возникшее по тем или иным причинам неравновесное состояние сплава обусловливает появление нежелательных свойств, чаще всего пониженной пластичности.

Применительно к алюминиевым сплавам наиболее распространены три разновидности неравновесных состояний.

1. *Неравновесное состояние, свойственное литым сплавам.* Скорость охлаждения сплавов при кристаллизации слитков значительно превышает скорости охлаждения, необходимые для равновесной кристаллизации. Рассмотренные в п. 1.4 особенности литой структуры деформируемых алюминиевых сплавов, в частности неравновесная эвтектика по границам дендритных ячеек в виде почти непрерывных ободков интерметаллидных фаз (рис. 1.12), обусловливают пониженную пластичность слитков, особенно из высокопрочных (высоколегированных) сплавов, а отсюда трудности их деформирования.

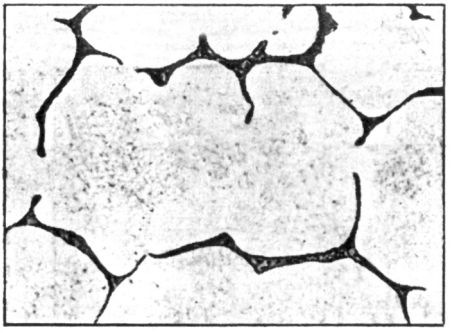


Рис. 1.12. Микроструктура слитка сплава Al + 4,0 % Cu. × 250

2. *Неравновесное состояние, вызванное пластической деформацией, особенно холодной.* Основные особенности структуры деформированного алюминия и его сплавов, а также причины нестабильности деформированного металла описаны выше.

3. *Неравновесное состояние, являющееся результатом предыдущей упрочняющей обработки (закалки и старения).* Основная особенность такого состояния – присутствие в сплаве более или менее пересыщенного (легирующими компонентами) твердого раствора с дисперсными выделениями интерметаллидных фаз. Между этим неравновесным состоянием и двумя выше рассмотренными имеется принципиальное различие: оно может быть получено только в сплавах, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии, т.е. в термически упрочняемых сплавах, в то время как два других состояния наблюдаются и в сплавах без фазовых превращений в твердом состоянии, и в сплавах с такими превращениями.

Все рассмотренные разновидности неравновесных структур могут быть устранены отжигом, причем во всех случаях после отжига повышается пластичность (хотя другие свойства в зависимости от исходного состояния меняются по-разному). Очевидно, что процессы, происходящие при отжиге литого, деформированного и предварительно термически обработанного материала, различны, а следовательно, необходимо выбирать и разные режимы отжига.

В соответствии с тремя рассмотренными выше разновидностями неравновесных состояний, наблюдающихся у алюминиевых сплавов, различают три разновидности отжига:

1) гомогенизирующий отжиг слитка, или гомогенизация;

2) рекристаллизационный и дорекристаллизационный отжиг деформированных изделий после обработки давлением;

3) гетерогенизационный отжиг, как правило, термически упрочненных полуфабрикатов (дораспад пересыщенного твердого раствора и коагуляция выделившихся интерметаллидов) с целью разупрочнения.

Гомогенизация – разновидность отжига, которая применяется при производстве деформированных полуфабрикатов. Гомогенизация слитка – первая термическая обработка в технологическом процессе. Слиток с неоднородной, термодинамически неустойчивой структурой подвергают отжигу, в результате которого его структура становится более гомогенной, пластичность повышается, что позволяет значительно интенсифицировать последующую обработку давлением (прессование, прокатку) и уменьшить технологические отходы. Во многих случаях гомогенизация позволяет также улучшить свойства деформированных полуфабрикатов.

Рассмотрим сущность гомогенизации и принципы выбора режима гомогенизации на примере двойного сплава Al–4% Cu (рис. 1.13). Хотя равновесная структура сплава представляет собой обедненный медью твердый раствор и вторичные выделения θ-фазы (Al_2Cu), в слитках в результате неравновесной кристаллизации образуется неравновесная эвтектика, интерметаллидный ободок по границам дендритных ячеек (см. рис. 1.12) состоит из эвтектических (достаточно грубых) включений θ-фазы (Al_2Cu). Очевидно, что если сплав нагреть до температуры выше температуры сольвуса и выдержать при этой температуре, то эвтектические включения θ (Al_2Cu) растворятся, выровнится концентрация меди по сечению дендритных ячеек и сплав будет иметь гомогенную однофазную структуру. Из вышеуказанного следует, что температура гомогенизации ($t_{гом}$) должна быть выше температуры полного растворения легирующих компонентов в алюминии, т.е. выше t_1 на рис. 1.13, но ниже температуры равновесного солидуса ($t_{сол}$). Кроме того, при выборе температуры гомогенизации следует учитывать наличие в слитке неравновесной эвтектики, температура плавления которой равна $t_{эв}$. Если слиток быстро нагреть до температуры выше $t_{эв}$, то эвтектика расплавится, образовавшаяся жидкость через некоторое время снова закристаллизуется, поскольку медь из нее продиффун-

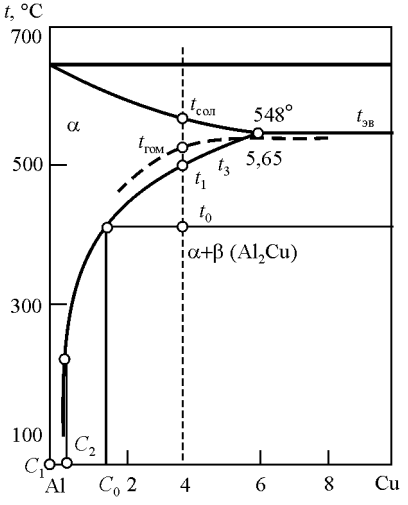


Рис. 1.13. Алюминиевый угол диаграммы состояния системы Al–Cu

дирует в твердый раствор. Тем не менее нагрев при гомогенизации, да и при любом виде термообработки, до появления жидкой фазы обычно не допускается, поскольку это сопровождается межзеренным окислением и образованием пористости, что приводит к снижению прочности и особенно пластичности сплавов.

Таким образом, $t_{гом}$ должна быть ниже $t_{эв}$, однако во многих случаях для ускорения процесса гомогенизации ее выбирают выше $t_{эв}$, но в этом случае нагрев до температуры $t_{гом}$ должен производиться медленно с тем, чтобы неравновесная эвтектика рассосалась (растворились интерметаллидные эвтектические включения) до достижения температуры $t_{эв}$.

Нагрев и выдержка при гомогенизации должны обеспечить полное растворение неравновесных эвтектических включений θ-фазы (Al_2Cu). Выдержка должна быть тем больше, чем грубее эти включения, величина которых зависит от скорости кристаллизации при литье. В общем случае выдержка при гомогенизации зависит от коэффициента диффузии компонентов, содержащихся в растворенной фазе.

Температура гомогенизации для промышленных алюминиевых сплавов колеблется в пределах от 450 до 560 °С, а выдержка – от 4 до 36 ч. Выдержка выбирается экспериментально, главным образом из соображений достаточно полного растворения неравновесных интерметаллидных фаз, образованных основными легирующими компонентами алюминиевых сплавов (медью, магнием, кремнием, цинком, литием). Вместе с тем гомогенизация не должна быть излишне длительной. Установлено, что длительная гомогенизация может привести к отрицательным эффектам, например, к образованию вторичной водородной пористости в слитке.

Скорость охлаждения при гомогенизации обычно не регламентируют, слитки охлаждают с печью или на воздухе. При таком сравнительно медленном охлаждении растворенные легирующие компоненты снова выделяются из твердого раствора в виде вторичных интерметаллидных кристаллов. Однако эти кристаллы гораздо меньше имевшихся до гомогенизации эвтектических включений и более равномерно распределены, поэтому пластичность сплава остается достаточно высокой.

Изложенная на примере сплавов Al – Cu сущность процесса гомогенизации может быть распространена и на более сложные алюминиевые сплавы. Отличие этих сплавов от двойных сплавов Al – Cu заключается лишь в том, что в результате дендритной ликвации у сложных сплавов в литом состоянии твердый раствор неоднороден не только по содержанию меди, но и по содержанию других компонентов (Mg, Zn, Si, Li), а по границам дендритных ячеек залегает не двойная (или не только двойная) эвтектика $\alpha + \theta(Al_2Cu)$, а более сложные неравновесные эвтектики, и соответственно, при гомоге-

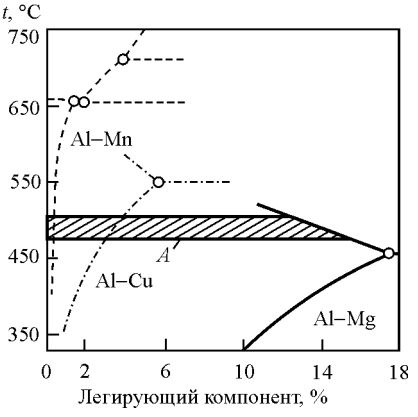


Рис. 1.14. Кривые растворимости меди, магния и марганца в алюминии: *A* – интервал температур гомогенизации

низации происходит растворение различных интерметаллидных фаз.

В том случае, когда в сплавах содержатся наряду с одним или несколькими вышеупомянутыми основными компонентами добавки переходных металлов (Mn, Cr, Zr), структурные превращения, происходящие при гомогенизации, усложняются. Образующийся в этих сплавах при кристаллизации твердый раствор содержит почти весь марганец (хром, цирконий), имеющийся в сплаве (конечно, это справедливо только для тех количеств переходных металлов, которые допускаются в промышленных сплавах). Твердый раствор в слитке пересыщен переходными металлами не только при комнатной температуре, но и при температурах 450...560 °С, при которых гомогенизируют стандартные сплавы, поскольку растворимость марганца и других переходных металлов при этих температурах очень мала. На рис. 1.14 в одном масштабе вычерчены кривые изменения растворимости меди, магния и марганца в алюминии в зависимости от температуры. Видно, что при температурах гомогенизации растворимость меди, магния и др. основных легирующих компонентов (Zn, Li, Si) велика, а растворимость марганца мала, поэтому в процессе выдержки при этих температурах медные, магниевые, литиевые, кремниевые интерметаллиды растворяются. Вместе с тем из твердого раствора выделяются марганцевые (хромовые, циркониевые) интерметаллиды, являющиеся продуктами распада пересыщенного твердого раствора, образовавшегося при кристаллизации.

На рис. 1.15 показано влияние марганца на микроструктуру литого сплава Д16 после гомогенизации. Видно, что в процессе гомогенизации сплава с Mn наряду с растворением эвтектических включений θ-фазы (Al_2Cu) и *S*-фазы (Al_2CuMg) из твердого раствора выделяется марганцевый интерметаллид в дисперсном виде.

Таким образом, применительно к сплавам, в состав которых кроме Cu, Mg, Zn, Si, Li входят переходные металлы (Mn, Cr, Zr), описанная выше термообработка (гомогенизирующий отжиг), гомогенизируя структуру по основным компонентам, обусловливает и некоторую гетерогенизацию – выделение алюминидов переходных металлов. Дисперсные частицы марганцевых, хромовых, циркониевых интерметаллидов влияют на температуру рекристаллизации дефор-

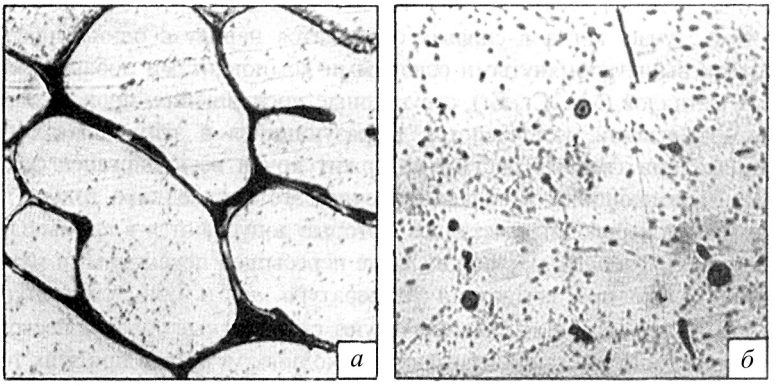


Рис. 1.15. Микроструктура слитков сплава Д16 с 0,4% Mn, × 800: *а* – литое состояние; *б* – после гомогенизации при 480 °С, 24 ч

мированных полуфабрикатов, полученных из гомогенизированных слитков. При оптимальной дисперсности этих интерметаллидов температура рекристаллизации некоторых полуфабрикатов (особенно горячедеформированных) может быть выше температуры конечной термообработки. В этом случае в готовых изделиях (после термообработки) сохраняется нерекристаллизованная (полигональная) структура, обусловливающая значительный прирост прочности (структурное упрочнение).

Правильно выбранный режим гомогенизации слитков должен обеспечить, с одной стороны, достаточно полное растворение неравновесных эвтектических включений интерметаллидов основных компонентов, а с другой стороны, оптимальную степень распада твердого раствора имеющихся в сплаве переходных металлов в алюминии. Гомогенизация при слишком высокой температуре или слишком длительная гомогенизация может вызвать коагуляцию продуктов распада твердых растворов Mn (Cr, Zr) в алюминии и практически полностью исключить полезное влияние этих компонентов на свойства готовых изделий. Отсутствие гомогенизации или недостаточная гомогенизация обусловливают сохранение части переходных металлов в твердом растворе (особенно это относится к цирконию), что также ведет к неполному проявлению их полезного действия. Дисперсные алюминиды переходных металлов, помимо положительного влияния на механические свойства деформированных полуфабрикатов, значительно уменьшают склонность ряда сплавов к коррозии под напряжением.

Таким образом, гомогенизация, являясь средством повышения пластичности слитков перед обработкой давлением, оказывает многогранное влияние на структуру и свойства деформированных полуфабрикатов. В связи с этим гомогенизация широко применяется при

производстве полуфабрикатов не только из высокопрочных сплавов, но и мягких сплавов (даже из технического алюминия).

В последнее время в результате работ, проведенных В.В.Захаровым и Ю.Н.Кукушкиным, применительно к слиткам для производства прессованных профилей из высокопрочных сплавов, разработан процесс гомогенизации с последующим гетерогенизационным отжигом. Цель такой обработки – предельно обеднить твердый раствор легирующими компонентами при температуре прессования, что приводит к снижению усилия истечения металла и существенному (на 30...50%) повышению скорости истечения при прессовании. Режим гомогенизации с последующим гетерогенизационным отжигом показан на рис. 1.16. Гетерогенизационный отжиг проводится при температуре минимальной устойчивости твердого раствора, что обеспечивает его быстрый распад (достаточна выдержка 1...2 ч) и определенную коагуляцию продуктов распада. Слиток, подвергнутый такой обработке и имеющий минимальное содержание легирующих компонентов в твердом растворе, при нагреве перед прессованием, а это, как правило, быстрый индукционный нагрев, сохраняет свое структурное состояние, что и определяет повышение технологичности при прессовании.

Рекристаллизационный отжиг наиболее распространен в качестве промежуточной термической обработки между операциями холодной деформации или между горячей и холодной деформацией. В ряде случаев рекристаллизационный отжиг используют и в качестве окончательной термообработки деформированных полуфабрикатов, когда необходимо иметь сочетание низкой или умеренной прочности с высокими характеристиками пластичности.

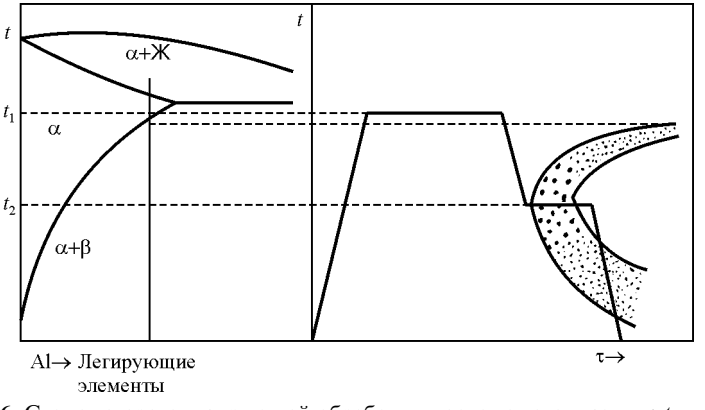


Рис. 1.16. Схема гетерогенизирующей обработки после гомогенизации: t_1 – температура гомогенизации; t_2 – температура минимальной устойчивости твердого раствора

При нагреве деформированных металлов и сплавов до определенной температуры (температуры начала рекристаллизации), которая для технически чистых металлов составляет 0,4 $T_{пл}$, а для сплавов несколько выше, в них начинается процесс образования и роста новых зерен с совершенной кристаллической структурой (плотность дислокаций уменьшается на несколько порядков). Все свойства деформированного металла (или сплава) в результате рекристаллизации меняются в направлении, обратном тому, в котором они менялись при деформации, т.е. прочность и твердость снижаются, а пластичность возрастает. Эта закономерность справедлива для тех условий нагрева, при которых не наблюдается еще заметной собирательной рекристаллизации.

Величина рекристаллизованного зерна, в значительной степени влияющая на свойства материала после отжига, зависит от следующих основных факторов: 1) степени деформации пред отжигом; 2) температуры нагрева; 3) скорости нагрева; 4) продолжительности выдержки.

Характер зависимости величины рекристаллизованного зерна отожженных алюминия и алюминиевых сплавов от степени предшествующей деформации показан на рис. 1.17. Величина критической степени деформации, т.е. деформации, обусловливающей образование зерна максимальной величины, для разных алюминиевых сплавов колеблется в широких пределах, для алюминия она равна 1...3% (в зависимости от содержания примесей), а для сплавов выше (4...10%).

По мере повышения температуры нагрева величина рекристаллизованного зерна возрастает, увеличивается она также и с ростом продолжительности выдержки, что связано с собирательной рекристаллизацией. Однако крупное зерно может образоваться и при первичной рекристаллизации, т.е. при нагреве до сравнительно невысоких температур, не намного превышающих температуру окончания рекристаллизации. Крупное зерно при первичной рекристаллизации обычно образуется в том случае, когда сплав имеет гетерогенную структуру с неравномерным (по объему матрицы) распределением интерметаллидных фаз. При этом, как показывают эксперименты, крупные зерна в таких сплавах образуются при условиях

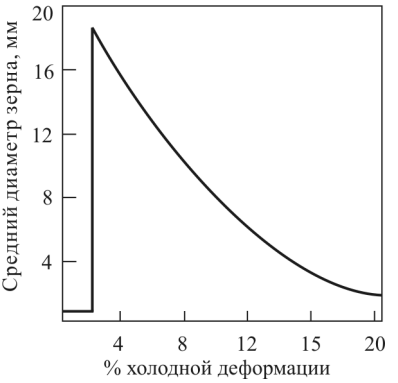


Рис. 1.17. Изменение величины рекристаллизованного зерна алюминия в зависимости от степени предшествующей холодной деформации

длительного пребывания (десятки минут) деформированных полуфабрикатов при температурах между началом и концом рекристаллизации или незначительно превышающих температуру конца рекристаллизации. Такие условия на практике обычно возникают при медленном нагреве деформированных полуфабрикатов до температуры отжига. Схема, иллюстрирующая влияние скорости нагрева при рекристаллизационном отжиге на продолжительность пребывания материала при температурах между началом и концом рекристаллизации, а следовательно, на величину зерна, показана на рис. 1.18. Следует также учитывать, что при загрузке садки в нагретую печь скорость нагрева зависит от температуры нагрева: чем выше температура нагрева, тем больше скорость нагрева.

Таким образом, во избежание собирательной рекристаллизации температура рекристаллизационного отжига не должна быть высокой, но во избежание образования крупного зерна при первичной рекристаллизации она должна существенно превышать температуру окончания рекристаллизации. На практике температура рекристаллизационного отжига на 50...150 °С превышает температуру окончания рекристаллизации и для промышленных алюминиевых сплавов колеблется в пределах от 300 до 500 °С. Выдержка при температурах рекристаллизационного отжига составляет 0,5... 2 ч.

Для алюминиевых сплавов, не упрочняемых термообработкой, скорость охлаждения при рекристаллизационном отжиге, как правило, не играет роли и может выбираться произвольно (садку после выдержки в печи обычно охлаждают на воздухе). Для термически упрочняемых сплавов скорость охлаждения должна быть определенной, как правило, не выше 30 °С/ч до 200...250 °С (далее произвольно), чтобы после отжига формировалось равновесное или близкое к равновесному состояние как в структурном, так и в фазовом отношении.

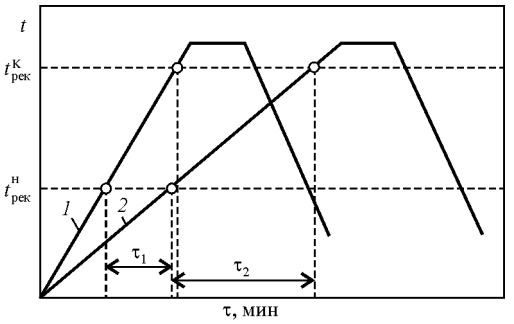


Рис. 1.18. Схема, иллюстрирующая влияние скорости нагрева на продолжительность пребывания сплава между $t^{н}_{рек}$ и $t^{к}_{рек}$: *1* – быстрый нагрев; *2* – медленный нагрев

Применительно к некоторым термически не упрочняемым алюминиевым сплавам положение о независимости свойств от скорости охлаждения при отжиге нуждается в уточнении. Ряд алюминиевых сплавов, не упрочняемых термообработкой, претерпевает фазовые превращения в твердом состоянии, поэтому структура таких сплавов после охлаждения от температуры от-

жига с разными скоростями будет различной, но эти различия практически не влияют на механические свойства. Другие свойства, в частности коррозионная стойкость некоторых сплавов, более чувствительны к изменению структуры, которое наблюдается в зависимости от скорости охлаждения при отжиге. Например, сплав АМг6 после охлаждения на воздухе гораздо менее склонен к коррозии под напряжением, чем после охлаждения в воде.

Дорекристаллизационным отжигом является неполный отжиг, который применяют в качестве окончательной термообработки с целью получения полуфабрикатов (обычно листов) с промежуточными свойствами – между свойствами нагартованного состояния (высокая прочность и низкая пластичность) и рекристаллизованного, полностью отожженного (низкая прочность и высокая пластичность). Неполный отжиг используют для термически неупрочняемых сплавов. Отжиг проводят при температуре ниже температуры окончания рекристаллизации, в результате чего сплав приобретает полигонизованную или частично рекристаллизованную структуру, поэтому упрочнение от холодной деформации снимается не полностью.

Листы из алюминиевых сплавов, выпускаемые с различной степенью нагартовки (Н, Н2, Н3), получают обычно неполным отжигом сильно нагартованного материала.

Гетерогенизационный отжиг термически упрочненных полуфабрикатов с целью их разупрочнения применяют только для сплавов, упрочняемых термообработкой. Он необходим в тех случаях, когда полуфабрикаты, упрочненные закалкой и старением, требуется разупрочнить (например, закаленные листы перед холодной штамповкой). После упрочняющей термообработки основной структурной составляющей алюминиевых сплавов является пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в алюминии с выделениями дисперсных частиц интерметаллидов. Отжиг должен обеспечить полный распад твердого раствора и получение при комнатной температуре фазового состояния, близкого к равновесному. Температура отжига в данном случае должна удовлетворять следующим требованиям: 1) чтобы твердый раствор при этой температуре имел невысокое равновесное содержание легирующих компонентов; 2) чтобы диффузионные процессы при этой температуре проходили быстро и интерметаллидные фазы выделились и скоагулировали за непродолжительное, удобное для практики время (в пределах 1...2 ч). Применительно к промышленным сплавам этому требованию удовлетворяют температуры 350...420 °С.

Рассмотрим на примере сплава Al–4% Cu (см. рис. 1.13) превращения, происходящие в закаленном сплаве при отжиге. Пересыщенный твердый раствор в закаленном сплаве содержит 4% Cu. Выдержка сплава при температуре отжига t_0 приводит к выделению из твер-

дого раствора избытка меди в виде θ-фазы (Al_2Cu), содержание меди в твердом растворе снижается до равновесной при этой температуре концентрации C_0. Однако, как видно на рис. 1.13, C_0 значительно больше C_1 (равновесной концентрации меди при комнатной температуре) и даже C_2 (при 200 °С). Для того чтобы равновесное состояние при температуре t_0 осталось равновесным и при комнатной температуре, и при 200 °С (различие в растворимости меди в алюминии при 20 и 200 °С невелико и им можно пренебречь), охлаждение от температуры t_0 до 20 °С (на практике до 200...250 °С) следует проводить медленно с тем, чтобы в процессе охлаждения твердый раствор успевал обедняться медью в соответствии с кривой изменения растворимости меди в алюминии. Принятые в производстве скорости охлаждения при отжиге термически упрочняемых сплавов не превышают 30 °С/ч.

Закалка

Цель закалки – получить в сплаве предельно неравновесное фазовое состояние (пересыщенный твердый раствор с максимальным содержанием легирующих элементов). Такое состояние обеспечивает, с одной стороны, непосредственное повышение (по сравнению с равновесным состоянием) твердости и прочности, а с другой стороны, возможность дальнейшего упрочнения при последующем старении.

Закалку применяют для сплавов, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии. В алюминиевых сплавах, используемых в промышленности, наблюдается лишь один вид фазовых превращений: при нагреве интерметаллидные фазы растворяются в алюминии, а при охлаждении вновь выделяются из твердого раствора. Таким образом, закалка возможна только для алюминиевых сплавов, содержащих компоненты, растворимость которых в твердом алюминии возрастает с температурой (Cu, Mg, Mn, Si, Zn, Li), причем в количествах, превышающих растворимость при комнатной температуре.

Закалка алюминиевых сплавов заключается в нагреве их до температуры, при которой легирующие компоненты, находящиеся в интерметаллидных фазах, полностью или частично растворяются в алюминии, выдержке при этой температуре и быстром охлаждении до низкой температуры (10...20 °С). В результате такой обработки структура, свойственная температуре нагрева, может быть получена при комнатной температуре, так как при быстром охлаждении распад твердого раствора (выделение интерметаллидных фаз) не успевает происходить. Содержание легирующих компонентов в алюминиевом твердом растворе после закалки значительно превышает их предельную равновесную концентрацию при комнатной температуре, т.е. при комнатной температуре твердый раствор пересыщен (и, как

правило, в очень сильной степени). Так, если сплав Al+4% Cu нагреть до температуры t_3 (соответствует $t_{гом}$ на рис. 1.13), выдержать некоторое время, необходимое для полного растворения θ-фазы (Al_2Cu) в алюминии, и охладить в воде до комнатной температуры, то твердый раствор, содержащий 4,0% Cu, в результате быстрого охлаждения будет сохранен или, как часто говорят, зафиксирован при комнатной температуре. Поскольку равновесная растворимость меди в алюминии при низких температурах составляет около 0,2%, твердый раствор в закаленном сплаве Al+4% Cu пересыщен медью более чем в 20 раз.

Пересыщенный твердый раствор легирующих компонентов в алюминии, который получают в сплавах в результате закалки, определяет повышение прочности после закалки и возможность дальнейшего упрочнения при старении.

Рассмотрим основные принципы выбора режима закалки алюминиевых сплавов. Температура нагрева под закалку должна обеспечить как можно более полное растворение интерметаллидных фаз в алюминии. Если содержание легирующих компонентов в сплавах не превышает их предельной растворимости при эвтектической температуре (например, 5,65% Cu в сплавах Al–Cu, см. рис. 1.13), то легирующие компоненты практически полностью могут быть растворены при нагреве под закалку; температура нагрева в этом случае должна быть выше критической точки t_1. Если содержание легирующих компонентов превышает предельную растворимость, т.е. в структуре сплава в равновесных условиях имеются включения эвтектических или первичных кристаллов интерметаллидных фаз (например, в сплаве с 10% Cu), то полное растворение интерметаллидных фаз невозможно. В этом случае ориентиром для выбора температуры нагрева под закалку служит температура солидус (как правило, температура плавления наиболее легкоплавкой эвтектики); нагрев проводят до температуры на 5...15 °С ниже линии солидус. Изменение температуры нагрева под закалку сплавов в зависимости от содержания меди показано на рис. 1.13 пунктиром.

При закалке литейных алюминиевых сплавов следует иметь в виду, что в структуре сплавов может быть неравновесная эвтектика. Поэтому температура нагрева под закалку литейных сплавов не должна превышать температуры плавления неравновесной эвтектики. Приведенные выше соображения по выбору температуры гомогенизации полностью относятся к выбору температуры нагрева под закалку литейных алюминиевых сплавов. Температура нагрева под закалку различных промышленных сплавов колеблется в пределах от 450 до 560 °С.

Выдержка при температуре нагрева под закалку должна обеспечить растворение интерметаллидных фаз, поэтому она зависит от величины частиц и характера их распределения. В деформированных

изделиях интерметаллидные фазы находятся в основном в виде мелких вторичных кристаллов (сплав уже подвергнут гомогенизации и ряду технологических нагревов), а в отливках – в виде довольно грубых эвтектических включений. Отсюда различная продолжительность выдержки при температуре нагрева под закалку: для деформируемых сплавов она измеряется десятками минут, а для литейных – часами или даже десятками часов.

Охлаждение при закалке следует проводить с такой скоростью, которая обеспечит отсутствие распада твердого раствора в процессе охлаждения. Эта скорость должна быть больше некоторой определенной для каждого сплава критической скорости охлаждения $v_{кр}$, которая определяется как наименьшая скорость охлаждения сплава, при которой распад твердого раствора в процессе охлаждения еще не происходит.

Значения критических скоростей охлаждения для различных сплавов могут быть приблизительно (с достаточной точностью для практики) определены по диаграммам изотермического распада переохлажденного твердого раствора. На рис. 1.19 показаны такие диаграммы для двух алюминиевых сплавов – промышленного сплава системы Al–Cu–Mg (Д16) и сплава Al – 4,2% Zn – 1,9% Mg. Так как устойчивость переохлажденного твердого раствора в сплаве Al–Zn–Mg значительно выше, чем в сплаве Д16, то критическая скорость охлаждения первого сплава значительно меньше, чем второго. Тонкостенные изделия из сплавов Al–Zn–Mg закаливают при охлаждении на воздухе, в то время как для изделий из сплавов Al–Cu–Mg необходимо охлаждение в воде.

В промышленности большинство алюминиевых сплавов при закалке охлаждают в воде (как правило, в холодной, иногда в подогретой). Скорость охлаждения тонкостенных изделий в холодной воде (600...800 °С/с) значительно превышает критическую скорость охлаждения любого алюминиевого сплава, т.е. удовлетворяет главному требованию, предъявляемому к охлаждению при закалке.

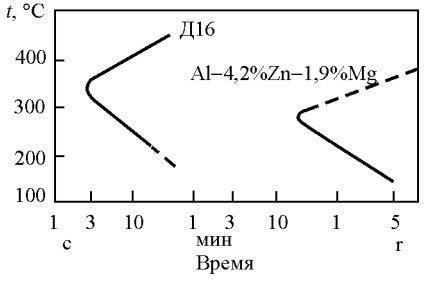


Рис. 1.19. Диаграммы изотермического превращения переохлажденного твердого раствора в сплавах Д16 и Al–Zn–Mg (указано начало распада твердого раствора)

При закалке толстостенных изделий в воде скорость охлаждения внутренних объемов по мере удаления от поверхности уменьшается, и при какой-то достаточно большой толщине близкие к центру объемы изделия будут охлаждаться со скоростью меньше критической, т.е. изделие не прокалится насквозь. Толщина изделия, при которой центральные объемы

охлаждаются при закалке со скоростью, равной критической, характеризует прокаливаемость сплава. Прокаливаемость тем выше, чем меньше критическая скорость охлаждения. Для промышленных алюминиевых сплавов критическая скорость охлаждения и соответственно прокаливаемость меняются в широких пределах (табл. 1.4).

Однако охлаждение в воде не может рассматриваться как оптимальный вариант закалки во всех случаях. Очень высокая скорость охлаждения при закалке в воде приводит к образованию больших внутренних напряжений, которые обусловливают коробление изделий. Это особенно проявляется в крупногабаритных изделиях сложной конфигурации (штамповки, панели), правка которых после закалки – весьма трудоемкая и дорогостоящая операция. Выбор для каждого сплава охлаждающих сред, обеспечивающих охлаждение со скоростью больше критической, но меньше, чем в воде, – актуальная задача.

Следует указать, что существуют алюминиевые сплавы, имеющие очень малую критическую скорость охлаждения при закалке, тонкостенные изделия из которых могут закаливаться с охлаждением на воздухе. К таким сплавам относятся низколегированные сплавы систем Al–Mg–Si (АД31), Al–Zn–Mg (1915, 1935), сплавы системы Al–Mg–Li (1420). Для таких сплавов возможно совмещение процесса закалки с охлаждением изделий после их горячей деформации (экструдирования, прокатки), поскольку температура горячей деформации для ряда алюминиевых сплавов близка к температуре нагрева под закалку.

После закалки сплавы, обладая повышенной по сравнению с отожженным состоянием прочностью, сохраняют высокую пластичность. Однако роль закалки, как уже отмечалось, не ограничивается ее непосредственным влиянием на свойства. Обусловливая получение пересыщенных твердых растворов легирующих компонентов в алюминии, закалка обеспечивает возможность дальнейшего повышения прочности при старении. В табл. 1.5 приведен пример изменения механических свойств одного из наиболее распространенных термически упрочняемых алюминиевых сплавов Д16 после различных видов термообработки.

Т а б л и ц а 1.4. Критическая скорость охлаждения и прокаливаемость при закалке в холодной воде некоторых алюминиевых сплавов

Сплав	Система	$v_{кр}$, °С/с	Максимальная толщина плиты, прокаливающейся насквозь, мм
В93	Al–Zn–Mg–Cu	3...5	250...300
АК4-1	Al–Cu–Mg	10...20	150...200
Д16	Al–Cu–Mg	60...90	100...120
В95	Al–Zn–Mg–Cu с добавками Mn и Cr	100...120	50...70

Т а б л и ц а 1.5. Механические свойства листов из сплава Д16

Состояние	Механические свойства		
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
После отжига	200	100	25
Непосредственно после закалки	300	220	23
После закалки и старения	450	340	18

Старение

Старение представляет собой выдержку закаленного сплава при некоторых (относительно низких) температурах, при которых начинается распад пересыщенного твердого раствора или в твердом растворе происходят структурные изменения, являющиеся подготовкой к распаду. Цель старения – дополнительное повышение прочности закаленных сплавов.

Сильная пересыщенность твердого раствора в закаленном сплаве обусловливает его термодинамическую нестабильность. Распад твердого раствора, приближающий фазовое состояние к равновесному, а следовательно, к уменьшению свободной энергии сплава, является самопроизвольно идущим процессом.

Во многих закаленных алюминиевых сплавах подготовительные стадии распада, а иногда и начало собственно распада проходят без специального нагрева, при вылеживании в естественных условиях в цехе, на складе или в другом помещении, в котором хранятся изделия, где температуры обычно находятся в пределах от 0 до 30 °С. В некоторых алюминиевых сплавах (Al–Cu–Mn) подготовка к распаду и начальные стадии распада происходят лишь при нагреве закаленного сплава до температур 100...200 °С. Смысл этого нагрева – термическая активация диффузионных процессов.

Выдержку закаленных алюминиевых сплавов в естественных условиях (при температуре окружающей среды), которая приводит к определенным изменениям структуры и свойств (прочность, как правило, повышается), называют *естественным старением*.

Нагрев закаленных алюминиевых сплавов до относительно невысоких температур (обычно в интервале 100...200 °С) и выдержку при этих температурах (в пределах от нескольких часов до нескольких десятков часов) называют *искусственным старением*.

Способность многих алюминиевых сплавов к старению при комнатной температуре обусловила возникновение применительно к алюминиевым сплавам термина «свежезакаленное состояние», т.е. состояние сплава непосредственно после закалки. Свойства алюминиевых сплавов в свежезакаленном состоянии могут значительно отличаться от их свойств спустя определенное время после закалки (в результате естественного старения). Естественное и низкотемпературное искусственное старение связано с тонкими изменениями

структуры, которые не обнаруживаются в световом, а в ряде случаев и в электронном микроскопе. И только специальные методы рентгеноструктурного анализа позволили Гинье и независимо от него Престону описать механизм подготовительных стадий распада пересыщенного твердого раствора.

Процесс распада пересыщенных твердых растворов, на примере наиболее изученных Al–Cu-сплавов, по мере повышения температуры нагрева или увеличения продолжительности выдержки при постоянной температуре развивается следующим образом.

1. В твердом растворе образуются субмикроскопические области – зоны с повышенным содержанием меди. Если, например, в твердом растворе содержится 4% Cu, а в химическом соединении θ (Al_2Cu), которое в конечном счете должно выделиться из твердого раствора, 52% Cu, то концентрация меди в зонах является промежуточной и возрастает по мере развития процесса. Эти зоны получили название зон Гинье–Престона (ГП). Зоны ГП в сплавах Al–Cu имеют пластинчатую форму и образуются на кристаллографических плоскостях (100). Зоны ГП – часть твердого раствора, их кристаллическая структура такая же, как и твердого раствора, но постоянная решетки несколько меньше из-за повышенной концентрации меди, атомный радиус которой меньше, чем алюминия. Для зон ГП характерны небольшие размеры (толщина 0,5...1,0 нм, диаметр 4...10 нм).

2. В твердом растворе образуются выделения промежуточной θ″-фазы, состав которых соответствует фазе Al_2Cu.

Фаза θ″ с тетрагональной, отличной от матрицы решеткой полностью когерентна с алюминиевым твердым раствором. Для этой фазы характерно упорядоченное взаимное расположение атомов меди и алюминия, при котором часть плоскостей занята только атомами меди, а часть – только атомами алюминия. Максимальная толщина выделений θ″ составляет 10 нм, а диаметр – до 150 нм. θ″ лишь условно может называться фазой, поскольку частицы θ″ не имеют дискретной границы раздела с матрицей.

3. Из твердого раствора выделяются частицы промежуточной θ′-фазы. Эта стадия является началом собственно распада твердого раствора. Фаза θ′ по составу соответствует стабильной фазе θ (Al_2Cu), имеет свою кристаллическую решетку, отличную и от решетки алюминия, и от решетки θ-фазы, промежуточную в том смысле, что она легче сопрягается с решеткой алюминия, чем решетка θ-фазы. Выделения θ′-фазы сопряжены, когерентны с решеткой алюминия по плоскостям (100). Таким образом, θ′-фаза не полностью отделена от матрицы поверхностью раздела. Выделения θ′-фазы образуются из θ″-фазы, однако при повышении температуры не все частицы θ″ превращаются в частицы θ′, часть их растворяется, вместе с тем не исключена возможность образования частиц θ′ непосредственно из твердого раствора.

4. Образование стабильной θ-фазы (Al_2Cu), когерентность решеток матрицы и выделяющейся фазы полностью нарушаются.

5. Коагуляция θ-фазы (Al_2Cu).

Деление процесса распада на 5 приведенных выше стадий условно (в сплаве могут быть одновременно зоны ГП и θ″-, θ″- и θ′, θ′- и θ-частиц), но полезно для понимания направления, в котором идет процесс.

Рассмотренные выше стадии охватывают процесс распада пересыщенного твердого раствора полностью, до получения равновесного состояния. При естественном старении обычно образуются зоны ГП, при искусственном старении – θ′-фаза. Четвертая и пятая стадии наблюдаются лишь при отжиге, т.е. при нагреве до температур 300...400 °С.

Схема распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Al–Cu в основном справедлива и для термически упрочняемых сплавов других систем, двойных и более сложных. Отличие заключается лишь в том, что в каждом сплаве – свои (одна или несколько) упрочняющие фазы. Упрочняющими фазами в алюминиевых сплавах являются интерметаллиды, которые характеризуются переменной растворимостью в алюминии и при нагреве под закалку растворяются в алюминии, а при старении и других нагревах закаленного сплава выделяются из пересыщенного твердого раствора (или, по крайней мере, происходят процессы подготовки к их выделению).

В сплавах Al–Cu упрочняющей фазой является θ-фаза (Al_2Cu), выше описаны промежуточные этапы ее выделения из пересыщенного твердого раствора. В других алюминиевых сплавах упрочняющими фазами служат: в Al–Cu–Mg-сплавах – θ (Al_2Cu) и S (Al_2CuMg); в Al–Zn–Mg- и Al–Zn–Mg–Cu-сплавах – η ($MgZn_2$) и T ($Al_2Mg_3Zn_3$); в Al–Mg–Si-сплавах – β (Mg_2Si); в Al–Li-сплавах – δ (AlLi).

При выделении каждой упрочняющей фазы из пересыщенного твердого раствора установлены промежуточные стадии, аналогичные тем, которые выше описаны для Al–Cu-сплавов.

Стадии распада пересыщенного твердого раствора в различных алюминиевых сплавах можно изобразить следующим образом:

в сплавах	Al–Cu:	$\alpha \rightarrow$ зоны ГП $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ (Al_2Cu);
	Al–Cu–Mg:	$\alpha \rightarrow$ зоны ГП $\rightarrow S'' \rightarrow S' \rightarrow S$ (Al_2CuMg);
	Al–Zn–Mg:	$\alpha \rightarrow$ зоны ГП $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta \rightarrow T$ ($Al_2Mg_3Zn_3$);
	Al–Mg–Si:	$\alpha \rightarrow$ зоны ГП $\rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ (Mg_2Si);
	Al–Li:	$\alpha \rightarrow \delta'$ (Al_3Li) $\rightarrow \delta$ (AlLi).

Помимо пересыщенности твердого раствора легирующими компонентами, необходимым условием распада является определенная пересыщенность вакансиями. Если концентрация вакансий меньше некоторой критической величины (вполне определенной для каждого сплава), то распад твердого раствора не начинается, несмотря на

его пересыщение легирующими компонентами.

Последнее положение иллюстрируется довольно широко распространенным для алюминиевых и других сплавов явлением: при изучении структуры состаренных сплавов в электронном микроскопе у границ зерен, которые являются местом стока вакансий, обнаруживаются зоны твердого раствора, свободные от выделений, т.е. зоны не распавшегося твердого раствора (рис. 1.20). В результате стока вакансий к границам зерен в процессе охлаждения с температуры закалки концентрация вакансий в приграничных объемах твердого раствора оказывается меньше критической.

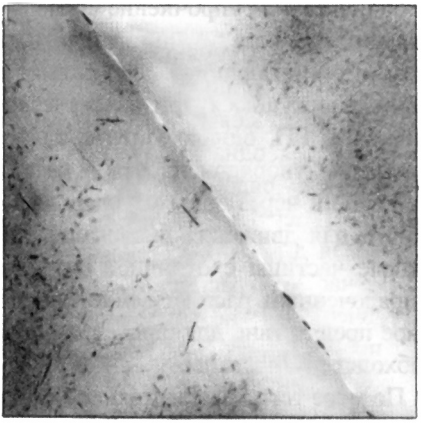


Рис. 1.20. Структура сплава Al–4,2% Zn–1,8% Mg, состаренного при 180 °C, 5 ч. × 26000

Холодная пластическая деформация закаленных алюминиевых сплавов, которая значительно увеличивает плотность вакансий и дислокаций в решетке, ускоряет распад твердого раствора при прочих равных условиях, поскольку выделение промежуточных фаз предпочтительнее на дефектах кристаллической решетки.

Изменения структуры алюминиевых сплавов при распаде пересыщенных твердых растворов влияют на свойства. На рис. 1.21 схематично показана типичная закономерность изменения прочности закаленных алюминиевых сплавов в зависимости от температуры нагрева при последующей термообработке. Рост прочности связан с первыми стадиями процесса распада пересыщенных твердых растворов: с образованием зон ГП, с выделением промежуточных метастабильных θ″-, θ′-фаз (в сплавах Al–Cu). Последующие стадии – нарушение когерентности выделений метастабильных фаз, образование и коагуляция стабильных фаз – обусловливают снижение прочности.

Экспериментальные кривые изменения прочности дуралюмина в зависимости от температуры и продолжительности старения показаны на рис. 1.22. Температуру старения алюминиевых сплавов выбирают экспериментально, она обычно соответствует либо образованию в пересыщенных твердых растворах зон ГП, либо выделению метастабильных когерентных фаз.

Значительное упрочнение сплавов при естественном и искусственном старении является результатом того, что зоны ГП и метастабильные частицы интерметаллидных фаз служат препятствием для движения дислокаций. Движущиеся при пластической деформации

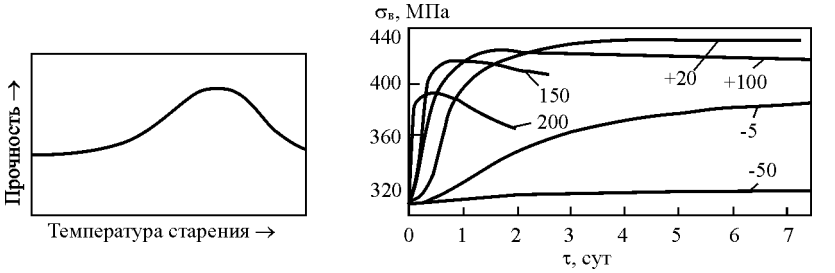


Рис. 1.21. Типичная закономерность изменения прочности закаленных алюминиевых сплавов в зависимости от температуры старения – схема (продолжительность старения постоянна)

Рис. 1.22. Кривые изменения прочности дуралюмина в зависимости от продолжительности старения при различных температурах (числа на кривых – *t*, °С) (С.М. Воронов)

дислокации перерезают зоны ГП, однако упругие деформации, существующие вокруг зон, нарушение упорядоченности в расположении атомов при прохождении дислокаций через зоны обусловливают повышение напряжения, необходимого для движения дислокаций, т.е. предела текучести. Интерметаллидные частицы с отличной от матрицы кристаллической решеткой и упорядоченным расположением атомов представляют собой более серьезное препятствие для движения дислокаций; дислокации не перерезают, а обходят эти частицы.

По мере того как расстояние между частицами при старении уменьшается, напряжение, необходимое, чтобы изогнуть дислокации и протолкнуть их между частицами, возрастает, что и приводит к повышению предела текучести. Именно поэтому максимальный эффект упрочнения наблюдается при тех режимах старения, при которых образуются дисперсные, равномерно распределенные в матрице на небольших расстояниях одна от другой интерметаллидные частицы. Укрупнение частиц и увеличение расстояний между ними приводит к снижению прочности.

При выборе режима старения (температуры и продолжительности), как правило, исходят из условия обеспечения максимальной прочности. Температура старения на максимальную прочность для различных алюминиевых сплавов колеблется от 20 °С (комнатная) до 200 °С. В последнее время, однако, нередки случаи, когда при выборе режима старения определяющими являются другие свойства (например, коррозионная стойкость) и при этом приходится мириться с некоторым снижением прочностных характеристик сплава.

В России принята следующая система обозначений состояний деформируемых алюминиевых сплавов после упрочняющей обработки: закалка и естественное старение – Т; закалка и искусственное старе-

ние на максимальную прочность – Т1; закалка и искусственное старение с некоторым перестариванием для повышения коррозионной стойкости (главным образом, с целью обеспечения достаточной устойчивости против расслаивающей коррозии) – Т2; закалка и искусственное старение с бóльшим перестариванием, чем в предыдущем случае, для обеспечения необходимой устойчивости против коррозионного растрескивания – Т3. Два последних состояния относятся в основном к высокопрочным сплавам системы Al–Zn–Mg–Cu.

Для литейных сплавов используется другая система обозначения состояний: закалка – Т4; закалка и кратковременное (неполное) искусственное старение – Т5; закалка и полное искусственное старение – Т6; закалка и стабилизирующий отпуск – Т7; закалка и смягчающий отпуск – Т8; искусственное старение без предварительной закалки – Т1.

1.7. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Различные виды термомеханической обработки (ТМО), позволяющие значительно улучшить свойства сплавов, получают в настоящее время все более широкое распространение в технологии изготовления изделий из сплавов на основе различных металлов. Основная идея ТМО – сочетание пластической деформации и термической обработки, при котором пластическая деформация положительно влияет на эффект термообработки.

При производстве деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов уже давно применяют технологические процессы, которые по существу являются термомеханической обработкой. Так, структурное упрочнение, свойственное ряду горячедеформированных полуфабрикатов, особенно прессованным (пресс-эффект), можно рассматривать как результат такого сочетания пластической деформации и последующей термообработки, которое может быть отнесено к высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО). Вид ВТМО, для которой характерен разрыв во времени между деформацией и термообработкой, иногда называют предварительной термомеханической обработкой (ПТМО).

В связи с высокой пластичностью алюминиевых сплавов после закалки правку деформированных полуфабрикатов (листов, профилей, труб и др.) обычно проводят непосредственно после закалки, а затем уже их подвергают старению (естественному или искусственному). Сочетание пластической деформации закаленных полуфабрикатов при правке с последующим старением относится к низкотемпературной термомеханической обработке (НТМО). Известно, что за счет правки можно значительно повысить предел текучести полуфабрикатов из многих сплавов.

В последние годы для алюминиевых сплавов применяют целый ряд технологических процессов, которые относят к ТМО и называют промежуточной термомеханической обработкой (ПТМО) или, чтобы не путать с предварительной термомеханической обработкой, межоперационной термомеханической обработкой (МТМО), хотя они и не в полной мере удовлетворяют основному признаку ТМО (положительное влияние повышенной плотности дефектов кристаллической решетки на характер фазовых превращений). МТМО – это такое сочетание пластической деформации и термических обработок в процессе изготовления полуфабриката из слитка, которое обеспечивает улучшение структуры (повышение ее однородности, уменьшение величины зерна, более равномерное распределение интерметаллидных фаз и т.д.) и некоторых свойств готовых полуфабрикатов по сравнению с полуфабрикатами, изготавливаемыми по ранее применявшейся серийной технологии.

Таким образом, для алюминиевых сплавов в настоящее время используют три вида термомеханической обработки.

1. *Высокотемпературная термомеханическая обработка* (ВТМО) и ее разновидность – *предварительная термомеханическая обработка* (ПТМО). Основная цель: повышение прочности и коррозионной стойкости при сохранении высокой пластичности.

2. *Низкотемпературная термомеханическая обработка* (НТМО). Основная цель: повышение прочности (при этом заметно снижается пластичность).

3. *Межоперационная термомеханическая обработка* (МТМО). Основная цель: повышение равномерности свойств по объему, уменьшение анизотропии свойств и особенно повышение характеристик пластичности в поперечном и высотном направлениях полуфабрикатов.

Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО)

Высокотемпературная термомеханическая обработка заключается в совмещении операций нагрева под закалку и пластической деформации с последующим быстрым охлаждением, при котором фиксируется не только фазовое состояние, свойственное температуре нагрева (и деформации), но и дефекты кристаллического строения твердого раствора, образовавшиеся при деформации.

Высокотемпературная термомеханическая обработка алюминиевых сплавов, как и других дисперсионнотвердеющих сплавов, должна проводиться при таких деформационно-температурных условиях, которые обеспечивают достижение максимального эффекта закалки и отсутствие рекристаллизации в процессе высокотемпературной деформации и последующего охлаждения.

Нагрев до температуры закалки предшествует последующим операциям обработки во всех вариантах ВТМО (рис. 1.23, *а...в*), за ис-

ключением одного (рис. 1.23, *г*). Различие отдельных способов ВТМО в основном заключается в условиях проведения высокотемпературной деформации. Степень и скорость деформации необходимо выбрать таким образом, чтобы подавить первичную рекристаллизацию. В связи с этим при штамповке, например, величина деформации должна быть ограниченной. Так, при ВТМО сплавов АК6, В93, АМц, В95 при штамповке средняя степень деформации не должна превышать 30%, наилучшие механические свойства достигаются при степенях деформации 10...15%.

Температуру деформирования при горячей штамповке выбирают с учетом уровня технологической пластичности сплава, соотношения температурной области гомогенного состояния сплава и интервала температур наибольшей пластичности и устойчивости твердого раствора к распаду при охлаждении. При выполнении ВТМО горячим прессованием с закалкой на прессе нужно принимать во внимание производительность процесса (скорость прессования) и качество поверхности изделия.

С учетом всех перечисленных факторов температура деформирования может быть в зависимости от природы сплава как выше, так и ниже порога рекристаллизации. При штамповке, например, могут быть применены следующие виды ВТМО.

1. Простая ВТМО (см. рис. 1.23, *а*). Деформацию проводят при температуре нормального нагрева под закалку. Применяют в тех случаях, когда сплавы обладают достаточной пластичностью в области температур нагрева под закалку (АК6, АВ).

2. Усложненная ВТМО (см. рис. 1.23, *б*, *в*). Деформацию проводят с предварительным подстуживанием до температуры достаточно высокой пластичности. Возможны два варианта этого вида. Сплав обладает широкой областью гомогенности твердого раствора и при подстуживании до температуры деформации остается в состоянии устойчивого твердого раствора (например, сплав В93). В этом случае подстуживание можно проводить с произвольной скоростью (см.

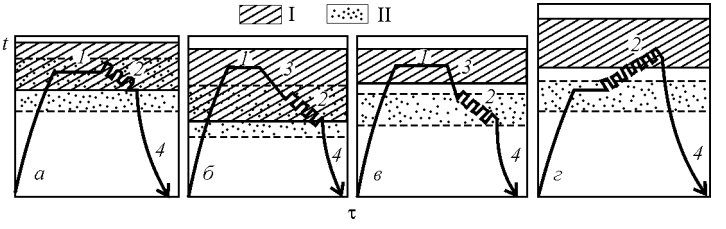


Рис. 1.23. Виды ВТМО алюминиевых сплавов в зависимости от условий совмещения операций закалки и горячей деформации:
I – область гомогенного состояния; II – область оптимальной технологической пластичности; *1* – нагрев и выдержка под закалку; *2* – обработка давлением; *3* – подстуживание до температуры деформирования; *4* – быстрое охлаждение

рис. 1.23, *б*). Если интервал температур оптимальной технологичности находится вне области α-твердого раствора, применение усложненной ВТМО также возможно, но подстуживание необходимо проводить с повышенной скоростью (см. рис. 1.23, *в*).

Для некоторых сплавов возможна и схема, показанная на рис. 1.23, *г*. Заготовки нагревают до оптимальной температуры деформации (ниже температуры нагрева под закалку), но деформирование проводят при таких скоростях, при которых материал изделия за счет работы деформации нагревается до нормальной температуры нагрева под закалку. Этот способ дает хорошие результаты для сплавов системы Al–Mg–Si.

Применение простой и усложненной схем ВТМО при штамповке сплавов АК6 и В93 (горячая деформация при 10 и 30% и последующее охлаждение в воде) практически не изменяет значения прочностных характеристик ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$), но значительно улучшает пластичность (δ) и особенно ударную вязкость. Последняя характеристика увеличивается на 80...115% по сравнению с этой же характеристикой для штамповок, подвергнутых обычной термообработке. Исследование структуры сплавов после ВТМО свидетельствует о значительном увеличении плотности дефектов кристаллической решетки в виде отдельных дислокаций и дислокаций, образующих субзеренные границы. Такое изменение структуры должно было бы привести к заметному повышению прочности, однако этого не происходит из-за неполной фиксации пересыщенного твердого раствора легирующих компонентов в алюминии (при ВТМО происходит, по-видимому, частичный распад твердого раствора).

Применительно к производству прессованных полуфабрикатов (профилей, труб, прутков) наиболее легко осуществимы простая ВТМО и ВТМО (см. рис. 1.23, *г*). Слиток перед прессованием нагревают до нормальной температуры нагрева под закалку (или более низкой), а выходящий из матрицы профиль или пруток охлаждают под водяным душем. Такая обработка обеспечивает нерекристаллизованную структуру (и связанную с ней повышенную плотность структурных несовершенств) в закаленном прессованном полуфабрикате и повышенные механические свойства.

Указанная технология редко используется главным образом потому, что нерекристаллизованную структуру в прессованных полуфабрикатах из наиболее важных алюминиевых сплавов можно получить и при обычном охлаждении на воздухе. Более того, даже последующий нагрев прессованных полуфабрикатов под закалку часто не вызывает рекристаллизации.

Структурное упрочнение как результат ВТМО

Температура рекристаллизации ряда термически упрочняемых алюминиевых сплавов, подвергнутых горячей обработке давлением по определенным режимам, превышает температуру нагрева под закалку. В этом случае горячедеформированный полуфабрикат после окончательной обработки имеет нерекристаллизованную (полигонизованную) структуру, что обусловливает, как правило, его повышенную по сравнению с аналогичным рекристаллизованным полуфабрикатом прочность.

Повышение прочности за счет сохранения после термической обработки нерекристаллизованной структуры наиболее ярко проявляется у прессованных полуфабрикатов, применительно к которым это явление получило название пресс-эффекта.

Учитывая, что сохранение нерекристаллизованной структуры после термообработки и связанное с ней повышение прочности наблюдаются и у некоторых других горячедеформированных (а иногда и холоднодеформированных) полуфабрикатов, В.И. Добаткин ввел термин *структурное упрочнение*. Под структурным упрочнением понимается такое повышение прочности термически обработанного деформированного полуфабриката, которое обусловлено сохранением после закалки нерекристаллизованной (полигонизованной) структуры. Величина структурного эффекта определяется разностью значений прочностных характеристик термически обработанного полуфабриката с нерекристаллизованной структурой и аналогичного полуфабриката (в отношении степени деформации и термообработки) с рекристаллизованной структурой.

Эффект структурного упрочнения термически упрочняемых сплавов значителен – временное сопротивление и предел текучести повышаются в некоторых случаях на 40%. Структурное упрочнение наблюдается у прессованных полуфабрикатов (прутков, профилей, труб), штамповок, горячекатаных листов и в некоторых случаях у холоднокатаных листов. Оно максимально по величине и чаще всего наблюдается у прессованных изделий. Пресс-эффект, таким образом, частный случай структурного упрочнения. Типичные примеры структурного упрочнения полуфабрикатов из некоторых алюминиевых сплавов приведены в табл. 1.6.

Т а б л и ц а 1.6. Механические свойства деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов при отсутствии (числитель) и наличии (знаменатель) структурного упрочнения

Сплав, полуфабрикат	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Д16, пруток	415/565	310/450	16/11
АК8, штамповка	440/510	355/455	10/8
1915, лист*	350/410	285/360	12/8

*Степень холодной деформации 50%.

Наличие структурного упрочнения и его величина у того или иного полуфабриката зависят от многих факторов, главными из которых являются: состав сплава, режим гомогенизации слитков перед обработкой давлением, температура, скорость и степень деформации, режим окончательной термообработки. Рассмотрим их влияние на температуру рекристаллизации деформированного изделия.

Чистый алюминий имеет низкую температуру рекристаллизации (<100 °С). Все легирующие компоненты повышают температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов, однако основные легирующие компоненты – медь, магний, цинк, кремний – повышают ее относительно слабо. Резкое повышение температуры рекристаллизации алюминиевых сплавов обеспечивается малыми добавками переходных металлов (марганца, хрома, железа, циркония, скандия, титана, ванадия), которые вводятся в большинство алюминиевых сплавов или присутствуют в них в качестве неизбежных примесей. Наиболее значительное повышение температуры рекристаллизации как после горячей, так и после холодной деформации наблюдается в сплавах с добавками циркония и скандия.

В ряде работ, проведенных в ВИЛСе, установлено, что очень сильным антирекристаллизатором является скандий. Добавка скандия в опытных сплавах 01570, 01970 обеспечивает получение полигонизованной структуры после окончательной термообработки в любых полуфабрикатах из этих сплавов, в том числе в тонких листах, подвергнутых холодной прокатке со степенями деформации > 90%. Марганец, хром, титан, сравнительно слабо повышая температуру рекристаллизации алюминия и алюминиевых сплавов после холодной деформации, значительно эффективнее действуют после горячей деформации.

Температурный уровень рекристаллизации алюминиевых сплавов, не содержащих в своем составе переходных металлов, при самых благоприятных прочих условиях (схема напряженного состояния, температура деформации и т.д.) намного ниже температур нагрева под закалку (460...530 °С). И только за счет добавок переходных металлов (главным образом, марганца, хрома и циркония) температура рекристаллизации ряда полуфабрикатов становится выше температуры нагрева под закалку. Следовательно, одним из условий структурного упрочнения является присутствие в сплавах переходных металлов.

Механизм влияния содержания переходных металлов в сплаве на температуру рекристаллизации заключается в следующем. При кристаллизации слитков переходные металлы, находящиеся в сплаве, образуют с алюминием устойчивые твердые растворы, которые в связи с очень малой равновесной растворимостью переходных металлов в алюминии в твердом состоянии являются пересыщенными не только при комнатной температуре, но и при температурах термообра-

ботки и горячей деформации. Поэтому при термической обработке слитков и в процессе технологических нагревов и горячей обработки давлением происходит распад этих растворов с выделением дисперсных частиц интерметаллических соединений переходных металлов с алюминием (Al_6Mn, Al_3Zr, промежуточные и более сложные фазы). Интерметаллидные частицы, закрепляя дислокации, препятствуют при нагревах их перераспределению, необходимому для образования центров рекристаллизации, и тем самым обусловливают повышение температуры рекристаллизации. Чем больше интерметаллидных частиц переходных металлов в сплаве и чем они дисперснее, тем выше температура рекристаллизации. Установлено, что в тех случаях, когда переходные металлы присутствуют в твердом растворе или находятся в виде грубых скоагулированных частиц интерметаллидов, они значительно слабее повышают температуру рекристаллизации.

Режимы гомогенизации (первого и наиболее длительного нагрева слитков) влияют на степень распада пересыщенных твердых растворов переходных металлов в алюминии, а следовательно, на температуру рекристаллизации деформированного изделия. Для максимального структурного упрочнения необходимо экспериментально подбирать такие режимы гомогенизации, которые обеспечивали бы оптимальную дисперсность продуктов распада твердых растворов переходных металлов в алюминии в данном сплаве.

Вид обработки, температура, скорость и степень деформации влияют на температуру рекристаллизации деформированного изделия, поскольку эти факторы определяют запас упругой энергии после деформации. Упругая энергия будет тем меньше, чем выше температура деформации и чем меньше ее скорость. Наименьший запас упругой энергии обусловливает при прочих равных условиях прессование (экструзия), для которого характерна схема всестороннего сжатия и меньшая скорость деформации. Следовательно, при постоянном составе сплава наиболее высокую температуру рекристаллизации имеют горячепрессованные полуфабрикаты, у которых поэтому чаще всего наблюдается структурное упрочнение. При этом, чем ниже температура нагрева при термообработке, тем больше вероятность сохранения после нее нерекристаллизованной структуры, а следовательно, и вероятность структурного упрочнения.

Пластическая деформация металла приводит, как показано в п. 1.5, к резкому увеличению плотности дислокаций. Если при нагреве под закалку рекристаллизации не происходит, то в термически обработанном изделии сохраняется повышенная плотность дислокаций, что и является главной причиной структурного упрочнения. Увеличение плотности дислокаций определяет повышение прочности во всех направлениях.

Определенную роль в упрочнении играют дисперсные интерметаллидные частицы переходных металлов, на которых закреплены

дислокации, а также геометрическая и кристаллографическая текстуры, обусловливающие некоторое повышение прочности нерекристаллизованных полуфабрикатов в направлении деформации.

Все перечисленные факторы непосредственно (хотя и сравнительно мало) влияют на прочность сплавов, не упрочняемых термообработкой.

Значительно сложнее закономерности упрочнения термически упрочняемых сплавов. При наличии в изделии нерекристаллизованной структуры процессы, происходящие в сплаве при упрочняющей термообработке, развиваются в матрице, имеющей описанные выше особенности тонкой структуры. Повышенная плотность дислокаций (границы субзерен, отдельные дислокации) влияет на кинетику и механизм структурных изменений при упрочняющей термообработке, а следовательно, и на эффект термической обработки, т.е. на величину прироста прочностных характеристик. Однако выделяющиеся при некоторых режимах старения и особенно при отжиге фазы могут изменять влияние дислокационной структуры на прочность.

При тех режимах закалки и старения алюминиевых сплавов, которые применяются на практике, наличие в изделии нерекристаллизованной структуры с присущей ей повышенной плотностью дислокаций обусловливает увеличение эффекта старения, по-видимому, за счет более равномерного распада твердого раствора основных легирующих компонентов (меди, магния, цинка) в алюминии и, может быть, за счет определенной ориентировки выделяющейся фазы. Ниже приведены данные, характеризующие влияние нерекристаллизованной структуры на эффект старения прессованных профилей из сплава Д16:

	Рекристаллизованная структура	Нерекристаллизованная структура
$\sigma_в$, МПа, свежезакаленное состояние	335	430
$\sigma_в$, МПа, после естественного старения	445	565
$\Delta\sigma_в$, МПа, (эффект старения)	110	135

Таким образом, структурное упрочнение можно рассматривать и как механизм, и как эффект высокотемпературной термомеханической обработки.

Большинство видов ВТМО сталей и других (кроме алюминиевых) сплавов предусматривает быстрое проведение деформации и быстрое последующее охлаждение с целью фиксации в сплаве структурных несовершенств, внесенных деформацией. Для многих алюминиевых сплавов этого не требуется. Благодаря очень высокой температуре рекристаллизации алюминиевых сплавов, обусловленной присутствием в них добавок переходных металлов, после горячей деформации рекристаллизации не происходит при любой скорости охлаждения. Более того, текстура деформации со всеми ей присущими

особенностями тонкой структуры сохраняется и после нагрева под закалку, и последующей закалки. Следовательно, целый ряд полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, например прессованные профили и прутки из сплава Д16, после обычной термообработки (с нагревом под закалку после прессования в печах), по сути дела, упрочняются предварительной термомеханической обработкой (ПТМО).

Следует остановиться также еще на одной особенности структурного упрочнения термически упрочняемых сплавов. При тех режимах термообработки, которые вызывают резкую гетерогенизацию структуры, т.е. выделение из твердого раствора значительного количества некогерентных фаз (что наблюдается при высокотемпературном старении и при отжиге), величина структурного упрочнения уменьшается, хотя структура остается нерекристаллизованной. Отмеченное явление особенно ярко проявляется на высоколегированных сплавах типа Д16 и В95; после отжига нерекристаллизованных полуфабрикатов из этих сплавов структурное упрочнение практически не проявляется.

В настоящее время нет общепринятого объяснения этой особенности. Можно предположить, что резкая гетерогенизация структуры, выделение интерметаллидных фаз на границах субзерен и отдельных дислокациях приводят к изменению механизма пластической деформации (при испытании на прочность), и свойственная нерекристаллизованному состоянию дислокационная структура уже не оказывает существенного влияния на прочность.

Низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО)

Низкотемпературная термомеханическая обработка алюминиевых сплавов имеет бóльшие перспективы, поскольку бóльшая часть алюминиевых сплавов достаточно пластична после закалки, после естественного старения и даже после искусственного старения по некоторым режимам. Суть НТМО – осуществление холодной деформации полуфабриката между закалкой и окончательным старением.

В принципе, могут быть осуществлены следующие схемы НТМО:

закалка – холодная или теплая деформация – искусственное старение;

закалка – естественное старение – холодная деформация – искусственное старение;

закалка – искусственное старение – холодная деформация – искусственное старение.

Введенные холодной пластической деформацией дефекты кристаллической решетки пересыщенного твердого раствора до начала распада или на некоторых его стадиях меняют кинетику процесса распада твердого раствора и в значительной степени влияют на вели-

Т а б л и ц а 1.7. Механические свойства листов из сплава 1201

Режим обработки	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Закалка + искусственное старение	380	275	13
Закалка + нагартовка 1% + искусственное старение	435	310	11
Закалка + нагартовка 7% + искусственное старение	460	360	9

чину и характер распределения продуктов распада в матрице. Правильный выбор степени деформации и режимов предшествующего и последующего старения позволяют получить не только сочетание высокой прочности с удовлетворительной пластичностью, но и улучшить коррозионную стойкость некоторых сплавов.

Указанные выше схемы НТМО проще всего осуществлять при производстве листов. Рассмотрим несколько примеров эффективного применения НТМО для алюминиевых сплавов. Листы из сплава Д16 после обычной для них термообработки (закалки и естественного старения) имеют следующие типичные механические свойства: $\sigma_в = 450$ МПа, $\sigma_{0,2} = 350$ МПа, $\delta = 18\%$. После НТМО по режиму: закалка – нагартовка (20%) – старение при 130 °С, 10...20 ч механические свойства листов характеризуются следующими величинами: $\sigma_в = 510$ МПа, $\sigma_{0,2} = 410$ МПа, $\delta = 12\%$. Влияние нагартовки со степенями холодной деформации 1 и 7% на механические свойства листов из сплава 1201 перед искусственным старением характеризуется данными, приведенными в табл. 1.7.

Определенную перспективу имеют комбинированные режимы ТМО, в которых совмещаются схемы ВТМО и НТМО. Несколько лет назад разработана и внедрена в производство технология изготовления плит из сплава 1163 в состоянии Т7. Шифром Т7 обозначена комбинированная ТМО, которая заключается в следующем: гомогенизация слитка по оптимальному режиму → прокатка при высокой температуре 450...480 °С (с целью получения почти нерекристаллизованной структуры) → закалка → растяжка при правке с повышенной степенью остаточной деформации (2...3%) → естественное старение. Такая технология обеспечивает получение гарантированных механических свойств: $\sigma_в \geq 450$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 370$ МПа, $\delta \geq$ $\geq 8\%$ по сравнению с $\sigma_в \geq 430$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 320$ МПа, $\delta \geq 10\%$ для серийных плит в состоянии Т.

Межоперационная термомеханическая обработка (МТМО)

Межоперационная термомеханическая обработка используется в основном при производстве массивных горячедеформированных полуфабрикатов (поковок, штамповок, плит). За последние годы предложено множество режимов МТМО. При этом цели, которые ставятся, могут быть очень различными, и соответственно режимы МТМО отличаются друг от друга в широких пределах. Общим для всех режи-

мов МТМО является то, что во всех случаях в технологию производства полуфабриката вводятся дополнительные процессы деформирования и термообработки, направленные на изменение структуры и свойств готового полуфабриката.

При производстве плит и штамповок из высокопрочных алюминиевых сплавов, особенно системы Al–Zn–Mg–Cu с добавкой циркония, наиболее широко опробована МТМО, сущность которой заключается в том, что в технологический процесс производства горячедеформированных полуфабрикатов (плит, штамповок) вводятся дополнительные операции предварительной кратковременной гомогенизации и холодной или теплой деформации. С целью получения рекристаллизованной структуры на промежуточных этапах изготовления полуфабрикатов это позволяет получить готовый полуфабрикат с более однородной и менее текстурованной структурой. Так, типичная схема промышленной технологии изготовления плит, поковок и штамповок такова: гомогенизация слитка (16...24 ч) → → горячая деформация (при 400...450 °С) → окончательная термообработка. При использовании МТМО технология усложняется: предварительная кратковременная гомогенизация (2...4 ч) или отжиг слитка → холодная или теплая деформация со степенью деформации 30...50% (при 250...350 °С) → гомогенизация → горячая деформация до конечного размера (при 400...450 °С) → окончательная термообработка.

Рассмотрим, как влияет на структуру каждая операция, дополнительно вводимая при МТМО, и к каким изменениям свойств полуфабриката эти операции приводят.

Предварительная гомогенизация. Известно, что при гомогенизации слитков из алюминиевых сплавов, содержащих, как правило, добавки переходных металлов (Mn, Cr, Zr), проходят два основных процесса: растворение интерметаллидных фаз, образуемых основными компонентами (Cu, Mg, Zn), и выделение из пересыщенного твердого раствора переходных металлов в виде различных алюминидов. Дисперсные (сотые доли микрометра) включения алюминидов переходных металлов в сильной степени повышают температуру рекристаллизации сплава, поэтому после нормальной (длительной) гомогенизации слитка в нем формируется структурное состояние, характеризуемое высокой устойчивостью против рекристаллизации.

Предварительная (кратковременная) гомогенизация, при которой интерметаллиды основных компонентов растворяются достаточно полно, что необходимо для повышения пластичности слитка перед его деформацией, а выделение алюминидов переходных металлов только начинается, обеспечивает возможность рекристаллизации сплава при последующей его обработке.

Холодная или *теплая деформация* преследует ту же цель – рекристаллизовать структуру сплава при последующем нагреве. Теплая де-

формация обеспечивает, во-первых, высокий уровень упругой энергии; во-вторых, наличие большого числа центров рекристаллизации, так как нагрев гомогенизированного слитка перед деформацией до 250...350 °С приводит к гетерогенизации структуры, выделению упрочняющих фаз Al_2CuMg, $Al_2Mg_3Zn_3$ в виде довольно грубых частиц (1...10 мкм), которые после деформации и служат центрами рекристаллизации.

В этом случае последующая гомогенизация, во-первых, обеспечивает рекристаллизацию структуры с образованием мелких равноосных зерен; во-вторых, выделение в основном по границам рекристаллизованных зерен алюминидов переходных металлов, которые препятствуют их росту при последующей горячей обработке; в-третьих, более полное растворение интерметаллидов основных легирующих компонентов (меди, магния, цинка).

Включение описанных выше операций в технологический процесс обеспечивает в готовом полуфабрикате после окончательной горячей деформации и термообработки получение мелкозернистой рекристаллизованной или полигонизованной структуры, резкое уменьшение структурной неоднородности по объему полуфабрикатов, особенно в штамповках, уменьшение количества микрорасслоений. Такая структура в свою очередь обусловливает уменьшение анизотропии свойств и, в частности, повышение пластичности, сопротивления коррозионному растрескиванию (КР) и вязкости разрушения в высотном направлении.

Влияние ВТМО на свойства штамповок из сплава В96Ц-3Т1 в высотном направлении после различных технологий изготовления показано ниже:

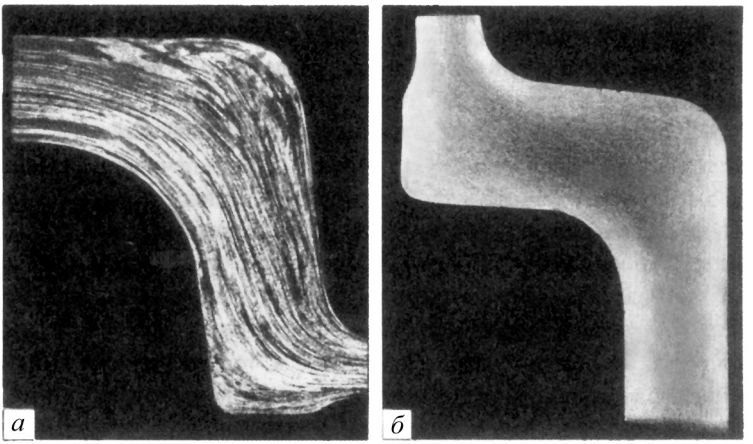


Рис. 1.24. Макроструктура штамповок из сплава АК6: *а* – серийная технология; *б* – после МТМО

	Серийная	С применением МТМО
Число испытанных образцов	12	7
Механические свойства:		
$\sigma_в$, МПа	558	570
δ, %	1,3	3,2
Средняя долговечность при испытаниях на КР, сут	6,3	33,7

Аналогичная технология с применением МТМО нашла применение при производстве штамповок из сплавов 1201, Д16, АК6. Структура штамповок, полученных по серийной технологии и с использованием МТМО, показана на рис. 1.24.

1.8. КЛАССИФИКАЦИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Для получения алюминиевых сплавов с различными свойствами алюминий легируют другими металлами. Наиболее широко в качестве легирующих элементов применяют медь, магний, марганец, цинк, кремний, а в последнее время и литий, но пока в ограниченных масштабах. Кроме основных шести известно еще около двух десятков легирующих добавок. В промышленности используют около 55 марок алюминиевых сплавов.

В зависимости от способа получения полуфабрикатов и изделий алюминиевые сплавы можно разделить на *деформируемые* и *литейные*.

Из деформируемых алюминиевых сплавов получают полуфабрикаты и изделия методами обработки металлов давлением (прокаткой, прессованием, ковкой, штамповкой и т.д.).

Литейные сплавы предназначены для фасонного литья.

Помимо этого, методами порошковой металлургии изготавливают спеченные алюминиевые порошки (САПы) и спеченные алюминиевые сплавы (САСы), а также гранулируемые алюминиевые сплавы. Заготовки, полученные методами порошковой металлургии, затем подвергают обработке давлением, поэтому порошковые алюминиевые сплавы следует рассматривать как разновидность деформируемых.

Деформируемые и литейные сплавы можно разделить на термически упрочняемые и термически неупрочняемые. В свою очередь термическое упрочнение может достигаться закалкой с последующим естественным или искусственным старением.

Все применяемые в промышленности сплавы можно также разбить по системам, в которых основные легирующие компоненты будут определять типичные для данной системы физические и химические свойства. По существу общность свойств сплавов одной системы будет определяться общностью фазового состава.

Кроме основных определяющих элементов, в сплавы одной системы могут входить различные добавки других элементов, которые придают сплаву какие-то новые свойства, но не изменяют их основной природы.

В табл. 1.8 и 1.9 приведен химический состав основных промышленных алюминиевых сплавов, разделенных по системам легирования.

Таблица 1.8. Состав основных промышленных деформируемых алюминиевых сплавов (остальное – алюминий, примеси не указаны)

Группа	Система	Марка сплава*	Компоненты, %					
			Cu	Mg	Mn	Zn	Si	прочие
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Al–Mn	АМц	–	–	1,0...1,6	–	–	–
2	Al–Mg	АМг1	–	0,4...1,7	–	–	–	–
		АМг2	–	1,8...2,8	0,2...0,6	–	–	–
		АМг3	–	3,2...3,8	0,3...0,6	–	0,5...0,8	–
		АМг5	–	4,8...5,8	0,3...0,8	–	–	(0,02...0,10)Ti; (0,0002...0,005)Be
		АМг6	–	5,8...6,8	0,5...0,8	–	–	(0,02...0,10)Ti; (0,0002...0,005)Be
3	Al–Cu–Mn	1201	5,8...6,8	–	0,2...0,4	–	–	(0,02...0,1)Ti; (0,1...0,25)Zr; (0,05...0,15)V
4	Al–Cu–Mg	Д18	2,2...3,0	0,2...0,5	–	–	–	–
		В 65	3,9...4,5	0,15...0,3	0,3...0,5	–	–	–
		Д1	3,8...4,8	0,4...0,8	0,4...0,8	–	–	–
		Д16,	3,8...4,9	1,2...1,8	0,3...0,9	–	–	–
		Д16ч	–″–	–″–	–″–	–	–	–
		1163	3,6...4,5	1,2...1,6	0,4...0,8	–	–	–
		Д19	3,8...4,3	1,7...2,3	0,5...1,0	–	–	(0,0002...0,005)Be
		АК4-1	1,9...2,7	1,2...1,8	–	–	–	(0,8...1,4)Fe; (0,8...1,4)Ni; (0,02...0,1)Ti
		АК4-1ч	–″–	–″–	–	–	–	(0,8...1,4)Fe; (0,8...1,4)Ni; (0,02...0,1)Ti
		ВАД1	3,8...4,5	2,3...2,7	0,35...0,8	–	–	(0,0002...0,005)Be; (0,02...0,1)Ti; (0,07...0,2)Zr
5	Al–Mg–Si	АВ	0,1...0,5	0,45...0,9	0,15...0,35	–	0,5...1,2	–
		АД31	–	0,4...0,9	–	–	0,3...0,7	–
		АД33	0,15...0,4	0,8...1,2	–	–	0,4...0,8	(0,15...0,35)Cr
		АД35	–	0,8...1,4	0,5...0,9	–	0,8...1,2	–

Продолжение табл. 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	Al–Cu–Mg–Si	АК6	1,8...2,6	0,4...0,8	0,4...0,8	–	0,7...1,2	–
		АК8	3,9...4,8	0,4...0,8	0,4...1,0	–	0,6...1,2	–
		АК4	1,9...2,5	1,4...1,8	–	–	0,5...1,2	(0,8...1,3)Fe; (0,8...1,3)Ni
7	Al–Zn–Mg	1915	до 0,8	1,3...1,8	0,2...0,6	3,4...4,0	–	(0,08...0,2)Zr; (0,06...0,2)Cr
		1925	–	1,3...1,8	0,2...0,7	3,4...4,0	–	(0,1...0,2)Zr
8	Al–Zn–Mg–Cu	В93	0,8...1,2	1,6...2,2	–	6,5...7,3	–	(0,2...0,4)Fe
		В93пч	0,8...1,2	1,6...2,2	–	6,5...7,3		(0,2...0,4)Fe
		В95	1,4...2,0	1,8...2,8	0,2...0,6	5,0...7,0	–	(0,1...0,25)Cr
		В95пч	1,4...2,0	1,8...2,8	0,2...0,6	5,0...6,5	–	(0,1...0,25)Cr
		В95оч	–″–	–″–	–″–	–″–	–	–″–
		В96ц	2,0...2,6	2,3...3,0	–	8,0...9,0	–	(0,1...0,2)Zr
		В96ц-3	1,4...2,0	1,7...2,3	–	7,6...8,6	–	(0,1...0,2)Zr
9	Al–Mg–Li	1420	–	4,5...6,0	–	–	–	(1,9...2,3)Li; (0,08...0,15)Zr
10	Al–Cu–Li	1450	2,6...3,3	–	–	–	–	(1,8...2,3)Li; (0,09...0,14)Zr, Ce, Ti, Be
11	Al–Cu–Mg–Li	1440	1,2...1,9	0,6...1,1	–	–	–	(2,1...2,6)Li; (0,1...0,2)Zr, Ti, Be
		1441	1,6...2,0	0,7...1,1	–	–	–	(1,7...2,0)Li; (0,04...0,16)Zr; (0,01...0,4)Mn, Ti, Ni
12	Al–Al_2O_3	САП1	–	–	–	–	–	(6...8)Al_2O_3
		САП2	–	–	–	–	–	(9...12)Al_2O_3

Примечания:
сплавы Д16, Д16ч, 1163 различаются допустимым содержанием примесей Fe и Si; сплавы АК4-1 и АК4-1ч различаются допустимым содержанием примесей Si, Mn и Zn; в сплаве 1925 по сравнению с 1915 допускается более высокое содержание примесей Fe, Si и Cu; сплавы В93 и В93пч различаются допустимым содержанием примеси Si; сплавы В95, В95пч, В95оч различаются допустимым содержанием примесей Fe и Si.

Долгое время в маркировке алюминиевых сплавов не было единой системы. Разные организации, присваивая буквенно-цифровые марки сплавам, руководствовались разными принципами. Есть марки, которые характеризуют состав сплава: АМг2 (алюминий – магний около 2 %), АМц – (алюминий – марганец). Другие марки отражают технологию получения изделий: АЛ2, АЛ4, АЛ7, где буквы АЛ

Таблица 1.9. Состав основных промышленных алюминиевых литейных сплавов (остальное – алюминий)

Группа	Система	Марка сплава	Компоненты, %						
			Si	Mg	Cu	Zn	Mn	Ni	прочие
1	Al–Si	АК12 (АЛ2)	10,0...13,0	–	–	–	–	–	–
2	Al–Si–Mg	АК9ч (АЛ4)	8,0...10,5	0,17...0,3	–	–	0,2...0,5	–	–
		АК7ч (АЛ9)	6,0...8,0	0,2...0,4	–	–	–	–	–
		АК8л (АЛ34)	6,5...8,5	0,35...0,55	–	–	–	–	(0,1...0,3)Ti; (0,15...0,4)Be
3	Al–Si–Mg–Cu	АК5М (АЛ5)	4,5...5,5	0,35...0,6	1,0...1,5	–	–	–	–
		АК8М (АЛ32)	7,5...9,0	0,3...0,5	1,0...1,5	–	0,3...0,5	–	(0,1...0,3)Ti
		АК12М2МгН (АЛ25)	11,0...13,0	0,8...1,3	1,5...3,0	–	0,3...0,6	0,8...1,3	(0,05...0,2)Ti
		АК21М2,5Н2,5	20,0...22,0	0,2...0,5	2,2...3,0	–	0,2...0,4	2,2...2,8	(0,1...0,3)Ti; (0,2...0,4)Cr
4	Al–Cu	АЛ7	–	–	4,0...5,0	–	–	–	–
		АМ5 (АЛ19)	–	–	4,5...5,3	–	0,6...1,0	–	(0,15...0,35)Ti
		АМ4,5Кд (ВАЛ10)	–	–	4,5...4,9	–	0,35...0,8	–	(0,15...0,35)Ti; (0,07...0,25)Cd
		ВАЛ14	–	–	4,5...5,0	–	0,5...0,9	–	(0,15...0,35)Ti; (0,04...0,12)Cd; (0,05...0,25)Zr
		АЛ33 (ВАЛ1)	–	–	5,5...6,2	–	0,6...1,0	0,8...1,2	(0,05...0,2)Zr; (0,15...0,3)Ce
5	Al–Mg	АМг5К (АЛ13)	0,8...1,3	4,5...5,5	–	–	0,1...0,4	–	–
		АМг5Мц (АЛ28)	–	4,8...6,3	–	–	0,4...1,0	–	(0,05...0,15)Ti
		АМг6л (АЛ23)	–	6,0...7,0	–	–	–	–	(0,05...0,15)Ti; (0,05...0,2)Zr; (0,02...0,1)Be
		АМг10 (АЛ27)	–	9,5...10,5	–	–	–	–	(0,05...0,15)Ti; (0,05...0,2)Zr; (0,05...0,15)Be
6	Al–Zn–Mg	АЦ4Мг (АЛ24)	–	1,5...2,0	–	3,5...4,5	0,2...0,5	–	(0,1...0,2)Ti
		ВАЛ12	–	2,0...2,8	1,0...1,5	6,5...7,5	–	–	(0,1...0,2)Ti; (0,1...0,2)Zr

показывают, что сплав литейный, цифры после букв – порядковые номера сплавов, не несущие никакой полезной информации о сплаве; АК4, АК6 – алюминиевые сплавы для ковки. В марках многих сплавов отражена организация-разработчик: ВАЛ10, ВАЛ14 – литейные сплавы, разработанные в ВИАМе, ВАД1 – деформируемый сплав, разработанный в ВИАМе.

В 70-х годах XX столетия в Министерстве авиационной промышленности была предпринята попытка ввести единую цифровую систему маркировки алюминиевых сплавов, которая могла быть распространена и на другие сплавы. В соответствии с этой системой первая цифра показывает основу сплава (для алюминия 1), вторая цифра обозначает систему легирования (показывает основные легирующие компоненты), третья и четвертая цифры – порядковый номер сплава, при этом для деформируемых сплавов последняя цифра должна быть 0 или нечетное число, для литейных сплавов – четное число. Таким образом, главная информация о составе сплава определяется второй цифрой марки. Для цифр, стоящих в марке на втором месте, приняты следующие обозначения: 0 – легирующих элементов нет, есть только примеси, т.е. обозначение разных сортов алюминия; 1 – сплавы системы Al–Cu–Mg, т.е. сплавы, в которых основными легирующими элементами являются Cu и Mg; 2 – сплавы системы Al–Cu–Mn; 3 – сплавы системы Al–Mg–Si и Al–Mg–Si–Cu; 4 – сплавы, легированные литием, а также малорастворимыми в алюминии компонентами Mn, Cr, Zr и др.; 5 – сплавы системы Al–Mg; 9 – сплавы системы Al–Zn–Mg и Al–Zn–Mg–Cu. Цифры 6, 7, 8 (на втором месте) для маркировки алюминиевых сплавов пока не используются. Цифровая маркировка применяется для деформируемых алюминиевых сплавов, разработанных в течение последних 40 – 45 лет; сплавы, разработанные ранее, также имеют цифровую маркировку, но она не получила распространения в производственной практике. Для литейных алюминиевых сплавов цифровая маркировка вообще не нашла применения. Для литейных алюминиевых сплавов ГОСТом 1583-89 введена единая система буквенно-цифровой маркировки, аналогичная применяемой для сталей: первая буква А показывает Al, последующие буквы – основные легирующие компоненты (К – кремний, М – медь, Мг – магний, Мц – марганец, Н – никель, Ц – цинк); числа, стоящие после букв, показывают среднее содержание данного компонента в % (по массе); если содержание компонента меньше единицы, буква, обозначающая данный компонент в марке, как правило (за редким исключением), не указывается. ГОСТ 1583–93 предусматривает обозначение сплавов буквенно-цифровой маркой с указанием в скобках старой марки.

Буквы ч (чистый) или оч (особой чистоты) как для деформируемых, так и для литейных сплавов указывают на повышенную чистоту сплавов по примесям железа и кремния.

Как видно из табл. 1.8 и 1.9, три легирующих компонента (медь, магний и кремний) входят (порознь или совместно) в бóльшую часть промышленных сплавов.

Если принять общее число деформируемых сплавов за 100%, то на сплавы систем алюминия с Cu, Mg и Si (Al–Mg, Al–Cu, Al–Mg–Si, Al–Cu–Si, Al–Cu–Mg, Al–Cu–Mg–Si) приходится более 80%. Учитывая, что кремний содержится во всех сплавах, так как он – неизбежная примесь в чистом алюминии, то по существу 80% всех технических алюминиевых сплавов относятся к четверной системе Al–Cu–Mg–Si.

Как известно, четверную систему представляют в виде тетраэдра. Концентрационный тетраэдр для сплавов системы Al–Cu–Mg–Si приведен на рис. 1.25. Вершины тетраэдра соответствуют чистым металлам (Al, Cu, Mg, Si), его ребра – двойным системам Al–Cu, Al–Mg, Al–Si, Cu–Si, Cu–Mg и Mg–Si, а его грани – тройным системам Al–Cu–Mg, Al–Mg–Si, Al–Cu–Si и Cu–Mg–Si.

В рассматриваемых четверных сплавах могут быть двойные интерметаллиды Mg_2Si, θ (Al_2Cu) и β (Al_3Mg_2).

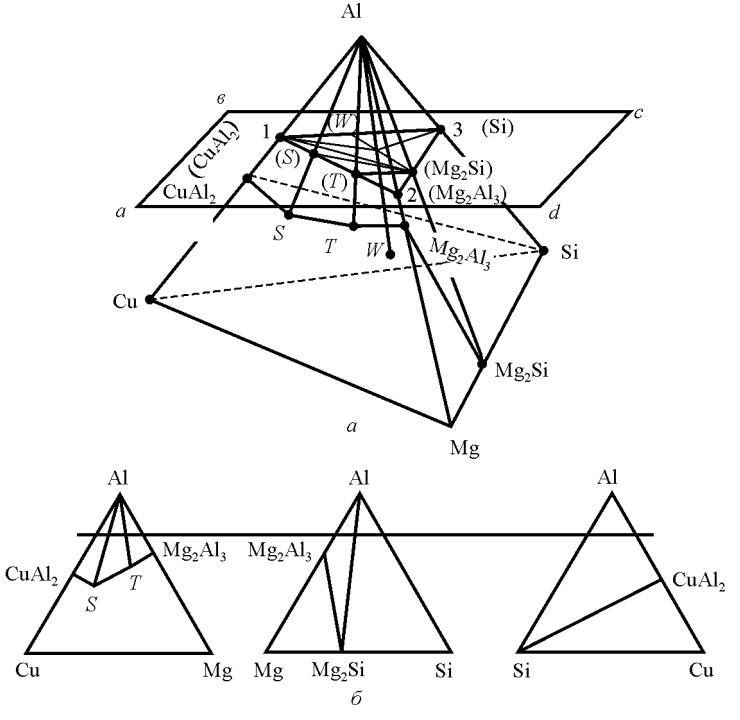


Рис. 1.25. Тетраэдр четверной системы Al–Cu–Mg–Si (*а*) и составляющие его тройные системы (*б*)

В системе Al–Si соединений не образуется. В системе Al–Cu–Mg имеются два тройных соединения S (Al_2CuMg) и T (Al_6CuMg_4), в результате чего она разбивается на три вторичные системы: Al–$CuAl_2$–S; Al–S–T и Al–T–Al_3Mg_2.

В системе Al–Mg–Si тройных соединений нет, но разрез Al–Mg_2Si квазибинарный, поэтому со стороны алюминия она разбивается на две вторичные системы: Al–Al_3Mg_2–Mg_2Si и Al–Mg_2Si–Si.

В системе Al–Cu–Si нет тройных соединений и структура этих сплавов определяется, помимо твердого раствора на основе алюминия, фазами Al_2Cu и Si. Кроме того, в системе Al–Cu–Mg–Si имеется четверное соединение W. В итоге четверная система Al–Cu–Mg–Si в богатой алюминием области разбивается на шесть вторичных четырехгранников.

Состав и структуру алюминиевых сплавов при комнатной температуре можно наглядно описать треугольником соотношения компонентов в системе Al–Cu–Mg–Si (рис. 1.26). Этот треугольник есть сечение тетраэдра Al–Cu–Mg–Si плоскостью *abcd*, параллельной треугольнику Cu–Mg–Si вблизи от вершины тетраэдра, соответствующей 100% Al (см. рис. 1.25). Плоскость пересекают шесть четырехгранников, сходящихся в вершине алюминия. Все треугольники на рис. 1.26 представляют собой сечения плоскостью четырехгранников, которые определяют сосуществующие фазы в системе Al–Cu–Mg–Si. По правилу фаз внутри каждого четырехгранника сосуществуют четыре фазы. В сплавах Al–Cu–Mg–Si могут сосуществовать следующие комбинации фаз[1]: Al–Al_2Cu–Si–W, Al–Al_2Cu–W–Mg_2Si, Al–Al_2Cu–Mg_2Si–S, Al–S–Mg_2Si–T, Al–T–Mg_2Si–Al_3Mg_2 и Al–W–Mg_2Si–Si.

В этом треугольнике (см. рис. 1.26) все двойные сплавы лежат в вершинах треугольника, тройные сплавы – на его сторонах, а четверные сплавы – на плоскости. Чтобы указать какой-либо сплав на этом треугольнике,

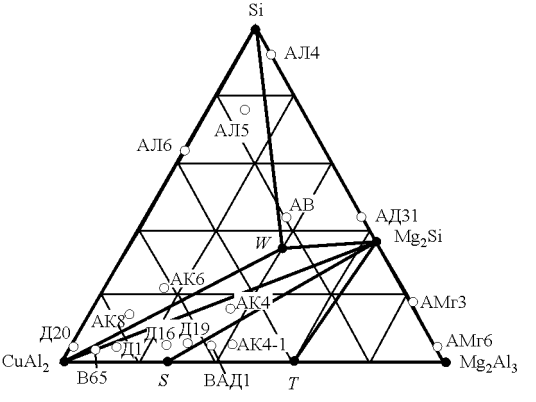


Рис. 1.26. Треугольник соотношения концентраций и фазового состава сплавов системы Al–Cu–Mg–Si

[1]При комнатной температуре растворимость легирующих элементов в алюминии мала, поэтому указаны чистые металлы и интерметаллиды, а не твердые растворы.

нужно сумму компонентов (Cu, Mg, Si) приравнять к 100% и разделить пропорционально содержанию каждого компонента. Например, сплав АК4 содержит 2,2% Cu, 1,6% Mg и 0,75% Si. Следовательно, 2,2 + 1,6 + 0,75 = 4,55%. Составим три пропорции:

$$\begin{array}{l} 4{,}55 - 100, \\ 2{,}2 - x_1; \end{array} \qquad x_1 = \frac{2{,}2 \cdot 100}{4{,}55} = 48{,}3;$$

$$\begin{array}{l} 4{,}55 - 100, \\ 1{,}6 - x_2; \end{array} \qquad x_2 = \frac{1{,}6 \cdot 100}{4{,}55} = 35{,}2;$$

$$\begin{array}{l} 4{,}55 - 100, \\ 0{,}75 - x_3, \end{array} \qquad x_3 = \frac{0{,}75 \cdot 100}{4{,}55} = 16{,}5.$$

Сумма 48,3 + 35,2 + 16,5 = 100.

Значит, в сплаве АК4 содержание компонентов соответствует отношению, %: Cu : Mg : Si = 48,3 :35,2 :16,5.

Теперь, как и в обычном концентрационном треугольнике, находим точку, соответствующую этому соотношению (см. рис. 1.26). Сплав АК4 попадает в элементарный тетраэдр $Al–Al_2Cu–Mg_2Si–S$. По треугольнику соотношений можно оценить качественное соотношение масс фаз так же, как и в трехфазной области тройной системы. На рис. 1.26 указаны фигуративные точки всех сплавов систем Al–Cu, Al–Si, Al–Mg, Al–Cu–Mg, Al–Mg–Si, Al–Cu–Si и Al–Cu–Mg–Si.

Обращает на себя внимание большая устойчивость соединения Mg_2Si, которое сосуществует со всеми шестью остальными фазами системы Al–Cu–Mg–Si и входит в пять элементарных тетраэдров.

Сплавы систем Al–Cu, Al–Cu–Mg (Д20, В65, Д1, Д18, Д16, Д19, ВАД1) имеют основные фазы-упрочнители Al_2Cu и *S*. Неизбежная примесь кремния приводит к появлению менее эффективной упрочняющей фазы Mg_2Si. На рис. 1.26 перечисленные сплавы нанесены на треугольнике соотношений с учетом содержания в них кремния.

Если в сплав системы Al–Cu–Mg вводить отдельно железо или никель, то они свяжут медь в тройные соединения Al_7Cu_2Fe и Al_6Cu_3Ni. В алюминиевых сплавах растворимость любого сложного химического соединения определяется растворимостью наименее растворимого компонента. В соответствии с этим правилом соединения Al_7Cu_2Fe и Al_6Cu_3Ni нерастворимы в алюминии, поэтому отдельные присадки железа или никеля уменьшают растворимость меди и тем самым снижают эффект термической обработки. При со-

вместном присутствии (например, в сплаве АК4-1) железо и никель связываются в соединение $FeNiAl_9$ и поэтому не препятствуют растворимости медных соединений $CuAl_2$ и *S*. Это позволяет отнести сплав АК4-1 к системе Al–Cu–Mg.

К системе Al–Mg–Si отнесены сплавы типа авиаль (АВ, АД31) и АК9ч (АЛ4). Сплавы АД31 и АК9ч (АЛ4) не содержат меди и их фазовый состав $\alpha + Mg_2Si + Si$. Эти сплавы хорошо термически упрочняются, так как избыток кремния не снижает растворимости Mg_2Si. Сплав АВ содержит десятые доли процента меди, но это количество меди находится в твердом растворе и фаза *W* не образуется. Фазовый состав сплава $\alpha + Mg_2Si$. Если при том же соотношении Cu : Mg : Si увеличить степень легирования, то в конечном итоге появится и фаза *W*.

Типичные представители сплавов системы Al–Cu–Mg–Si АК6 и АК8 с основными упрочняющими фазами *W* и Al_2Cu.

На примере сплавов Al–Cu–Mg–Si показано, что наиболее общий принцип классификации сплавов должен быть основан на анализе фазового состава. Подобный анализ применим для сплавов и всех других систем.

1.9. ТЕХНИЧЕСКИЙ АЛЮМИНИЙ

Первичный алюминий в России производят по ГОСТ 11069–2001. Химический состав алюминия, соответствующий этому ГОСТу, приведен в табл. 1.10. Заводы по производству алюминия выпускают алюминий в виде чушек массой 20 и 1000 кг, а также в виде круглых слитков для прессования и плоских слитков для листовой прокатки.

Т а б л и ц а 1.10. Марки первичного алюминия (по ГОСТ 11069–2001)

Марка	Химический состав, %				Марка	Химический состав, %			
	Al	примеси, не более				Al	примеси, не более		
		Fe	Si	всего			Fe	Si	всего
Высокой чистоты					*Технической* чистоты				
А995	99,995	0,0015	0,0015	0,005	А85	99,85	0,08	0,06	0,15
А99	99,99	0,003	0,003	0,010	А8	99,8	0,12	0,10	0,20
А97	99,97	0,015	0,015	0,03	А7	99,7	0,16	0,15	0,30
А95	99,95	0,030	0,030	0,05	А6	99,6	0,25	0,18	0,40
					А5	99,5	0,30	0,25	0,50
					А5Е*	99,5	0,35**	0,12	0,50
					А0	99,0	1,00	0,95	1,0

* Сумма Ti + V + Mn + Cr < 0,015%.
** Железа не менее 0,18%.

Т а б л и ц а 1.11. Механические свойства листов из технического алюминия марок АД00, АД0, АД

Состояние листа	Толщина листа, мм	$\sigma_в$, МПа	δ,%
		не менее	
Отожженное	1...10	60	28
Нагартованное	4...10	130	5
Горячекатаное	5...10,5	70	15

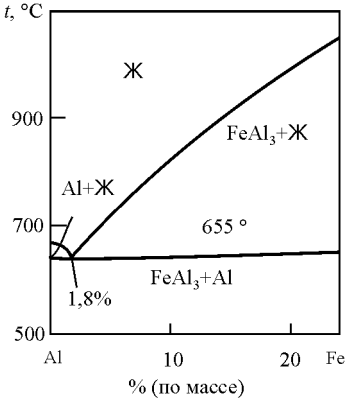
Из технического алюминия изготовляют листы, проволоку, прутки. Основная продукция – листы, они составляют около 60% всей листовой продукции, выпускаемой металлургическими заводами по обработке алюминиевых сплавов. Марки деформированного алюминия и свойства листов приведены в табл. 1.11.

Буква Е в марках первичного алюминия показывает, что алюминий предназначен для электротехнических целей. В таком алюминии жестко ограничивается допустимое содержание примесей титана, ванадия, марганца и хрома, которые сильно снижают электропроводность (см. рис. 1.1). Марки АД00, АД0 и АД деформируемого алюминия по допустимому суммарному содержанию примесей железа и кремния соответствуют маркам первичного алюминия А7, А5 и А0. Отличие заключается только в том, что в марках деформируемого алюминия в более широких пределах допускается изменение соотношения в содержаниях примесей железа и кремния.

Основные примеси в алюминии – железо и кремний. На рис. 1.27 приведена диаграмма состояния системы Al–Fe. Железо – практически не растворимый в алюминии элемент. При ничтожно малых его содержаниях в структуре алюминия появляется эвтектика $Al+Al_3Fe$. Соединение Al_3Fe выделяется в виде игл, служащих готовыми надрезами в металле, и поэтому железо снижает пластические свойства алюминия. Железо уменьшает также коррозионную стойкость алюминия.

Кремний не образует с алюминием химических соединений (рис. 1.28) и присутствует в сплавах алюминия в свободном состоянии. Но по своим физическим свойствам кремний близок к химическим соединениям; он обладает высокой твердостью (HRC 106) и так же, как и они, хрупок.

Несмотря на заметную и переменную растворимость, кремний не придает алюминию способности к упрочнению термической обработкой, что связано с неблагоприятным характером распада твердого раствора кремния в алюминии. Растворяясь в алюминии, кремний несколько упрочняет его, незначительно снижая при этом пластические свойства. Алюминиевый сплав, содержащий даже 10...12% Si, остается достаточно пластичным.



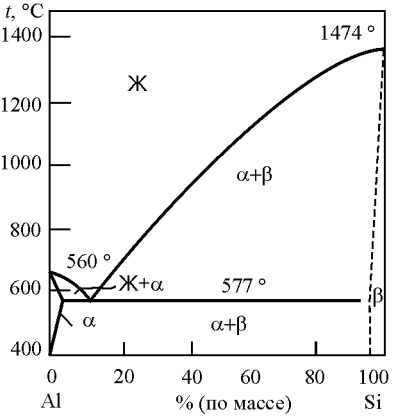


Рис. 1.27. Диаграмма состояния системы Al–Fe

Рис. 1.28. Диаграмма состояния системы Al–Si

Железо и кремний определяют уровень механических свойств алюминия. Временное сопротивление разрыву алюминия высокой чистоты (99,998%) составляет 40 МПа, а технического алюминия чистотой 99,7% – 70...80 МПа. Технический алюминий очень пластичен, он выдерживает холодную деформацию до 99%, его свойства приведены в табл. 1.11.

Промышленный алюминий, по существу, является тройным сплавом Al–Fe–Si. Если в алюминии одновременно присутствуют железо и кремний, то могут образоваться два тройных химических соединения α (Al–Fe–Si) и β (Al–Fe–Si). На рис. 1.29 приведена диаграмма состояния сплавов Al–Fe–Si.

Соединения α и β практически не растворимы в алюминии. Они обладают высокой хрупкостью и снижают коррозионную стойкость алюминия и его пластичность. Размер выделений этих фаз уменьшается с увеличением скорости охлаждения. Современные методы литья (непрерывное литье с подачей воды на слиток) обеспечивают их достаточное измельчение.

На рис. 1.30 приведены типичные структуры литого алюминия. В соответствии с тройной диаграммой состояния алюминий–железо–кремний для технического алюминия можно ожидать трех фазовых составов: Al+Si+β (Al–Fe–Si), Al+α (Al–Fe–Si)+β (Al–Fe–Si) и Al+α

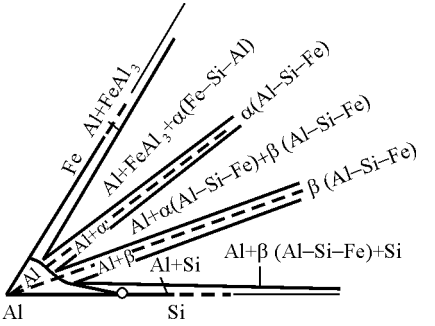


Рис. 1.29. Схема фазового состава сплавов Al–Fe–Si (А.А. Бочвар)

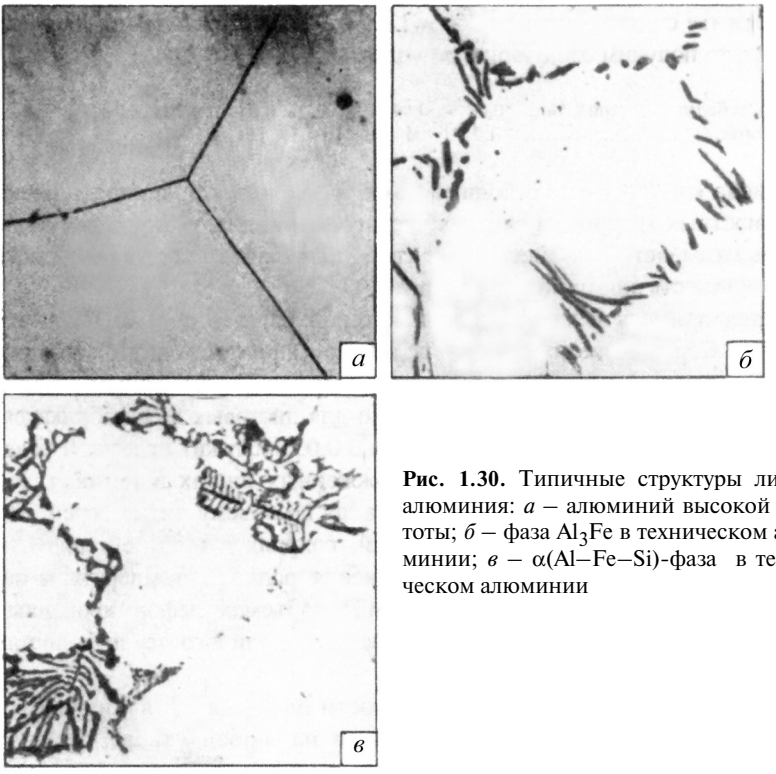


Рис. 1.30. Типичные структуры литого алюминия: *а* – алюминий высокой чистоты; *б* – фаза Al_3Fe в техническом алюминии; *в* – α(Al–Fe–Si)-фаза в техническом алюминии

(Al–Fe–Si)+$FeAl_3$. Двухфазные области Al+Si, Al+α (Al–Fe–Si), Al+β (Al–Fe–Si), Al+Al_3Fe очень узки, поэтому двухфазная структура в реальных марках алюминия встречается очень редко.

Соединению β (Al–Fe–Si) приписывают формулу Al_5FeSi (или $Al_9Fe_2Si_2$). Отношение содержания железа к кремнию в этом соединении равно двум. При соотношении содержания железа и кремния менее двух, т.е. правее разреза Al–β (Al–Fe–Si), в диаграмме состояния Al–Fe–Si кристаллизуется эвтектика Al–β (Al–Fe–Si)–Si с температурой плавления 576 °С. В этом случае резко возрастает интервал кристаллизации, так как температура начала кристаллизации технического алюминия остается близкой к 660 °С. Из-за широкого интервала кристаллизации алюминий становится горячеломким. Горячеломкость – это склонность к образованию трещин при температурах твердо-жидкого состояния под воздействием внутренних напряжений, возникающих как следствие неравномерной усадки кристаллизующегося металла. Склонность к горячеломкости возрастает с увеличением интервала кристаллизации.

Для исключения горячеломкости соотношение Fe : Si следует поддерживать больше двух. Как показывает заводская практика, для устранения склонности технического алюминия к образованию горячих трещин отношение Fe : Si достаточно поддерживать даже на более низком уровне (1,3...1,5).

Кристаллизация эвтектики Al–β (Al–Fe–Si)–Si приводит к появлению в структуре технического алюминия свободного, не связанного в соединения, кремния. Количество свободного кремния можно подсчитать по формуле

$$A = B - C/2,$$

где A – содержание свободного кремния, %; B – содержание кремния в алюминии; C – содержание железа в алюминии.

Увеличение содержания свободного кремния в алюминии свидетельствует об увеличении количества легкоплавкой эвтектики и его склонности к образованию горячих трещин. Увеличение количества свободного кремния также ухудшает технологичность алюминия при сварке.

Третья примесь в алюминии, на которой следует остановиться, – это марганец. Содержание марганца в первичном алюминии ничтожно, примесь марганца появляется при получении слитков с применением отходов обрабатывающих цехов. Это особо важно для листовых полуфабрикатов. Примесь марганца в количестве примерно 0,05% служит причиной появления аномально крупного зерна в отожженных листах алюминия, так как неоднородность распределения марганца по объему литых зерен, вызванная внутрикристаллитной ликвацией, сохраняется после горячей и холодной деформации, что приводит к неоднородности температуры начала рекристаллизации в различных микрообъемах деформированных зерен и формированию крупного рекристаллизованного зерна в листах при медленном нагреве при отжиге.

Независимо от степени неоднородности деформации в микрообъемах, в алюминии, как у любых сплавов на любой основе, крупное зерно после отжига образуется при критических степенях холодной деформации. Склонность к росту зерна при критических степенях деформации можно уменьшить, увеличив легированием гетерогенность алюминия при одновременном уменьшении неравномерности химического состава в микрообъемах. Это достигается одновременным легированием алюминия титаном и марганцем. Комбинация перитектической схемы кристаллизации (алюминий – титан) и эвтектической (алюминий – марганец) приводит к тому, что первично кристаллизующийся твердый раствор в условиях неравновесной кристаллизации на первых стадиях оказывается обогащенным титаном и обедненным марганцем, а в последних стадиях

наоборот. Это и выравнивает физико-химические свойства отдельных микрообъемов. Такими свойствами обладает близкий к чистому алюминию сплав, содержащий в среднем 0,15% Ti и 0,3% Mn. Этот сплав применяют для плакировки листов из сплавов типа дуралюмин вместо чистого алюминия, так как он обеспечивает хорошую защиту от коррозии и не приводит к получению крупного зерна, которое может образоваться в чистом алюминии.

Мелкое зерно отожженного алюминия обеспечивает большую технологическую пластичность при операциях холодного деформирования и получение гладкой матовой поверхности после холодной деформации.

Приведенные в табл. 1.12 данные позволяют оценить условия получения отожженных листов алюминия с мелким рекристаллизованным зерном и наилучшей способностью к глубокой вытяжке при холодной штамповке.

Измельчению зерна способствуют, прежде всего, гомогенизация слитка и высокая скорость нагрева листов при отжиге. Выравнивание состава, т.е. ликвидация последствий дендритной ликвации при гомогенизации, создает условия равномерной деформации при холодной прокатке. Увеличение скорости нагрева при отжиге приводит к равномерной рекристаллизации по всему объему сплава. Последний способ измельчения зерна применим ко всем сплавам.

Т а б л и ц а 1.12. Зависимость среднего диаметра зерна отожженного листового алюминия от содержания примесей, термической обработки и условий прокатки

Содержание примесей, % (по массе)	Толщина листа, мм	Температура горячей прокатки*, °С	Средний диаметр зерна, мкм, при скорости нагрева при отжиге	
			высокая**	низкая***
	Гомогенизация при 550...570 °С, 20 ч			
(0,1...0,15) Si;	2,0	530/420	60	70
(0,2...0,25) Fe		340/295	70	70
	0,5	530/420	70	80
		340/295	80	250
	Без гомогенизации			
(0,1...0,15) Si;	2,0	530/420	60	100
(0,2...0,25) Fe		340/295	180	300
	0,5	530/420	80	100
		340/295	200	800
0,15 Si;	2,0	530/420	60	60
0,62 Fe		340/295	80	250
	0,5	530/420	80	80
		340/295	90	300

* В числителе – температура начала, в знаменателе – температура окончания прокатки.
** Нагрев до 400 °С за 1...2 мин.
*** Нагрев до 400 °С за 6 ч.

Высококачественный отожженный листовой алюминий, кроме хорошей пластичности, должен обладать изотропными свойствами. Это важно для холодной деформации, особенно для операции типа вытяжки. На рис. 1.31 приведена форма стакана, полученного вытяжкой из алюминиевого диска. Как видно из схемы, высота стакана неодинакова. Под углом 45° к направлению прокатки высота (H_{max}) наибольшая. Разность высот H_{max} и H_{min}, выраженная в процентах от H_{max}, определяет склонность металла к образованию фестонов (степень фестонистости), которая зависит от текстуры рекристаллизации. Если способность к глубокой вытяжке можно однозначно определить размером рекристаллизованного зерна, то этого нельзя сказать о склонности к образованию фестонов. В табл. 1.13 приведены данные о склонности к образованию фестонов отожженного листового алюминия в зависимости от гомогенизации и температуры горячей прокатки.

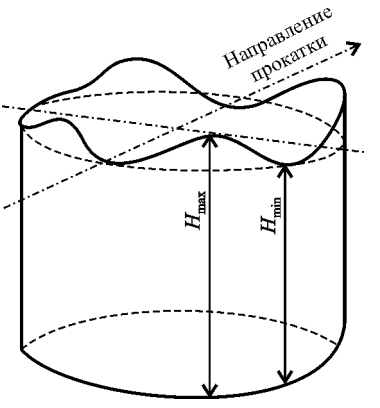


Рис. 1.31. Форма стакана, полученного вытяжкой из алюминиевого диска

Решающее влияние на уменьшение фестонистости оказывает гомогенизация. Добавки цинка и титана склонности алюминия к образованию фестонов не изменяют. Весьма эффективной добавкой оказалось железо. Оно снижает горячеломкость алюминия, облегчает получение мелкого рекристаллизованного зерна и уменьшает фестонистость. Иногда для особо трудной вытяжки применяют алюминий с повышенным содержанием железа (до 0,5%).

Влияние указанных факторов в первую очередь связано с дендритной ликвацией, в процессе которой в техническом алюминии участвует главным образом кремний, так как его растворимость в алюминии заметна, а железо практически нерастворимо. Связывая кремний в нерастворимое соединение, железо уменьшает количест-

Т а б л и ц а 1.13. Степень фестонистости листов алюминия в зависимости от технологии их получения

Состояние слитка перед горячей прокаткой	Степень фестонистости, %, при температуре горячей прокатки, °С	
	начало 520; конец 420	начало 350; конец 320
Гомогенизированное (550...570 °С, 20 ч)	2,2	2,3
Негомогенизированное	5,7	6,7

во растворяющегося кремния и тем самым снижает степень ликвации, что создает большую химическую однородность твердого раствора. К этому же приводит и выравнивание диффузии при гомогенизации.

Полностью изотропные листы можно получить, применяя перед отжигом холодную прокатку в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Такой прием не приводит к получению текстуры деформации. При холодной прокатке в одном направлении с анизотропией свойств, как показано выше, приходится бороться другими средствами.

В табл. 1.14 приведены механические свойства рулонного отожженного алюминия. Временное сопротивление разрыву листов колеблется несущественно и без какой-либо определенной закономерности. Относительное удлинение изменяется существенно и вполне закономерно. Наибольшее относительное удлинение, независимо от варианта обработки, получается в направлении под углом 45° к направлению прокатки (48,5...49,8%) и наименьшее – в продольном направлении (39,2...43,0%).

Для получения высококачественных отожженных листов из алюминия необходимо, чтобы содержание примесей в алюминии соответствовало следующим требованиям.

1. Содержание железа (при любой сумме железа и кремния) должно в 1,2–1,5 раза превышать содержание кремния. Это будет устранять горячеломкость, уменьшать склонность к росту зерна при рекристаллизационном отжиге, улучшать пластичность в холодном состоянии и увеличивать изотропность свойств.

2. Необходима присадка (0,02...0,05%) Ti, что также улучшает структуру в рекристаллизованном состоянии.

3. Примесь марганца не должна превышать 0,03%, так как бóльшие содержания приводят к аномальному росту зерна при рекристаллизационном отжиге.

4. Содержание водорода должно быть минимальным: не более 0,20 $см^3$/100 г Al. Это позволит избежать газовых пузырей после отжига.

Таблица 1.14. Механические свойства отожженного алюминия в зависимости от направления вырезки образцов

Состояние слитка перед горячей прокаткой	Температура горячей прокатки, °С		Вдоль прокатки		Поперек прокатки		Под углом 45° к направлению прокатки	
	начало	конец	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %
После гомогенизации	520	400	84	42,6	81	47,0	83	49,2
(550...570 °С, 20 ч)	350	270	87	39,2	82	47,5	80	49,8
Без гомогенизации	520	400	82	43,0	81	43,1	83	48,5
	350	270	80	41,5	80	42,0	79	49,3

1.10. ТЕРМИЧЕСКИ НЕУПРОЧНЯЕМЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ

Сплавы системы Al–Mn (АМц)

Сплавы системы Al–Mn широко применяют в промышленности, так как они обладают повышенной по сравнению с алюминием прочностью, высокой пластичностью и технологичностью, высокой коррозионной стойкостью, хорошо свариваются. Из сплавов этой системы получают в основном листовую продукцию и в меньшей степени трубы.

Марганец образует с алюминием ряд соединений. Наиболее богатое алюминием соединение Al_6Mn образует с ним эвтектику, содержащую 1,95% Mn, кристаллизующуюся при 658,5 °С. Для алюминиевой части диаграммы состояния Al–Mn (рис. 1.32) характерны следующие особенности:

а) очень небольшой температурный интервал кристаллизации первичного твердого раствора на основе алюминия (α-фазы), составляющий всего 0,5...1 °С.

б) довольно высокая растворимость марганца в алюминии при эвтектической температуре, составляющая 1,4% Mn, и резкое ее уменьшение в интервале 550...450 °С, охватывающем весь диапазон температур нагрева под закалку промышленных алюминиевых сплавов.

При быстром охлаждении вместо фазы Al_6Mn кристаллизуется соединение Al_4Mn, переходящее затем при последующих нагревах в стабильное соединение Al_6Mn. Как было отмечено выше, сплавы системы Al–Mn ввиду малой скорости диффузии марганца в алюминии весьма склонны к образованию аномально пересыщенных твердых растворов.

Промышленный сплав системы Al–Mn (его маркируют АМц) содержит от 1 до 1,6% Mn. В действительности, сплав АМц не является двойным, примеси железа и кремния, неизбежные в алюминии, делают его многокомпонентным. Эти примеси, особенно кремний, сильно уменьшают растворимость марганца в алюминии (табл. 1.15).

В чистом алюминии при 500 °С растворяется 0,4% Mn, а в алюминии с 0,1 % Fe и 0,65% Si – всего 0,05% Mn.

Соединение Al_6Mn может растворять в себе значительные количества железа. Этот раствор обознача-

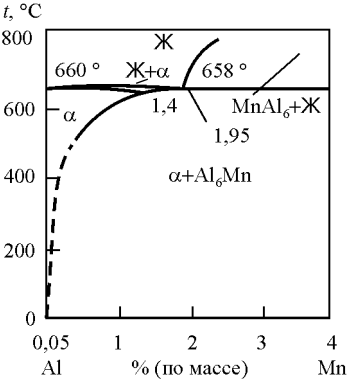


Рис. 1.32. Диаграмма состояния системы Al–Mn

Т а б л и ц а 1.15. Растворимость марганца в алюминии в зависимости от содержания железа и кремния при 1,3% Mn

Сплав	Содержание, %			Сплав	Содержание, %		
	Fe	Si	Mn*		Fe	Si	Mn*
1	0,002	0,002	0,40 /> 1,30	5	0,60	0,70	0,05/0,40
2	0,020	0,020	0,40/1,20	6	0,65	0,10	0,30/0,70
3	0,10	0,10	0,40/0,90	7	0,10	0,65	0,05/0,60
4	0,25	0,25	0,35/0,75				

* Содержание Mn в твердом растворе при 500 (числитель) и 600 °С (знаменатель).

ют $Al_6(MnFe)$. Атомы железа при растворении в Al_6Mn замещают атомы марганца. Максимальная растворимость железа в соединении соответствует половинному замещению, т.е. формуле $Al_6Mn_{1/2}Fe_{1/2}$. Марганец в соединении Al_3Fe растворяется в меньших количествах.

Фаза $Al_6(MnFe)$ кристаллизуется в форме крупных пластинчатых кристаллов, которые резко ухудшают литейные и механические свойства сплавов, затрудняют их обработку давлением.

В сплавах Al–Mn с добавками кремния наряду с кристаллами $A1_6Mn$ и Si может быть тройная фаза T – твердый раствор на основе соединения $Al_{10}Mn_2Si$. Фаза T образует скелетообразные кристаллы.

При одновременном содержании железа и кремния в сплавах Al–Mn может также образоваться фаза AlMnSiFe.

Сплав АМц, несмотря на переменную растворимость марганца в алюминии, термообработкой не упрочняется. Нагревом до 640...650 °С и быстрым охлаждением в сплаве АМц можно получить пересыщенный твердый раствор марганца в алюминии, который распадается при последующих нагревах. Однако даже начальные стадии распада твердого раствора не сопровождаются заметным повышением прочности, что объясняется, по-видимому: 1) относительно невысокой концентрацией марганца в твердом растворе; 2) недостаточной дисперсностью выделений фазы Al_6Mn или промежуточной фазы $Al_{12}Mn$.

Конечной термической обработкой сплава АМц обычно является рекристаллизационный отжиг. Очень высокая пластичность сплава дает возможность значительно упрочнить его холодной деформацией. Листы из сплава АМц выпускают в мягком и полунагартованном состояниях (АМцМ и АМцН2), редко – в нагартованном (Н). Свойства сплава АМц в этих состояниях приведены в табл. 1.16. Мягкие полуфабрикаты получают отжигом нагартованного материала. Марганец сильно повышает температуру рекристаллизации алюминия. При введении в алюминий 1,3% Mn температуры начала и конца рекристаллизации составляют 400 и 450 °С соответственно по сравнению с 200 и 220 °С для технически чистого алюминия, поэтому сплав АМц отжигают при более высоких температурах (450...470 °С), чем алюминий.

Т а б л и ц а 1.16. Типичные механические свойства листов из сплава АМц

Сплав	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	НВ
АМцМ	130	50	23	30
АМцН2	160	130	10	40

Полунагартованные листы можно получить двумя способами: а) неполной нагартовкой отожженных листов и б) неполным отжигом нагартованных листов. Первый способ целесообразно применять для листов средней толщины (1,0...4,5 мм), а второй – для тонких (0,6...0,8 мм).

При производстве мягких листов из сплава АМц встречаются затруднения, связанные с аномальным ростом зерна во время отжига, при степенях деформации больше критической. Аномальный рост зерна в сплаве АМц при отжиге обусловлен неодновременностью процессов рекристаллизации в различных объемах металла, что в свою очередь вызвано неоднородностью структуры сплава.

Малая скорость диффузии марганца в алюминии приводит к сильно выраженной внутридендритной ликвации. Нагрев под горячую прокатку из-за малой скорости диффузии марганца в алюминии также не приводит к выравниванию концентрации твердого раствора, и после горячей и холодной прокатки неоднородность по химическому составу сохраняется. Более того, неоднородность по составу в свою очередь усиливает неравномерность поля внутренних напряжений по объему металла. В итоге рекристаллизация начинается в небольшом числе центров, из которых зерна успевают вырасти до больших размеров, прежде чем начнется рекристаллизация в остальных объемах.

Величину рекристаллизованного зерна можно уменьшить быстрым нагревом нагартованного материала до температуры, превышающей температуру рекристаллизации во всех микрообъемах, гомогенизацией слитка и рациональным легированием.

Гомогенизация слитков – широко распространенный процесс при производстве деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. Однако для сплава АМц требуется необычно высокая температура нагрева при гомогенизации (600...620 °С).

Легирование сплава АМц титаном приводит к измельчению рекристаллизованного зерна. Марганец взаимодействует с алюминием по эвтектической реакции, а титан – по перитектической, вследствие чего эти элементы ликвируют в разных направлениях: марганец обогащает периферию дендритных ветвей, а титан – их центр. В результате этого легирование твердого раствора по сечению дендрита выравнивается, что ведет к более равномерной деформации и рекристаллизации. Рекристаллизованные зерна зарождаются сразу в большом числе центров и возникает мелкозернистая структура.

Сплавы системы Al–Mg (АМг)

Первый отечественный промышленный сплав системы Al–Mg (альтмаг) был выпущен в 1930 г. Ю.Г. Музалевским и содержал 5% Mg; 0,45% Mn; 0,1% Ti, остальное – Al. Этот сплав применяют до сих пор под маркой АМг5.

С 1936 г. началось широкое внедрение низкопрочностного сплава этой системы АМг, содержащего 2,5% Mg. Этот сплав был предложен как заменитель сплава АМц и отличался от последнего более высокой прочностью, но несколько худшей свариваемостью. Затем появился сплав АМг3.

Позднее под руководством С.М. Воронова был разработан сплав АМг6, наиболее прочный из промышленных сплавов системы Al–Mg. Средний состав основных деформируемых сплавов системы Al–Mg приведен в табл. 1.17.

В системе Al–Mg образуется несколько химических соединений. Наиболее близкое к алюминию соединение β (Al_3Mg_2) образует с твердым раствором на основе алюминия эвтектическую систему (рис. 1.33). Эвтектическая точка соответствует 33% Mg. Растворимость магния в алюминии довольно высока и составляет 17,4% Mg при 450 °С и около 1,4% Mg при комнатной температуре. Хотя растворимость магния в алюминии велика, из-за неравновесных условий кристаллизации в сплавах, содержащих более 1...2% Mg, могут появиться эвтектические включения β-фазы. При гомогенизации слитков выделения β-фазы растворяются, и после охлаждения на воздухе при практически встречающихся концентрациях магния в сплавах фиксируются гомогенные твердые растворы.

Промышленные сплавы обязательно содержат примесь кремния, в связи с чем в их структуре может присутствовать силицид магния Mg_2Si. При содержании в сплавах железа, марганца и кремния возможно образование соединения AlFeSiMn.

Магний существенно упрочняет алюминий (рис. 1.34). Каждый процент (по массе) магния повышает прочность алюминия примерно на 30 МПа. Относительное удлинение сохраняется достаточно

Таблица 1.17. Средний химический состав промышленных сплавов системы Al–Mg (основа – алюминий)

Сплав	Содержание компонента, %			
	Mg	Mn	Ti	Si
АМг1	1,1	–	–	–
АМг2	2,3	0,4	–	–
АМг3	3,5	0,45	–	0,65
АМг5	5,3	0,55	0,06	–
АМг6	6,3	0,65	0,06	–

высоким (до 11...12% Mg). Сплавы, содержащие до 8% Mg, термически не упрочняются. Лишь при содержании более 8% Mg сплавы системы Al–Mg упрочняются в результате термической обработки. Однако деформируемые сплавы со столь высоким содержанием магния не применяют. При повышенной концентрации магния (более 6%) резко ухудшается коррозионная стойкость, сплавы становятся склонными к коррозии под напряжением. Причиной развития коррозии под напряжением является образование по границам рекристаллизованных зерен ободков выделений β-фазы.

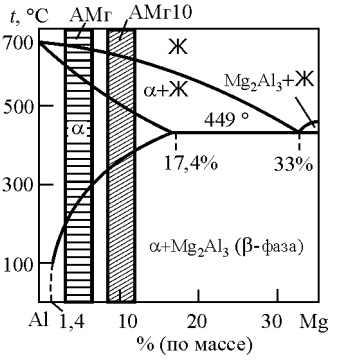


Рис. 1.33. Диаграмма состояния системы Al–Mg

В последние годы сплавы системы Al–Mg все шире применяют для изготовления сварных конструкций.

Чтобы улучшить свойства, сплавы системы Al–Mg дополнительно легируют марганцем, хромом, титаном и ванадием. Марганец и хром упрочняют сплавы этой системы: 0,3...0,5% Mn или 0,1...0,2% Cr увеличивают временное сопротивление на 20...25 МПа.

Марганец присутствует в виде дисперсных частиц фазы Al_6Mn, являющихся продуктами распада твердого раствора марганца в алюминии, образующегося при кристаллизации. Эти дисперсные частицы упрочняют сшив, затрудняют процессы, протекающие при рекристаллизации, и способствуют получению в полуфабрикатах более мелкозернистой структуры.

Основное назначение малых добавок титана – улучшить свариваемость сплавов. Титан, обусловливая резкое измельчение зерна в наплавленном металле, уменьшает склонность сплавов к образованию трещин при сварке и улучшает механические свойства сварных соединений.

Легирование сплавов системы Al–Mg хромом, титаном и ванадием способствует более равномерному выделению β-фазы и тем самым уменьшает их склонность к коррозии под напряжением. Небольшие добавки кремния (0,5...0,6%) благоприятно влияют на свариваемость сплавов типа АМг.

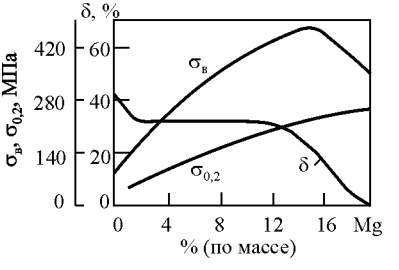


Рис. 1.34. Влияние магния на механические свойства алюминиевомагниевых сплавов

Большое влияние на свойства сплавов системы Al–Mg оказыва-

ют ничтожно малые количества натрия (тысячные доли процента). Натрий может переходить в металл при плавке из криолитсодержащих флюсов. Растворимость натрия в жидком и твердом алюминии практически равна нулю. При кристаллизации натрий оттесняется растущими ветвями дендритов алюминия в междендритные пространства, которые сильно обогащаются натрием. На границах дендритов возникают прослойки из чистого натрия с температурой плавления 96 °С. Поэтому сплавы типа АМг, загрязненные натрием, оказываются склонными к горячеломкости.

Натрий можно нейтрализовать кремнием, который образует тройное соединение $Al_xSi_yNa_z$ с достаточно высокой точкой нонвариантного равновесия с сопутствующими фазами. Однако в сплавах с большим содержанием магния нет свободного кремния, он связан в соединение Mg_2Si. Поэтому сплавы системы Al–Mg наиболее чувствительны к примеси натрия. При изготовлении полуфабрикатов ответственного назначения, например листов из сплава АМг6, содержание Na в сплаве ограничивается (≤ 0,0006%).

Отрицательно влияют на свойства сплавов АМг также железо и медь. Медь несколько повышает прочностные свойства сплавов, но снижает коррозионную стойкость и свариваемость, поэтому содержание меди в сплавах типа АМг не должно превышать 0,05...0,1%.

Ценность сплавов системы Al–Mg определяется сочетанием удовлетворительной прочности, высокой пластичности (табл. 1.18), очень хорошей коррозионной стойкости и свариваемости. Все эти качества обусловили широкое применение алюминиевомагниевых сплавов для сварных конструкций. Особенно велико значение сплава АМг6 – наиболее прочного из числа термически неупрочняемых сплавов.

Важным показателем свариваемости сплава является отношение прочности сварного соединения к прочности основного металла ($\sigma_в^{св}/\sigma_в^{осн}$). Для сплава АМг6 это отношение составляет 0,85...0,9.

Недостаток сплавов системы AI–Mg – относительно низкий предел текучести. Чтобы повысить его, сплавы АМг5, особенно АМг6, все чаще подвергают холодной деформации на 20–30 %.

Таблица 1.18. Типичные механические свойства сплавов системы Al–Mg

Сплав	Обработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	НВ	σ_{-1}, МПа
АМг2М	Отжиг	200	100	23	45	110
АМг2Н2	Неполный отжиг	250	200	10	60	135
АМг3М	Отжиг	220	110	20	50	–
АМг5М	То же	300	150	20	65	–
АМг6М	– « –	350	170	20	70	130
АМг6Н	Нагартовка на 20 %	390	300	10	–	–
АМг6НПП*	– « – 30 %	430	350	8	–	–

* Нагартованный повышенной прочности (ПП).

Увеличение степени холодной деформации при нагартовке выше 30 % приводит к дальнейшему росту прочностных характеристик. Однако на практике столь высокие степени деформации пока не применяют, главным образом потому, что они приводят к понижению пластичности и нестабильности механических и коррозионных свойств.

Сплав АМг6, в котором содержится до 6,8 % Mg, в некоторых случаях обнаруживает определенную склонность к коррозии под напряжением (после длительных низкотемпературных, при 60...150 °С, нагревов). Уменьшение скорости охлаждения при отжиге снижает эту склонность. Поэтому скорость охлаждения при отжиге сплава АМг6, хотя и не влияет на механические свойства, должна быть относительно малой (на воздухе).

Алюминиевомагниевые сплавы отличаются высокой вибрационной стойкостью. Так, сплав АМг2 в отожженном состоянии при испытании на базе $5 \cdot 10^8$ циклов имеет предел выносливости σ_{-1}, близкий к соответствующему значению для дуралюмина.

В последние годы ВИЛСом совместно с ИМЕТ им. Байкова и рядом других научно-исследовательских институтов разработана новая группа сплавов на основе системы Al–Mg, содержащих добавку скандия. Относительно малая добавка скандия в Al–Mg-сплавах позволяет резко увеличить их прочностные характеристики. Скандий, относящийся к группе переходных металлов, взаимодействует с алюминием аналогично другим переходным металлам (типа Mn, Cr, Zr, Ti). При кристаллизации скандий в Al–Mg-сплавах в пределах до 0,4...0,5 % в основном входит в твердый раствор. При обработке слитка (гомогенизация, горячая деформация, отжиг деформированных заготовок) скандий выделяется из пересыщенного твердого раствора в виде дисперсной фазы Al_3Sc (а при одновременном содержании в сплавах Sc и Zr – фазы $A1_3$(Sc, Zr)). Вторичные частицы дисперсных когерентных фаз Al_3Zr или Al_3(Zr, Sc), во-первых, непосредственно упрочняют сплавы (эффект дисперсионного твердения), во-вторых, значительно повышая температуру рекристаллизации сплава, обусловливают сохранение в полуфабрикатах после отжига нерекристаллизованной (полигонизованной) структуры, что обеспечивает дополнительное упрочнение (эффект структурного упрочнения). О структурном упрочнении указывалось выше, оно наблюдается для многих алюминиевых сплавов, содержащих переходные металлы, такие как Mn, Cr и особенно Zr, т.е. элементы, повышающие температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов. Однако в случае сплавов с Mn, Cr, Zr структурное упрочнение свойственно только горячедеформированным полуфабрикатам – прессованным пруткам и профилям, в меньшей степени горячекатаным плитам и штамповкам. Добавка Sc значительно более резко, чем другие переходные металлы, повышает температуру рекристаллизации сплавов Al–Mg и

др., в том числе и после холодной деформации, поэтому в случае Al–Mg–Sc-сплавов структурное упрочнение свойственно всем деформированным полуфабрикатам, в том числе холоднокатаным листам (и даже в большей степени холоднокатаным листам).

Таким образом, упрочнение Al–Mg-сплавов от добавки скандия является суммарным эффектом дисперсионного твердения и структурного упрочнения. Дисперсионное твердение обычно – результат специальной упрочняющей термообработки (закалки и последующего старения). Однако сплавы Al–Mg–Sc, как и другие Al–Mg-сплавы, относятся к термически неупрочняемым сплавам и не требуют специальной упрочняющей термообработки. Все полуфабрикаты из Al–Mg–Sc-сплавов подвергают отжигу при температурах 320...400 °С. Дело в том, что применительно к Al–Mg–Sc-сплавам роль закалки играет процесс кристаллизации слитка, при котором образуется пересыщенный твердый раствор скандия в алюминии, а роль старения – технологические нагревы при переработке слитка в деформированный полуфабрикат. Конечно, максимальное упрочнение от скандия достигается при соблюдении оптимальных технологических параметров изготовления полуфабрикатов.

На основе системы Al–Mg–Sc разработано несколько сплавов с различным содержанием магния (от 1 до 6,5 %) и добавкой Sc в пределах 0,15...0,35 %. Все эти сплавы значительно превосходят по прочности соответствующие аналоги, не содержащие скандия.

В качестве конкретного примера Al–Mg–Sc-сплавов рассмотрим наиболее внедренный в производство сплав 01570, который содержит около 6% Mg; 0,15...0,3 % Sc и малые добавки Mn и Zr. По технологическим свойствам в металлургическом производстве сплав 01570 близок к АМг6, из него могут изготавливаться те же полуфабрикаты, что и из сплава АМг6, но с более высокими прочностными характеристиками. В табл. 1.19 приведены механические свойства тонких листов (1...2 мм) из сплавов 01570 и АМг6.

Сплав 01570 значительно превосходит по прочности сплав АМг6 (предел текучести почти в два раза выше), сохраняя ряд других ценных свойств АМг6 – высокую коррозионную стойкость, очень хорошую свариваемость. Свойства сплава 01570 в сильной степени зависят от технологии изготовления полуфабрикатов: прессованные профили имеют примерно такой же уровень механических свойств, как и листы (см. табл. 1.19), для плит и штамповок уровень прочностных

Таблица 1.19. Типичные механические свойства листов из сплавов 01570 (со Sc) и АМг6 (без Sc)

Сплав	Конечная обработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%
01570	Отжиг при 320 °С	400...420	300...320	14...18
АМг6	То же	340...360	160...170	18...20

характеристик ниже. Сплав 01570 является в настоящее время самым прочным свариваемым сплавом из числа термически неупрочняемых свариваемых алюминиевых сплавов.

1.11. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ, УПРОЧНЯЕМЫЕ ТЕРМООБРАБОТКОЙ

Оптимальный комплекс свойств термически упрочняемых алюминиевых сплавов в зависимости от условий работы

При выборе конструкционного материала для той или иной конкретной конструкции всегда анализируют комплекс механических и коррозионных свойств, присущий данному материалу. В одном случае наиболее целесообразно применение высокопрочного материала, даже если он имеет низкую коррозионную стойкость, в другом – коррозионностойкого материала умеренной прочности, в третьем – главным требованием является сопротивление ползучести при повышенной температуре и т.д. Один и тот же материал в зависимости от условий работы в конструкции может применяться в разных состояниях.

При выборе алюминиевых сплавов для нагруженных, в том числе ответственных, самолетных конструкций до недавнего времени предпочтение отдавалось высокопрочным сплавам, термически обработанным на максимальную прочность. Такой подход можно объяснить тем, что, во-первых, удельная прочность является в авиации одним из главных требований к материалам, во-вторых, тем, что алюминиевые сплавы, даже высокопрочные, менее склонны к хрупкому разрушению, чем стали. Однако опыт применения в авиационных конструкциях полуфабрикатов из алюминиевых сплавов с максимальной прочностью показывает, что эти полуфабрикаты в ряде случаев имеют невысокую *конструкционную прочность.*

Термин «конструкционная прочность» был введен в связи с тем, что прочность материала, определенная при испытании стандартных (гладких) образцов, не всегда характеризует поведение материала в конструкциях. В процессе эксплуатации конструкции преждевременное разрушение деталей часто происходит при напряжениях меньших, чем предел текучести, и даже меньших, чем предел выносливости. Дело в том, что в реальных условиях эксплуатации детали, в отличие от испытываемых при контроле материала образцов, имеют зародыши разрушения, всякого рода микро- и макроскопические повреждения. Это внутренние металлургические дефекты (оксидные плены, расслоения, грубые включения интерметаллидных фаз), дефекты поверхности (риски, забоины), нанесенные при обработке деталей или в процессе эксплуатации. Дефекты, а также некоторые

конструктивные элементы деталей (отверстия, острые углы и т.д.) служат концентраторами напряжения. И поэтому при невысоком среднем уровне напряжений в детали, в зоне дефекта напряжения могут быть в несколько раз бóльшими, что определяет возможность возникновения и распространения трещин.

В связи с указанным в настоящее время работоспособность различных сплавов оценивают по критериям линейной механики разрушения. Линейная механика разрушения материалов исходит из положения, что материал в реальных конструкциях всегда работает с трещинами, при этом показано, что существует определенный период разрушения, в течение которого трещины развиваются медленно и детали конструкции с трещинами сохраняют работоспособность. И только после того, как трещина достигает некоторой критической величины, дальнейшее ее распространение происходит очень быстро и наступает катастрофическое разрушение конструкции. Период разрушения, характеризуемый медленным развитием трещин, определяет работоспособность конструкции. Для разных материалов этот период различен; чем он больше, тем выше конструкционная прочность материала. Можно сказать, что конструкционная прочность материала определяется его способностью сопротивляться распространению трещин. Материал, имеющий высокие значения $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, часто плохо сопротивляется распространению трещин и, наоборот, материал с меньшим пределом текучести обладает лучшим сопротивлением распространению трещин. Чтобы оценивать сопротивление материала распространению трещин в деталях конструкции, необходимо испытывать образцы с заранее нанесенной трещиной. В последние годы разработан ряд методик испытания образцов с трещинами, с помощью которых определяют параметры, характеризующие способность материала сопротивляться распространению трещин, другими словами, способность материала работать в конструкции при наличии трещин. К параметрам конструкционной прочности относят следующие характеристики:

K_{1c} – критический коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины при плоской деформации (критерий вязкости разрушения при плоской деформации);

K_c – критический коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины при плоском напряженном состоянии (критерий вязкости разрушения при плоском напряженном состоянии);

$a_{т.у}$ – удельная работа разрушения образцов с трещиной при ударном изгибе;

dl/dN – скорость распространения усталостной трещины, где l – длина трещины, N – число циклов знакопеременной нагрузки.

Чем выше K_{1c}, K_c, $a_{т.у}$ и чем ниже dl/dN, тем лучше материал сопротивляется распространению трещин. Таким образом, конструкционный материал для надежной работы в конструкциях помимо

высоких значений $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, δ и σ_{-1}, должен иметь достаточно высокие характеристики конструкционной прочности. Для массивных полуфабрикатов особое значение имеет величина K_{1c}, которую используют в качестве расчетной характеристики при оценке эксплуатационной надежности конструкций.

В связи с требованиями увеличения ресурса пассажирских и транспортных самолетов особую важность приобрел вопрос надежности и долговечности работы полуфабрикатов из термически упрочняемых алюминиевых сплавов в самолетных конструкциях. В этой связи в нашей стране и за рубежом проведены многочисленные работы по изучению вязкости разрушения наиболее важных деформируемых алюминиевых сплавов в зависимости от состава и структуры. Установлено, что вязкость разрушения K_{1c} зависит от ряда структурных факторов, которые мало влияют на характеристики статической прочности ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$). Показано, в частности, что включения твердых хрупких нерастворимых интерметаллидных фаз, которые образуют с алюминием и легирующими компонентами примеси железа и кремния, а также включения избыточных фаз, нерастворимых при нагреве под закалку, имеющих размеры от десятых долей до десятков микрометров, снижают вязкость разрушения, т.е. облегчают распространение трещин при действии растягивающих напряжений. Чем больше объемная доля включений таких интерметаллидных фаз, тем меньше вязкость разрушения. Вязкость разрушения зависит также от степени распада пересыщенного твердого раствора, которая определяется режимом старения. Для высокопрочных алюминиевых сплавов старение на максимальную прочность ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$) обусловливает, как правило, минимальную вязкость разрушения (K_{1c}) и другие характеристики конструкционной прочности ($a_{т.у}$, dl/dN).

Долговечность работы материала в конструкции определяется не только вязкостью разрушения, но в значительной степени и его коррозионными характеристиками, прежде всего склонностью к коррозии под напряжением, которая оценивается величиной критического напряжения ($\sigma_{т.кр}$) при стандартных условиях испытания, а также склонностью к расслаивающей коррозии, которая оценивается в баллах по стандартной методике.

Применительно к высокопрочным термически упрочняемым алюминиевым сплавам наметились два основных пути получения оптимального комплекса свойств, необходимых для надежной работы этих сплавов в ответственных конструкциях.

1. Повышение чистоты сплавов по основным металлическим примесям (Fe и Si), т.е. снижение в сплавах допустимого содержания примесей железа и кремния. В большинстве алюминиевых сплавов по ГОСТ 4784–74 допускается до 0,5% Fe и до 0,5% Si. Снижение допустимого содержания железа и кремния до 0,1...0,3%, а еще лучше

до сотых долей процента приводит к резкому уменьшению объемной доли нерастворимых интерметаллидных фаз [Al_3Fe, α (Al–Fe–Si), α (Al–Fe–Si–Mn) и др.] и значительному повышению вязкости разрушения. При этом остальные свойства сплавов ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, δ и $\sigma_{кр}$, расслаивающая коррозия) изменяются несущественно. В связи с этим в последние годы начали применять сплавы повышенной чистоты, состав и свойства которых описаны ниже.

2. Применение режимов старения, обусловливающих некоторое перестаривание материала. Такие режимы называют «смягчающими режимами» старения и для деформируемых сплавов обозначают шифрами Т2 и Т3 (старение на максимальную прочность обозначают шифром Т1, а закалку с последующим естественным старением – Т); Т3 соответствует более сильному перестариванию, чем Т2. Смягчающее старение по сравнению со старением на максимальную прочность, приводя к частичному или полному нарушению когерентности выделений упрочняющих фаз и матрицы и более равномерному их распределению, обусловливает некоторое снижение прочности, но существенное повышение вязкости разрушения, устойчивости против коррозии под напряжением и расслаивающей коррозии.

Комплекс свойств высокопрочных сплавов после смягчающего старения (пониженные по сравнению с состоянием Т1 $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$, но более высокие значения K_{1c} и $\sigma_{кр}$) в случае применения их для ответственных конструкций длительного ресурса наиболее предпочтителен. Это не исключает применения высокопрочных сплавов в состоянии Т1 для высоконагруженных конструкций малого ресурса при условии надежной защиты от коррозии.

Сплавы на основе системы Al–Cu–Mg *с добавками марганца (дуралюмины)*

В 1908 г. немецкий исследователь А. Вильм предложил способ упрочнения (закалку и старение) алюминиевого сплава с медью и магнием (4,0% Cu; 0,5% Mg; 0,5% Mn), который позднее получил название дуралюмина и стал родоначальником группы весьма важных, сыгравших огромную роль в развитии самолетостроения промышленных сплавов (см. табл. 1.8). В табл. 1.20 приведено среднее содержание легирующих компонентов в дуралюминах, что необходимо для анализа структуры и свойств этих сплавов.

Все дуралюмины, применяющиеся в настоящее время в промышленности, можно разделить на четыре подгруппы: 1) классический дуралюмин (Д1), состав которого мало изменился со времени А. Вильма; 2) дуралюмин повышенной прочности (Д16), отличающийся от Д1 более высоким содержанием магния; 3) дуралюмины повышенной жаропрочности (Д19, ВАД1 и ВД17). главным отличием которых от Д1 является увеличенное отношение Mg/Cu;

Т а б л и ц а 1.20. Средний состав промышленных дуралюминов (основа – алюминий)

Сплав	Содержание компонентов, %				
	Cu	Mg	Mn	Ti	Zr
Д1	4,3	0,6	0,6	–	–
Д16, Д16ч	4,3	1,5	0,6	–	–
Д19	4,0	2,0	0,75	–	–
ВАД1	4,1	2,5	0,60	0,06	0,15
ВД17	3,0	2,2	0,55	–	–
Д18	2,6	0,35	–	–	–
В65	4,2	0,25	0,4	–	–

4) дуралюмины повышенной пластичности (Д18, В65), которые отличаются от Д1 пониженным содержанием всех или некоторых компонентов.

Дуралюмины, всегда содержащие неизбежные примеси железа и кремния (десятые доли процента), являются многокомпонентными сплавами с весьма сложным фазовым составом, однако для суждения об основных фазах, определяющих природу и свойства сплавов, можно использовать диаграмму состояния тройной системы Al–Cu–Mg. На рис. 1.35 приведены алюминиевый угол изотермического сечения диаграммы состояния Al–Cu–Mg при 200 °С и политермическая кривая максимальной растворимости Cu и Mg в алюминии.

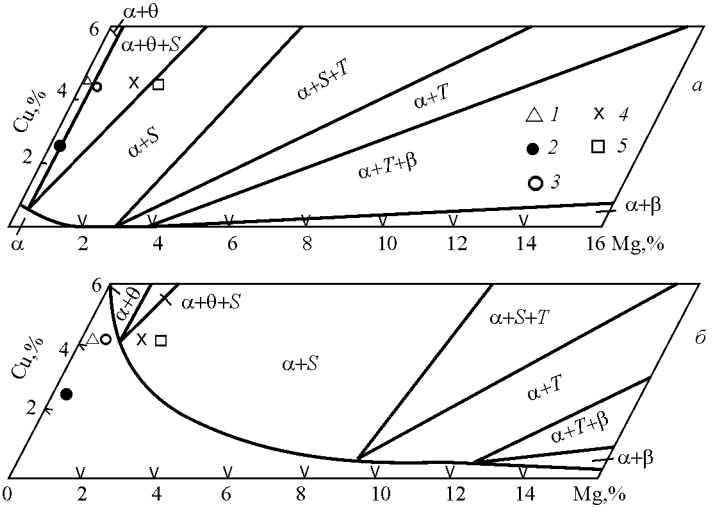


Рис. 1.35. Алюминиевый угол системы Al–Cu–Mg: *а* – изотермическое сечение при 200 °С; *б* – политермическая кривая максимальной растворимости Cu и Mg в Al; *1* – В65; *2* – Д18; *3* – Д1; *4* – Д16, Д16ч; *5* – Д19

Как видно на рис. 1.35, фигуративные точки дуралюминов попадают в фазовые области α + θ (Al_2Cu), α + θ (Al_2Cu) + *S* (Al_2CuMg), α + *S* (Al_2CuMg). По мере повышения содержания магния в дуралюминах и увеличения отношения Mg/Cu их фазовый состав изменяется от α + θ (В65) до α + *S* (Д19). При высоких температурах, близких к линии солидус, фигуративные точки сплавов В65, Д18 и Д1 попадают в однофазную область (α), а сплавов Д16, Д19, ВАД1 остаются в двухфазной области (α + *S*), но у самой границы с однофазной. Это означает, что растворимость фаз θ и *S* с повышением температуры увеличивается и нагрев дуралюминов до 500 °С приводит к полному или почти полному растворению интерметаллидных фаз в алюминии.

В зависимости от фазового состава θ, или *S*, либо обе эти фазы служат упрочняющими фазами при термообработке, которая позволяет значительно повысить прочность сплавов. Именно поэтому медь и магний в дуралюминах, образующие с алюминием упрочняющие фазы, являются главными легирующими компонентами, определяющими природу сплавов.

При выборе режимов термообработки в ряде случаев важно знать не только фазовый состав сплавов, но и структурные составляющие. В табл. 1.21 приведен фазовый состав и структурные составляющие, находящиеся в основных дуралюминах в равновесном и неравновесном (литом) состояниях; при неравновесной кристаллизации, как отмечалось выше, образуются «лишние» неравновесные структурные составляющие.

Помимо меди и магния в дуралюминах всегда содержатся марганец и примеси железа и кремния. Марганец в зависимости от количества и соотношения остальных компонентов может присутствовать в сплавах в виде фаз *T* ($Al_{12}Mn_2Cu$), α (Al–Mn–Fe–Si), Al_6(Mn, Fe). Две последние фазы, как и другие интерметаллиды, содержащие железо, практически нерастворимы в алюминии. Обе эти фазы, особенно Al_6(Mn, Fe), кристаллизующаяся в виде грубых пластин, отрицательно влияют на свойства – снижают пластичность. Однако при

Таблица 1.21. Фазовый состав и структурные составляющие основных дуралюминов

Сплав	Фазы	Структурные составляющие	
		в равновесном состоянии	в неравновесном (литом) состоянии
В65	α + θ	$\alpha_I + \theta_{II}$	α_I + эвт.(α + θ) + θ_{II}
Д1	α + θ + *S*	$\alpha_I + \theta_{II} + S_{II}$	α_I + эвт.(α + θ) + эвт.(α + θ + *S*) + $\theta_{II} + S_{II}$
Д16	α + θ + *S*	α_I + эвт.(α + *S*) + $\theta_{II} + S_{II}$	α_I + эвт.(α + *S*) + эвт.(α + θ + *S*) + $\theta_{II} + S_{II}$
Д19	α + *S*	α_I + эвт.(α + *S*) + S_{II}	α_I + эвт.(α + *S*) + эвт.(α + θ + *S*) + S_{II}

Примечание: θ_{II}, S_{II} – вторичные выделения фаз.

малом содержании примесей железа и кремния количество этих фаз незначительно и большая часть марганца находится в виде дисперсных частиц фазы T ($Al_{12}Mn_2Cu$), являющихся продуктами распада твердого раствора. Образуются они следующим образом: после кристаллизации слитка почти весь марганец, имеющийся в сплаве, находится в твердом растворе, и лишь небольшая часть его – по границам дендритных ветвей в виде эвтектических включений фазы T; последующая обработка слитка (гомогенизация, горячая деформация, отжиги и т.д.) приводит к распаду твердого раствора марганца в алюминии с выделением довольно дисперсных частиц фазы T. Дисперсные включения марганцевой фазы T не могут быть растворены при последующих нагревах деформированных изделий, поскольку температуры нагрева (даже под закалку), при которых растворяются фазы θ и S, для твердого раствора марганца в алюминии являются температурами распада (см. рис. 1.14).

Дисперсные включения марганцевой фазы T в дуралюминах положительно влияют на их свойства: обусловливают повышение температуры первичной рекристаллизации, затрудняют рост зерен при вторичной рекристаллизации и, в конечном счете, обеспечивают определенное повышение прочностных свойств и улучшение коррозионной стойкости.

В связи с тем, что многокомпонентные (например, пятикомпонентные) диаграммы состояния сплавов на основе алюминия не построены, о фазах, образующихся в дуралюминах в присутствии примесей железа и кремния, можно судить лишь приближенно, используя более простые диаграммы состояния и результаты исследования структуры реальных сплавов.

Рассмотрим три возможных варианта состава по примесям железа и кремния.

1. Содержание железа значительно (0,7%), кремния практически нет (< 0,01%). В этом случае наиболее вероятно образование фаз N(Al_7CuFe) и Al_6(Mn, Fe), т.е. железо связывает в нерастворимые фазы определенное количество основного легирующего компонента – меди, а также марганца. Связывание части меди в нерастворимую фазу приведет к уменьшению эффекта термической обработки сплава. Если учесть к тому же, что форма кристаллов обеих фаз [N – иглы, Al_6(Mn, Fe) – грубые пластины] крайне неблагоприятно влияет на свойства, можно сделать заключение, что примесь железа при отсутствии примеси кремния ухудшает механические свойства – снижает прочность, пластичность и вязкость разрушения.

2. Содержание кремния значительно (0,7%), железа нет (< 0,01%). В этом случае наиболее вероятно образование фаз Mg_2Si и W($Al_xMg_5Cu_4Si_4$). Эти фазы в отличие от железных значительно растворяются в твердом алюминии и, как будет показано ниже, в некоторых сплавах служат упрочняющими фазами. Однако при тех режи-

мах термической обработки, которые оптимальны для дуралюминов, упрочнение от фаз Mg_2Si и *W* меньше, чем от фаз θ и *S*, поэтому примесь кремния, уменьшающая количество основных упрочняющих фаз, приводит также к определенному, но незначительному снижению прочности.

3. Содержание железа и кремния приблизительно одинаково (десятые доли процента). В этом случае обычно образуются фазы α (Al–Fe–Si) и α (Al–Fe–Si–Mn), включения которых имеют вид «китайских иероглифов» (рис. 1.36). Эти фазы, которые так же, как и другие железные интерметаллиды, практически нерастворимы в твердом алюминии, приводят к снижению пластичности и особенно ударной вязкости и вязкости разрушения. Однако их влияние менее отрицательно, чем других, ранее упомянутых железных фаз [*N*, Al_6(Fe, Mn)], поскольку кристаллы фаз α (Al–Fe–Si) и α (Al–Fe–Si–Mn) имеют более благоприятную форму, кроме того, в них нет одного из основных легирующих компонентов (меди).

Таким образом, для получения лучших механических свойств соотношение примесей железа и кремния в дуралюминах, близкое к 1 : 1, более предпочтительно, чем значительное превышение одной примеси над другой, особенно железа над кремнием.

На практике очень часто соотношение примесей железа и кремния в дуралюминах регулируют с целью улучшения их литейных свойств. Так, в сплаве Д1, в котором допускается наиболее высокое содержание примесей железа и кремния (до 0,7% каждой), обычно поддерживают некоторое превышение кремния над железом (0,5...0,6% Si; 0,3...0,4% Fe).

Изделия из дуралюмина обычно подвергают закалке и в большинстве случаев естественному старению. Отличительная особенность

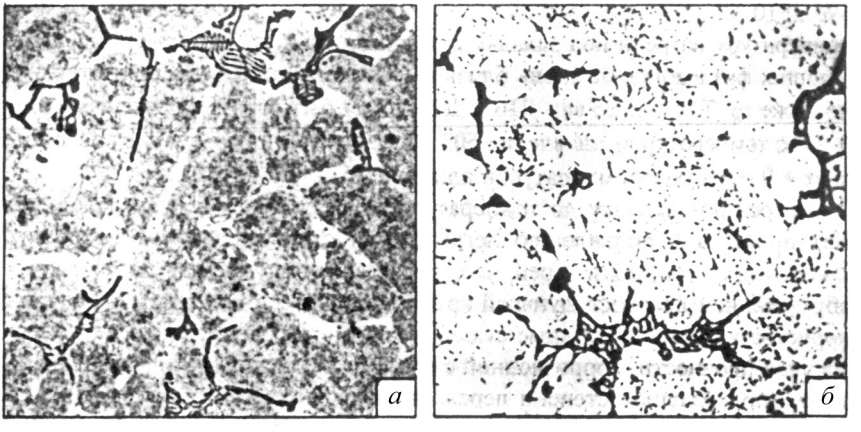


Рис. 1.36. Фазы α (Al–Fe–Si)(*а*) и α (Al–Fe–Si–Mn)(*б*) в дуралюмине. × 250

термической обработки дуралюминов – необходимость жесткого соблюдения рекомендованной температуры нагрева под закалку.

Допустимые колебания температуры нагрева под закалку, особенно высокопрочных дуралюминов (Д16, Д19, ВАД1), очень невелики (Д1: 495...510 °С; Д19: 495...505 °С; Д16: 492...500 °С). Это связано с тем, что температуру нагрева под закалку для максимального растворения упрочняющих фаз выбирают очень близкой к температуре плавления эвтектик, но ниже ее. Так, в сплавах Д16 и Д19 может быть тройная эвтектика $\alpha + \theta + S$ с температурой плавления 503 °С, а в сплаве Д1 – тройная эвтектика $\alpha + \theta + Mg_2Si$ с температурой плавления 514 °С.

Нагрев под закалку до температуры выше допустимых пределов может привести к оплавлению легкоплавких структурных составляющих (эвтектик) по границам зерен, что сопровождается окислением металла и образованием при последующей кристаллизации жидкой фазы усадочной пористости. Даже начальные стадии пережога вызывают снижение усталостной прочности, коррозионной стойкости и пластичности материала, а затем (при большой степени пережога) и прочности. Структура дуралюмина после нормальной закалки и при пережоге показана на рис. 1.37. Для обнаружения пережога, который является неисправимым браком, после закалки изделий из дуралюмина обычно контролируют их микроструктуру.

При закалке дуралюминов важно обеспечить высокую скорость охлаждения. Даже незначительный распад твердого раствора с выделением промежуточных интерметаллидных фаз по границам зерен, который не влияет на механические свойства, обусловливает повышенную склонность изделий к межкристаллитной коррозии. Во избежание этого дуралюмины при закалке следует охлаждать в холод-

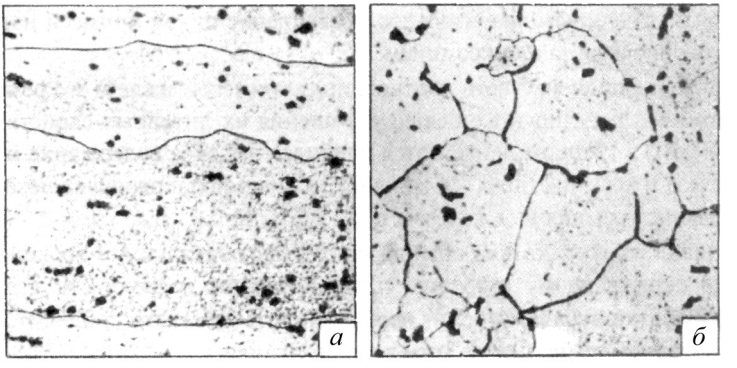


Рис. 1.37. Микроструктура закаленного дуралюмина, × 250: *а* – нормальная закалка; *б* – пережог

ной воде при минимальном времени переноса нагретых изделий из печи в воду.

Все дуралюмины, за исключением низколегированного Д18, интенсивно упрочняются (после закалки) при естественном старении. Время достижения максимальных прочностных характеристик зависит от соотношения Mg/Cu; чем больше это отношение, тем медленнее идет старение. Так, для сплавов Д1 и Д16 максимальная прочность достигается через 4 сут, для сплава Д19 – через 5 сут, а для сплава ВАД1 – через 10 сут.

Естественное старение дуралюминов обеспечивает сочетание высоких значений временного сопротивления разрыву и относительного удлинения. При искусственном старении временное сопротивление разрыву практически не меняется (по сравнению с естественно состаренным состоянием), предел текучести значительно увеличивается при снижении характеристик пластичности. Искусственному старению, приводящему к более стабильному состоянию сплавов, подвергают обычно изделия из сплавов Д16, Д19, ВАД1, предназначенных для работы при повышенных температурах (125...200 °С). Для сплавов Д16 и ВАД1 применяют следующие режимы искусственного старения: при температуре 190 °С продолжительность выдержки 8...12 и 12 ч соответственно. Эти режимы старения, значительно повышая предел текучести, повышают коррозионную стойкость изделий (по сравнению с естественно состаренным состоянием).

Из всех дуралюминов наибольшее распространение получили сплавы Д1 и Д16, которые широко используют в авиационной промышленности. Из этих сплавов изготовляют листы, профили, трубы, проволоку, штамповки и поковки. Дуралюмины повышенной пластичности Д18 и В65 имеют узкое назначение – из них изготавливают заклепки, применяющиеся в самолетостроении. Из сплавов ВД17, Д19 и ВАД1 можно получать различные деформированные полуфабрикаты, предназначенные для работы при повышенных температурах, однако их пока широко не применяют.

Сплав Д16 при комнатной температуре обладает наиболее высокой прочностью по сравнению с другими дуралюминами (табл. 1.22). Прессованные полуфабрикаты из сплавов Д1 и Д16 значительно прочнее, чем листы (см. табл. 1.22), – в этом заключается пресс-эффект, который для дуралюминов, как правило, ярко выражен.

Дополнительно повысить прочность листов из сплавов Д16 можно, применяя искусственное старение или нагартовку либо сочетание того и другого (табл. 1.23). Однако все эти способы связаны с резким снижением пластичности, поэтому их сравнительно редко используют на практике.

Для сплавов Д18 и В65, из которых изготовляют только заклепки, основной прочностной характеристикой является сопротивление

Таблица 1.22. Типичные механические свойства Д1 и Д16 после закалки и естественного старения

Сплав	Полуфабрикаты	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ^*_{-1}, МПа
Д1	Листы	400	240	20	–
	Прессованные прутки и профили	480	320	14	125
Д16	Листы, плиты	440	330	18	–
	Прессованные прутки и профили	530	400	11	140
Д19	Листы	425	310	18	–

* σ_{-1} – предел выносливости при знакопеременном изгибе, определенный на базе $5 \cdot 10^8$ циклов.

Таблица 1.23. Влияние режима обработки на механические свойства листов из сплава Д16

Состояние	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Закалка + естественное старение (Д16Т)	435	320	19
Закалка + искусственное старение (Д16Т1)	440	400	6
Закалка + естественное старение + нагартовка 5...7% (Д16ТН)	450	350	13
Закалка + нагартовка 5...7% + искусственное старение (Д16Т1Н)	490	450	5,5

срезу $\tau_{ср}$. Ниже приведены значения $\tau_{ср}$ для этих сплавов в сравнении с соответствующими характеристиками сплавов Д16 и Д19:

Сплав	Д16	Д19	Д18	В65
$\tau_{ср}$, МПа	270	290	200	260

Из сплавов Д16 и Д19 можно также изготовлять заклепки. Для коррозионной стойкости конструкции лучше всего, когда заклепки сделаны из того же материала, что и склепываемые детали. Однако сплавы Д16 и Д19 весьма неудобны в производстве, поскольку заклепки из этих сплавов должны быть использованы непосредственно после закалки (в течение 1...2 ч для сплава Д16 и 4...6 ч для сплава Д19). Более длительное естественное старение этих сплавов приводит к снижению пластичности и в заклепках при их расклепывании могут появиться трещины. Сплав Д18 обладает высокой пластичностью, поэтому он хорошо расклепывается в естественно состаренном состоянии в течение любого времени после закалки. Однако для ответственных силовых соединений он не может быть применен из-за низкой прочности. Сплав В65 сочетает высокую технологичность (хорошо расклепывается после искусственного старения по режиму 75 °С, 24 ч) с высокой прочностью, почти такой же, как у Д16.

Сплавы Д19 и ВАД1, как уже отмечалось, отличаются повышенной жаропрочностью, что определяется их фазовым составом.

После закалки в рассматриваемых сплавах (Д19, ВАД1) основной структурной составляющей является твердый раствор меди и магния в алюминии (α). Кроме него имеется небольшое количество фазы *S*, которая не полностью растворяется в алюминии при температуре закалки, а также небольшое количество мало растворимых в алюминии марганцевых фаз и практически нерастворимых железных фаз.

Твердый раствор α во всех закаленных дуралюминах сильно пересыщен медью и магнием, его распад начинается уже при комнатной температуре и значительно усиливается с повышением температуры. При комнатной температуре происходят лишь подготовительные стадии распада твердого раствора, обусловливающие повышение прочности, через 5...6 сут процесс практически прекращается и далее при работе сплава (при 20 °С) механические свойства уже не меняются. При 150...250 °С (температура работы многих теплопрочных алюминиевых сплавов) распад твердого раствора продолжается в течение длительного времени, достигая значительной степени и существенно снижая прочностные характеристики сплава.

Прочность дуралюминов при 150...250 °С определяется в основном скоростью распада пересыщенного твердого α-раствора, полученного в результате закалки. Чем интенсивнее распадается твердый раствор, тем сильнее разупрочняется сплав.

Сравним с этой точки зрения сплавы Д16 и Д19. В сплаве Д16 (в соответствии с рис. 1.35) при 150...250 °С протекают два процесса:

1) $\alpha \rightarrow CuAl_2$;

2) $\alpha \rightarrow Al_2CuMg$.

В сплавах Д19 и ВАД1 идет только второй процесс. Известно, что чем сложнее по составу выделяющееся из твердого раствора химическое соединение, тем медленнее образуются зародыши этого соединения и тем медленнее они растут. Это понятно, поскольку вероятность того, что на определенных кристаллографических плоскостях решетки твердого раствора соберутся атомы трех компонентов, меньше, чем вероятность образования такого соединения, которое состоит из двух компонентов. С этой точки зрения первый процесс при прочих равных условиях происходит быстрее, чем второй.

Принимая во внимание, что в сплаве Д16 при 150...250 °С происходят тот и другой процессы, а в сплаве Д19 – только второй, можно сделать заключение, что твердый α-раствор в сплаве Д19 будет распадаться медленнее, т.е. твердый раствор в этом сплаве будет более устойчивым, а сам сплав более жаропрочным, чем Д16 (табл. 1.24). Механические свойства сплава ВАД1 при комнатной и повышенной температурах близки к свойствам сплава Д19.

Важная отличительная особенность сплава ВАД1 по сравнению с другими дуралюминами – его хорошая свариваемость. Сплав ВАД1 сваривается не только контактной точечной сваркой, как остальные дуралюмины, но и аргоно-дуговой. Коэффициент снижения прочно-

Таблица 1.24. Механические свойства листов из сплавов Д16 и Д19 при повышенных температурах (продолжительность выдержки при температуре испытания 0,5 ч)

Сплав	Механические свойства при температурах, °С							
	20		150		175		200	
	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %
Д16	435	19	375	19	355	18	330	25
Д19	435	20	380	16	375	20	360	25

сти от сварки ($\sigma_в^{св}/\sigma_в^{осн}$) для листов толщиной 5 мм колеблется в пределах 0,75...0,80. Хорошая свариваемость сплава ВАД1 объясняется повышенным отношением Mg/Cu и присутствием модифицирующих добавок титана, циркония (или бора).

Все дуралюмины отличаются высокой прочностью в сочетании с высокой пластичностью, это определило их широкое использование в самолетостроении, особенно сплава Д16. Сплав Д16 по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, применяемыми в самолетостроении для нагруженных конструкций, имеет высокие показатели конструкционной прочности, при этом снижение допустимого содержания примесей железа и кремния дополнительно повышает эти показатели. Поэтому в последние годы для наиболее ответственных изделий применяют сплавы Д16ч (чистый) или 1163 (Д16оч – особо чистый), в которых допускается до 0,3% Fe и 0,2% Si и до 0,15% Fe и 0,1% Si соответственно, в отличие от Д16, в котором может быть до 0,5% Fe и 0,5% Si. Катаные плиты из сплавов Д16, Д16ч и 1163 (Д16оч) после закалки и естественного старения имеют следующие значения $a_{т.у}$, K_{1c} и МЦУ (по данным В.В. Телешова):

	$a_{т.у}$, кДж/м^2	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	МЦУ*, килоциклы
Д16	160	34,5	90
Д16ч	240	40,6	130
1163(Д16оч) . . .	280	44,5	180

* Число циклов до разрушения при испытании на малоцикловую усталость плоских образцов с отверстием при $\sigma_{max} = 160$ МПа.

В последние годы в США находит применение дуралюмин марки 2524, который по содержанию легирующих компонентов близок к отечественному сплаву 1163, но еще более чистый (Fe ≤ 0,12%; Si ≤ ≤ 0,05%), что обусловливает дополнительное улучшение характеристик конструкционной прочности.

Все дуралюмины отличаются пониженной коррозионной стойкостью и нуждаются в специальных средствах защиты от коррозии. Наибольшее распространение в промышленности получили два способа: плакировка (покрытие) дуралюмина техническим алюминием (А7, А8) и электрохимическое оксидирование, которое обычно называют анодированием.

Первый способ применим только для листов. Слитки дуралюмина с отфрезерованной поверхностью перед горячей прокаткой покрывают с обеих сторон планшетами из алюминия и в таком виде прокатывают. В результате получается лист, покрытый с обеих сторон тонким слоем (обычно около 4% от толщины листа) алюминия. Плакировка хороша тем, что она защищает дуралюмин от коррозии не только механически, но и электрохимически. Алюминий более электроотрицателен, чем дуралюмин, поэтому даже если покрытие имеет какие-то несплошности (риски, царапины и т.п.), то дуралюмин в местах этих несплошностей не корродирует, поскольку он в паре алюминий–дуралюмин является катодом, и вся коррозия локализуется в поверхностном алюминиевом слое.

Недостаток плакированных листов по сравнению с неплакированными – пониженная усталостная прочность.

Анодированию (как правило, в серной кислоте) подвергают любые полуфабрикаты. В результате анодирования на поверхности изделий образуется более плотная и более толстая, чем в естественных условиях, оксидная пленка (Al_2O_3), защищающая дуралюмин от коррозии.

Выше отмечено, что дуралюмин был первым алюминиевым сплавом, который нашел широкое промышленное применение. Дуралюмин долгое время (до 40-х годов XX столетия) был единственным конструкционным материалом в самолетостроении. В последующие годы разработано много новых алюминиевых сплавов, в том числе более прочных, чем дуралюмин, которые будут рассмотрены ниже. Тем не менее, дуралюмин Д16 (и его модификации Д16ч, 1163), известный во всем мире как 2024 (американская марка), остается в настоящее время одним из основных и наиболее важных конструкционных материалов в самолетостроении. Сплав Д16 (и особенно Д16ч и 1163) в естественно состаренном состоянии (Т) сочетает достаточно высокую прочность, высокую пластичность и очень высокое сопротивление распространению усталостных трещин (высокие характеристики K_{1c}, K_c, МЦУ и малые значения скорости развития трещин усталости (СРТУ). Сплав Д16 является наиболее трещиностойким из всех алюминиевых сплавов, т.е. наименее чувствительным ко всякого рода дефектам и повреждениям, которые могут быть в элементах самолетных конструкций. Именно поэтому сплав Д16 выбирают конструкторы для наиболее ответственных узлов самолетов длительного ресурса.

Сплавы на основе системы Al–Mg–Si

Эти сплавы хорошо известны под названием «авиаль» (авиационный алюминий). Первый термически упрочняемый сплав системы Al–Mg–Si был получен в 1923 г. Джефрисом и Арчером. В нашей стране изучение природы упрочнения этих сплавов при термообра-

Т а б л и ц а 1.25. Средний состав промышленных сплавов системы Al–Mg–Si (основа – алюминий)

Сплав	Содержание компонентов, %				
	Mg	Si	Cu	Mn	Cr
АВ	0,7	0,9	0,4	0,25	–
АД31	0,7	0,5	–	–	–
АД33	1,0	0,6	0,3	–	0,25
АД35	1,1	1,0	–	0,7	–

ботке, разработка новых композиций и внедрение их в промышленность связаны с именем С.М. Воронова.

Деформируемые сплавы системы Al–Mg–Si легированы в меньшей степени, чем дуралюмины; суммарное содержание легирующих компонентов в этих сплавах обычно колеблется в пределах от 1 до 2%. Промышленные сплавы системы Al–Mg–Si (табл. 1.25) менее прочны, чем дуралюмины, но более пластичны и обладают лучшей коррозионной стойкостью.

Как следует из диаграммы состояния Al–Mg–Si (рис. 1.38), магний и кремний характеризуются переменной растворимостью в твердом алюминии. В связи с очень малой растворимостью кремния в алюминии при низких температурах (200 °С) все сплавы, состав которых приведен в табл. 1.25, имеют в равновесных условиях гетерогенную структуру. Фазовый состав сплавов АВ и АД35 (без учета Mn, Cr и примесей) $\alpha + Mg_2Si + Si$, а сплавов АД3I и АД33 $\alpha + Mg_2Si$. При температуре 550 °С все сплавы, за исключением АД35, гомогенны, т.е. фазы Mg_2Si и Si при нагреве полностью растворяются, что служит предпосылкой для упрочнения сплавов термообработкой.

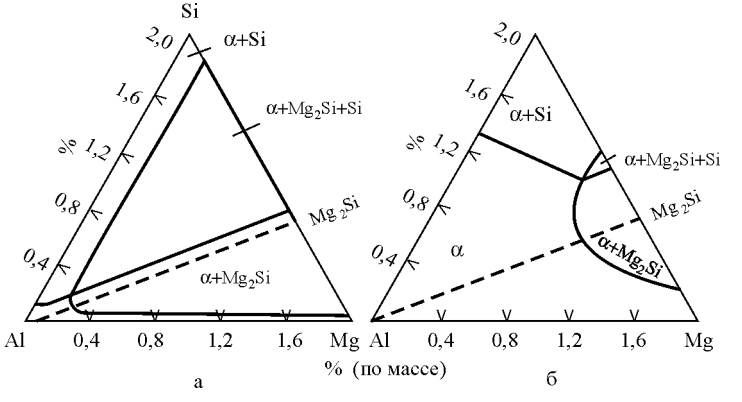


Рис. 1.38. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Al–Mg–Si при 200 °С (*а*) и 550 °С (*б*) (А.А. Бочвар с соавторами)

В системе Al–Mg–Si имеется квазибинарный политермический разрез Al–Mg_2Si. Фигуративные точки промышленных сплавов находятся вблизи от этого разреза, упрочняющей фазой во всех сплавах является Mg_2Si. На квазибинарный разрез Al–Mg_2Si попадают фигуративные точки сплавов, для которых отношение % (по массе) Mg / % (по массе) Si = 1,73. Если это отношение больше 1,73, то в сплаве содержится избыток магния, если оно меньше – избыток кремния. Для всех промышленных сплавов характерен некоторый избыток кремния, однако для сплавов АД31 и АД33 он очень невелик и даже в равновесных условиях кремний, не связанный в фазу Mg_2Si, находится в твердом растворе. Поэтому сплавы АД31 и АД33 можно рассматривать как сплавы квазибинарного разреза. В сплавах АВ и АД35 избыток кремния довольно значительный. При выборе состава сплава АВ стремились получить максимальную прочность. Как видно на рис. 1.39, максимум прочности для сплавов Al–Mg–Si с постоянным суммарным содержанием магния и кремния наблюдается при определенном избытке кремния.

Сплав АВ (так же, как и АД35), обладая максимальной среди сплавов Al–Mg–Si прочностью, подвержен межкристаллитной коррозии, которая связана с выделением избыточного кремния по границам зерен при искусственном старении. Разработанные позднее сплавы АД31 и АД33 уступают сплаву АВ по прочности, но отличаются более высокой коррозионной стойкостью.

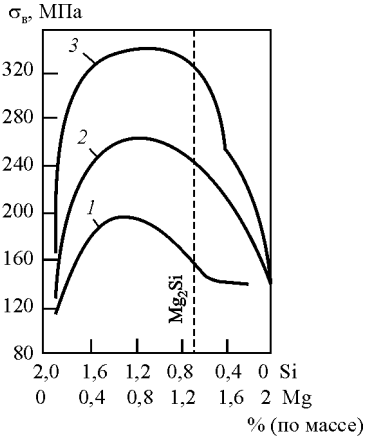


Рис. 1.39. Механические свойства сплавов Al–Mg–Si с 2% (Mg + Si) в зависимости от соотношения легирующих компонентов и режима термообработки (С.М. Воронов): *1* – свежезакаленное состояние; *2* – естественное старение; *3* – искусственное старение

Небольшие добавки меди в сплавах АВ и АД33 практически полностью находятся в твердом растворе и вследствие этого несколько повышают прочность, но так как они снижают коррозионную стойкость, сплав АВ иногда применяют без меди.

Марганец и хром в сплавах системы Al–Mg–Si играет ту же роль, что и в других сплавах (Al–Mg, дуралюмин). Они находятся в сплавах в виде довольно дисперсных интерметаллидных фаз [Al_6Mn, α (Al–Si–Mn), Al_7Cr], являющихся продуктами распада пересыщенного твердого раствора этих компонентов в алюминии, который образуется при кристаллизации. Эти фазы повышают температуру рекристаллизации, затрудняют рост зерен при

вторичной рекристаллизации, способствуют сохранению нерекристаллизованной структуры в прессованных изделиях после термообработки, т.е. обусловливают при определенных условиях прессования и термообработки пресс-эффект в сплавах АВ, АД33, АД35. У сплава АД31, в котором нет ни марганца, ни хрома, пресс-эффект отсутствует.

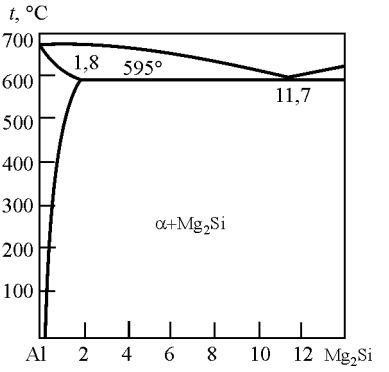


Рис. 1.40. Квазибинарный разрез Al–Mg_2Si в системе Al–Mg–Si

Сплавы системы Al–Mg–Si закаливают. Для ориентировочного выбора температуры нагрева под закалку можно пользоваться квазибинарным разрезом Al–Mg_2Si, который показан на рис. 1.40. Температурная область гомогенности сплавов типа АВ, АД33 (область существования α-твердого раствора) довольно широкая – от 520 до 610 °С. Температуру нагрева под закалку сплавов Al–Mg–Si обычно выбирают в пределах 520...540 °С, причем столь строгого соблюдения выбранной температуры, как это принято для дуралюминов, здесь не требуется. Как видно из рис. 1.40, даже значительное повышение температуры не вызывает пережога, однако нагрев выше 540 °С не рекомендуется, так как он может вызвать рост зерна в холоднодеформированных полуфабрикатах и первичную рекристаллизацию, т.е. устранение пресс-эффекта, в горячепрессованных изделиях.

Критическая скорость охлаждения (при закалке) у сплавов Al–Mg–Si меньше, чем у дуралюминов, и тем меньше, чем менее легирован сплав. Наименьшая критическая скорость охлаждения наблюдается у сплава АД31, так как он, во-первых, наименее легирован магнием и кремнием, во-вторых, не содержит добавок переходных металлов (Mn, Cr и др.), которые уменьшают устойчивость твердого раствора основных компонентов в алюминии.

Прессованные профили из сплава АД31 закаливаются при охлаждении на воздухе. Это позволяет значительно упростить технологию их производства. Если гомогенизированный слиток нагревать перед прессованием до 490...500 °С, то выходящий из матрицы пресса профиль будет иметь температуру 510...530 °С, охлаждение его на воздухе после прессования вполне заменяет закалку, т.е. специальная закалка не требуется.

Закаленные сплавы системы Al–Mg–Si упрочняются при естественном и искусственном старении. Естественное старение протекает несколько медленнее, чем в дуралюминах, прирост прочности продолжается в течение двух недель после закалки.

На практике чаще применяют искусственное старение, так как оно дает больший прирост прочности. Оптимальные механические свойства обеспечивает старение по режиму: 160...170 °С, 12...15 ч. Коррозионная стойкость авиалей после искусственного старения уменьшается, в частности, возрастает склонность к межкристаллитной коррозии. В тех случаях, когда требуется сочетание умеренной прочности с высокой пластичностью и хорошей коррозионной стойкостью, сплавы АВ, АД31 и АД33 применяют в естественно состаренном состоянии.

Механические свойства искусственно состаренных сплавов системы Al–Mg–Si (это впервые было показано С.М.Вороновым) чувствительны к перерыву между закалкой и искусственным старением. Другими словами, естественное старение, предшествующее искусственному, обусловливает уменьшение эффекта упрочнения при искусственном старении, причем это уменьшение возрастает по мере увеличения перерыва до 15 сут и далее уже не изменяется. Перерыв между закалкой и искусственным старением (10...15 сут) приводит к снижению временного сопротивления и предела текучести искусственно состаренного сплава на 20...30 МПа. Таким образом, для получения максимальной прочности сплавов системы Al–Mg–Si необходимо проводить искусственное старение сразу после закалки. Чувствительность сплавов Al–Mg–Si к перерыву между закалкой и искусственным старением связана с явлением возврата в естественно состаренном сплаве при его последующем искусственном старении. В первый период искусственного старения происходит растворение зон (образовавшихся в процессе вылеживания), а также связанное с ним разупрочнение, и только потом, в последующие периоды искусственного старения, – упрочнение. Увеличивая выдержку при искусственном старении, можно частично компенсировать снижение прочности, обусловленное перерывом между закалкой и старением.

Типичные механические свойства полуфабрикатов из промышленных сплавов системы Al–Mg–Si приведены в табл. 1.26.

Таблица 1.26. Типичные механические свойства промышленных сплавов системы Al–Mg–Si

Сплав	Полуфабрикат	Естественное старение			Искусственное старение (165 °С, 12...15 ч)			
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_{-1}, МПа
АВ	Листы	240	160	20	330	250	14	100
	Прессованные профили	260	200	15	380	300	12	120
АД31	То же	170	90	22	240	190	12	90
АД33	— « —	250	180	14	340	280	11	110
АД35	— « —	270	200	12	360	290	11	110

Прессованные профили из сплавов АВ, АД33 прочнее листов, что объясняется пресс-эффектом. У сплава АВ, который содержит мало марганца (0,15...0,35%), пресс-эффект очень неустойчив. Величина пресс-эффекта зависит от колебаний в содержании марганца (в установленных пределах) и от условий прессования. Массивные профили, прессуемые при высоких температурах (480...500 °С), имеют после закалки совершенно нерекристаллизованную структуру и более высокие прочностные характеристики, чем указано в табл. 1.26. В то же время тонкие профили, особенно если их прессуют при низких температурах, полностью рекристаллизуются при нагреве под закалку и прочностные характеристики у них такие же, как у листов, или даже ниже (вследствие более крупного рекристаллизованного зерна). Структура и свойства прессованных изделий АД35 устойчивы из-за высокого содержания марганца (0,5...0,9%) и мало зависят от изменений в технологических режимах. Свойства профилей и других полуфабрикатов из сплава АД31 практически одинаковы, так как пресс-эффект этому сплаву не свойственен.

Помимо листов и профилей из сплава АВ изготавливают трубы, поковки и штамповки. Механические свойства этих полуфабрикатов являются промежуточными между свойствами листов и профилей, приведенными в табл. 1.26.

Сочетание достаточной прочности с высокой технологичностью и хорошей коррозионной стойкостью, удовлетворительная свариваемость, хорошее качество поверхности после анодирования определяют широкое применение сплавов системы Al–Mg–Si, особенно АД31, в различных отраслях народного хозяйства (строительстве, транспортном машиностроении и т.д.). Сплав АД31, в частности, широко применяют в строительных конструкциях.

Использование сплавов Al–Mg–Si в народном хозяйстве обеспечивает хорошие эксплуатационные свойства изделий (например, длительную службу в атмосферных условиях) и позволяет сравнительно быстро благодаря их высокой технологичности увеличивать производство деформированных полуфабрикатов. Так, профили из сплава АД31 прессуют со скоростью истечения металла из матрицы 30...60 м/мин, в то время как дуралюмин Д16 нельзя прессовать со скоростями больше 2...3 м/мин.

Качество поверхности изделий из сплавов системы Al–Mg–Si в том случае, когда для получения декоративного вида их подвергают специальной обработке (полировке, анодированию с последующим наполнением оксидной пленки различными красителями), зависит от чистоты сплава, главным образом, от содержания железа. Для декоративных изделий (отделка легковых автомобилей, корпусы часов и т.д.) применяют сплавы типа АД31 с пониженным содержанием примесей (< 0,1% Fe).

Сплавы на основе системы Al–Mg–Si–Cu

Сплавы на основе Al–Mg–Si–Cu широко распространены в качестве специальных сплавов, предназначенных для изготовления поковок и штамповок. В нашей стране используют два таких сплава – АК6 и АК8. Сплав АК6 – оригинальный отечественный сплав, разработанный С.М. Вороновым.

Сплавы системы Al–Mg–Si–Cu по своей природе имеют нечто общее с дуралюминами (Al–Cu–Mg) и с авиалями (Al–Mg–Si). Как видно из табл. 1.27, они занимают как бы промежуточное положение между авиалями и дуралюминами.

Главное, чем отличаются сплавы АВ, АК6 и АК8, – это содержание меди. Сплавы АК6 и АК8 можно рассматривать как авиали с повышенным содержанием меди. В то же время сплав АК8 очень близок по составу к дуралюмину Д1 и отличается от него только тем, что содержит кремний в качестве специального компонента. Таким образом, сплав АК8 можно рассматривать как дуралюмин с добавкой кремния, поэтому его иногда называют супердуралюмином. Однако по своей природе сплавы АК6 и АК8 ближе к сплавам системы Al–Mg–Si.

Как видно на рис. 1.26, упрочняющими фазами в сплавах АК6 и АК8 служат фазы W (Al–Mg–Si–Cu) и θ, а иногда может быть также Mg_2Si. Максимальный эффект упрочнения сплавов с этими фазами наблюдается после искусственного старения. Поэтому оба сплава подвергают закалке и искусственному старению. Температура нагрева под закалку сплава АК6 составляет 520 ± 5 °С, а сплава АК8 – 505 ± ± 5 °С. Искусственное старение обоих сплавов проводят по режиму: 160...170 °С, 12...15 ч.

Марганец и примесь железа влияют на свойства сплавов АК6 и АК8 так же, как на свойства дуралюмина.

Типичные механические свойства поковок из сплавов АК6 и АК8 приведены в табл. 1.28.

Для сплава АК6 характерно сочетание достаточно высокой прочности и очень хорошей пластичности в нагретом и холодном состояниях. Поковки и штамповки сложной конфигурации из этого сплава широко применяют в авиационной и других отраслях промышленности.

Сплав АК8 относится к числу наиболее прочных алюминиевых сплавов и применяется для ответственных силовых штамповок.

Таблица 1.27. Средний состав промышленных сплавов системы Al–Mg–Si–Cu в сравнении со сплавами АВ и Д1

Сплав	Содержание компонентов, %				Сплав	Содержание компонентов, %			
	Mg	Si	Cu	Mn		Mg	Si	Cu	Mn
АВ	0,7	0,9	0,4	0,25	АК8	0,6	0,9	4,3	0,7
АК6	0,65	0,9	2,2	0,6	Д1	0,6	примесь	4,3	0,6

Таблица 1.28. Типичные механические свойства поковок из сплавов АК6 и АК8 после закалки и искусственного старения

Сплав	Направление вырезки образцов	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
АК6	Долевое	400	290	12	125
	Поперечное	370	280	10	–
	Высотное	360	250	8	–
АК8	Долевое	480	380	9	130
	Поперечное	410	300	7	–
	Высотное	380	280	4	–

Он значительно менее технологичен, чем АК6, поэтому менее распространен. Недостатки поковок и штамповок из сплава АК8 – большая неравномерность структуры и свойств по объему и, в частности, анизотропия механических свойств в зависимости от направления испытания при очень низкой пластичности в высотном направлении. Сплав АК8 существенно уступает сплаву АК6 по вязкости разрушения, но обладает хорошей свариваемостью. Оба сплава (АК6 и АК8) характеризуются низкой коррозионной стойкостью, и изделия из них нуждаются в тщательной защите от коррозии.

Сплавы на основе системы Al–Cu–Mg *с добавками железа и никеля*

По своей природе сплавы этой группы близки к дуралюминам. Основные легирующие компоненты, обусловливающие возможность упрочнения термообработкой в них, так же как и в дуралюминах, – медь и магний. Кроме меди и магния, сплавы содержат специальные добавки практически не растворимых в твердом алюминии железа и никеля. Железо и никель при нормальной температуре не улучшают механических свойств. Они даже несколько снижают пластичность при незначительном увеличении прочности, но при повышенных температурах гетерогенность структуры, обусловленная железом и никелем, улучшает механические свойства. Сплавы системы Al–Cu–Mg с добавками железа и никеля предназначены для работы при повышенных температурах.

Наиболее типичный представитель этой группы – сплав АК4-1. Аналогичные сплавы используют в Англии, Франции и других странах. Среднее содержание легирующих элементов в сплаве АК4-1 следующее, %: 2,2 Cu; 1,6 Mg; 1,1 Fe; 1,1 Ni; 0,06 Ti.

Как видно из диаграммы состояния системы Al–Cu–Mg (см. рис. 1.35), в сплаве АК4-1 образуется фаза S (Al_2CuMg), которая играет роль упрочняющей фазы при термообработке. Железо и никель находятся в сплаве в виде включений фазы Al_9FeNi (эвтектические составляющие). В закаленном сплаве частицы фазы Al_9FeNi, располагаясь более или менее равномерно по объему матрицы, увеличивают

сопротивление сплава пластической деформации при повышенных температурах. Железо и никель полностью связаны в фазу Al_9FeNi в том случае, когда их соотношение в сплаве равно 1:1 в атомных процентах или 1:1,05 в процентах по массе. Если содержание одного из этих компонентов существенно превышает содержание другого, то, как показал Л.П. Лужников, образуются дополнительные интерметаллидные фазы, нерастворимые в алюминии, в состав которых входит медь. Так, если Fe > Ni, помимо фазы Al_9FeNi появляется фаза *N* (Al_7Cu_2Fe), если Ni > Fe – фаза *T* (Al_6Cu_3Ni). В том и другом случае часть меди связывается в нерастворимые фазы, что приводит к уменьшению количества меди, растворяющейся при нагреве под закалку, а следовательно, к уменьшению упрочняющего эффекта термической обработки. Отсюда важность поддержания соотношения железа и никеля в сплаве АК4-1, близкого к 1: 1. Титан в сплаве АК4-1, как и в ряде других алюминиевых сплавов, служит модифицирующей добавкой.

Сплав АК4-1 подвергают закалке с 530 ± 5 °С в холодной или горячей (для уменьшения внутренних напряжений) воде и старению при 190...200 °С в течение 12...24 ч. После термической обработки полуфабрикаты из сплава АК4-1 имеют, как правило, рекристаллизованную структуру. Железо и никель повышают температуру рекристаллизации деформированных, особенно горячепрессованных, изделий, но в меньшей степени, чем марганец, хром, цирконий, поэтому пресс-эффект для сплава АК4-1 практического значения не имеет. В прессованных изделиях в производстве стремятся получить мелкозернистую рекристаллизованную структуру.

Типичные механические свойства сплава АК4-1 при комнатной и повышенных температурах приведены в табл. 1.29.

При температурах от 20 до 200 °С сплав АК4-1 не имеет преимуществ по прочности перед жаропрочными дуралюминами (Д19, ВАД1) и даже Д16. Однако при температурах 250...300 °С сплав АК4-1 является одним из наиболее прочных алюминиевых сплавов. Из числа ниже рассмотренных сплавов при этих температурах лишь у сплавов Д20 и 1201 примерно такие же характеристики.

Высокая жаропрочность сплава АК4-1 (а также сплава АК4, отличающегося специальной добавкой кремния) в сочетании с высокой

Таблица 1.29. Типичные механические свойства прессованных профилей из сплава АК4-1 после закалки и искусственного старения

t, °С	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
20	420	350	12	–
150	370	280	18	–
200	330	240	15	180
250	300	190	18	90
300	180	120	12	45

пластичностью при температурах горячей деформации обусловили основную область применения этих сплавов – для изготовления поковок и штамповок, работающих при температурах 250...200 °С. В частности, из сплавов АК4-1 и АК4 изготавливают штампованные поршни авиационных двигателей.

До 60-х годов XX столетия сплав АК4-1 был известен исключительно как ковочный. Но в течение последних десятилетий положение изменилось. В настоящее время для сплава АК4-1 открылась новая перспективная область применения. В условиях работы обшивки и силового каркаса сверхзвуковых самолетов (длительное действие знакопеременных напряжений при температурах 130...150 °С) сплав АК4-1 имеет определенные преимущества перед другими алюминиевыми сплавами и, в частности, сплавом Д16, который до настоящего времени является основным конструкционным материалом в самолетостроении. Характеристики кратковременной прочности ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$) и длительной прочности (σ_{100}, σ_{1000}) сплава АК4-1 при 130...150 °С. как уже отмечалось, такие же, как у сплава Д16. Его преимущества заключаются в следующем.

Очень длительные испытания на ползучесть при температуре 130 °С показали, что для сплава АК4-1 характерна постоянная скорость ползучести при испытании до 40000 ч, а при тех же условиях испытания ползучесть сплава Д16 резко ускоряется уже после выдержки 20000 ч (рис. 1.41).

В настоящее время из сплава АК4-1 изготавливают не только поковки и штамповки, но и листы, плиты, прессованные полосы и профили, трубы.

При производстве листов из алюминиевых сплавов обычно стремятся получить как можно более мелкозернистую структуру. Для листов из сплава АК4-1, которые предназначены для длительной работы при 130...150 °С, оптимально некоторое среднее зерно диаметром 30...50 мкм. Нагрев под закалку непосредственно после холодной деформации, т.е. нагартованных листов, приводит к образованию более мелкого зерна. Для получения регламентированной величины зерна (30...50 мкм) рекомендуется холоднокатаные листы сначала отжечь (при температуре 350...370 °С), затем закалить.

Сплав АК4-1 характеризуется низкой коррозионной стойкостью, склонен к межкристаллитной коррозии. Полуфабрикаты из него требуют тщательного соблюдения всех мер защиты от коррозии. Листы обычно плакируют, все остальные полуфабрикаты анодируют.

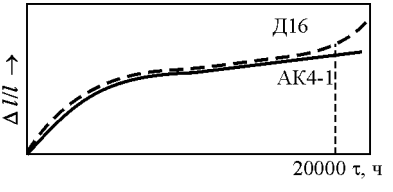


Рис. 1.41. Кривые ползучести сплавов АК4-1 и Д16 при одинаковом приложенном напряжении (схема)

По характеристикам вязкости разрушения сплав АК4-1 уступает сплаву Д16 и другим высокопрочным сплавам. Ниже приведены значения вязкости разрушения массивных полуфабрикатов из сплавов АК4-1 и Д16:

Сплав	АК4-1Т1	Д16Т
K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	22...27	35...37

В структуре сплава АК4-1 имеется значительная объемная доля нерастворимой интерметаллидной фазы Al_9FeNi (до 10...12 %). Эта фаза, положительно влияя на характеристики жаропрочности, резко снижает вязкость разрушения. Поэтому сплав АК4-1 для изделий, работающих при нормальной температуре и предназначенных на длительный ресурс, не перспективен.

В результате работ, проведенных в ВИАМе в направлении повышения трещиностойкости жаропрочных сплавов типа АК4-1, разработан новый сплав АК4-2 (В.Н. Бобовников и О.А. Романова), который отличается от АК4-1 пониженным содержанием Fe и Ni (по 0,5...0,8 %) и малой добавкой циркония. По имеющимся данным, сплав АК4-2 при таком же уровне жаропрочности, как у сплава АК4-1, показывает более высокую вязкость разрушения.

Сплавы на основе системы Al–Cu–Mn

Деформируемые алюминиевые сплавы с медью и добавками марганца (титана, циркония, ванадия) имеют высокие механические свойства при комнатной температуре, повышенных температурах (до + 250 °С) и криогенных температурах (до –250 °С), технологичны в металлургическом производстве и отличаются хорошей свариваемостью.

Средний химический состав промышленных сплавов системы Al–Cu–Mn приведен в табл. 1.30.

Фазовый состав сплавов Д20 и 1201 (без учета содержания малых добавок титана, циркония и ванадия), как следует из диаграммы состояния системы Al–Cu–Mn (рис. 1.42), α + θ (Al_2Cu) + + T ($Al_{12}Mn_2Cu$), при этом упрочняющей фазой является θ.

Оба сплава подвергают закалке с температуры 535 ± 5 °С и последующему искусственному старению при 170...190 °С в течение 12...18 ч.

Т а б л и ц а 1.30. Средний химический состав сплавов системы Al–Cu–Mn

Сплав	Содержание компонентов, %				
	Cu	Mn	Ti	Zr	V
Д20	6,5	0,6	0,15	–	–
1201	6,3	0,3	0,06	0,17	0,1

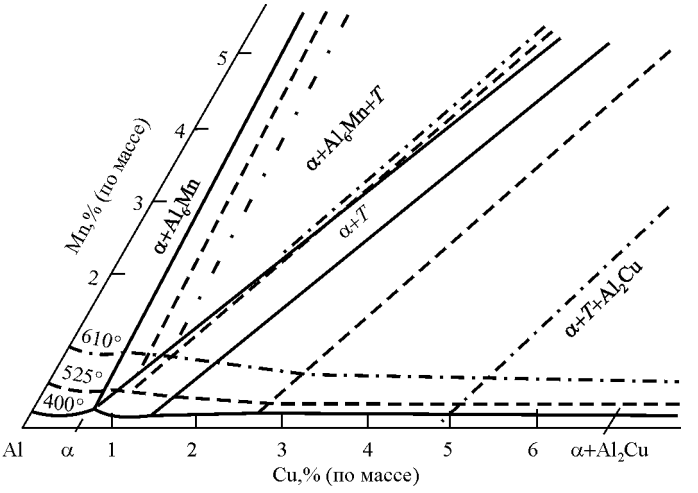


Рис. 1.42. Изотермы растворимости в алюминиевом углу системы Al–Cu–Mn при 610, 525 и 400 °С

Естественное старение, свойственное двойным сплавам Al–Cu, в сплавах Al–Cu–Mn практически не происходит (марганец его подавляет), поэтому перерыв между закалкой и искусственным старением значения не имеет.

Вследствие высокой температуры нагрева под закалку и пониженной по сравнению с дуралюминами температуры рекристаллизации (из-за отсутствия магния) все полуфабрикаты из сплавов Д20 и 1201 имеют после закалки рекристаллизованную структуру. Таким образом, структурное упрочнение и, в частности, пресс-эффект у сплавов системы Al–Cu–Mn обычно не наблюдается.

Механические свойства обоих сплавов, как видно из табл. 1.31, практически одинаковы, что вполне понятно, поскольку по составу они отличаются незначительно. В сплаве 1201 по сравнению с Д20 более низкое содержание марганца, но имеются малые добавки циркония и ванадия, которые, вероятно, образуют свои интерметаллидные фазы (Al_3Zr, $Al_{11}V$ или более сложные). Сплав 1201, не отличаясь от Д20 по механическим свойствам, имеет несколько лучшую свариваемость и поэтому более перспективен. Оба сплава, особенно 1201, имеют высокие характеристики вязкости разрушения.

Т а б л и ц а 1.31. Типичные механические свойства прессованных профилей из сплавов Д20 и 1201 после закалки и искусственного старения при 180 °С, 12 ч

Сплав	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа	K_{1c}, МПа · м$^{1/2}$
Д20	420	300	11	130	31,5
1201	430	300	13	130	34,5

Т а б л и ц а 1.32. Влияние холодной деформации между закалкой и старением (170 °С, 16 ч) на механические свойства листов (2 мм) сплава 1201

Степень холодной деформации, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
0	420	280	13
1	440	330	13
7	465	360	12

Прочностные характеристики сплавов Д20 и 1201 могут быть значительно повышены, если изделия перед старением (после закалки) подвергнуть небольшой холодной деформации (табл. 1.32).

Сплавы Д20 и 1201 относятся к числу жаропрочных алюминиевых сплавов. Однако если в дуралюминах Д19 и ВАД1 для обеспечения повышенной жаропрочности отношение содержания магния к содержанию меди увеличено по сравнению со сплавом Д16, то в сплаве Д20 магния нет, т.е. это отношение сведено до нуля. Это противоречивое на первый взгляд обстоятельство связано с тем, что сплав Д20 предназначен для работы при других, более высоких температурах (250...300 °С), чем сплавы Д19 и ВАД1. Зависимость прочности сплавов от отношения содержания магния к содержанию меди при постоянном суммарном содержании этих компонентов для различных температур разная. Оптимальное отношение содержания магния к содержанию меди, обеспечивающее максимальную прочность, для каждой температуры свое. На рис. 1.43 видно, что для обеспечения максимальной прочности при 130...200 °С отношение содержания магния к содержанию меди должно быть выше, чем в сплавах, работающих при комнатной температуре, а для обеспечения максимальной прочности при 250...300 °С магния не должно быть вовсе.

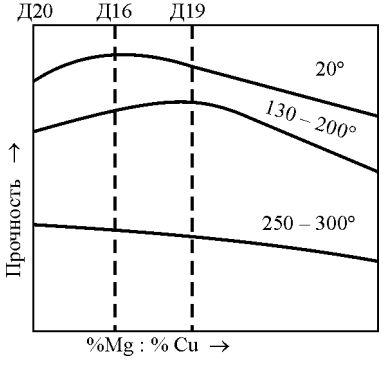


Рис. 1.43. Изменение прочности сплавов системы Al–Cu–Mg, содержащих ~ 6% (Cu + Mg), в зависимости от отношения Mg/Cu при различных температурах (схема)

Объяснить эту закономерность можно следующим образом. Жаропрочность дуралюминов при 130...200 °С определяется в основном устойчивостью при этих температурах твердого раствора меди и магния в алюминии, а при 250...300 °С жаропрочность сплавов (в том числе и Д20) зависит в основном от других факторов, главный из которых – содержание марганцевых и титановых (циркониевых, ванадиевых) интерметаллидов. При температуре 250 °С и выше распад пересыщенного твердого раствора в

сплавах Al–Cu и Al–Cu–Mg происходит настолько быстро, что для обеспечения прочности при этих температурах уже не имеет существенного значения, какая фаза выделяется из твердого раствора – θ (Al_2Cu) или фаза *S*.

В структуре закаленного сплава Д20, кроме пересыщенного твердого раствора α и некоторого количества не растворенной при нагреве под закалку фазы θ, имеются также дисперсные выделения фазы *T*($Al_{12}Mn_2Cu$) и титановой фазы. Прочность сплава Д20 при 250...300 °С определяется в основном количеством, величиной и распределением частиц марганцевой и титановой фаз, а также скоростью их коагуляции при этих температурах. Соотношение количеств магния и меди в твердом растворе меньше влияет на прочность при 250...300 °С, причем присутствие магния приводит даже к снижению прочности (см. рис. 1.43).

При температурах до 250 °С сплавы Д20 и 1201 уступают по прочности сплаву Д16, но при температурах 250...300 °С их длительная прочность выше.

Сплавы Д20 и 1201 хорошо свариваются при контактной и аргоно-дуговой сварке. Временное сопротивление разрыву сварных соединений при 20 °С (без их термической обработки) составляет 0,5...0,7 от временного сопротивления основного материала, а при 300 °С – до 0,9, поскольку литая структура сварного шва обеспечивает меньшее разупрочнение шва при нагреве, чем основного материала. Если сварное соединение подвергнуть дополнительно полной термообработке, то его прочность при 20 °С может быть повышена до 0,9 от прочности основного металла.

Коррозионная стойкость сплавов Д20 и 1201 невысокая. Для защиты от коррозии применяют те же средства, что и для дуралюминов (плакировка алюминием или сплавом Al + 1% Zn, анодное оксидирование). Сварные соединения, отличающиеся особенно низкой коррозионной стойкостью, следует защищать от коррозии особенно тщательно. Из сплавов Д20 и 1201 изготовляют все виды деформированных полуфабрикатов: листы, плиты, профили, штамповки и поковки. В настоящее время объем производства полуфабрикатов из этих сплавов относительно невелик, но, по-видимому, будет возрастать, поскольку оба сплава, особенно 1201, весьма перспективны для ответственных сварных конструкций, работающих в широком интервале температур: от –250 до +250...300 °С.

Сплавы 1201 и Д20 относятся к термически упрочняемым свариваемым сплавам, значительно превосходящим по прочности свариваемые сплавы, не упрочняемые термообработкой (АМг5, АМг6).

К числу недостатков сплава 1201 следует отнести: 1) сильное разупрочнение при сварке (коэффициент ослабления 0,5...0,7); 2) пониженную пластичность сварных соединений; 3) низкую общую коррозионную стойкость.

Сплав 1201, для которого характерно сочетание высокой прочности и вязкости разрушения, представляет интерес не только для сварных конструкций, но и для клепаных самолетных конструкций.

На основе системы Al–Cu–Mn разработан сплав 01205, главной отличительной особенностью которого по сравнению с 1201 является добавка 0,1...0,2% Cd. Кадмий увеличивает эффект искусственного старения сплава, вследствие чего $\sigma_в$ возрастает на 30...50 МПа. Сплав 01205 относится к наиболее прочным сплавам системы Al–Cu–Mn. Однако по сравнению со сплавом 1201 он имеет и существенные недостатки: 1) худшую технологичность; 2) отрицательное влияние пластической деформации между закалкой и искусственным старением.

Сплавы на основе систем Al–Zn–Mg *и* Al–Zn–Mg–Cu

В 1924 г. Майснер и Зандер открыли эффект упрочнения сплавов системы Al–Zn–Mg при термической обработке. С тех пор и до настоящего времени эти сплавы привлекают внимание металловедов всего мира. Перспективность системы Al–Zn–Mg для разработки промышленных сплавов объясняется тем, что из всех легирующих компонентов цинк и магний отличаются самой высокой растворимостью в алюминии при повышенных температурах (цинк 82,8%, магний 17,4%), резко уменьшающейся при охлаждении (рис. 1.44).

В 30-х годах XX века в нашей стране и в Германии были получены и рекомендованы для применения в промышленности деформируемые сплавы системы Al–Zn–Mg с суммарным содержа-

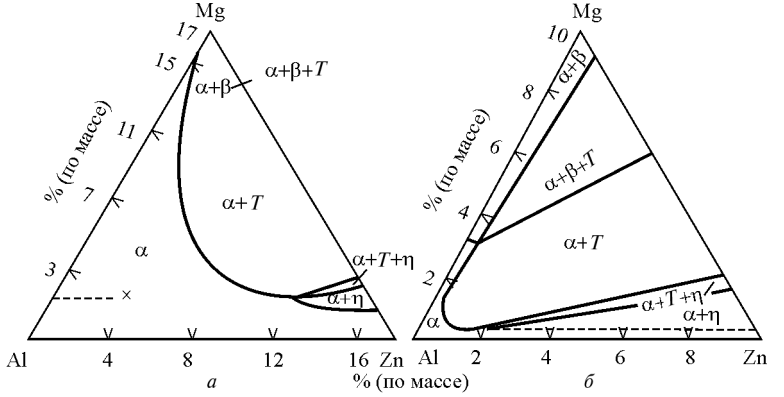


Рис. 1.44. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Al–Zn–Mg при 400 °С (*а*) и 200 °С (*б*). × – сплав 1915

нием 10...12% (Mg + Zn) и добавками марганца. Эти сплавы характеризовались хорошими механическими свойствами ($\sigma_в$ > > 580 МПа, $\sigma_{0,2}$ > 500 МПа, δ > 10%). Однако они не нашли применения из-за резко выраженной подверженности коррозии под напряжением. При хорошей общей коррозионной стойкости образцы из этих сплавов разрушались в течение нескольких часов, если они подвергались действию растягивающих напряжений (< $\sigma_{0,2}$) и коррозионно-активной среды (например, обычной атмосферы). Для сплавов системы Al–Zn–Mg, так же как и для сплавов Al–Mg, коррозия под напряжением связана с особым структурным состоянием. Она наблюдается в тех случаях, когда происходит неравномерный распад пересыщенного твердого раствора, полученного при закалке, с предпочтительным выделением промежуточных интерметаллидных фаз по границам зерен. В высоколегированных сплавах системы Al–Zn–Mg такая структура образуется уже после вылеживания закаленного сплава в естественных условиях.

Вследствие резко выраженной склонности сплавов системы Al–Zn–Mg к коррозии под напряжением в дальнейшем их начали дополнительно легировать медью, которая повышает сопротивление сплавов коррозии под напряжением.

Сплавы на основе системы Al–Zn–Mg–Cu

Обширные исследования сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu с добавками марганца и хрома были проведены под руководством Б.Е. Воловика, С.М. Воронова и И.Н. Фридляндера. В 40-х годах XX века в ВИАМе под руководством И.Н. Фридляндера разработан новый высокопрочный сплав, превосходящий по прочности дуралюмины, – В95 (марка отражает основных разработчиков сплава: В – ВИАМ, 95 – завод 95, на котором в то время работал С.М. Воронов). Примерно в то же время аналогичный сплав (7075) был получен в США.

В последующие годы для удовлетворения конкретных запросов промышленности под руководством И.Н. Фридляндера были разработаны другие сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu, состав которых приведен в табл. 1.33. Помимо алюминиевого твердого раствора, сплавы В95 (и его модификации В95пч, В95оч), В96Ц и В96Ц-3 в равновесном состоянии содержат интерметаллидные фазы η ($MgZn_2$), T ($Al_2Mg_3Zn_3$), S (Al_2CuMg), а сплав В93 (и В93пч) – первые две. В фазе T растворяется определенное количество меди. Фаза T ($Al_2Mg_3Zn_3$) в системе Al–Zn–Mg изоморфна фазе T (Al_2CuMg_4) в системе Al–Cu–Mg. По мере увеличения содержания меди в четверных сплавах Al–Zn–Mg–Cu часть атомов цинка в решетке фазы T ($Al_2Mg_3Zn_3$) замещается атомами меди.

Таблица 1.33. Среднее содержание легирующих элементов и примесей в промышленных сплавах системы Al–Zn–Mg–Cu

Сплав	Содержание компонентов и примесей, %							
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	Fe	Si
В95	6,0	2,3	1,7	0,4	0,18	–	≤ 0,5	≤ 0,5
В95пч	5,75	2,3	1,7	0,4	0,18	–	≤ 0,25	≤ 0,1
В95оч	5,75	2,3	1,7	0,4	0,18	–	≤ 0,15	≤ 0,1
В96Ц	8,5	2,65	2,3	–	–	0,15	≤ 0,4	≤ 0,3
В96Ц-3	8,1	2,0	1,7	–	–	0,15	≤ 0,2	≤ 0,1
В93	6,9	1,9	1,0	–	–	–	0,2...0,4	≤ 0,2
В93пч	6,9	1,9	1,0	–	–	–	0,2...0,4	≤ 0,1
1933	6,9	1,9	1,0	–	–	0,12	≤ 0,15	≤ 0,1

Все три интерметаллидные фазы могут быть упрочняющими при термообработке. Нагрев до 480 °С приводит к полному растворению интерметаллидных фаз в сплаве В93, а в сплавах В95 и В96Ц остается относительно небольшое количество фазы *S*. Однако эксперименты по изучению влияния различных компонентов на упрочнение сплавов при термообработке показали, что медь, повышая прочность сплавов в закаленном состоянии, мало влияет на эффект старения, т.е. на прирост прочности в результате старения. Отсюда следует, что основными упрочняющими фазами в сплавах системы Al–Zn–Mg–Cu являются η и *T*, т.е. те же фазы, что и в тройной системе Al–Zn–Mg, а фаза *S* играет значительно меньшую роль.

Добавки марганца и хрома влияют на структуру и механические свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu, так же как на структуру и свойства рассмотренных ранее сплавов.

Механизм влияния циркония на структуру и свойства алюминиевых сплавов имеет много общего с механизмом влияния марганца и хрома. Цирконий при кристаллизации сплавов также образует с алюминием пересыщенный твердый раствор, который распадается при последующей обработке слитка (технологические нагревы, термообработка и т.д.) с выделением циркониевых интерметаллидов, причем более дисперсных, чем марганцевые и хромовые (рис. 1.45). Поэтому, хотя равновесная растворимость циркония в алюминии меньше, чем марганца и хрома, и его вводят в алюминиевые сплавы в меньших количествах (0,1...0,2%), цирконий более интенсивно, чем другие переходные металлы, повышает температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов, приводит к сохранению нерекристаллизованной структуры в прессованных и других горячедеформированных изделиях после термообработки и тем самым обусловливает значительное структурное упрочнение. Добавки циркония препятствуют образованию крупнозернистых структур в деформированных полуфабрикатах.

В сплавах Al–Zn–Mg–Cu (Al–Zn–Mg) добавки переходных металлов, особенно хрома, помимо указанных выше особенностей

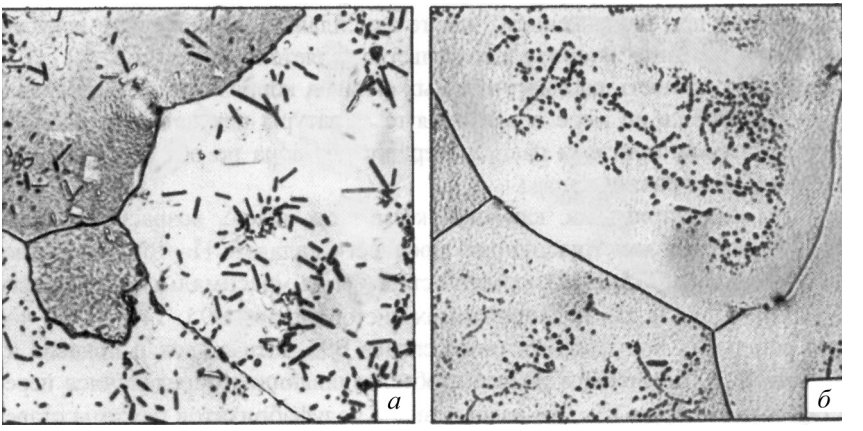


Рис. 1.45. Микроструктура литого сплава Al–4,5% Zn–l,8% Mg с 0,65% Mn (*а*) и 0,18% Zr (*б*) после гомогенизации при 550 °С, 24 ч и закалки. × 300

влияния на структуру и механические свойства, эффективно повышают стойкость сплавов против коррозии под напряжением. Такое влияние добавок переходных металлов на коррозионную стойкость можно объяснить двумя причинами:

1) гетерогенизация структуры, обусловленная образованием включений марганцевых, хромовых, циркониевых фаз, приводит к более равномерному (по зерну) распаду твердого раствора основных компонентов (Zn, Mg, Cu) в алюминии;

2) частицы интерметаллидов переходных металлов вызывают изменение формы зерен и характера их границ, зерна становятся вытянутыми в направлении главной деформации с извилистыми границами, что удлиняет пути коррозии, поскольку коррозионные поражения распространяются по границам зерен.

Все сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu подвергают закалке и искусственному старению. Закалку проводят с температуры 460...470 °С в холодной или подогретой (до 80...100 °С) воде. Нагрев воды весьма важен при закалке крупногабаритных профилей и штамповок во избежание их растрескивания или сильного коробления. Некоторое уменьшение скорости охлаждения при закалке в горячей воде в отличие от дуралюминов отрицательно не влияет на коррозионную стойкость сплавов Al–Zn–Mg–Cu. Наоборот, с уменьшением скорости охлаждения при закалке склонность к коррозии под напряжением сплавов Al–Zn–Mg–Cu (и Al–Zn–Mg) уменьшается. Сплавы В95, В96Ц, В93 упрочняются при естественном старении, причем скорость естественного старения значительно меньше, чем у дуралюминов, рост прочности не заканчивается через месяц после закалки. На практике естественное старение высокопрочных сплавов системы

Al–Zn–Mg–Cu не применяют ввиду того, что: 1) после естественного старения не удается получить столь высоких прочностных характеристик, как после искусственного; 2) естественно состаренные сплавы более склонны к коррозии под напряжением, чем те же сплавы, подвергнутые искусственному старению. Второе обстоятельство является решающим.

Подверженность рассматриваемых сплавов коррозии под напряжением уменьшается по мере повышения температуры искусственного старения, поскольку при этом распад твердого раствора по объему зерен становится более равномерным.

При перестаривании, как уже указывалось выше, возрастают также характеристики конструкционной прочности сплавов. Поэтому для изделий из сплавов В95 и В93, помимо старения на максимальную прочность Т1 (120 °С, 24 ч для плакированных листов сплава В95; 140 °С, 16 ч – для остальных полуфабрикатов из сплава В95, штамповок и поковок из сплава В93), применяют режимы Т2 и Т3, обусловливающие определенное перестаривание. Для разных видов полуфабрикатов режимы старения, обозначаемые шифрами Т2 и Т3, несколько отличаются, но во всех случаях состояние Т3 соответствует более сильному перестариванию, чем Т2, т.е. при старении по режиму Т3 используют более высокую температуру нагрева или более длительную выдержку.

Некоторые примеры конкретных режимов старения полуфабрикатов из сплавов В95 и В93 приведены в табл. 1.34. Эти сплавы чаще всего подвергают старению по двухступенчатому режиму, причем старение на второй ступени проводят при более высокой температуре, чем на первой.

Из всех рассмотренных сплавов В95 – наиболее универсальный конструкционный материал, из него изготавливают все виды деформированных полуфабрикатов: листы, плиты, профили, трубы, поковки, штамповки. Как видно из табл. 1.35, профили из сплава В95 значительно прочнее листов. Это результат пресс-эффекта, который обусловлен присутствием в сплаве В95 добавок марганца и хрома. Сплав В95 значительно превосходит по прочности дуралюмины и широко применяется в самолетостроении для обшивки (листы) и внутреннего набора (профили).

Таблица 1.34. Режимы старения полуфабрикатов из сплавов В95 и В93

Сплав	Полуфабрикат	Т1		Т2		Т3	
		t,°С	τ, ч	t,°С	τ, ч	t,°С	τ, ч
В95	Плиты	140	15...16	115*	3...10	115*	3...10
				165**	8...10	165**	15...25
В93	Поковки и штамповки	120*	3...10	120*	3...10	120*	3...10
		165**	4...8	175**	6...12	185**	4...10

* Первая ступень.

** Вторая ступень.

Таблица 1.35. Типичные механические свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu после закалки и старения на максимальную прочность

Сплав	Полуфабрикат	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа	$a_{т.у}$, кДж/м^2	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$
В95	Плиты	540	470	10	150	25	26
В95пч	То же	540	470	10	150	40	30
В95оч	–″–	540	470	11	150	45	35
В95	Прессованные профили	590	530	8	155	20	27
В95пч	То же	580	530	8	–	45	32
В96Ц	Штамповки, трубы	650	620	7	–	20	20
В96Ц-3	Штамповки	640	600	8	–	22	24
В93	То же	500	470	8	140	35	29
В93пч	–″–	500	470	8	–	45	32

Более чистые по примесям железа и кремния модификации сплава В95 – В95пч (≤0,25 % Fe и ≤ 0,1 % Si) и В95оч (≤ 0,15 % Fe и ≤ 0,1 % Si), практически не отличаясь по статической прочности ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$) и пределу выносливости (на гладких образцах) от В95, существенно превосходят последний по ударной вязкости образцов с заранее нанесенной трещиной ($a_{т.у}$) и по вязкости разрушения (K_{1c}) (см. табл. 1.35).

Сплавы В95пч и В95оч постепенно вытесняют сплав В95 из самолетных конструкций, поскольку они обеспечивают более длительный ресурс и бóльшую надежность работы изделий.

При создании сплава В96Ц преследовали цель получить сплав с максимальной прочностью. Для этого, как видно из табл. 1.33, в сплаве повышено по сравнению с В95 содержание всех основных легирующих компонентов (цинка, магния, меди). Сплав В96Ц – самый высоколегированный из всех деформируемых алюминиевых сплавов. По прочности при нормальной температуре он превосходит все алюминиевые сплавы, в том числе сплав В95 (см. табл. 1.35). Однако сплав В96Ц отличается пониженными по сравнению с В95 пластичностью, коррозионной стойкостью и вязкостью разрушения, более чувствителен к надрезам и прочим концентраторам напряжения.

Режимы термической обработки сплавов В96Ц и В95 аналогичны. По свариваемости сплав В96Ц также близок к сплаву В95: свариваемость при контактной сварке удовлетворительная, при сварке плавлением плохая. Сплав В96Ц применяется в основном для изделий, испытывающих статические напряжения.

Сплав В93 предназначен для изготовления поковок и штамповок (преимущественно крупных). В связи с этим к основным требованиям, предъявляемым к сплаву, кроме высокой прочности, относятся: высокая пластичность в нагретом состоянии, минимальная анизотропия свойств готовых штамповок, хорошая прокаливаемость.

Как видно из табл. 1.33, в сплаве В93 нет марганца и хрома. Эти компоненты затрудняют процесс рекристаллизации и тем самым

способствуют сохранению в готовых штамповках волокнистой нерекристаллизованной структуры, ведущей к анизотропии механических свойств. Они также ухудшают прокаливаемость сплава, так как дисперсные выделения марганцевых и хромовых химических соединений, являющихся продуктами распада пересыщенного марганцем и хромом твердого раствора, образовавшегося при кристаллизации, ускоряют распад твердого раствора цинка, магния и меди в алюминии в процессе охлаждения с температуры нагрева под закалку.

Содержание цинка в сплаве В93 несколько выше, а содержание магния и меди ниже по сравнению со сплавом В95 (см. табл. 1.33). Это улучшает пластичность сплава в нагретом состоянии (при температуре штамповки), а также устойчивость твердого раствора, от которой зависит прокаливаемость. Содержание железа в сплаве В93 поддерживают в пределах 0,2...0,4%, так как при очень низком содержании железа в сплаве (сотые доли процента) наблюдается рост зерна, ухудшаются механические и коррозионные свойства.

Поковки и штамповки из сплава В93 отличаются значительно лучшей прокаливаемостью и меньшей анизотропией свойств, чем поковки из сплава В95. Временное сопротивление разрыву в трех взаимно перпендикулярных направлениях колеблется в пределах 490...510 МПа, предел текучести – в пределах 470...490 МПа, относительное удлинение составляет не менее 2...3% по высоте штамповки. По коррозионной стойкости сплав В93 не уступает сплаву В95.

Сплав 1933 является модификацией сплава В93: не отличаясь от В93 по содержанию основных компонентов, сплав 1933 содержит добавку Zr (0,12 %) вместо Fe. Такое изменение состава обусловливает более высокую прочность, вязкость разрушения и сопротивление усталости, поэтому сплав 1933 будет постепенно вытеснять сплав В93 в самолетостроении. Он имеет лишь один недостаток – худшую прокаливаемость, чем В93: критическая скорость охлаждения при закалке у сплава 1933 составляет 20 °С/с, а у В93 – 3 °С/с.

Как видно из приведенных выше данных, на основе системы Al–Zn–Mg–Cu разработаны самые прочные деформируемые алюминиевые сплавы для листов (В95, В95пч, В95оч), профилей (В95, В95пч, В95оч, В96Ц), поковок и штамповок (В95, В93, В96Ц-3, В96Ц).

Сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu (в основном В95 и В93) нашли широкое применение в авиационной промышленности, но все же они не вытеснили ранее внедренные, хотя и менее прочные сплавы систем Al–Cu–Mg (Д16) и Al–Cu–Mg–Si (АК6, АК8). Это объясняется рядом недостатков сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu. Например, по сравнению с дуралюмином Д16 они более чувствительны к концентраторам напряжений, имеют меньшую вязкость разрушения, склонны к коррозии под напряжением и характеризуют-

Таблица 1.36. Типичные механические и коррозионные свойства плит из сплава В95пч после закалки и старения по различным режимам

Режим термообработки	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$a_{т.у}$, кДж/м^2	$K_{1с}$, МПа·м$^{1/2}$	РК*, балл	$\sigma_{кр}$**, МПа (по высоте)
Т1	540	470	10	40	30	6...7	< 60
Т2	500	430	11,5	60	33,5	2...3	~200
Т3	470	400	11,5	75	36	1	> 260

* Расслаивающая коррозия.

** Критическое напряжение при стандартных условиях испытания на коррозию под напряжением.

ся низкой жаропрочностью. Так, сплав В95 при температурах выше 125 °С уступает по прочности сплаву Д16, хотя при 20 °С он значительно прочнее дуралюмина. Поэтому сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu мало перспективны для скоростных сверхзвуковых самолетов, обшивка которых испытывает аэродинамический нагрев (до 125...150 °С).

Для улучшения комплекса свойств сплавов В95, В95пч, В93пч, 1933, в частности для повышения вязкости разрушения и устойчивости против расслаивающей коррозии и коррозии под напряжением, их подвергают закалке и смягчающему старению (по режимам Т2 и Т3), характеристики статической прочности при этом несколько снижаются (табл. 1.36).

Комплекс свойств полуфабрикатов сплавов В95пч, В93пч после термообработки по режимам Т2 и Т3, хотя и характеризуется несколько пониженной статической прочностью, обеспечивает более надежную и долговечную работу материала в конструкциях. Термообработка по режимам Т2 и Т3, которая внедрена в промышленность в последние десятилетия, значительно расширяет возможные области применения полуфабрикатов из сплавов В95 (В95пч) и В93 (В93пч). Так, сплав В95 в состоянии Т1 во избежание коррозионного растрескивания запрещалось применять в узлах конструкций, испытывающих растягивающие напряжения. Для состояния Т3 это ограничение снято.

Самые прочные сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu В96Ц, В96Ц-3 до последнего времени не находили применения в самолетостроении, поскольку использовать их высокую прочность не представлялось возможным в связи с их недостаточной стойкостью против расслаивающей коррозии и коррозии под напряжением. В последние годы в США и в России разработаны новые режимы термообработки, которые позволяют получить высокие прочностные характеристики полуфабрикатов, как в табл. 1.35, при удовлетворительной коррозионной стойкости. Такой режим Т12 рекомендован, в частности, для обработки полуфабрикатов из сплава В96Ц-3.

Сплавы на основе системы Al–Zn–Mg

Интерес к тройным сплавам системы Al–Zn–Mg резко возрос во второй половине прошлого века в связи с потребностью промышленности в более прочных, чем Al–Mg, свариваемых сплавах. Относительно низколегированные сплавы системы Al–Zn–Mg с 5...7% (Zn + Mg) имеют исключительно хорошую свариваемость. Пересыщенный твердый раствор в этих сплавах может быть получен при сравнительно малых скоростях охлаждения с высоких температур, например при охлаждении на воздухе. Таким образом, обычное охлаждение сварного соединения на воздухе (после сварки) достаточно для получения в шве и околошовной зоне пересыщенного твердого раствора, а следовательно, упрочнения в результате последующего старения (естественного или искусственного).

Свойственная тройным сплавам Al–Zn–Mg значительная склонность к образованию трещин при сварке резко уменьшается при введении в сплавы малых добавок модифицирующих компонентов (Ti, Zr).

В результате работ по изучению механических свойств, коррозионной стойкости и свариваемости сплавов Al–Zn–Mg в зависимости от состава и режимов обработки в нашей стране и за рубежом (главным образом, во Франции, США и Германии) разработано большое число (больше 20) свариваемых термически упрочняемых сплавов на основе системы Al–Zn–Mg.

Многие из этих сплавов, несмотря на добавки переходных металлов (марганца, хрома, циркония) и специальный подбор режимов термообработки, показали недостаточную стойкость (главным образом, сварных соединений) против коррозии под напряжением. Это относится прежде всего к сплавам, содержащим больше 6% (Zn + + Mg). В настоящее время широко внедрены лишь сплавы, в которых содержится меньше 6% (Zn + Mg).

Типичный представитель этой группы – сплав 1915, состав которого приведен в табл. 1.8, среднее содержание легирующих компонентов следующее, %: 3,7 Zn; 1,5 Mg; 0,4 Mn; 0,14 Cr; 0,18 Zr.

Как видно на рис. 1.44, равновесный фазовый состав сплава 1915 (без учета тугоплавких компонентов и примесей) $\alpha + T$ ($Al_2Mg_3Zn_3$). Фаза T – упрочняющая, т.е. позволяющая упрочнять сплав термообработкой (закалкой и старением). Вместе с тем, хотя в сплаве 1915 нет фазы η ($MgZn_2$), при распаде твердого раствора во время старения эта фаза образуется в качестве промежуточной. В сплаве 1915 и в других аналогичных сплавах системы Al–Zn–Mg пересыщенный твердый раствор при старении распадается по следующей схеме: $\alpha \rightarrow$ $\rightarrow$ зоны ГП1 – зоны ГП2 $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta \rightarrow T$.

Описанное выше влияние добавок марганца, хрома и циркония на структуру и свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu справедли-

во и для сплава 1915. Механические и коррозионные свойства сплава 1915 в значительной степени зависят от присутствия и дисперсности частиц циркониевой интерметаллидной фазы, а это главным образом зависит от режима гомогенизации слитков перед обработкой давлением. Оптимальный режим гомогенизации слитков позволяет существенно улучшить механические свойства и коррозионную стойкость деформированных полуфабрикатов.

Изделия из сплава 1915 подвергают закалке с последующим естественным или искусственным старением. Нагрев под закалку проводят при температуре 450 ± 10 °С. Температурная область гомогенности для сплава 1915 весьма широка – пережог происходит лишь при температуре около 600 °С, однако закалка с более высоких, чем 450 °С, температур нежелательна, поскольку повышение температуры нагрева под закалку приводит к ухудшению коррозионной стойкости сплава. Критическая скорость охлаждения при закалке для сплавов системы Al–Zn–Mg вообще и для сплава 1915, в частности, меньше, чем для дуралюминов и авиалей. Тонкостенные изделия из сплава 1915 закаливаются при охлаждении на воздухе. Естественное старение в закаленных сплавах системы Al–Zn–Mg происходит очень медленно, основной прирост прочности и твердости наблюдается в течение 1 мес, дальнейшее, очень медленное повышение прочности продолжается десятки лет. Характеристики пластичности при этом изменяются незначительно, например, после десятилетнего естественного старения относительное удлинение сплава типа 1915 остается выше 12...14%.

Оптимальный режим искусственного старения для сплава 1915 – двухступенчатый: 100 °С, 10...24 ч + 175 °С, 3...5 ч. Перерыв между закалкой и искусственным старением положительно влияет на эффект искусственного старения. Если перед искусственным старением происходит естественное, то продолжительность выдержки при температуре первой ступени может быть сокращена, а длительное естественное старение (> 1 мес) может полностью заменить первую ступень искусственного старения.

Искусственное старение (по сравнению с естественным) обеспечивает более высокий предел текучести и лучшую коррозионную стойкость.

Сочетание указанных механических свойств с хорошей свариваемостью и высокой технологичностью при горячей обработке давлением делает сплав 1915 ценным и перспективным конструкционным материалом.

Сплав 1915, как видно из табл. 1.37, можно отнести к термически упрочняемым алюминиевым сплавам средней прочности.

Из-за присутствия в сплаве 1915 модифицирующей добавки циркония склонность к образованию трещин при сварке у сплава 1915 не выше, чем у лучших свариваемых сплавов, не упрочняемых термообработкой, например АМг6.

Т а б л и ц а 1.37. Типичные механические свойства сплава 1915

Полуфабрикаты	Естественное старение				Искусственное старение			
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_{-1}, МПа	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_{-1}, МПа
Прессованные профили и трубы	360	250	14	110	380	320	11	120
Листы	340	220	15	100	360	300	12	110

По прочности основного материала и сварных соединений сплав 1915 значительно превосходит АМг6 и выгодно отличается от других свариваемых термически упрочняемых сплавов меньшим разупрочнением сварного соединения по сравнению с основным материалом. Прочность сварных соединений из сплава 1915 (после естественного старения) составляет не менее 0,9 прочности основного металла.

Сплав 1915 показывает высокую технологичность при прессовании профилей и труб, скорость истечения металла достигает 25...30 м/мин, что в 10–15 раз превышает скорость истечения металла при прессовании сплавов АМг5 и АМг6. Применение сплава 1915 вместо АМг5 и АМг6 в сварных конструкциях не только улучшает их служебные характеристики, но и создает предпосылки для значительного увеличения производства прессованных полуфабрикатов на существующем оборудовании.

Благодаря невысокому суммарному содержанию цинка и магния в сплаве 1915 (как правило, меньше 5,5%) и комбинации добавок марганца, хрома и циркония сплав отличается высокой стойкостью против коррозии под напряжением.

В настоящее время сплав 1915 нашел наибольшее применение для изготовления прессованных профилей и труб, при производстве которых максимально используются его высокие технологические свойства, в меньшей мере – для листов и других полуфабрикатов.

Сплав 1925, предназначенный для несварных конструкций, является более дешевой модификацией сплава 1915. В сплаве 1925 допускается высокое содержание примесей (Cu до 0,8 %; Fe до 0,7 %; Si до 0,7 %), что позволяет при изготовлении полуфабрикатов использовать большое количество отходов. Высокое содержание примеси меди резко ухудшает свариваемость и поэтому сплав 1925 не рекомендуют для сварных конструкций. Сплав 1925, так же, как и 1915, применяют для изготовления прессованных труб и профилей. После закалки на прессе (с охлаждением на воздухе) и естественного старения его механические свойства близки к свойствам соответствующих полуфабрикатов из сплава 1915. Профили и трубы из сплава 1925 используют в строительстве, транспортном машиностроении и других гражданских отраслях промышленности.

В последние годы на основе системы Al–Zn–Mg в ВИЛСе разработан высокопрочный свариваемый сплав 1970, содержащий добавку скандия. По комплексу основных характеристик – статической прочности ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$), свариваемости, коррозионной стойкости, вязкости разрушения и сопротивления усталости – сплав превосходит все другие термически упрочняемые свариваемые сплавы. Сплав рекомендуется для всех видов деформированных полуфабрикатов: листов, плит, профилей, штамповок. Типичный уровень механических свойств листов из сплава 1970 после закалки и искусственного старения: $\sigma_в = 480...510$ МПа, $\sigma_{0,2} = 400...450$ МПа, $\delta = 10...12$ %, $\sigma_в^{св}/\sigma_в^{осн} \geq$ $\geq 0{,}8$ (без термообработки после сварки).

Алюминиевые сплавы, легированные литием

Взаимодействие лития с алюминием в двойных сплавах характеризуется высокой переменной растворимостью лития в твердом алюминии (рис. 1.46). По величине предельной растворимости в твердом алюминии (при эвтектической температуре) литий среди всех металлов стоит на четвертом месте (после цинка, серебра и магния). Как известно, переменная растворимость в твердом алюминии легирующего элемента, особенно находящегося в сплаве в виде интерметаллидной фазы (AlLi в системе Al–Li), является необходимым условием для упрочнения сплава термообработкой. Действительно, прочность двойных сплавов Al–Li, содержащих 2 и более процентов Li, после закалки и искусственного старения повышается, однако эффект упрочнения небольшой, а пластичность снижается значительно. Кроме того, сплавы алюминия с литием, который относится к числу щелочных, очень химически активных металлов, интенсивно взаимодействующих с кислородом, водородом и др. элементами внешней среды, очень сложны в технологии (требуют специальных средств защиты при плавлении и литье). Поэтому двойные сплавы Al–Li не нашли практического применения. Однако работы по легированию алюминиевых сплавов литием, начатые еще в 20-х годах прошлого века в Германии, настойчиво продолжались.

Стимулом для таких работ был установленный факт, что добавка лития значительно повышает модуль упругости и снижает плотность алюминиевых сплавов (каждый процент лития на 3 % повышает модуль упругости и на 6 % сни-

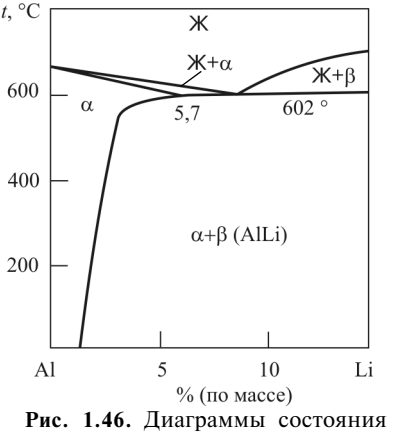


Рис. 1.46. Диаграммы состояния системы Al–Li

жает плотность). И только в 50-х годах XX века на основе системы Al–Cu–Li были разработаны первые сплавы с литием, получившие промышленное опробование. Это были сплавы 2020 (в США) и ВАД23 (в нашей стране), которые содержали около 5 % Cu; 1,2 % Li и добавки Mn и Cd.

Несмотря на высокую прочность ($\sigma_в$ до 600 МПа, $\sigma_{0,2}$ до 550 МПа), заметного промышленного применения эти сплавы не нашли в связи с низкой пластичностью, плохой технологичностью, большой анизотропией свойств полуфабрикатов. Первым сплавом, который нашел промышленное применение и применяется в самолетостроении в течение нескольких десятилетий, стал сплав 1420, разработанный на основе системы Al–Mg–Li в нашей стране.

Сплавы системы Al–Mg–Li

В 60-х годах XX века в ВИАМе под руководством И.Н. Фридляндера в системе Al–Mg–Li была обнаружена широкая концентрационная область сплавов, имеющих значительный эффект упрочнения при термообработке. При этом было установлено, что содержание магния, существенно влияя на прочность сплавов в закаленном состоянии, практически не оказывает влияния на эффект старения. Эффект старения (прирост предела текучести) определяется главным образом концентрацией лития, значительно изменяясь при повышении содержания лития от 1 до 2,8 %. И.Н. Фридляндер, В.Ф. Шамрай и Н.В. Ширяева предложили первый сплав на основе этой системы, получивший марку 1420.

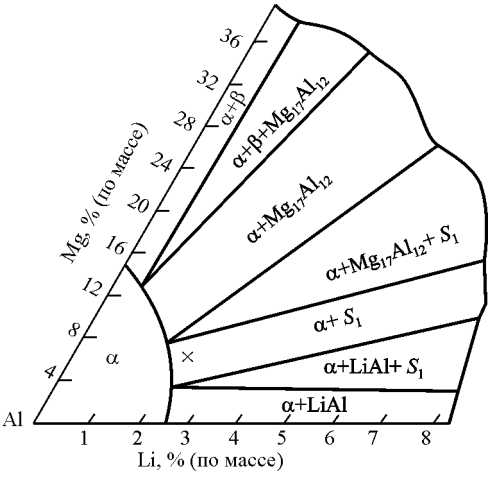


Рис. 1.47. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al–Mg–Li при 430 °C (М.Е. Дриц, Э.С. Каданер и И.И. Туркина). × – сплав 1420

Сплав имеет следующий номинальный состав: 5,5 % Mg; 2,1 % Li; 0,12 % Zr, остальное – Al. Фазовый состав сплава 1420 в равновесных условиях при 430 °C, как следует из диаграммы состояния Al–Mg–Li (рис. 1.47), $\alpha + S_1$ (Al_2MgLi). Сплав 1420 подвергают закалке с температуры 450 °C и последующему искусственному старе-

нию при 120 °С, 10...15 ч. Твердый раствор в сплаве 1420 очень устойчив и охлаждение на воздухе достаточно для фиксации полученного при нагреве под закалку твердого раствора при комнатной температуре. Охлаждение при закалке на воздухе обеспечивает более высокую коррозионную стойкость полуфабрикатов.

Вместе с тем установлено, что в сплаве 1420 непосредственно после закалки в воде имеется определенное количество дисперсных выделений промежуточной упрочняющей фазы δ' (Al_3Li). Распад пересыщенного твердого раствора в сплаве 1420 происходит по схеме: $\alpha \rightarrow$ $\rightarrow$ δ' (Al_3Li) $\rightarrow$ $S'_1(Al_2MgLi) \rightarrow S_1$ (Al_2MgLi). Фаза δ' (Al_3Li) – промежуточная метастабильная фаза, имеющая кубическую решетку $L1_2$, параметр которой близок к параметру решетки алюминия, поэтому выделения δ' (Al_3Li), образующиеся в твердом растворе при охлаждении с температуры закалки и при последующем старении, полностью когерентны с матрицей и остаются таковыми в широком диапазоне температур старения. Вторая упрочняющая S'_1-фаза, имеющая сложную кубическую решетку, образуется из δ'-выделений или выделяется непосредственно из твердого раствора и частично когерентна матрице. Величина частиц упрочняющей δ'-фазы после искусственного старения колеблется в пределах 10...30 нм, а S'_1-фазы – в пределах 30...60 нм.

На ранней стадии выделения δ'-фазы оказывают незначительное упрочнение, поэтому упрочнения сплава 1420 при естественном старении практически не наблюдается.

После термообработки по указанному выше режиму сплав 1420 имеет прочность, близкую к прочности основного самолетного сплава дуралюмина Д16 при меньшей плотности и более высоком модуле упругости (табл. 1.38).

До сих пор при анализе свойств алюминиевых сплавов значение модуля упругости не приводилось. Дело в том, что для алюминия и всех рассмотренных выше сплавов модуль упругости (очень важная характеристика, определяющая жесткость материала в конструкции) практически одинаков.

Модуль упругости сплава определяется значениями модуля упругости основы и легирующих компонентов. Суммарное содержание легирующих компонентов в алюминиевых сплавах относительно невелико, причем модули упругости этих компонентов не так уж сильно отличаются от модуля упругости алюминия. Поэтому изменения

Таблица 1.38. Типичные свойства сплавов 1420 и Д16 после закалки и искусственного старения

Сплав	Полуфабрикат	Плотность, г/см^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_{-1}, МПа	E, МПа	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$
1420	Штамповки	2,48	440	275	12	–	75000	25
	Листы, плиты	То же	430	265	10	120	75000	25
Д16	То же	2,78	430	320	18	140	70000	37

модуля упругости алюминия, связанные с введением легирующих компонентов, очень малы и, по-видимому, находятся в пределах точности эксперимента. Для всех рассмотренных выше сплавов в справочниках приводятся значения E в пределах от 69000 до 72000 МПа. Исключение составляют алюминиевые сплавы с литием. Относительно небольшие добавки лития вызывают существенное и устойчивое повышение модуля упругости (см. табл. 1.38).

Значительное повышение модуля упругости при легировании алюминиевых сплавов литием является результатом особой природы твердого раствора лития в алюминии; вероятно, помимо металлической межатомной связи в твердом растворе лития в алюминии действуют другие более прочные связи типа ионной или ковалентной. Основанием для такого объяснения служат, во-первых, необычно низкие электро- и теплопроводность Al–Li-сплавов по сравнению с другими алюминиевыми сплавами (так, сплав 1420 после закалки имеет электропроводность 8...9 МСм/м по сравнению с 16 МСм/м для сплава Д16; во-вторых, образование в Al–Li-сплавах при низкотемпературном старении периодически чередующихся областей упорядоченного твердого раствора.

Большое преимущество сплава 1420 по сравнению с другими алюминиевыми сплавами – малая плотность. У ранее рассмотренных сплавов она колеблется в пределах от 2,64 (для АМг6) до 2,89 г/см^3 (для В96Ц). Плотность сплава 1420 < 2,5 г/см^3.

Сплав 1420 имеет высокую общую коррозионную стойкость (после закалки на воздухе), сваривается всеми видами сварки. Сочетание высокой прочности с малой плотностью, свойственное сплаву 1420, определяет большой интерес к нему авиационных конструкторов. Замена сплава Д16 на 1420 в тех или иных узлах самолетов позволяет получить экономию в массе конструкции до 10 %.

Сплав 1420, как и другие Al–Li-сплавы, недостаточно технологичен в металлургическом производстве. Очень сильная окисляемость сплава при плавке и литье (связанная с присутствием лития), пониженная пластичность в нагретом и особенно в холодном состоянии требуют разработки особых технологических приемов и специального металлургического оборудования. Например, технология производства листов из сплава 1420 оказалась столь сложной задачей, что рулонная прокатка не освоена до настоящего времени.

Сплавы систем Al–Cu–Li *и* Al–Cu–Mg–Li

В конце 70-х–начале 80-х годов XX века за рубежом и в нашей стране были разработаны на основе систем Al–Cu–Li и Al–Cu–Mg–Li сплавы нового поколения, отличающиеся от ранее известных сплавов (например, ВАД23) более низким содержанием

Т а б л и ц а 1.39. Средний химический состав сплавов на основе систем Al–Cu–Li и Al–Cu–Mg–Li

Сплав	Компоненты, %					Примеси, %		
	Cu	Mg	Li	Zr	малые добавки других компонентов	Fe	Si	Na
1450	3,0	–	2,05	0,11	Ce, Ti, Be	≤ 0,15	≤ 0,1	≤ 0,0008
1440	1,55	0,85	2,35	0,12	Ti, Be	≤ 0,15	≤ 0,1	То же
1441	1,8	0,9	1,85	0,10	Mn, Ti	≤ 0,15	≤ 0,1	–″–

меди, более высоким содержанием лития и высокой чистотой по примесям железа и кремния. Наибольшее распространение в нашей стране получили сплавы 1450, 1440, 1441, средний химический состав которых приведен в табл. 1.39.

В равновесных условиях фазовый состав сплава 1450 в соответствии с диаграммой состояния Al–Cu–Li (рис. 1.48): $\alpha + T_1 + T_2$ (без учета малых добавок Zr, Ce и др.), т.е. твердый раствор меди и лития в алюминии сосуществует с двумя тройными соединениями T_1 (Al_2CuLi) и T_2 (Al_6CuLi_3). При температуре нагрева сплава 1450 под закалку (до 530 °С) фазы T_1 и T_2 практически полностью растворяются и при температуре 530 °С сосуществуют α-твердый раствор и вторичные выделения циркониевой фазы β (Al_3Zr). Выделения фазы β (Al_3Zr) не участвуют в процессах упрочнения при термообработке, но оказывают существенное влияние на прохождение рекристаллизации и полигонизации и поэтому играют важную роль в формировании зеренной структуры полуфабрикатов.

Упрочняющими фазами при старении сплава 1450 служат метастабильные фазы δ' (Al_3Li), θ' (Al_2Cu) и фаза T_1 (Al_2CuLi). Небольшое количество δ'-фазы обнаруживается непосредственно после закалки и увеличивается в ходе естественного старения; θ'-фаза выделяется уже при низкотемпературном искусственном старении. Максимальное упрочнение сплавов системы Al–Cu–Li наблюдается после старения при 150...200 °С и обусловлено образованием частиц δ'-фазы с максимальной объемной долей и опти-

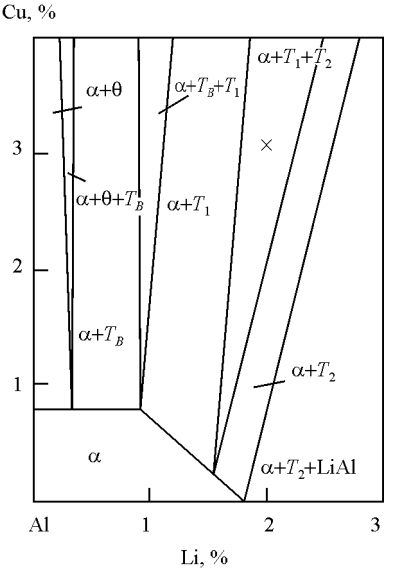


Рис. 1.48. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al–Cu–Li при 350 °С. × – сплав 1450

мальными размерами 10...25 нм, возникновением конгломератов δ'/θ' и появлением в небольшом количестве пластинчатых когерентных выделений T_1.

В сплавах 1440, относящихся к четверной системе Al–Cu–Mg–Li, упрочняющими при старении являются фазы δ' (Al_3Li), S' (Al_2CuMg) и S'' (Al_2CuMg). S' и S'' – метастабильные фазы, образующиеся в качестве промежуточных при выделении из пересыщенного твердого раствора равновесной фазы S. Отличие между ними заключается в том, что S' зарождается гетерогенно на дислокациях и границах субзерен в виде реек, а S'' зарождается гомогенно, поэтому выделения S'' в виде стержней распределены в матрице равномерно.

Все сплавы систем Al–Cu–Li и Al–Cu–Mg–Li подвергают закалке с температуры 530...540 °С в холодной воде и последующему искусственному старению. В зависимости от вида полуфабрикатов и требуемых свойств применяют различные режимы старения: например, для сплава 1450 – 160 °С, 30 ч или 120 °С, 20 ч + 170 °С, 10 ч и др.; для сплава 1440 – 140...150 °С, 24 ч и др. НТМО полуфабрикатов из рассматриваемых сплавов по схеме – закалка → холодная деформация с остаточной деформацией 2...4 % → искусственное старение – позволяет значительно повысить прочностные характеристики, особенно предел текучести (повышение на величину до 150 МПа). Рационально выбранный режим НТМО – действенное средство повышения прочности таких полуфабрикатов как листы, плиты, профили, которые можно деформировать после закалки растяжением.

Сплав 1450 – один из наиболее прочных Al–Li-сплавов, по комплексу характеристик статической ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, δ) и динамической (МЦУ, K_{1c}) прочности не уступает сплаву В95, имея более низкую плотность и более высокий модуль упругости (табл. 1.40). Сплав 1450 показывает также удовлетворительную коррозионную стойкость, аналогичную коррозионной стойкости сплава В95пчТ2.

Сплавы 1440 и 1441 близки по характеристикам статической и динамической прочности к лучшему, наиболее трещиностойкому спла-

Таблица 1.40. Типичные свойства сплавов 1450, 1440 и 1441 после закалки и искусственного старения

Сплав	Полуфабрикаты	Плотность, г/см^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	E, МПа	МЦУ*, килоциклы	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$
1450	Плиты	2,60	550	460	7	80000	200	29,0
1440	Плиты	2,56	480	400	5	81000	300	36,0
1441	Листы	2,58	460	400	7	79000	300	–

* МЦУ – сопротивление малоцикловой усталости на образцах с концентратором напряжений при σ_{max} = 160 МПа (f = 3 Гц, K_t = 2,6).

ву Д16 (Д16ч) при меньшей плотности и более высоком модуле упругости, не уступая сплаву Д16 по коррозионной стойкости.

Одним из важных факторов дальнейшего прогресса в самолетостроении является внедрение Al–Li-сплавов, в частности, сплава 1450 вместо В95 и сплавов 1440 и 1441 вместо Д16 (Д16ч).

Следует отметить, что широкое внедрение новых Al–Li-сплавов 1450, 1440, как и в случае сплава 1420, связано со значительными технологическими трудностями как при литье (высокая химическая активность расплава), так и при холодной деформации (низкая пластичность, склонность к сосредоточению деформации в полосах скольжения). Сплавы с пониженным содержанием лития (< 2 %), например сплав 1441, значительно технологичнее. Листы из сплава 1441 в отличие от 1450 и 1440 могут изготавливаться с использованием рулонной холодной прокатки.

1.12. СПЛАВЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЛЕГКОПЛАВКИМИ КОМПОНЕНТАМИ, НЕ РАСТВОРИМЫМИ В ТВЕРДОМ АЛЮМИНИИ (АВТОМАТНЫЕ СПЛАВЫ)

За последние десятилетия за рубежом значительное применение находят сплавы, предназначенные для массового производства деталей путем обработки резанием на автоматических станках. Эти детали используются в приборах, различных изделиях ширпотреба и т.п., т.е. от них, как правило, не требуется высокой прочности, а главные требования – хорошая декоративная поверхность и низкая стоимость механической обработки. Эти сплавы созданы на основе систем Al–Cu и Al–Mg–Si, т.е. являются типичными термически упрочняемыми сплавами, структура и свойства которых рассмотрены выше. Отличие автоматных сплавов от ранее рассмотренных заключается в том, что в эти сплавы специально вводят малые добавки висмута и свинца или висмута и олова. Все эти компоненты практически не растворимы в твердом алюминии и не образуют с алюминием химических соединений. При кристаллизации сплавов эти компоненты затвердевают в последнюю очередь в виде включений чистого металла (Bi, Pb, Sn) или соединения $BiPb_3$. Такая структура определяет хорошую обрабатываемость сплавов резанием. Включения легкоплавких металлов, резко отличающиеся по твердости и пластичности от матричного твердого раствора, попадая в сечение стружки при обработке резанием, обусловливают ломкость стружки. Последний фактор позволяет вести обработку резанием с большими скоростями и получать высокое качество поверхности обработанных изделий. Типичным автоматным сплавом является американский сплав 2011, который содержит 5...6% Cu, 0,2...0,6% Bi и 0,2...0,6% Pb. В последнее время наблюдается тенден-

ция частичной или полной замены токсичного свинца оловом. Так, сплав 2111 отличается от 2011 тем, что он вместо свинца содержит 0,1...0,5% Sn.

В отечественной промышленности автоматные сплавы пока не стандартизированы, но они также начинают применяться.

1.13. ЛИТЕЙНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Возможность применения того или иного сплава в промышленности для массового или крупносерийного производства определяется, во-первых, его эксплуатационными свойствами (прочностью, физическими свойствами, коррозионной стойкостью), во-вторых, технологическими свойствами, т.е. теми свойствами, которые обусловливают поведение сплава в процессе изготовления из него изделий. К технологическим свойствам относятся литейные свойства, способность к обработке давлением, обрабатываемость резанием, свариваемость и др. Нередки случаи, когда сплав с очень хорошими эксплуатационными свойствами не находит применения из-за плохих технологических свойств.

Для литейных сплавов значение технологических свойств особенно велико. Главные технологические свойства для них – литейные: 1) жидкотекучесть; 2) объемная и линейная усадка; 3) склонность к образованию горячих трещин; 4) склонность к образованию усадочной и газовой пористости; 5) склонность к ликвации. Литейные свойства сплавов, которые не обрабатывают давлением и используют в конструкции в литом состоянии, определяют не только возможность получения изделия (фасонной отливки), но и качество этого изделия. Все дефекты литой структуры, зависящие от литейных свойств (усадочная и газовая пористость, ликвационная неоднородность состава, микротрещины), сохраняются в изделии.

В работах А.А. Бочвара и И.И. Новикова установлены четкие связи между литейными свойствами сплавов и характером взаимодействия компонентов в сплавах (типом диаграммы состояния). Не останавливаясь на этих закономерностях, напомним лишь, что большая часть литейных свойств зависит от эффективного температурного интервала кристаллизации сплава: чем больше интервал кристаллизации, тем меньше жидкотекучесть сплава, тем больше он склонен к образованию рассеянной усадочной пористости и горячих трещин. На рис. 1.49 показаны типовые схемы зависимости литейных свойств от состава сплавов в системе эвтектического типа.

В качестве литейных наиболее широко распространены сплавы на основе систем Al–Si (двойные и более сложные), для которых характерны малые температурные интервалы кристаллизации (ноль для эвтектического состава) и очень хорошие литейные свойства. Для фасон-

ного литья применяют также сплавы на основе систем Al–Cu, Al–Mg, Al–Cu–Mg, Al–Zn–Mg, Al–Cu–Mg–Ni и другие сложные сплавы, не отличающиеся в принципе от деформируемых, но часто с более высоким содержанием легирующих компонентов (меди и магния), тугоплавких добавок (титана и никеля) и примесей (железа). Однако эти сплавы значительно меньше распространены, чем Al–Si-сплавы (силумины), в связи с их худшими литейными свойствами.

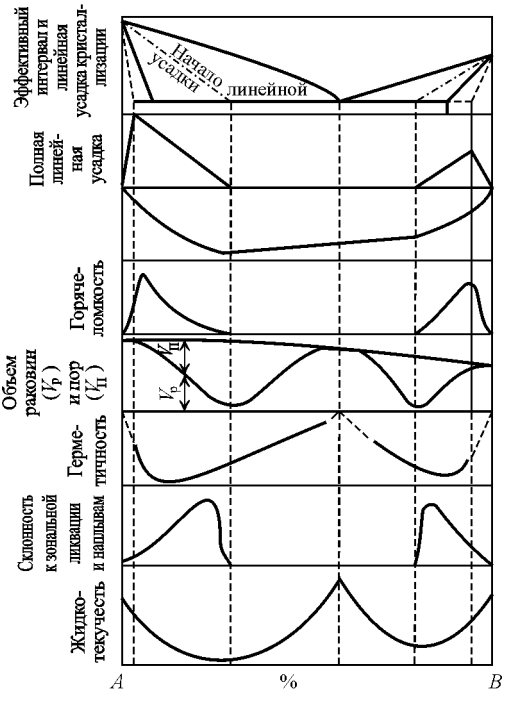


Рис. 1.49. Типовые схемы зависимости литейных свойств от состава сплавов эвтектического типа (И.И. Новиков)

В литейных сплавах допустимое содержание неизбежных примесей, и в частности, железа зависит от способа литья сплава. Как показано выше, железо образует в алюминиевых сплавах нерастворимые хрупкие интерметаллидные фазы. Величина частиц этих фаз и характер их распределения в отливке зависят от скорости охлаждения при кристаллизации. Чем выше скорость охлаждения, тем мельче эти частицы, тем более равномерно они распределены по объему отливки и тем меньше их отрицательное влияние на свойства (пластичность), поэтому при литье сплавов в металлический кокиль, а также при литье под давлением допускается более высокое содержание железа, чем при литье в земляную форму.

Допустимый уровень содержания неизбежных вредных примесей, в частности, примесей железа и кремния, во многих литейных сплавах выше, чем в деформируемых. Отрицательное влияние примесей выражается прежде всего в снижении пластичности, но поскольку отливки из литейных сплавов не подвергают пластической деформации, то требования к пластичности для литейных сплавов менее жесткие, чем для деформируемых. Так, для большинства деформируемых сплавов обычной чистоты допустимое содержание железа не превышает 0,5%, кремния 0,5%; в наиболее распространен-

ных литейных сплавах (системы Al–Si с различными добавками) допустимое содержание железа в зависимости от способа литья колеблется в пределах 0,7...1,5%. В новых высокопрочных литейных сплавах на основе системы Al–Cu и в сплавах повышенной коррозионной стойкости на основе системы Al–Mg допустимое содержание примесей железа и кремния с целью улучшения комплекса свойств резко снижено, особенно для сплавов чистых (ч) и повышенной чистоты (пч), и в некоторых сплавах до более низкого уровня, чем в деформируемых.

Сплавы на основе системы Al–Si *(силумины)*

Сплавы на основе Al–Si, или силумины (см. табл. 1.9), относятся, как уже упоминалось выше, к числу наиболее распространенных литейных алюминиевых сплавов.

Силумины подразделяют на двойные (или простые), легированные только кремнием, и специальные, в которых, помимо кремния, содержатся в небольшом количестве другие легирующие компоненты (Mg, Cu, Mn, Ni). Силумины относятся к числу эвтектических или доэвтектических сплавов (см. рис. 1.28). Без учета влияния других компонентов (кроме Si) их структура представляет собой эвтектику α + Si [АК12 (АЛ2)], либо первичные кристаллы α + эвтектика α + Si [АК9ч (АЛ4), АК7ч (АЛ9), АК5М(АЛ5)].

Кремний имеет переменную растворимость в алюминии, которая возрастает от < 0,1% при комнатной температуре до 1,65% при эвтектической температуре (577 °С). Поэтому нагревом Al–Si-сплавов до температуры, близкой к эвтектической, и быстрым охлаждением можно получить пересыщенный твердый раствор кремния в алюминии, который при последующем старении распадается с выделением дисперсных частиц кремния. Однако упрочняющий эффект, связанный с указанной обработкой, крайне мал и не имеет практического значения. Таким образом, двойные (простые) силумины относятся к числу термически не упрочняемых сплавов, обладающих невысокими прочностными характеристиками.

Единственный способ несколько повысить их прочность и пластичность – измельчение эвтектических кристаллов кремния, которое может быть достигнуто двумя путями: 1) увеличением скорости охлаждения при кристаллизации; 2) введением в сплавы малых добавок (сотые доли процента) щелочных металлов (натрия, стронция). Первый путь дает хорошие результаты. Однако он находит ограниченное применение – для тонкостенных деталей, которые могут быть отлиты в металлический кокиль или методом литья под давлением. Второй путь – модифицирование структуры силуминов малыми добавками – более универсален. Модифицированием структуры

обычно называют изменение, улучшение структуры при введении малых добавок не вследствие образования каких-либо новых структурных составляющих, а в результате влияния этих добавок на величину и форму структурных составляющих, образованных другими компонентами.

На практике широко применяют модифицирование силуминов натрием. Введение 0,01% Na в Al–Si-сплавы приводит к резкому измельчению кристаллов эвтектического кремния. На рис. 1.50 показано влияние натрия на структуру эвтектического силумина.

Присутствие натрия в силуминах вызывает, кроме того, сдвиг эвтектической точки в сторону более высоких концентраций кремния, поэтому эвтектический до модифицирования сплав после модифицирования имеет структуру доэвтектического.

Натрий обычно вводят в сплавы в виде смеси солей, например 2/3NaF + 1/3NaCl. Чтобы в сплаве содержалось 0,01% Na, необходимо ввести 2% указанной смеси. Металлический натрий в жидком сплаве образуется в результате взаимодействия фтористого натрия с алюминием.

В последние годы более широкое применение находит модифицирование силуминов добавками стронция (Sr), который оказывает примерно такое же влияние на структуру и свойства, как Na. Модифицирование стронцием – экологически более чистый процесс, так как стронций вводят в виде лигатуры (металлического сплава) Al–Sr, а не в виде фтористых и хлористых солей, как при введении Na, что сопряжено с выделением ядовитых газов (F, Cl).

Природе модифицирования силуминов посвящено много работ, но до настоящего времени нет единого представления о механизме

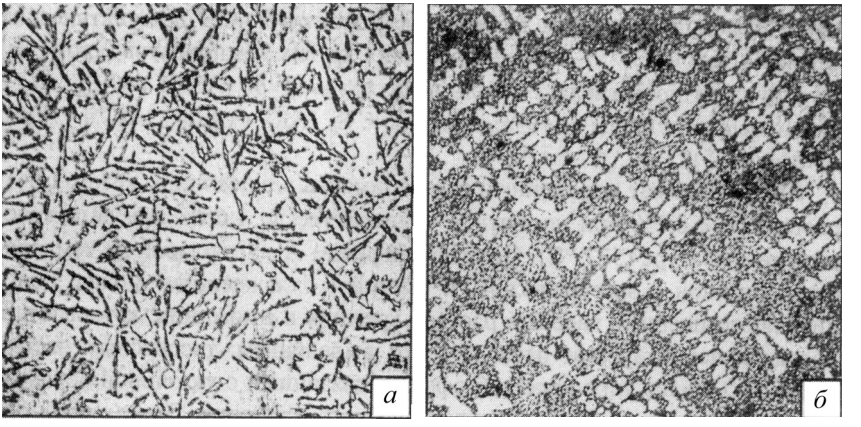


Рис. 1.50. Структура эвтектического силумина (11,7% Si), отлитого в земляную форму, × 320: *а* – сплав не модифицирован; *б* – сплав модифицирован

модифицирования. Определенные экспериментальные подтверждения получила теория, в соответствии с которой присутствующий в расплаве натрий при кристаллизации сплава адсорбируется на поверхности кристаллов кремния и препятствует их дальнейшему росту.

На рис. 1.51 показано влияние способа охлаждения при кристаллизации и модифицирования натрием на механические свойства двойных алюминиевокремниевых сплавов.

Эффект модифицирования, т.е. улучшение механических свойств вследствие модифицирования, тем больше, чем выше содержание кремния в сплаве. Это понятно, поскольку при модифицировании меняются величина и форма кристаллов эвтектического кремния. Для силуминов, содержащих ≤ 5% Si, модифицирование уже теряет практический смысл. Средний химический состав простого и некоторых специальных силуминов представлен в табл. 1.41.

Из дополнительных легирующих компонентов в силуминах наибольшее значение имеют магний и медь, введение которых делает сплавы термически упрочняемыми. Магний образует фазу Mg_2Si (см. рис. 1.38), являющуюся, как было показано применительно к деформируемым сплавам, эффективным упрочнителем при термообработке. В присутствии больших количеств кремния растворимость фазы Mg_2Si в алюминии уменьшается, поэтому содержание магния в силуминах меньше, чем в деформируемых сплавах системы Al–Mg–Si, и тем меньше, чем выше содержание кремния (см. табл. 1.9).

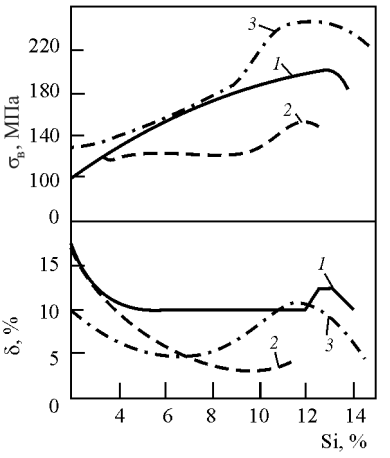


Рис. 1.51. Механические свойства сплавов Al–Si в зависимости от содержания кремния (М.В. Шаров): *1* – сплавы, модифицированные натрием, литье в землю; *2* – сплавы немодифицированные, литье в землю; *3* – сплавы немодифицированные, литье в кокиль

При одновременном введении в сплавы системы Al–Si добавок магния и меди могут образоваться упрочняющие фазы $W(Al_xMg_5Cu_4Si_4)$ и θ (Al_2Cu).

Специальные силумины, содержащие магний и медь, подвергают закалке и последующему искусственному старению. Упрочнение специальных силуминов при термической обработке обеспечивает их значительно более высокую прочность, особенно предел текучести, при пониженной пластичности по сравнению с простым силумином.

Для сплава АК9ч применяют следующий режим упрочняющей термообработки: закалка от 535 ± ± 5 °С, выдержка 2...6 ч, охлажде-

Таблица 1.41. Средний химический состав силуминов

Сплав	Содержание компонентов, %						Примеси, % Fe, не более	
	Si	Mg	Cu	Mn	Ni	другие	Литье в землю	Литье под давлением
АК12 (АЛ2)	11,5	–	–	–	–	–	0,7	1,5
АК9ч (АЛ4)	9,25	0,24	–	0,35	–	–	0,6	1,0
АК7ч (АЛ9)	7,0	0,3	–	–	–	–	То же	1,5
АК5М (АЛ5)	5,0	0,47	1,25	–	–	–	–″–	То же
АК8л (АЛ34)	7,5	0,45	–	–	–	0,2Ti; 0,27Be	–″–	–″–
АК12М2МгН(АЛ25)	11,5	1,05	2,25	0,45	1,05	0,12Ti	1,1	–″–
АК21М2,5-Н2,5	21,0	0,35	2,6	0,3	2,5	0,2Ti; 0,3Cr	То же	–″–

ние в горячей воде (50...100 °С), старение при 175 °С, 15 ч. Этот режим термообработки характерен для всех специальных силуминов, если требуется получить максимальные прочностные характеристики. В зависимости от требований, которые предъявляют к свойствам готовых изделий, применяют также иные режимы старения.

При определенных содержаниях примеси железа в структуре сплавов системы Al–Si появляются первичные кристаллы фазы β (Al–Fe–Si) в виде серых хрупких пластин (в эвтектическом сплаве при содержании > 0,7% Fe), что обусловливает снижение пластичности, особенно опасное для термически упрочняемых специальных силуминов. Отрицательное влияние железа на свойства силуминов эффективно снижает добавка марганца (десятые доли процента). В присутствии марганца вместо пластинчатой фазы β (Al–Fe–Si) образуется четверная фаза α (Al–Fe–Si–Mn), которая кристаллизуется в виде более или менее равноосных полиэдров, менее отрицательно влияющих на пластические свойства сплава.

Типичные механические свойства наиболее широко применяемых силуминов, полученные на отдельно отлитых образцах, после оптимальной термообработки приведены в табл. 1.42.

В табл. 1.42 приведены лишь свойства образцов, отлитых в земляную форму. При литье таких же образцов в металлические формы (кокили) или на специальных машинах под давлением механические свойства улучшаются: значения $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$ увеличиваются на 20...30 МПа, повышается также и относительное удлинение. Это связано с более высокой скоростью кристаллизации сплавов при литье в металлические формы, что ведет к утонению дендритных ветвей и измельчению частиц нерастворимых фаз (прежде всего кремния). Механические свойства литейных сплавов, полученные на образцах, вырезанных из отливок, обычно существенно отличаются от механических свойств отдельно отлитых образцов; как правило, они ниже, по-

Таблица 1.42. Типичные механические свойства силуминов (отдельно отлитые образцы)

Сплав	Способ литья и термообработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_{-1}, МПа
АК12(АЛ2)	Литье в землю после модифицирования	180	80	7	42
АК9ч (АЛ4)	Литье в землю после модифицирования, закалка и искусственное старение	260	200	4	–
АК7ч (АЛ9)	Литье в землю, закалка и искусственное старение	200	110	6	40
АК5М (АЛ5)	Литье в землю, закалка и искусственное старение	220	180	1	–
АК8л (АЛ34)	То же	330	280	3	–
АК12М2МгН(АЛ25)	Литье в кокиль, старение без закалки	200	–	–	–
АК21-М2,5Н2,5	Литье в кокиль, отжиг	170	–	–	–

скольку условия кристаллизации реальных отливок менее благоприятны, чем отдельно отлитых образцов.

Силумины отличаются малой плотностью, так как в их состав входит кремний – более легкий элемент, чем алюминий. Так, плотность эвтектического силумина АК12 составляет 2,66 г/см^3. Сплавы системы Al–Si характеризуются высокой коррозионной стойкостью, причем добавки марганца и магния дополнительно повышают ее. Медь же резко снижает коррозионную стойкость. Так, у сплава АК5М, содержащего 1,0...1,5% Cu, коррозионная стойкость ниже, чем у других силуминов.

Высокие литейные свойства силуминов определяют их хорошую свариваемость плавлением.

Как видно из табл. 1.42, термически не упрочняемый эвтектический силумин АК12 имеет довольно низкие прочностные характеристики, но высокую пластичность. Важное преимущество этого сплава – малый интервал кристаллизации (близкий к нулю), поэтому в отливках не образуется усадочной пористости. Сплав рекомендуется для изготовления герметичных деталей. Однако образование концентрированных усадочных раковин (что характерно для сплавов с малым интервалом кристаллизации) вызывает трудности при отливке крупных и сложных по конфигурации деталей.

Более прочным силумином является сплав АК9ч, упрочняемый термообработкой. При некотором снижении содержания кремния в сплаве АК9ч по сравнению с АК12 достигается благоприятное сочетание литейных свойств: относительно малая усадочная пористость и значительно меньшая (чем у АК12) концентрированная усадочная раковина. Это позволяет применить сплав АК9ч для наиболее ответ-

ственных крупногабаритных деталей, например картеров двигателей внутреннего сгорания.

Сплав АК7ч, который не подвергают ни модифицированию перед литьем, ни искусственному старению (отливки только закаливают), довольно широко применяют благодаря сочетанию удовлетворительной прочности, высокой пластичности и хороших литейных свойств.

Высокопрочный сплав АК5М, как уже отмечалось, отличается несколько пониженной коррозионной стойкостью из-за присутствия в нем меди. Вместе с тем медь, приводя к образованию сложной интерметаллидной фазы W ($Al_xMg_5Cu_4Si_4$), обусловливает улучшение механических свойств сплава при повышенных температурах. Сплав АК5М не относится к жаропрочным литейным алюминиевым сплавам, но среди силуминов он наиболее прочный при повышенных температурах.

Сплав АК8л, относящийся, так же как сплавы АК9ч и АК7ч, к системе Al–Si–Mg, превосходит их по прочности, имеет хорошие литейные свойства и отличается высокой герметичностью. Эти свойства обеспечиваются более высоким содержанием магния и дополнительным легированием титаном и бериллием (см. табл. 1.42). Сплав АК8л предназначен для литья сложных по конфигурации корпусных деталей, работающих под большим внутренним давлением.

Высоколегированные заэвтектические силумины АК12М2МгН и АК21М2,5Н2,5 относятся к группе поршневых сплавов (применяются только для отливки поршней двигателей внутреннего сгорания). Имея невысокую прочность, эти сплавы, предназначенные для работы при повышенных температурах (250...270 °С), отличаются высокой жаропрочностью, износостойкостью и низким коэффициентом термического расширения.

Сплавы на основе системы Al–Cu

Как видно из диаграммы состояния системы Al–Cu (см. рис. 1.13), сплавы АЛ7, АМ5, АМ4,5Кд, АЛ33, в которых содержится от 4 до 6,2 % Cu, имеют двухфазную равновесную структуру (без учета других легирующих компонентов и примесей) $\alpha + \theta$ (Al_2Cu) и относятся к типичным термически упрочняемым сплавам. Высокая прочность после термической обработки, а также высокая жаропрочность (это особенно относится к сплавам АМ5, АЛ33) являются главными преимуществами этих сплавов. Но, как следует из диаграммы состояния Al–Cu, сплавы типа АЛ7 имеют в отличие от силуминов довольно широкий температурный интервал кристаллизации (90...100 °С при неравновесных условиях кристаллизации), что обусловливает значительно худшие литейные свойства этих сплавов по сравнению с

силуминами: меньшую жидкотекучесть, бóльшую склонность к образованию трещин при литье и к усадочной пористости.

Для получения максимальной прочности отливки из всех сплавов подвергают закалке и последующему искусственному старению [упрочняющая фаза во всех случаях θ (Al_2Cu)].

Сплавы на основе системы Al–Cu закаливают с 545 ± 3 °С (выдержка 5...9 ч) в горячей воде и подвергают старению при 175 ± 5 °С в течение 3...5 ч. Поскольку температура нагрева под закалку очень высока, а в сплаве могут быть неравновесные эвтектики, плавящиеся при более низкой температуре, нагрев проводят ступенчато (нагрев до 530 °С, выдержка, дальнейший нагрев). Искусственное старение для сплава АМ5 применяют не всегда.

Химический состав и механические свойства сплавов системы Al–Cu приведены в табл. 1.43: первые четыре сплава – высокопрочные, два последних – жаропрочные. Высокопрочные сплавы расположены в таблице в хронологическом порядке: сплав АЛ7 – самый ранний, АМ5 разработан позднее, сплавы АМ4,5Кд и ВАЛ14 еще позже (работы В.В. Черкасова, В.М. Лебедева и А.В. Мельникова). Все сплавы содержат практически одинаковое количество меди. Резкое повышение прочности новых сплавов АМ4,5Кд и ВАЛ14 по сравнению с АЛ7 определяется следующими факторами: 1) повышением чистоты по металлическим примесям (Fe и Si), примесь Fe связывает часть меди в нерастворимую фазу N (Al_7Cu_2Fe), что приводит к уменьшению содержания Cu в твердом растворе и снижению эффекта упрочнения при термообработке; 2) введением в состав сплавов переходных металлов (Mn, Ti, Zr), которые в процессе кристаллизации, особенно при литье в кокиль, частично или полностью входят в твердый раствор, а при термообработке отливок (нагреве под закалку) выделяются в виде достаточно дисперсных вторичных интерметаллидов T ($Al_{12}Mn_2Cu$), Al_3Ti, Al_3Zr, упрочняющих сплав; 3) введением в состав сплавов малых добавок кадмия, который повышает эффект старения Al–Cu-сплавов за счет диспергирования упрочняющей θ'-фазы.

Высокая жаропрочность сплавов АЛ33 и ВАЛ18 достигается в основном за счет дополнительного легирования (например, по сравнению со сплавом АМ5) никелем и церием, образующими в сплаве нерастворимые в твердом алюминии фазы T (Al_6Cu_3Ni) и Al_2Ce, залегающие в виде ободков по границам зерен и дендритных ветвей. При образовании фазы T (Al_6Cu_3Ni) некоторое количество меди связывается в нерастворимую фазу, что приводит к уменьшению эффекта термической обработки, поэтому сплав АЛ33 менее прочен, но более жаропрочен, чем сплав АМ5.

Сплав АЛ33 относится к числу наиболее жаропрочных алюминиевых сплавов. Ниже приведены значения длительной прочности

Таблица 1.43. Состав и механические свойства высокопрочных и жаропрочных литейных сплавов на основе системы Al–Cu

Сплав	Компоненты, %						Примеси, %		Механические свойства отливок в землю при 20 °С*	
	Cu	Mn	Ti	Zr	Cd	другие	Fe	Si	$\sigma_в$, МПа	δ, %
АЛ7	4,0...5,0	–	–	–	–	–	≤ 1,0	≤ 1,2	240	4
АМ5	4,5...5,3	0,6...1,0	0,15...0,35	–	–	–	≤ 0,2	≤ 0,3	350	6
АМ4,5Кд	4,5...5,1	0,35...0,8	0,15...0,35	–	0,07...0,25	–	≤ 0,15	≤ 0,20	420	7
ВАЛ14	4,5...5,0	0,50...0,90	0,15...0,35	0,05...0,25	0,04...0,12	–	≤ 0,15	≤ 0,20	460	10
АЛ33	5,5...6,2	0,6...1,0	–	0,05...0,20	–	(0,8...1,2) Ni; (0,15...0,30) Ce	≤ 0,30	≤ 0,30	280/160**	2
ВАЛ18	4,9...5,5	0,6...1,0	0,20...0,35	0,05...0,35	–	(0,6...1,0) Ni	≤ 0,50	≤ 0,30	300/125**	2

* После закалки и искусственного старения.

** В числителе – при комнатной температуре; в знаменателе – при 350 °С.

(σ_{100}, МПа) некоторых литейных сплавов при температуре 300 °С:

АК12	АК9ч	АК5М	АЛ7	АМ5	АЛ33
25	30	35	30	65	90

Из этих данных видно, что по длительной прочности при 300 °С сплавы АМ5 и АЛ33 значительно превосходят силумины и двойной алюминиевомедный сплав АЛ7.

В литом состоянии сплавы более жаропрочны, чем в деформированном, так как в литом состоянии интерметаллидные фазы залегают, как правило, по границам зерен и дендритных ячеек, образуя твердый каркас, препятствующий пластической деформации материала. В процессе обработки давлением ободки интерметаллидных фаз, залегающих по границам дендритных ячеек и зерен, разрушаются, и отдельные кристаллики, не связанные между собой, располагаются в виде строчек. При таком характере распределения они значительно меньше повышают жаропрочность. Основные недостатки литейных сплавов на основе системы Al–Cu – плохие литейные свойства и пониженная по сравнению с другими литейными сплавами коррозионная стойкость. Отливки из этих сплавов нуждаются в тщательной защите от коррозии.

Сплавы АМ5, АМ4,5Кд, ВАЛ14 используются для изготовления высоконагруженных деталей, работающих при комнатной и повышенных температурах (250...300 °С).

Сплав АЛ33 предназначен для работы при повышенных температурах.

Сплавы на основе системы Al–Mg

Литейные алюминиевые сплавы на основе системы Al–Mg отличаются такими же характерными особенностями, как и деформируемые сплавы, – при высокой прочности ($\sigma_в$) они имеют высокую пластичность и, что наиболее важно, высокую коррозионную стойкость.

Основной легирующий компонент во всех сплавах этой группы (АМг5К, АМг5Мц, АМг6л, АМг10) – магний (см. табл. 1.9), бóльшая часть которого находится в твердом растворе. Как видно из диаграммы состояния системы Al–Mg (см. рис. 1.33), фазовый состав рассматриваемых сплавов (без учета других легирующих компонентов) $\alpha + \beta$ (Al_3Mg_2). Несмотря на переменную растворимость β-фазы в алюминии, алюминиевомагниевые сплавы, содержащие до 7...8% Mg, не упрочняются при термообработке. Определенное упрочнение наблюдается только для сплавов с более высоким содержанием магния. Вследствие этого сплавы АМг5К и АМг5Мц обычно применяют в литом состоянии без всякой термообработки. Содержащийся в сплаве АМг5К кремний образует фазу Mg_2Si, которая в силуминах играет роль упрочняющей фазы, обусловливая возможность их упрочнения закалкой и старением. Однако в высокомагниевых сплавах растворимость фазы Mg_2Si в алюминии резко снижается, поэтому при нагре-

ве сплава АМг5К эта фаза практически не растворяется, т.е. не может служить упрочнителем при термообработке. Кремний введен в состав сплава АМг5К для улучшения литейных свойств. Сплавы системы Al–Mg характеризуются довольно плохими литейными свойствами. Сплав АМг6л может применяться в литом и закаленном состояниях.

Сплав АМг10 с 9,5...10,5% Mg упрочняется при термообработке, причем в основном после закалки, т.е. вследствие растворения магния в алюминии. При последующем старении прочность изменяется незначительно, а пластичность заметно снижается. Поэтому данный сплав подвергают только закалке, которую проводят с 430 ± 5 °С (выдержка 12...20 ч) в масле. Охлаждение в масле вполне достаточно для получения пересыщенного твердого раствора магния в алюминии, вместе с тем оно положительно (по сравнению с охлаждением в воде) влияет на коррозионную стойкость.

После закалки сплавы с высоким содержанием магния типа АМг10 естественно стареют, причем процесс идет длительное время – механические свойства изменяются в течение многих лет. Это явление отрицательное, поскольку относительно небольшой прирост прочностных характеристик сопровождается резким снижением пластичности.

Уменьшая допустимое содержание примесей железа и кремния в Al–Mg-сплавах (и особенно в сплаве АМг10ч), а также вводя дополнительные добавки циркония и титана, преследуют цель – повысить исходную пластичность сплава, стабилизировать твердый раствор, замедлить диффузионные процессы в нем и, в конечном счете, уменьшить естественное старение. Кроме того, цирконий и титан модифицируют структуру, несколько повышают прочность, присутствуя после закалки в виде дисперсных интерметаллидных частиц Al_3Zr и Al_3Ti, и улучшают коррозионную стойкость. Основное назначение бериллия, как и в других алюминиевых сплавах с высоким содержанием магния, – уменьшение окисляемости сплавов, особенно в жидком состоянии.

Никакие другие литейные алюминиевые сплавы не имеют такого сочетания высокой прочности и высокой пластичности, как сплавы системы Al–Mg (табл. 1.44).

Характеристики пластичности сплава АМг10 выше, чем у многих деформируемых сплавов, а предел текучести значительно ниже вре-

Таблица 1.44. Типичные механические свойства сплавов системы Al–Mg (отдельно отлитые образцы)

Сплав	Способ литья и обработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_{-1}, МПа
АМг5К	Литье в землю, без термообработки	170	100	3	45
АМг5Мц	То же	210	120	4	–
АМг6л	–"–	200	120	4	–
АМг10	То же, закалка	375	200	22	60

менного сопротивления, что обычно характерно для термически неупрочняемых сплавов. Это объясняется механизмом упрочнения сплавов Al–Mg: сплав АМг10 упрочняется в результате растворения магния в алюминии, а не из-за последующего дисперсионного твердения.

Однако широкое применение этих сплавов в технике затрудняется рядом их существенных недостатков.

Широкий интервал кристаллизации (100...120 °С), высокое газосодержание и сильная окисляемость определяют плохие литейные свойства. Алюминиевомагниевые сплавы склонны к образованию горячих трещин при литье, хотя и в меньшей степени, чем сплавы на основе системы Al–Cu. По жидкотекучести алюминиевомагниевые сплавы уступают силуминам, но превосходят алюминиевомедные сплавы. Высокое газосодержание в алюминиевомагниевых сплавах приводит к сильно развитой газовой пористости в отливках. Большая окисляемость сплавов в расплавленном состоянии, а также взаимодействие с азотом воздуха приводят к образованию неметаллических включений, которые замешиваются в расплав и попадают в отливку. Эти включения обнаруживаются при изломе отливки в виде серых и черных пятен на поверхности излома – оксиды типа шпинели $Mg(AlO_2)_2$.

При плавке и литье сплавов системы Al–Mg необходимо защищать расплав от взаимодействия с воздухом специальными флюсами, а также подвергать его тщательной дегазации и рафинированию.

Отличаясь очень высокой общей коррозионной стойкостью, сплавы системы Al–Mg с большим содержанием магния, в частности АМг10, подвержены коррозии под напряжением или коррозионному растрескиванию. Как уже отмечалось применительно к деформируемым сплавам, коррозия под напряжением связана с неравномерным распадом пересыщенного твердого раствора по объему зерен. Первые стадии собственно распада, когда по границам зерен образуются ободки интерметаллидных фаз, обусловливают максимальную чувствительность к коррозии под напряжением. Сплавы АМг5К и АМг5Мц не склонны к коррозии под напряжением. Сплав типа АМг10 сразу после закалки, когда его структура гомогенна, также достаточно устойчив. Но уже низкотемпературные нагревы (при 60...80 °С) приводят к выделению по границам зерен β-фазы (или промежуточной β'-фазы) и сплавы становятся подверженными коррозии под напряжением.

В настоящее время из сплавов системы Al–Mg большее распространение получили сплавы с 4,5...6,0% Mg – АМг5Мц и др., не чувствительные к образованию газовой пористости и окислению. Однако, несмотря на значительные трудности, сплав АМг10 и его модификации благодаря присущим им очень ценным качествам применяют в промышленности. В настоящее время ведутся широкие исследования по устранению недостатков, свойственных высокомагниевым сплавам.

В последние годы получили распространение литейные сплавы системы Al–Zn–Mg. Типичный представитель – сплав АЦ4Мг, включенный в ГОСТ на литейные алюминиевые сплавы. Как видно из табл. 1.8 и 1.9, сплав АЦ4Мг по составу очень близок к деформируемому сплаву 1915 – сплавы имеют практически одинаковое содержание цинка, магния и марганца и отличаются только малыми добавками других компонентов (в сплаве АЦ4Мг 0,1...0,2% Ti, а в сплаве 1915 – 0,15...0,22% Zr и 0,1...0,2% Cr), поэтому ранее приведенные данные о фазовом составе сплава 1915, упрочняющих фазах, процессах, происходящих при термообработке в этом сплаве, могут быть отнесены и к сплаву АЦ4Мг.

Важной особенностью сплава АЦ4Мг по сравнению с другими литейными алюминиевыми сплавами является его самозакаливаемость. Высокая устойчивость твердых растворов цинка и магния в алюминии обеспечивает возможность получать отливки из сплава АЦ4Мг с достаточно высокой прочностью без специальной закалки. Скорость охлаждения отливки после ее кристаллизации в форме (особенно при литье в металлический кокиль) достаточна для фиксации в ней пересыщенного твердого раствора цинка и магния в алюминии и последующего упрочнения при естественном или искусственном старении.

Для достижения наиболее высоких прочностных характеристик отливки из сплава АЦ4Мг закаливают с температуры 540...560 °С (охлаждение в кипящей воде или на воздухе) и искусственно старят при 160...170 °С (20...24 ч).

Сплав АЦ4Мг сочетает достаточно высокую прочность (табл. 1.45) с удовлетворительными литейными свойствами (лучшими, чем у сплавов Al–Cu и Al–Mg), высокой общей коррозионной стойкостью и хорошей свариваемостью. Он менее чувствителен к толщине отливок, чем другие литейные сплавы.

К числу недостатков сплава АЦ4Мг относится определенная склонность к коррозии под напряжением. Для уменьшения склонности к коррозии под напряжением, а также улучшения литейных свойств рекомендуется вводить в сплав 0,8...1,2% Fe.

В последние годы в ВИАМе разработан на основе системы Al–Zn–Mg–Cu новый высокопрочный литейный сплав ВАЛ12,

Т а б л и ц а 1.45. Типичные механические свойства сплава АЦ4Мг (отдельно отлитые в земляную форму образцы)

Состояние	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Литое, естественно состаренное	220	170	2,5
Закаленное и искусственно состаренное	350	280	3,5

близкий по составу к деформируемым сплавам В93 и 19333. Отливки из этого сплава после термообработки имеют уникальные для литейных сплавов механические свойства: $\sigma_в$ = 550 МПа, δ = 3%.

1.14. СПЕЦИАЛЬНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

К группе специальных алюминиевых сплавов отнесены сплавы, изделия из которые не могут быть получены традиционными технологическими приемами (литьем слитка с последующей его обработкой давлением или фасонным литьем). Для обеспечения необходимого состава, структуры и свойств этих сплавов применяют особые, специальные технологические процессы – порошковую или гранульную металлургию.

Специальные алюминиевые сплавы содержат в качестве легирующих компонентов либо Al_2O_3, либо в большом количестве очень малорастворимые или практически не растворимые в твердом алюминии металлы: хром, цирконий, железо, никель и т.д.

Сплавы на основе системы Al–Al_2O_3 (САП) *и другие алюминиевые сплавы, спеченные из порошков*

САП (спеченный алюминиевый порошок или спеченная алюминиевая пудра) представляет собой материал, который получают прессованием и последующим спеканием алюминиевого порошка, состоящего из чешуек толщиной 1 мкм. Такой алюминиевый порошок называют пудрой.

Механические свойства САП значительно отличаются от механических свойств литого или деформированного технического алюминия. Если механические свойства деформированного технического алюминия имеют следующие значения: $\sigma_в$ – 60...90 МПа; $\sigma_{0,2}$ = = 20...30 МПа; δ = 20...40%, то у САП $\sigma_в$ = 250...400 МПа; $\sigma_{0,2}$ = = 200...300 МПа; δ = 5...8%.

Большое различие в механических свойствах САП и обычного алюминия является результатом того, что в САП содержится значительное количество оксида алюминия (Al_2O_3). Каждая частичка пудры, из которой получен САП, покрыта тонким слоем оксида алюминия. Чем тоньше пудра, тем больше суммарная поверхность частиц, тем больше в САП оксида алюминия.

Как видно из приведенного выше сравнения механических свойств, САП значительно прочнее деформированного алюминия. Однако многие деформируемые сплавы при нормальной температуре прочнее САП. Таким образом, для применения при нормальной

температуре САП не представляет большого интереса. Основное преимущество его перед прочими алюминиевыми сплавами – высокая жаропрочность. САП сохраняет высокую прочность при температурах выше 350 °С, т.е. при таких температурах, при которых теплопрочные алюминиевые сплавы (Д16, Д19, Д20, АК4-1) разупрочняются в столь сильной степени, что о применении их не может быть и речи. САП отличается относительно высокой прочностью даже при температуре 500 °С, при которой временное сопротивление САП колеблется от 60 до 100 МПа в зависимости от содержания оксида алюминия.

Технология изготовления полуфабрикатов из САП включает следующие операции:

1) получение алюминиевой пудры;

2) холодное брикетирование пудры;

3) вакуумная дегазация брикетов;

4) горячая подпрессовка или спекание нагретых брикетов под давлением;

5) получение из брикетов полуфабрикатов горячей (и последующей холодной) деформацией.

Получение пудры – самая ответственная операция. От качества пудры (величины и формы частиц) зависят свойства готовых изделий.

Пудру обычно получают пульверизацией (разбрызгиванием) жидкого алюминия с последующим размолом полученного порошка в шаровых мельницах.

В исходном порошке (100...150 мкм), полученном пульверизацией, уже имеется некоторое количество оксида алюминия, но небольшое (< 0,5% Al_2O_3), поскольку порошок грубый. При измельчении порошка в шаровых мельницах частички расплющиваются, их поверхность увеличивается и происходит дополнительное окисление.

При механическом измельчении порошка в шаровую мельницу добавляют жировую присадку, обычно стеарин, в количестве 0,5...0,8% от массы порошка. Если не добавить жира, алюминиевый порошок сначала измельчается, а потом начинается слипание частиц и измельчение прекращается. Жировая добавка, препятствуя слипанию частиц (комкованию), имеет большое значение в процессе изготовления пудры. Если добавить мало жира, не получится достаточного измельчения порошка, а следовательно, в пудре будет мало оксида алюминия. Если добавить слишком много жира, порошок очень сильно измельчится, и в пудре будет содержаться слишком много оксида алюминия.

Для изготовления САП предусмотрено производство специальной алюминиевой пудры трех марок: АПС-1 (6...9% Al_2O_3), АПС-2 (9...13% Al_2O_3), АПС-3 (13...18% Al_2O_3). Пудры этих марок удовлетворяют перечисленным выше требованиям.

При холодном брикетировании пудру засыпают в контейнер вертикального или горизонтального пресса, закрытый глухой матрицей, и сжимают под давлением 300...750 МПа. Плотность брикетов достигает 2,1...2,2 г/см^3 (плотность пудры 0,8...1,2 г/см^3).

При брикетировании поверхностная оксидная пленка во многих местах разрывается, так как поверхность частиц увеличивается, вследствие чего создается непосредственный контакт неокисленных участков алюминиевых частиц и происходит схватывание их. Полученные таким способом брикеты подвергают вакуумной дегазации – отжигу при температуре 600...650 °С в течение 6...10 ч в вакуумных печах с остаточным давлением 1,33...0,133 Па. Присутствие на поверхности частиц пудры гидратированного оксида алюминия ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), а также адсорбированной влаги обусловливает очень высокое содержание водорода в брикетах САП (до 500...1000 см^3/100 г металла), что может привести к образованию пузырей при последующей обработке САП, в частности при сварке. Вакуумная дегазация обеспечивает уменьшение содержания водорода до 1...2 см^3/100 г металла.

Спекание брикетов под давлением, или горячую подпрессовку, проводят следующим образом: брикеты нагревают в печи до 450...500 °С, загружают в контейнер, нагретый до 400...450 °С, и подпрессовывают под давлением 400...600 МПа, выдержка под давлением 3...5 мин. В результате спекания под давлением происходит дальнейшее разрушение оксидных пленок и увеличение контактных поверхностей неокисленного алюминия. Нагрев до высоких температур способствует самодиффузии алюминия, что дополнительно увеличивает силы связи между частицами алюминия. После вакуумной дегазации плотность спеченного брикета возрастает до 2,6...2,7 г/см^3, т.е. почти до нормальной плотности литого алюминия.

Из спеченных брикетов можно получить горячим прессованием прутки, профили и другие полуфабрикаты.

САП представляет собой смесь алюминия с мельчайшими чешуйками оксида алюминия. Такая структура и обусловливает особые свойства этого материала. Экспериментально показано, что прочность САП связана линейной зависимостью с расстоянием между частицами оксида алюминия. Чем меньше это расстояние, тем бóльшие напряжения требуются для скольжения дислокаций.

Чешуйки оксида алюминия, совершенно нерастворимые в алюминии, в сильной степени препятствуют всякому перераспределению дислокаций. Процессы рекристаллизации в САП, содержащем более 7...8% Al_2O_3, не идут. Наклеп, вызванный холодной деформацией, не удается снять даже отжигом при 450 °С в течение сотен часов. И только выдержка при температурах выше 500 °С в течение ста часов приводит к частичному снятию наклепа. Отсюда понятна высокая жаропрочность САП.

Основной фактор, влияющий на механические свойства САП, – содержание оксида алюминия. Наиболее резкий рост прочностных характеристик (и снижение пластичности) наблюдается при повышении содержания оксида алюминия до 7%. Дальнейшее увеличении содержания оксида алюминия сопровождается менее интенсивным ростом прочности и снижением пластичности (рис. 1.52).

Состав и типичные механические свойства разработанных в СССР сплавов системы $Al–Al_2O_3$ приведены в табл. 1.46.

На рис. 1.53 показана зависимость временного сопротивления прессованных полуфабрикатов из САП-1, САП-2 и сплавов ВД17 и Д20 (для сравнения) от температуры испытания. Как видно на рис. 1.53, САП-1 уступает сплавам ВД17 и Д20 по прочности при температурах до 300 °С, а САП-2 – при температурах до 250 °С, но при более высоких температурах оба спеченных материала прочнее сплавов ВД17 и Д20, причем их преимущество тем сильнее, чем выше температура испытания. При 500 °С у САП-1 $\sigma_в = 80$ МПа, а у САП-3 $\sigma_в = 120$ МПа, тогда как у сплавов ВД17 и Д20 временное сопротивление разрыву при 500 °С составляет 1...5 МПа.

Отрицательная особенность САП – снижение пластичности с повышением температуры. Если относительное удлинение обычных деформируемых алюминиевых сплавов с повышением температуры испытания резко растет, то относительное удлинение, например САП-2, снижается с повышением температуры, от 4 % при 20 °С до 1% при 500 °С.

По характеристикам длительной прочности при повышенных температурах САП также значительно превосходит обычные жаропрочные алюминиевые сплавы. Ниже приведена длительная (100-ч)

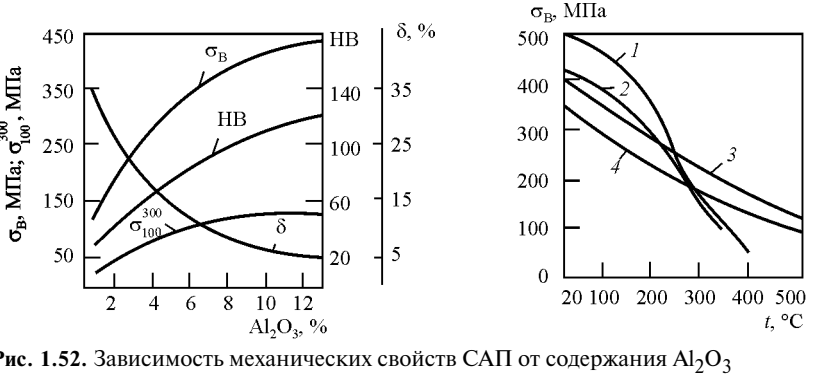


Рис. 1.52. Зависимость механических свойств САП от содержания Al_2O_3

Рис. 1.53. Зависимость предела прочности ($\sigma_в$) сплавов ВД17 (*1*), Д20 (*2*), САП-2 (*3*) и САП-1 (*4*) от температуры испытания

Таблица 1.46. Состав и типичные механические свойства прессованных прутков из сплава типа САП

Сплав	Компоненты, % (Al – основа)		20 °С			500 °С			
	Al_2O_3	Fe	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_{100}, МПа
САП-1	6...9	< 0,25	300	200	8	80	–	2	45
САП-2	9,1...13,0	< 0,20	330	230	4	90	80	1	50
САП-3	13,1...18,0	< 0,20	400	340	3	120	–	1	55

прочность, МПа, сплавов САП-1 и Д20 при различных температурах испытания:

t, °С	250	300	350	500
САП-1	125	115	85	45
Д20	120	80	40	–

САП, содержащий 10...11% Al_2O_3, имеет такую же высокую коррозионную стойкость, как мягкий технический алюминий.

Электропроводность и теплопроводность САП понижаются с ростом содержания оксида алюминия, при 10...13% Al_2O_3 значения этих величин составляют 70...75% от соответствующих значений для мягкого технического алюминия. Коэффициент термического расширения при температурах от 20 до 500 °С несколько ниже, чем у технического алюминия.

По технологическим свойствам САП значительно отличается от большинства деформируемых алюминиевых сплавов. Вследствие низкой пластичности САП холодная деформация его весьма затруднена. Так, все операции штамповки листов из САП (гибка, отбортовка, глубокая вытяжка и т.д.) проводят при 420...470 °С, тогда как для обычных деформируемых алюминиевых сплавов эти операции не требуют нагрева. Несмотря на то, что относительное удлинение САП, как было показано, падает с повышением температуры, все показатели технологической пластичности улучшаются: минимальный радиус гиба уменьшается, предельный коэффициент вытяжки и предельный коэффициент отбортовки возрастают. Такое несоответствие в поведении относительного удлинения и показателей технологической пластичности не должно удивлять, так как известно, что относительное удлинение не является исчерпывающей характеристикой деформируемости материала.

Листы из САП можно клепать заклепками, изготовленными также из САП, но с пониженным содержанием оксида алюминия. Можно применять заклепки из САП с таким же содержанием оксида алюминия, как в листах, но тогда клепку следует проводить при повышенных температурах.

Листы САП-1, плакированные другими алюминиевыми сплавами, удовлетворительно свариваются контактной сваркой. Сварка плавлением вызывает значительные трудности. САП рекомендуется для изготовления деталей, работающих при температурах 300...500 °С.

Спеченные алюминиевые сплавы, содержащие другие (помимо Al_2O_3) легирующие компоненты, пока не нашли широкого применения, хотя уже получены перспективные сплавы с особыми физическими свойствами (с малым коэффициентом термического расширения): САС-1 (спеченный алюминиевый сплав) и САС-2.

Коэффициент термического расширения для большинства алюминиевых сплавов колеблется в пределах от $22 \cdot 10^{-6}$ до $24 \cdot 10^{-6}$ 1/°С (для интервала температур 20...100 °С). Спеченные из порошков сплавы САС-1 (25...30% Si, 5...7% Ni) и САС-2 (25...30% Si, 5...7% Fe) отличаются очень низким коэффициентом термического расширения: для САС-1 $\alpha = 14{,}5 \cdot 10^{-6}...15{,}5 \cdot 10^{-6}$ 1/°С, а для САС-4 $\alpha = 16 \cdot 10^{-6}$ 1/°С.

Изделия из сплавов САС-1 и САС-2 изготавливают из порошков, полученных пульверизацией жидких сплавов, что обеспечивает достаточно равномерную дисперсную структуру.

Если из сплава САС-1 отлить слиток, то в его структуре будут грубые пластины первичного кремния и грубые кристаллы первичных никелевых интерметаллидов. При такой структуре сплав очень хрупок, и его невозможно использовать как конструкционный материал. Полученный же из порошка САС-1 содержит в своей структуре довольно мелкие включения кремния и интерметаллидов и обладает вполне удовлетворительными механическими свойствами: $\sigma_в$=220...240 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 210...230 МПа; $\delta = 0{,}5\%$.

Гранулируемые алюминиевые сплавы с высоким содержанием легирующих компонентов, нерастворимых или малорастворимых в алюминии

Гранулами называют литые частицы, диаметр которых колеблется в пределах от десятых долей до нескольких миллиметров. Из гранул можно изготавливать прессованные полуфабрикаты и листы любых алюминиевых сплавов. Эти листы по свойствам не уступают прокатанным из слитка. При определенных условиях такая технология имеет некоторые преимущества – не требуется сложного литейного оборудования, мощных прокатных станов, металлорежущих станков для обработки слитков.

Однако гораздо более важен другой аспект использования метода гранулирования. При литье гранул центробежным методом капли жидкого металла охлаждаются в воде. Скорость охлаждения при кристаллизации гранул диаметром 1...4 мм составляет $10^3...10^4$ °С/с. Столь высокие скорости охлаждения при литье открывают новые

возможности легирования алюминиевых сплавов компонентами, нерастворимыми или малорастворимыми в твердом алюминии. При высоких скоростях охлаждения при кристаллизации (10^3...10^6 °С/с) в сплавах алюминия с переходными металлами образуются пересыщенные твердые растворы, содержание легирующих компонентов в которых значительно превышает их предельную растворимость по диаграмме состояния. Например, предельная равновесная растворимость марганца в алюминии 1,4%, а при охлаждении алюминиево-марганцевых сплавов из жидкого состояния со скоростью 10 °С/с образуются твердые растворы, содержащие до 5% Mn. Такие твердые растворы названы в работах В.И. Добаткина и В.И. Елагина аномально пересыщенными.

Если обычно количество вводимых в алюминиевые сплавы Mn, Cr, Zr, Ti, V составляет десятые или даже сотые доли процента, то при высоких скоростях кристаллизации при литье гранул, благодаря образованию аномально пересыщенных твердых растворов, содержание этих компонентов может быть увеличено в несколько раз.

При высоких скоростях кристаллизации в сильной степени меняется и структура гетерогенных сплавов. Грубые первичные и эвтектические включения интерметаллидов, получаемые в слитках при обычных методах литья, снижают механические свойства сплавов; по мере увеличения скорости кристаллизации эти включения становятся более тонкими и равномерно распределенными и положительно влияют на свойства.

Наиболее перспективны для выбора новых композиций гранулируемых сплавов следующие группы сплавов.

1. Сплавы алюминия, легированные Mn, Cr, Zr, Ti и некоторыми другими переходными металлами, которые имеют относительно небольшую равновесную растворимость в твердом алюминии, но при больших скоростях кристаллизации образуют с алюминием аномально пересыщенные твердые растворы высокой концентрации. В процессе изготовления из гранул деформированных полуфабрикатов аномально пересыщенные твердые растворы распадаются с выделением дисперсных частиц интерметаллидов. Такие сплавы подобны термически упрочняемым. Закалкой для них служит кристаллизация при высоких скоростях охлаждения, а старением – технологические нагревы при изготовлении полуфабрикатов (нагрев перед брикетированием, горячее брикетирование, нагрев брикетов перед прессованием). Благодаря высокой устойчивости твердых растворов переходных металлов в алюминии нагревы при 400...450 °С играют роль упрочняющего старения.

Примером дисперсионно-твердеющего гранулируемого сплава может служить сплав Al–1,5%Cr–1,5%Zr. Гранулы из этого сплава имеют гомогенную структуру и твердость НВ = 55, а полученные из

гранул прутки вследствие выделения дисперсных фаз Al_3Zr и Al_7Cr имеют НВ = 120, $\sigma_в$ = 350 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 300 МПа, δ = 10...15%. Высокая стабильность структуры сплава при нагревах определяет его повышенную жаропрочность, по длительной прочности при температурах выше 300 °С этот сплав уступает только САП-1.

2. Сплавы, легированные практически не растворимыми в алюминии тугоплавкими элементами (Fe, Ni, Co). Гранулы из этих сплавов характеризуются гетерогенной структурой, однако первичные включения интерметаллидов в результате высокой скорости кристаллизации относительно дисперсны и равномерно распределены. Такие сплавы также отличаются высокой прочностью. В частности, перспективны сплавы Al–Fe с 8...11% Fe.

3. Высоколегированные сплавы алюминия с легкоплавкими, практически не растворимыми в алюминии, резко отличающимися от алюминия по плотности компонентами (Sn, Pb, Cd). Метод гранулирования позволяет получить в этих сплавах гетерогенную структуру с равномерным распределением мелких включений свинца, олова и т.д., что важно, например, для подшипниковых материалов.

4. Термически упрочняемые сплавы на основе систем Al–Zn–Mg–Cu (типа В95, В96Ц), Al–Cu–Mg (типа Д16) с повышенным содержанием переходных металлов (Mn, Cr, Zr, Ni, Co и др.). Упрочнение от дисперсных включений алюминидов переходных металлов, которые являются продуктами распада аномально пересыщенных твердых растворов (при легировании марганцем, хромом, титаном, цирконием) и первичными фазами (при легировании железом, никелем, кобальтом), обеспечивает дополнительное повышение прочности сплавов. Как показывают исследования, на сплавах этого типа можно получить наиболее высокие значения прочности ($\sigma_в$ до 800 МПа) при удовлетворительной коррозионной стойкости.

1.15. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Алюминиевые сплавы являются доминирующим конструкционным материалом в авиации. Их применяют для изготовления силовых элементов самолета: обшивок, шпангоутов, лонжеронов, нервюр, а также топливных и масляных баков.

Алюминиевые сплавы широко используют в конструкциях ракет и искусственных спутников Земли. Алюминиевые сплавы служили основным конструкционным материалом корпусов ракет «Восток» и «Восход», на которых советские космонавты открыли эпоху космических полетов.

Алюминиевые сплавы, все более широко применяемые в судостроении, имеют существенное преимущество перед сталями. Алюминиевые корпуса не обрастают ракушками, что резко ухудшает об-

текаемость корабля и снижает скорость его движения. На очистку стального корпуса от ракушек тратится очень много времени и средств. Поэтому, хотя первоначальная стоимость алюминиевого корпуса дороже стального, в эксплуатации он дешевле и первоначальные избыточные затраты быстро окупаются.

Высокая электропроводность алюминия обусловливает широкое применение его для массивных проводников электрического тока (линии передач, шины распределительных устройств), т.е. там, где наиболее ощутимы его преимущества по сравнению с другими материалами. Так, алюминиевые оболочки кабелей обладают меньшей плотностью и большей прочностью, чем свинцовые. Для этих целей расходуют большое количество алюминия. В промышленно развитых странах примерно 15% всего произведенного алюминия расходуется на электротехнические нужды.

Алюминиевые сплавы широко используют в строительстве и транспортном машиностроении.

Алюминий и некоторые его сплавы обладают свойством не терять пластичности при криогенных температурах, поэтому из них изготавливают резервуары для хранения криогенных жидкостей, например, жидкого метана (температура −161 °С). Из чистого алюминия делают теплообменники для сжижения гелия, который, как известно, переходит в жидкое состояние при 4 К.

Алюминий и его сплавы применяют в промышленных и бытовых холодильниках. Хорошо известно применение алюминия в пищевой промышленности. Тонкую алюминиевую фольгу толщиной 0,009 мм применяют для упаковки различного вида продуктов. Из алюминиевой ленты толщиной 0,2...0,3 мм изготавливают консервные банки.

В заключение следует остановиться на еще одном специфическом применении алюминиевых сплавов, а именно, в атомных реакторах. Большинство атомных реакторов сейчас работает на тепловых нейтронах. Для конструктивных элементов таких реакторов нужны металлы, слабо поглощающие нейтроны. Алюминий, относящийся к их числу, кроме того, обладает хорошей коррозионной стойкостью в горячей воде и перегретом паре, CO_2, т.е. в тех средах, которые часто применяют в качестве теплоносителя в реакторах.

Глава **2**

МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Магний впервые был выделен в виде амальгамы Дэви в 1808 г., а в чистом виде его впервые удалось получить в 1829 г. французскому химику А. Бюсси. Как конструкционный материал магний долго не находил практического применения из-за трудности извлечения его из руд и довольно сложной технологии производства из него полуфабрикатов. Лишь в начале 30-х годов XX столетия были разрешены основные металлургические проблемы производства магния и началось промышленное его освоение.

Судьбу магния как конструкционного материала решила авиационная техника. Магний в 1,6 раза легче алюминия, в 4,5 раза легче железа и в 5 раз легче меди, что обеспечивает высокую удельную прочность магниевых сплавов. Магниевые сплавы хорошо поглощают механические вибрации, что также имеет важное значение при их применении в авиации, ракетной технике и транспорте.

Немаловажное значение имеет и тот факт, что магний относится к наиболее распространенным в земной коре элементам. По распространенности в природе (2,1% массы земной коры) магний среди конструкционных металлов занимает третье место после алюминия (8,8%) и железа (5,1%).

Вместе с тем магний и его сплавы обладают рядом недостатков. Из-за гексагональной структуры магний и его сплавы значительно уступают алюминию по пластичности, технологичности, особенно при температурах, близких к комнатной и ниже ее. Модуль нормальной упругости магния невысок, он примерно в два раза меньше, чем у алюминия, и в пять раз меньше, чем у стали.

Диффузионные процессы в магнии протекают медленно и поэтому магниевые сплавы надо длительно нагревать под закалку, что осложняет их термическую обработку.

Коррозионная стойкость магния и его сплавов также ниже по сравнению с алюминием и сплавами на его основе. При высоких температурах магний активно взаимодействует с газами, в частности с кислородом. Поэтому при извлечении магния из руд, плавке и горячей обработке давлением встречаются существенные трудности. По этой причине магний производится и применяется в меньших масштабах, чем можно ожидать из его распространенности в природе.

До Второй мировой войны производство магния нарастало медленными темпами. В 1937 г. было получено всего 20000 т магния. Производство магния во время Второй мировой войны резко возрос-

ло и в 1943 г. было получено более 250000 т магния (без СССР). После окончания войны производство магния вначале резко упало, а затем начало увеличиваться. В 1945 г. было получено 55000 т магния, в 1956 – 75000 т, в 1975 – 260000 т, в 1980 – 370000 т, в 1987 – 340000 т (без СССР). Мировое производство магния в первые годы XXI столетия составило около 500000 т. Интенсивный рост производства магния определяется не только расширением применения магниевых сплавов, но и увеличением применения магния для легирования алюминиевых сплавов.

2.2. СВОЙСТВА МАГНИЯ

Магний относится ко II группе периодической системы Д.И.Менделеева. Атомная масса магния 24,32. По химическим свойствам магний относится к щелочноземельным металлам.

Физические свойства магния приведены в табл. 1.1. Магний плавится при 650 °С и кипит при 1107 °С. Полиморфных модификаций магний не имеет и во всем интервале температур ниже точки плавления сохраняет гексагональную плотноупакованную структуру с соотношением осей *c/a* (1,6235), почти равным теоретическому значению (1,633). Размеры атома магния довольно велики. Его атомный диаметр, приведенный к координационному числу 12, равен 0,32 нм. Магний относится к наиболее легким конструкционным металлам: его плотность равна ~1,74 г/см^3 при 20 °С.

Удельная теплоемкость магния примерно такая же, как у алюминия, а скрытая теплота плавления в два раза ниже. Теплопроводность магния в полтора раза меньше, чем у алюминия, но больше, чем у стали. Коэффициенты линейного расширения магния и алюминия примерно одинаковы. Электросопротивление магния почти в два раза больше, чем у алюминия. Магний – парамагнитный металл.

Магний незначительно захватывает тепловые нейтроны. Сечение захвата тепловых нейтронов для магния равно $5{,}9 \cdot 10^{-26}$ см^2; лишь бериллий имеет меньшее сечение захвата ($9 \cdot 10^{-27}$ см^2).

Модули Юнга и сдвига магния невелики и составляют всего 38,2 и 17,854 ГПа соответственно. Однако значения этих характеристик, отнесенные к плотности, почти такие же, как у алюминия. Модули упругости магния обнаруживают заметную анизотропию. Магний при низких температурах обладает невысокой пластичностью. При низких температурах, в том числе и при комнатной, скольжение происходит лишь по плоскостям базиса (0001). При нагреве до 200...300 °С в магнии появляются дополнительные плоскости скольжения $\{10\bar{1}1\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ и пластичность сильно возрастает. Во всех случаях скольжение осуществляется в направлениях $<11\bar{2}0>$. Пластическая деформация магния осуществляется не только скольжением, но и

двойникованием по плоскостям $\{10\bar{1}2\}$. Основные плоскости и направления скольжения в магнии, характерные и для других гексагональных металлов, приведены на рис. 2.1. Прочностные свойства магния при комнатной температуре ($\sigma_в \approx 180$ МПа) выше, чем у алюминия ($\sigma_в \approx 70$ МПа).

Магний – химически активный металл. Свежая поверхность металла – серебристо-белого цвета, но она быстро тускнеет из-за окисления магния на воздухе с образованием на поверхности оксидной пленки из MgO. При низких температурах оксидная пленка аморфна, но при нагреве выше 200 °С приобретает кристаллическое строение. При температурах ниже 450 °С толщина оксидной пленки невелика; она сравнительно плотная и обладает определенными защитными свойствами против окисления. При более высоких температурах резко возрастает скорость окисления магния, оксидная пленка становится рыхлой, пористой, вследствие чего облегчается доступ кислорода к поверхности металла. При нагреве на воздухе до температур выше 623 °С магний воспламеняется и горит, излучая ослепительный яркий свет. Таким образом, оксидная пленка на магнии не обладает достаточными защитными свойствами. Это связано с тем, что плотность MgO (3,15 г/см^3) значительно больше, чем магния.

Магний легко растворяется во всех разбавленных минеральных кислотах, с трудом в концентрированной серной и совсем не взаимодействует с плавиковой, энергично реагирует со многими органическими кислотами.

Магний не реагирует с водными растворами щелочей на холоду и слабо взаимодействует с ними при нагревании даже до температуры их кипения. Магний устойчив в керосине, бензине, минеральных маслах, фреоне, феноле, спиртах (кроме метилового). С холодной водой магний практически не взаимодействует; при нагреве воды до точки кипения магний медленно ее разлагает. В морской воде магний быстро корродирует.

Магний растворяет большие количества водорода. При температуре кристаллизации в жидком магнии растворяется около 50 см^3/100 г водорода, а в твердом – около 20 см^3/100 г (см. рис. 1.2).

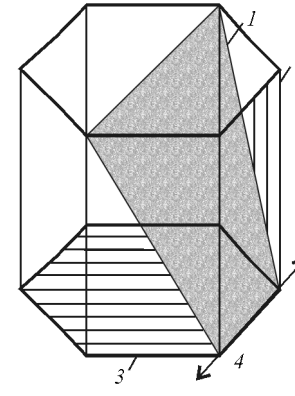


Рис. 2.1. Основные плоскости и направления скольжения в металлах с гексагональной плотноупакованной структурой: *1* – пирамидальная плоскость $(01\bar{1}1)$; *2* – призматическая плоскость $(01\bar{1}0)$; *3* – базисная плоскость (0001); *4* – направление скольжения $<2\bar{1}\bar{1}0>$

Железо, медь, кобальт, кремний и никель резко ухудшают коррозионную стойкость магния. Легирование магния цирконием и марганцем повышает его коррозионную стойкость. Введение в магний около 0,02% бериллия почти полностью исключает его воспламенение при нагреве на воздухе до точки плавления. Наилучшим способом защиты магния и его сплавов от коррозии является нанесение на поверхность изделий тончайших плотных оксидных пленок или тонких лакокрасочных покрытий. Хорошо себя зарекомендовали эпоксидные пленки.

Магниевые сплавы удовлетворительно свариваются различными методами сварки: дуговой сваркой с нерасходуемым вольфрамовым электродом в защитной среде из инертных газов, контактной точечной и роликовой сваркой. Магний и его сплавы легко обрабатываются резанием.

2.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАГНИЯ С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

Магний не смешивается в жидком состоянии со многими щелочными (Na, K, Rb, Cs) и многими тугоплавкими металлами (V, Nb, Ta, Mo, W, Fe). Указанные металлы практически не растворяются и в твердом магнии. Некоторые переходные металлы (Ti, Mn, Zr) частично растворяются не только в жидком, но и в твердом магнии, но в небольших количествах. Эти переходные элементы образуют с магнием диаграммы состояния перитектического типа (рис. 2.2).

Магний образует непрерывные твердые растворы лишь с одним элементом – кадмием, который имеет с ним одинаковые кристалли-

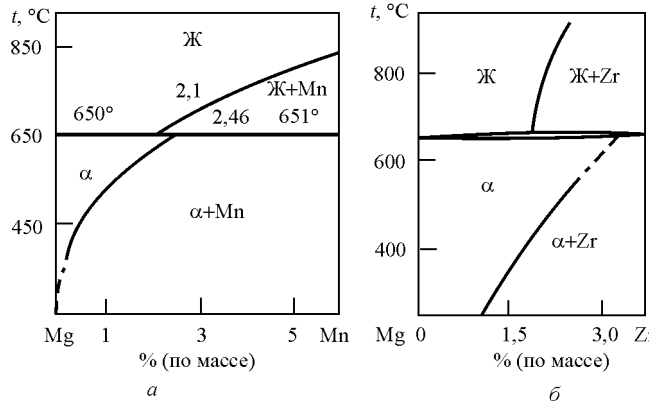


Рис. 2.2. Диаграммы состояния систем Mg–Mn (*а*) и Mg–Zr (*б*)

ческие решетки, близкие атомные диаметры, температуры плавления, электрохимические свойства.

Бериллий, элемент той же группы, что и магний, не растворяется в нем даже в жидком состоянии. В то же время элемент I группы системы Д.И.Менделеева, а именно литий, напротив, хорошо растворяется в магнии; растворимость лития в магнии достигает 17,5% (рис. 2.3). Магний в литии растворяется в еще бóльших количествах. В указанных закономерностях находят отражение так называемые «диагональные свойства» элементов первых двух групп системы Д.И.Менделеева. Например, алюминий имеет бóльшее сходство с бериллием, чем с бором, магний с литием, чем с бериллием.

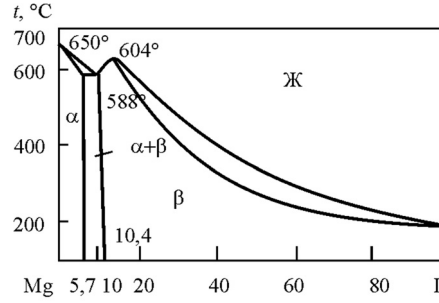


Рис. 2.3. Диаграмма состояния системы Mg–Li

Одновалентные металлы подгруппы IB (Cu, Ag, Au) полностью растворяются в жидком магнии. Серебро к тому же обладает значительной растворимостью и в твердом магнии (15,5% по массе при 471 °C). Двухвалентные металлы подгруппы IIA (Ca, Sr, Ba) практически не растворяются в твердом магнии, но в жидком состоянии смешиваются полностью. В этих системах образуются металлиды, которые взаимодействуют с магнием по эвтектическим реакциям.

Хорошо растворяются в магнии соседние с ним по таблице Д.И. Менделеева металлы, такие как алюминий, индий, галлий, цинк. Так, в магнии при температуре нонвариантной реакции растворяется (% по массе): 12,6% Al (по новым данным); 8,4% Zn (рис. 2.4). Высокой растворимостью в твердом магнии обладают иттрий (12%), заметной (от 0,7 до 3,2%) – торий, церий, неодим, образующие с магнием эвтектические системы.

Магний с элементами IV группы образует редкую группу интерметаллидов, которые подчиняются правилу валентности (Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_2Pb). Электронных соединений с участием магния образуется немного.

Все диаграммы состояния сплавов магния с редкоземельными металлами (РЗМ) характеризуются образованием химических соединений. Со стороны магния в большинстве систем происходит эвтектическое превращение. В качестве примера на рис. 2.5 приведена диаграмма состояния Mg–La. В этой системе со стороны магния образуется интерметаллид $Mg_{17}La_2$, который с магнием дает превращение Ж $\leftrightarrow$ Mg + $Mg_{17}La_2$ при температуре 612 °C. Растворимость лантана

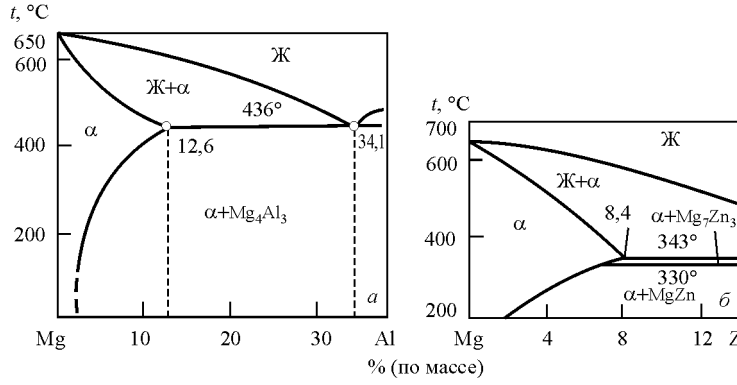


Рис. 2.4. Диаграммы состояния систем Mg–Al (*а*) и Mg–Zn (*б*)

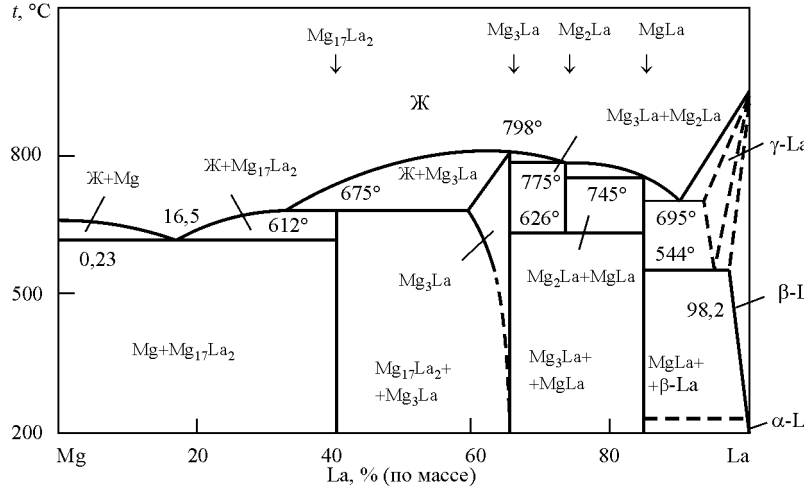


Рис. 2.5. Диаграмма состояния системы Mg–La

в магнии невелика и составляет 0,23% (по массе) при температуре эвтектической реакции.

Помимо лантана, магний легируют церием и неодимом, которые образуют с магнием соединения $Mg_{12}Ce$ и $Mg_{41}Nd_5$. Растворимость этих элементов в магнии несколько больше и равна 0,74% Ce и 3,6% Nd при эвтектической температуре. При понижении температуры растворимость РЗМ в магнии сильно уменьшается и практически равна нулю ниже 350 °C.

В последние годы большее внимание уделялось легированию магния иттрием. В системе Mg–Y со стороны магния образуется интерметаллид $Mg_{24}Y_5$.

2.4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ

При выборе легирующих элементов прежде всего необходимо учитывать их влияние на механические свойства магния. Рис. 2.6 иллюстрирует влияние различных элементов на временное сопротивление разрыву и относительное удлинение магния. К числу сравнительно сильных упрочнителей магния относятся: иттрий, алюминий, цинк и марганец. Однако марганец слабо влияет на временное сопротивление разрыву литых сплавов магния. В области малых концентраций довольно сильное упрочнение оказывает скандий.

По влиянию на пластичность магния легирующие элементы можно разбить на две группы: а) элементы, уменьшающие пластичность (Mn, Si); б) элементы, повышающие пластичность магния при их введении до определенной концентрации (Li, Zn, Al, Sc, Ce).

Алюминий и цинк – наиболее распространенные легирующие элементы в магниевых сплавах общего назначения, поскольку они значительно более доступны и менее дороги, чем остальные. К сожалению, упрочняющее действие алюминия и цинка сохраняется лишь до температур 150...200 °С (рис. 2.7). При температурах 150...200 °С наиболее сильно повышает жаропрочные свойства магния неодим и в несколько меньшей степени торий. При температурах 250...300 °С, наоборот, торий обеспечивает более высокую твердость, чем неодим.

Максимальная прочность магниевых сплавов при комнатной температуре достигается при концентрациях легирующих элементов, близких к пределу насыщения твердых растворов при температурах их максимальной растворимости. В сплавах магния растворимость большинства легирующих элементов в твердом растворе резко уменьшается с понижением температуры, что создает предпосылки их упрочнения путем закалки и старения. Эффект старения в общем возрастает с увеличением разницы в растворимости легирующих элементов при высоких и низких температурах, хотя нет четкой корреляции между этими параметрами из-за разного упрочняющего действия выделяющихся при старении фаз.

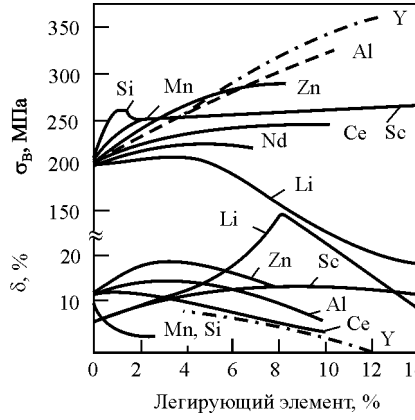


Рис. 2.6. Влияние легирующих элементов на временное сопротивление разрыву и относительное удлинение магния при 20 °С (прессованные прутки)

Для высокой жаропрочности важно, чтобы интерметаллид-

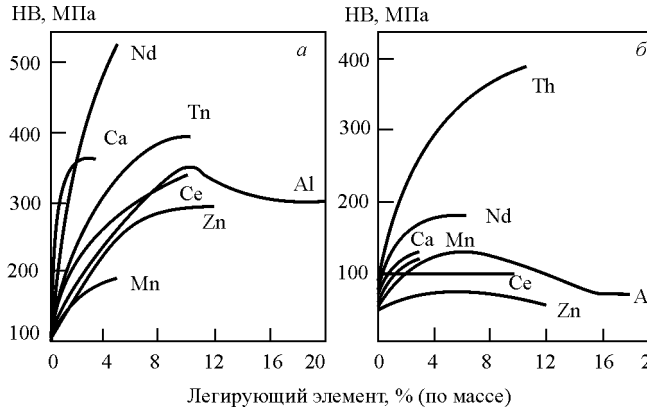


Рис. 2.7. Влияние легирующих элементов на твердость магния при температурах 150 °С (*а*) и 250 °С (*б*) (М.Е. Дриц)

ные дисперсные фазы слабо разупрочнялись с повышением температуры, медленно коагулировали. Фазы, которые образует магний с соседними с ним по таблице Д.И.Менделеева элементами, обычно нежаропрочные. Такие фазы, как Mg_4Al_3, MgZn, Mg_2Ca, при нагреве до 300 °С теряют более 70...90% исходной твердости. Фазы, которые магний образует с переходными и редкоземельными элементами, как правило, жаропрочны. Наиболее жаропрочными являются фазы Mg_4Th, Mg_9Nd, Mg_9Ce и Mn, которые при нагреве до 300 °С теряют менее 50% исходной твердости.

2.5. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Термическая обработка магниевых и алюминиевых сплавов имеет много общего, что объясняется отсутствием в них полиморфных превращений.

Магниевые сплавы, как и алюминиевые, подвергают гомогенизации для повышения технологичности при горячей обработке давлением. Гомогенизацию деформируемых магниевых сплавов часто совмещают с их нагревом под обработку давлением. Нагрев металла при такой совмещенной операции бывает достаточно длительным, но меньшим, чем при гомогенизации, и бóльшим, чем при нагреве под обработку давлением.

Магниевые сплавы подвергают также рекристаллизационному отжигу. Температура начала рекристаллизации чистого магния равна примерно 150 °С, а магниевых сплавов 250...280 °С. Поэтому отжиг магниевых сплавов обычно проводят при температурах примерно 350 °С. При более высоких температурах происходит рост зерна,

ухудшающий механические свойства магниевых сплавов. Скорость охлаждения после рекристаллизационного отжига не оказывает существенного влияния на механические свойства магниевых сплавов. Рекристаллизационный отжиг понижает прочностные свойства магниевых сплавов, повышает их пластичность и существенно уменьшает различие в свойствах полуфабрикатов вдоль и поперек волокна.

Деформируемые полуфабрикаты из магниевых сплавов отжигают также для снятия напряжений. Эту обработку проводят при более низких температурах, чем рекристаллизационный отжиг, сразу же после технологической обработки, создающей остаточные напряжения. При длительном действии остаточных напряжений может произойти нежелательное коробление изделий.

Магниевые сплавы подвергают также закалке и старению. Эти виды термической обработки магниевых сплавов отличаются рядом особенностей, которые обусловлены, прежде всего, небольшой скоростью диффузионных процессов в магнии. Пересыщенные растворы на основе магния, за исключением сплавов магния с РЗМ, фиксируются при сравнительно небольших скоростях охлаждения. Поэтому магниевые сплавы обычно закаливают на воздухе и иногда в кипящей воде. Естественное старение в магниевых сплавах не происходит, т.е. выдержка закаленных сплавов при комнатной температуре не вызывает никаких изменений структуры и свойств. Исключение составляют сплавы на основе системы Mg–Li.

После закалки сплавы подвергают искусственному старению. Продолжительность старения магниевых сплавов значительно больше, чем алюминиевых. Эффект старения магниевых сплавов систем Mg–Al и Mg–Al–Zn сравнительно невелик (25...35%). Упрочнение при старении сплавов систем Mg–Nd и Mg–Nd–Mn–Ni, наоборот, весьма значительно.

Процессы, происходящие при старении магниевых сплавов, наиболее полно изучены на примере системы Mg–Al. Максимальная растворимость алюминия в магнии достигает 12,7% и уменьшается с понижением температуры до 2% при 20 °С (см. рис. 2.4, *а*). Таким образом, сплавы системы Mg–Al должны быть способны к дисперсионному твердению при содержании более 2% Al. Заметное упрочнение наблюдается при содержании более 4...6% Al.

При старении сплавов Mg–Al не наблюдается тех сложных промежуточных стадий, которые имеют место при старении сплавов Al–Cu. При распаде пересыщенного твердого раствора в магниевоалюминиевых сплавах сразу выделяется равновесная γ-фаза. Выделяющиеся дисперсные частицы γ-фазы на начальных этапах старения кристаллографически ориентированы относительно матрицы. Они имеют форму пластинок, поверхность которых параллельна плоскостям (0001) матрицы. При повышении температуры и длительности старения вторая фаза начинает укрупняться и эффект упрочнения снижается.

Распад пересыщенного твердого раствора цинка в магнии происходит через ряд предварительных стадий выделения стабильной β-фазы (MgZn): $\alpha_{пер} \rightarrow$ ЗГП $\rightarrow$ предвыделения $\beta' \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta$.

Распад пересыщенного раствора неодима в магнии происходит по схеме, аналогичной классическому распаду в сплавах системы Al–Cu: $\alpha_{пер} \rightarrow$ ЗГП $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ ($Mg_{12}Nd$). Максимальное упрочнение в сплавах этой системы наблюдается на стадии, когда микроскопическим анализом каких-либо структурных изменений уловить не удается; отмечается лишь повышение травимости границ зерен.

В достаточно обогащенных литием сплавах системы Mg–Li, дополнительно легированных алюминием или цинком, пересыщенные β-твердые растворы на основе лития с ОЦК решеткой распадаются по схемам:

$\beta \rightarrow MgLi_2Al \rightarrow AlLi$;
$\beta \rightarrow MgLi_2Zn \rightarrow ZnLi$ (или MgLiZn).

Значительное упрочнение этих сплавов при старении обусловлено тем, что метастабильные фазы $MgLi_2Al$ и $MgLi_2Zn$ когерентны по отношению к матрице, причем несоответствие параметров кристаллических решеток матрицы и выделений довольно велико (~ 5%). Старение в этих сплавах реализуется при более низких температурах по сравнению со сплавами других систем, поскольку диффузионная подвижность атомов в ОЦК решетке значительно больше, чем в плотноупакованных структурах (ГЦК и ГП). Однако практического применения упрочняющая термическая обработка Mg–Li-сплавов не нашла, так как полученная после термообработки структура не стабильна. В процессе вылеживания обработанного сплава при комнатной температуре происходит укрупнение частиц упрочняющих фаз, обусловливающее разупрочнение сплава. Поэтому деформированные полуфабрикаты из Mg–Li-сплавов подвергают обычно стабилизационному отжигу при 150...175 °С.

2.6. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Химический состав основных промышленных магниевых сплавов приведен в табл. 2.1 и 2.2. Магниевые сплавы, как и алюминиевые, по способу производства из них полуфабрикатов и изделий разделяют на две основные группы:

а) *деформируемые* сплавы – для производства полуфабрикатов различными методами обработки давлением;

б) *литейные* сплавы – для получения деталей методами фасонного литья.

Таблица 2.1. Химический состав магниевых деформируемых сплавов, % (по массе)

Система	Сплав	Al	Mn	Zn	РЗМ	Прочие элементы
Mg–Mn	МА1	–	1,3...2,5	–	–	–
	МА8	–	1,3...2,2	–	(0,15...0,35)Ce	–
Mg–Al–Zn–Mn	МА2	3,0...4,0	0,15...0,5	0,2...0,8	–	–
	МА2-1	3,8...5,0	0,3...0,7	0,8...1,5	–	–
	МА3	5,5...7,0	0,15...0,5	0,5...1,5	–	–
	МА5	7,8...9,2	0,15...0,5	0,2...0,8	–	–
Mg–Zn–Zr	МА14	–	–	5,0...6,0	–	(0,3...0,9)Zr
	МА15	–	–	2,5...3,5	(0,7...1,1)La	(1,2...2,0)Cd; (0,45...0,9)Zr
	МА19	–	–	5,5...7,0	(1,4...2,0)Nd	(0,2...1,0)Cd; (0,5...0,9)Zr
	МА20	–	–	1,0...1,5	(0,12...0,2)Ce	(0,05...0,12)Zr
Mg–РЗМ	МА12	–	–	–	(2,5...3,5)Nd	(0,3...0,8)Zr
Mg–Y–Cd	ВМД10	–	0,4...0,6	–	(0,05...0,15)Ce	(7,8...9,0)Y; (0,2...0,5)Cd
Mg–Li	МА21	4,0...6,0	0,1...0,4	0,8...2,0	–	(3,0...5,0)Cd; (7,0...9,0)Li
	МА18	0,5...1,0	0,1...0,4	2,0...2,5	(0,15...0,35)Ce	(10,0...11,5)Li

Таблица 2.2. Химический состав литейных магниевых сплавов, % (по массе)

Система	Сплав	Основные компоненты (магний – остальное)					Прочие элементы
		Al	Mn	Zn	Zr	Cd	
Mg–Al–Zn–Mn	МЛ4	5,0...7,0	0,15...0,5	2,0...3,0	–	–	–
	МЛ5	7,5...9,0	0,15...0,5	0,2...0,8	–	–	–
	МЛ6	9,0...10,2	0,1...0,5	0,6...1,2	–	–	–
Mg–Zn–Zr	МЛ8	–	–	5,5...6,6	0,7...1,1	0,2...0,8	–
	МЛ12	–	–	4,0...5,0	0,6...1,1	–	–
	МЛ15	–	–	4,0...5,0	0,7...1,1	–	(0,6...1,2) La
	МЛ17	–	–	7,8...9,2	0,7...1,1	0,2...1,2	(0,03...0,3)Nd
	МЛ18	–	–	7,0...8,0	0,7...1,1	0,4...1,0	(1,0...1,6)Ag
Mg–РЗМ–Zr	МЛ9	–	–	–	0,4...1,0	–	(1,9...2,6)Nd; (0,2...0,8)In
	МЛ10	–	–	0,1...0,7	0,4...1,0	–	(2,2...2,8)Nd
	МЛ11	–	–	0,2...0,7	0,4...1,0	–	(2,5...4,0)РЗМ
	МЛ19	–	–	0,1...0,6	0,4...1,0	–	(1,6...2,3)Nd; (1,4...2,2)Y

Деформируемые и литейные магниевые сплавы маркируют соответственно буквами МА и МЛ.

По уровню прочности магниевые сплавы разделяют на: а) малопрочные; б) средней прочности и в) высокопрочные сплавы. По плотности магниевые сплавы разбивают на легкие и сверхлегкие. К сверхлегким относятся сплавы, легированные литием (МА21, МА18), а к легким – все остальные. Сплавы магния с литием (МА18, МА21) – самые легкие конструкционные металлические материалы.

При классификации магниевых сплавов по возможным температурам эксплуатации магниевые сплавы разбиваются на следующие группы:

1) предназначенные для работы при обычных температурах (сплавы общего назначения);

2) жаропрочные (для длительной эксплуатации при температурах до 200 °С);

3) высокожаропрочные (для длительной эксплуатации при температурах до 250...300 °С);

4) сплавы для эксплуатации при криогенных температурах.

По чувствительности к упрочняющей термической обработке различают термически упрочняемые и термически неупрочняемые сплавы. Магниевые сплавы разделяют также на группы в зависимости от той системы, к которой они относятся по своему химическому составу.

2.7. ТЕХНИЧЕСКИЙ МАГНИЙ

Свойства магния технической чистоты существенно зависят от содержащихся в нем примесей. Основные примеси в магнии: алюминий, железо, кремний, натрий, калий, медь и никель.

Алюминий обладает большой растворимостью в магнии и в тех количествах, в которых он встречается как примесь, полностью входит в твердый раствор, не оказывая заметного влияния на структуру и свойства.

Железо, натрий и калий практически не растворяются в твердом магнии и не образуют с ним соединений. В структуре магния появляются включения кристаллов этих элементов при ничтожно малых их содержаниях.

Кремний, медь и никель образуют соединения Mg_2Si, Mg_2Cu и Mg_2Ni, которые не растворяются в магнии в твердом состоянии. Из-за эвтектического характера взаимодействия с магнием, включения этих соединений располагаются по границам зерен.

Наиболее вредные примеси в магнии: железо, медь и никель. Эти элементы сильно ухудшают коррозионную стойкость магния. По этой причине их содержание в техническом магнии не должно пре-

вышать 0,04% Fe; 0,005% Cu и 0,001% Ni. В литейных магниевых сплавах допускается бóльшее содержание примесей, в частности, до 0,08% Fe; до 0,01% Ni и до 0,1% Cu.

Литой магний имеет крупнокристаллическое строение с выделением по границам зерен вторых фаз, обусловленных указанными выше примесями. Механические свойства литого магния невысоки: $\sigma_в$=80...110 МПа; $\sigma_{0,2}$=20...30 МПа; δ=6...8%; ψ=9...10% и НВ=30. Свойства деформированного и отожженного магния несколько выше: $\sigma_в$=180 МПа; $\sigma_{0,2}$=98 МПа; δ=15...17%; НВ=40. Однако пластичность магния остается невысокой из-за его гексагональной структуры. Предел выносливости отожженного магния при базе $5 \cdot 10^8$ циклов составляет 63 МПа.

Прочностные свойства магния можно повысить нагартовкой. Однако упрочнение магния при наклепе менее значительно, чем алюминия. Металлы с гексагональной структурой менее интенсивно наклепываются, чем металлы с кубической структурой.

В деформированных полуфабрикатах развивается ярко выраженная текстура. В проволоке и прессованных прутках из магния и его сплавов вдоль оси деформации устанавливается направление $<10\bar{1}0>$, а плотноупакованные направления $<11\bar{2}0>$ составляют угол 30° с осью проволоки или прутка. В листах плоскости базиса (0001) устанавливаются параллельно поверхности листа, а направления наиболее плотной упаковки атомов $<11\bar{2}0>$ имеют тенденцию ориентироваться вдоль направления прокатки.

В связи с ярко выраженной текстурой деформации механические свойства деформированных полуфабрикатов магния и его сплавов обнаруживают сильную анизотропию. Различие свойств полуфабрикатов в разных направлениях может достигать 30...35%.

Сильно нагартованный вхолодную магний начинает рекристаллизоваться при температурах выше 150 °С. Критическая степень деформации, при которой вырастает максимальное рекристаллизованное зерно, составляет 5...10%.

2.8. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

По основным легирующим элементам деформируемые магниевые сплавы подразделяют на несколько групп.

К *первой группе* относятся сплавы, в которых основным легирующим элементом является марганец. Марганец не образует с магнием соединений (см. рис. 2.2, *а*) и выделяется в чистом виде. С понижением температуры растворимость марганца в магнии уменьшается с 3,4% при 652 °С до 0,8% при 500 °С; при 200 °С она практически равна нулю. Тем не менее, сплавы системы Mg–Mn термической обработкой не упрочняются, как и сплавы системы Al–Mn.

Основная цель легирования магния марганцем – улучшение коррозионной стойкости и свариваемости. Повышение коррозионной стойкости объясняется образованием нерастворимых в расплаве соединений марганца с железом, которые оседают на дно тигля из-за большей их плотности.

Двойной сплав системы Mg–Mn (МА1) в настоящее время почти не производится. Большее распространение получил сплав МА8, относящийся к системе Mg–Mn–Ce (см. табл. 2.1). Для обеспечения достаточно высокой коррозионной стойкости марганец необходимо вводить в концентрациях не менее 1,3% (по массе). Структура сплава МА8 представлена твердым раствором марганца в магнии и выделениями чистого марганца. Церий образует с магнием соединение Mg_9Ce, которое в структуре сплава не обнаруживается из-за его высокой дисперсности.

Введение церия в сплав МА8 приводит к повышению временного сопротивления разрыву, предела текучести, остаточного удлинения, обрабатываемости в холодном состоянии. Улучшение свойств сплавов Mg–Mn при введении церия связано в основном с образованием дисперсных выделений соединения Mg_9Ce и измельчением вследствие этого зерна.

Сплав МА8 отличается высокой технологической пластичностью, средней прочностью (табл. 2.3), высокой коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью. Из него получают плиты, листы, штамповки, профили и трубы. Сплав не упрочняется термической обра-

Таблица 2.3. Механические свойства прессованных полуфабрикатов

Система	Сплав	Механические свойства*			Предельные рабочие температуры, °С
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	
Mg–Mn	МА1	240...260	130...140	5...6	150
	МА8	240...260	120...150	7...12	200
Mg–Al–Zn–Mn	МА2	260...280	160...180	10...12	150
	МА2–1	260...280	160...180	12	150
	МА3	300	240	12	150
	МА5	310	220	8	150
Mg–Zn–Zr	МА14	340...350	290...300	9...10	125
	МА15	300...320	250...260	6...14	150
	МА19	380...400	330...360	5...8	150
	МА20	240...260	140...180	15...20	150
Mg–РЗМ	МА12	270	130...160	6...14	200
Mg–Y–Cd	ВМД10	300...330	240...270	7...17	300
Mg–Li	МА21	200...280	130...250	8...25	100**
	МА18	150...220	100...180	15...40	Нет данных

* Свойства в продольном направлении.

** Сплав может работать при нормальной и криогенных температурах.

боткой, и полуфабрикаты из него применяют в отожженном состоянии. Сплав предназначен для изготовления несильно нагруженных деталей, в процессе производства которых требуются хорошие пластичность и свариваемость, а в эксплуатации – высокая коррозионная стойкость; в частности, например, для деталей арматуры бензо- и маслосистем.

Вторая группа деформируемых магниевых сплавов относится к системе Mg–Al–Zn-Mn (см. табл. 2.1). Алюминий и цинк обладают высокой растворимостью в магнии, которая достигает 12,7% Al и 8,4% Zn для двойных систем Mg–Al и Mg–Zn соответственно. Высокая растворимость алюминия и цинка в магнии сохраняется и для тройной системы Mg–Al–Zn. Растворяясь в магнии, алюминий и цинк обеспечивают достаточно большой эффект растворного упрочнения (см. рис. 2.6).

При понижении температуры растворимость алюминия и цинка в магнии уменьшается, так что сплавы системы Mg–Al–Zn упрочняются при закалке и старении при содержании алюминия более 8%. Упрочнение при старении обусловлено выделением упрочняющих фаз $Mg_{17}Al_{12}$ (γ) и $Mg_3Zn_3Al_2$ (T).

Промышленные сплавы системы Mg–Al–Zn–Mn обычно содержат 3...9% Al; 0,2...1,5% Zn; 0,15...0,7% Mn. Чрезмерно большие количества алюминия приводят к пониженной пластичности сплавов в горячем и холодном состоянии. Цинк повышает не только прочность, но и относительное удлинение сплавов магния с алюминием. Однако при содержании более 1,5% цинк ухудшает обрабатываемость давлением сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn.

Сплавы системы Mg–Al–Zn–Mn склонны к коррозии под напряжением. Коррозионная стойкость сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn тем ниже, чем больше содержание алюминия. Цинк не влияет на коррозионную стойкость магниевых сплавов, а марганец ее повышает.

К наиболее распространенным сплавам системы Mg–Al–Zn–Mn относятся МА2-1 и МА2-1пч (повышенной чистоты).

Сплав МА2-1 отличается от сплава МА8 бóльшей прочностью; в то же время он обладает высокой технологичностью. Сплав легко прокатывается, поддается всем видам листовой штамповки. Детали простой формы можно штамповать даже в холодном состоянии. В отличие от других сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn, сплав МА2-1 хорошо сваривается. Он термически не упрочняется и поставляется в отожженном, полунагартованном или горячекатаном состоянии. Сплав МА2-1пч отличается от МА2-1 более высокой коррозионной стойкостью и лучшей свариваемостью.

Третья группа деформируемых магниевых сплавов МА14, МА15, МА19, МА20 принадлежит к системе Mg–Zn–Zr (см. табл. 2.1 и 2.3). Сплавы этой группы отличаются высокими механическими свойст-

вами, что обусловлено упрочняющим действием цинка в сочетании с модифицирующим действием циркония. При введении циркония образуются тугоплавкие, не растворимые в жидком магнии интерметаллиды Zr_2Fe_3 и ZrFe, оседающие на дно расплава, в результате чего металл очищается от вредной примеси – железа. Помимо этого, цирконий связывает водород и тем самым препятствует развитию пористости. Оставшийся в растворе цирконий взаимодействует с магнием по перитектической реакции (см. рис. 2.2, *б*), что обеспечивает увеличение числа центров кристаллизации и измельчение зерна. Цирконий препятствует также росту зерна при рекристаллизации. Цирконий весьма благоприятно влияет на свойства магния. Он повышает прочность и пластичность магния, улучшает также коррозионную стойкость. Однако введение циркония в магниевые сплавы связано с большими технологическими трудностями из-за малой растворимости циркония в жидком магнии (см. рис. 2.2, *б*).

Сплавы этой группы дополнительно легируют кадмием и редкоземельными элементами. Кадмий, неограниченно растворяющийся в магнии, повышает технологическую пластичность сплавов, их прочностные и пластические свойства. Редкоземельные элементы, образуя интерметаллиды, улучшают механические свойства сплавов, особенно при повышенных температурах.

К рассматриваемой системе принадлежит наиболее прочный промышленный сплав МА19. Однако технологичность этого сплава невысока и из него изготавливают прессованные полуфабрикаты, поковки и штамповки. Он плохо сваривается аргоно-дуговой сваркой и хорошо контактной.

Большинство магниевых сплавов применяют в отожженном или горячедеформированном состоянии. Сплав МА14 подвергают искусственному старению после горячей обработки давлением, что позволяет повысить временное сопротивление разрыву на 20...40 МПа, а предел текучести на 40...50 МПа; относительное удлинение при этом падает в 1,5...2,0 раза. Прессованные и штампованные полуфабрикаты сплавов системы Mg–Zn–Zr не рекомендуют перед старением подвергать закалке, так как при высокотемпературном нагреве происходит рекристаллизация, снимающая нагартовку, а эффект старения так невелик, что не может компенсировать этого разупрочнения.

Четвертая группа представлена магниевыми сплавами, в которых главными легирующими элементами являются редкоземельные металлы. К сплавам рассматриваемой группы принадлежит МА12 (см. табл. 2.1 и 2.3). Основной легирующий элемент в этом сплаве – неодим (2,5...3,5%). Неодим обеспечивает высокую жаропрочность, что обусловлено достаточной стабильностью твердого раствора и небольшой скоростью коагуляции упрочняющей фазы Mg_9Nd при температурах эксплуатации. Растворимость фазы Mg_9Nd в магнии в интервале 150...300 °С очень мала, что существенно ограничивает коа-

гуляцию выделений этой фазы. В сплавах магния с РЗМ марганец и никель существенно повышают их сопротивление ползучести, длительную прочность и в меньшей степени временное сопротивление разрыву. Основная цель легирования цирконием – измельчение зерна, что вызывает улучшение пластичности.

По временному сопротивлению разрыву при комнатной температуре сплав МА12 относится к сплавам средней прочности (см. табл. 2.3). Его прочностные свойства с повышением температуры снижаются довольно интенсивно (рис. 2.8). Этот сплав хорошо обрабатывается давлением, сваривается, не склонен к коррозии под напряжением. Сплав МА12 термически упрочняется.

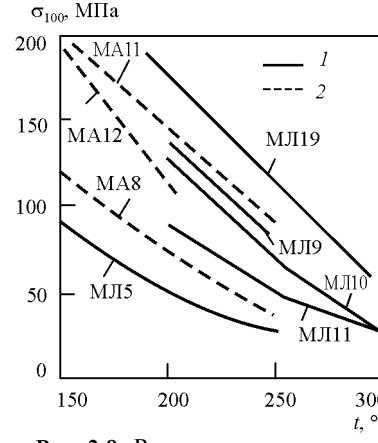


Рис. 2.8. Влияние температуры на длительную 100-ч прочность магниевых сплавов: *1* – литейные, *2* – деформируемые

Механические свойства сплава МА12 могут быть существенно повышены методами термомеханической обработки. Длительная прочность магниевых сплавов после ВТМО ниже, чем после стандартной упрочняющей обработки, а НТМО обеспечивает бóльшую жаропрочность по сравнению с другими видами обработки. Более высокая жаропрочность после НТМО – явление необычное, так как пластическая деформация, как правило, ускоряет процессы распада пересыщенных твердых растворов. Эта особенность магниевых сплавов обусловлена, по-видимому, тем, что при распаде пересыщенных растворов на основе магния после предварительной холодной деформации выделения упрочняющих фаз располагаются не беспорядочно, а преимущественно вдоль двойников и границ зерен. Такая структура сохраняется вплоть до высоких температур отжига без каких-либо признаков рекристаллизации.

К *пятой группе* относятся сплавы, легированные иттрием, в частности, сплав ВМД10, который относится к системе Mg–Y–Cd (см. табл. 2.1). Структура сплава представлена сложнолегированным твердым раствором и фазой $Mg_{24}Y_5$. Сплав отличается высокой технологичностью и из него можно получать все виды деформируемых полуфабрикатов. Сплав ВМД10 относится к высокопрочным магниевым сплавам. Полуфабрикаты из этого сплава по уровню механических свойств превосходят широко распространенные серийные магниевые сплавы (см. табл. 2.3). Сплав ВМД10 находит достаточно широкое применение для изготовления массивных изделий, к которым предъявляются повышенные требования по трещиностойкости.

Шестую группу деформируемых магниевых сплавов составляют сплавы системы Mg–Li (см. табл. 2.1 и 2.3). Легирование магния еще более легким металлом литием с плотностью всего 0,53 г/см^3 приводит к значительному уменьшению их плотности. Плотность магниеволитиевых сплавов на 10...25% меньше плотности магниевых сплавов других систем, на 25...30% – бериллия и почти на 50% – алюминиевых сплавов. Легирование магния литием позволяет создать сплавы с плотностью 1,3...1,6 г/см^3, что приводит к значительному увеличению удельных характеристик механических свойств. Так, жесткость конструкций из Mg–Li-сплавов выше жесткости конструкций из других материалов, включая сталь и титан. К тому же в системе Mg–Li с увеличением содержания лития происходит смена фазового состава от α-фазы с ГПУ структурой к β-фазе с ОЦК решеткой (см. рис. 2.3). Большое число систем скольжения, свойственное кубической структуре, обусловливает резкий рост пластичности при появлении β-фазы в структуре сплавов.

Сплавы системы Mg–Li в зависимости от фазового состава делят на три группы: α (до 5,7% Li); α + β (5,7...10,3% Li) и β (Li > 10,3%). Прочностные характеристики сплавов уменьшаются с увеличением содержания лития, но даже β-сплавы сохраняют удовлетворительную прочность. К тому же уровень прочности сплавов системы Mg–Li можно повысить дополнительным легированием алюминием, цинком, кадмием, РЗМ.

Модули упругости и предел текучести на сжатие (α + β)-сплавов выше, чем у большинства сплавов, не содержащих лития. Коррозионная стойкость магниеволитиевых сплавов удовлетворительная.

Из сплавов этой группы наибольший интерес представляют β-сплав МА18 и (α + β)-сплав МА21. Сплав МА18 отличается самой малой плотностью (1,5 г/см^3) среди магниевых сплавов. Он обладает высокой пластичностью и ударной вязкостью, превосходной технологичностью; листовая штамповка, гибка, вытяжка могут производиться в холодном состоянии. Сплав МА21 отличается от сплава МА18 более высокими прочностными характеристиками, большей коррозионной стойкостью. Его плотность – 1,6 г/см^3. Для стабилизации механических свойств и повышения коррозионной стойкости сплав МА18, а иногда МА21, подвергают отжигу при температурах 150...175 °С в течение 6...16 ч.

2.9. ЛИТЕЙНЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Химический состав многих литейных магниевых сплавов близок к составу деформируемых (см. табл. 2.2). Основные легирующие элементы в литейных сплавах – алюминий, цинк, марганец, кремний,

церий, цирконий. Механические свойства наиболее распространенных литейных магниевых сплавов приведены в табл. 2.4.

Механические свойства двойных литейных магниевых сплавов ниже, чем деформированных, но легирующие элементы по эффективности влияния на свойства магния располагаются примерно в одном и том же порядке. Механические свойства литейных магниевых сплавов в сильной степени зависят от величины зерна в отливках. Для измельчения зерна сплавы модифицируют или путем перегрева расплава перед разливкой, или введением в него небольших количеств (до 1% от массы шихты) различных специальных присадок (мел, магнезит, хлорное железо), а также циркония.

Промышленные литейные магниевые сплавы принадлежат в основном к трем системам: Mg–Al–Zn, Mg–Zn–Zr и Mg–РЗМ–Zr (см. табл. 2.4). Наиболее распространены литейные магниевые сплавы *первой группы*, относящейся к системе Mg–Al–Zn. Основной упрочняющий элемент в этих сплавах – алюминий, цинк оказывает значительно меньшее действие. Все сплавы этой системы легированы также марганцем, который повышает коррозионную стойкость.

Литейные магниевые сплавы этой системы имеют бóльший интервал кристаллизации (180...250 °С) по сравнению с алюминиевыми. Поэтому магниевые сплавы менее жидкотекучи, чем алюминиевые. По этой же причине объемная усадка в отливках из магниевых сплавов проявляется в основном в виде усадочной пористости, что

Т а б л и ц а 2.4. Механические свойства и предельные рабочие температуры литейных магниевых сплавов

Система	Марки сплавов	Режим термической обработки*	Механические свойства, не менее		Предельные рабочие температуры, °С
			$\sigma_в$, МПа	δ, %	
Mg–Al–Zn	МЛ4 и МЛ4пч	–	160	3	–
		Т4	220	5	150
	МЛ5, МЛ5пч и	–	150	2	–
	МЛ5он	Т4	230	5	150
	МЛ6	–	150	1	–
		Т4	220	4	150
Mg–Zn–Zr	МЛ8	Т61	280	4	150
	МЛ12	Т1	230	5	200
	МЛ15	Т1	210	3	200
	МЛ17	Т61	300	3	150
	МЛ18	Т61	340	6	150
Mg–РЗМ–Zr	МЛ9	Т6	250	6	250
	МЛ10	Т6	250	5	250
	МЛ11	Т6	160	3	250
	МЛ19	Т6	250	5	300

* Режимы термической обработки: Т1 – искусственное старение без предварительной закалки; Т4 – закалка; Т6 – закалка на воздухе и старение; Т61 – закалка в воде и старение.

приводит к снижению механических свойств и нарушению герметичности отливок. Широкий интервал кристаллизации также служит причиной образования горячих трещин.

Относительно лучшими литейными свойствами отличаются сплавы МЛ5 и МЛ6: малая линейная усадка, хорошая жидкотекучесть, меньшая склонность к образованию рыхлот, чем у других магниевых сплавов. Сплавы МЛ5 и МЛ6 применяют для литья в землю и в кокиль. Из них изготавливают сложные ответственные отливки.

Литейные свойства сплава МЛ4 удовлетворительны, но он склонен к пористости и образованию темных оксидных включений (чернот). Из-за значительной усадки и малой жидкотекучести сплав МЛ4 мало пригоден для литья в кокиль.

Как и деформируемые, некоторые литейные сплавы (МЛ4пч, МЛ5пч) приготовляют на чистейшем магнии, что приводит к повышению пластичности и коррозионной стойкости. Сплав МЛ5 применяют также для общего назначения, в этом случае его маркируют МЛ5он. Сплавы марок МЛ5пч, МЛ5, МЛ5он имеют один и тот же химический состав, но различаются по чистоте. Суммарное содержание примесей в сплавах МЛ5пч, МЛ5 и МЛ5он составляет 0,14; 0,5 и 0,7% соответственно.

Структура сплавов МЛ5 и МЛ6 в литом состоянии представлена зернами твердого раствора и выделениями интерметаллида γ (Mg_4Al_3) по границам зерен. В структуре всех сплавов имеются включения марганца, которые трудно обнаружить из-за малого их количества и размеров. Из-за большого содержания цинка структура сплава МЛ4 представлена зернами α-твердого раствора и фазами T ($Mg_3Zn_3Al_2$) и γ ($Mg_{17}Al_{12}$).

Сплавы МЛ5 и МЛ6 в литом состоянии хрупки из-за значительного количества эвтектических включений γ-фазы, образующейся в результате неравновесной кристаллизации. Эти включения могут быть переведены в твердый раствор гомогенизацией при 415...420 °С в течение 12...14 ч. Из-за малой скорости диффузионных процессов в магнии при охлаждении на воздухе после гомогенизации в сплавах фиксируется однородный твердый раствор с небольшим количеством нерастворившихся фаз, в частности, включений марганца. Гомогенизация (закалка) приводит к повышению и прочностных и пластических свойств фасонных отливок. Прочностные свойства сплавов МЛ4, МЛ5 и МЛ6 можно дополнительно повысить искусственным старением.

Сплавы *второй группы*, относящиеся к системе Mg–Zn–Zr, по сравнению со сплавами системы Mg–Al–Zn обладают следующими преимуществами:

1) более высокими прочностными характеристиками; 2) малой чувствительностью механических свойств отливок к толщине сечения; 3) более высоким отношением предела текучести к временному

сопротивлению разрыву; 4) меньшей чувствительностью механических свойств к влиянию микрорыхлоты.

Типичный представитель этой группы сплавов – сплав МЛ12. Этот сплав отличается высокой прочностью, хорошей коррозионной стойкостью, лучшими литейными свойствами; отливки из этого сплава обладают большой плотностью. Сплав термически упрочняется путем закалки с 400 °С и искусственного старения при 150 °С в течение 50 ч. Благодаря легированию цирконием сплав МЛ12 более жаропрочен, чем рассмотренные выше литейные сплавы. Недостатками этого сплава являются плохая свариваемость и склонность к образованию горячих трещин.

Сплав МЛ15 отличается от сплава МЛ12 дополнительным легированием лантаном, который повышает жаропрочные свойства, улучшает свариваемость, уменьшает склонность к образованию микрорыхлот и горячих трещин. Сплав термически упрочняется старением при 300 °С в течение 6 ч. Однако по прочности и пластичности сплав МЛ15 уступает сплаву МЛ12. С повышением температуры прочность сплава сильно снижается из-за высокого содержания цинка.

Сплавы этой группы МЛ8, МЛ17 и МЛ18 дополнительно легированы кадмием; кадмием и неодимом; кадмием и серебром соответственно. Кадмий повышает механические свойства и улучшает технологическую пластичность сплавов системы Mg–Zn–Zr, а неодим и серебро увеличивают прочностные характеристики.

Сплавы *третьей группы* МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19, относящиеся к системе Mg–РЗМ–Zr, отличаются высокой жаропрочностью. При длительной эксплуатации они могут работать при температурах до 250...350 °С, а при кратковременной – до 400 °С (см. табл. 2.4).

Основной легирующий элемент в сплавах МЛ9, МЛ10 – неодим; в сплаве МЛ19 – неодим, иттрий, а в МЛ11 – цериевый мишметалл (75% Се, остальное – РЗМ). Все сплавы третьей группы легированы также цирконием, который эффективно измельчает зерно и оказывает рафинирующее действие, нейтрализуя вредные примеси. Сплавы на основе системы Mg–Nd (МЛ9, МЛ10) отличаются высокими механическими свойствами при комнатной температуре, высокой жаропрочностью, хорошими литейными и технологическими свойствами. Сплав МЛ11, легированный цериевым мишметаллом, характеризуется пониженными свойствами при комнатной температуре и меньшей жаропрочностью по сравнению с другими сплавами этой группы.

Система Mg–Nd–Y характеризуется уменьшающейся с понижением температуры растворимостью легирующих элементов в твердом магнии и однородным распределением дисперсных частиц, выделяющихся при распаде пересыщенных растворов в процессе старения, что дает значительный упрочняющий эффект. К тому же упроч-

няющие фазы в сплавах этой системы тугоплавки и мало склонны к коагуляции, что обеспечивает их высокую жаропрочность. Сплав МЛ19 этой системы относится к наиболее жаропрочным сплавам на основе магния.

2.10. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Из всего производимого магния около половины используется для легирования алюминиевых сплавов, остальной магний расходуется для изготовления магниевых сплавов. Чистый магний обладает недостаточно высоким комплексом механических свойств. Поэтому в технике используют в основном магниевые сплавы. Применение магниевых сплавов ввиду их большой удельной прочности позволяет уменьшить массу деталей машин. В самолетостроении из магниевых сплавов изготавливают колеса и вилки шасси, различные рычаги, корпуса приборов, насосов, коробок передач, фонари и двери кабин, детали планера самолета. Магниевые сплавы успешно используют в конструкциях вертолетов. Из магниевых сплавов изготавливают корпуса ракет, обтекатели, корпуса насосов, топливные и кислородные баки, опорные узлы, стабилизаторы.

Из-за малой способности поглощать тепловые нейтроны и практически полного отсутствия взаимодействия с ураном магниевые сплавы применяют для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов в атомных реакторах.

Магниевые сплавы нашли применение в конструкции автомобилей, особенно гоночных (колеса, картеры, крышки, маслопомпы); в приборостроении (корпуса и детали приборов, биноклей, кино- и фотоаппаратов). Из-за высокой демпфирующей способности из магниевых сплавов изготавливают кожуха для размещения электронной аппаратуры управляемых снарядов.

Глава **3**

БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Бериллий был открыт Вокеленом в 1799 г. в минерале берилле. Из-за трудности получения в чистом виде бериллий до начала XX в. представлял лишь научный интерес и практического применения не находил.

Интерес к бериллию резко возрос в послевоенные годы в связи с тем, что он обладает рядом важных для новой техники свойств: высоким модулем упругости, прочностью, размерной стабильностью, высокой температурой плавления, хорошей коррозионной стойкостью в ряде важных для техники сред и самыми малыми значениями плотности и поперечного сечения захвата тепловых нейтронов по сравнению с этими же характеристиками других конструкционных материалов. По удельной жесткости, прочности и теплоемкости он превосходит все другие металлы.

Основные недостатки бериллия – токсичность, низкая пластичность и значительная анизотропия механических свойств в полуфабрикатах, полученных обработкой давлением. Низкая пластичность бериллия является причиной его плохой технологичности.

Бериллий – редкий металл, поэтому, если технологические трудности получения изделий из бериллия и будут преодолены, применение его будет весьма ограниченным.

В настоящее время компактный бериллий получают в основном металлокерамическим способом. Порошок бериллия получают различными методами, основанными на дроблении и истирании губки, слитков, корольков, хлопьев. При массовом производстве малогабаритных изделий заготовки получают методом холодного прессования порошка с последующим спеканием в вакууме. При производстве крупногабаритных изделий заготовки получают горячим прессованием порошка в вакууме. Из заготовок, полученных методом порошковой металлургии, затем производят поковки, штамповки, листы, прутки, трубы, проволоку. Деформированные полуфабрикаты получают также из слитков бериллия, но это менее распространенный способ по сравнению с порошковой металлургией.

Бериллий сваривают дуговым методом в атмосфере гелия или аргона, а также в вакууме, он подвергается мягкой и твердой пайке. Резанием бериллий обрабатывается плохо. Условия механической обработки бериллия напоминают обработку чугуна.

Поскольку бериллий токсичен, при получении из него полуфабрикатов методом порошковой металлургии и обработкой резанием

необходимо соблюдать меры предосторожности. Компактный бериллий не токсичен, поэтому эксплуатация бериллиевых изделий не представляет опасности для здоровья людей.

3.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Порядковый номер бериллия 4, его атомная масса 9,013. Бериллий относится ко II группе периодической системы Д.И. Менделеева. Это металл серого цвета, по внешнему виду напоминающий сталь.

Бериллий плавится при температуре 1287 °С и кипит при 2450 °С (см. табл. 1.1). У него обнаружены две полиморфные модификации с температурой аллотропического превращения 1254 °С. Низкотемпературная модификация бериллия (α-Be) при 18 °С имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 0{,}22856$ нм, $c = 0{,}35832$ нм, $c/a = 1{,}5677$. Высокотемпературная β-модификация образует объемноцентрированную кубическую решетку с периодом 0,2549 нм при 1250 °С. Межатомное расстояние при полиморфном превращении $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшается, а плотность возрастает примерно на 5%. Увеличение плотности при превращении ГПУ $\rightarrow$ ОЦК неожиданно, поскольку обычно первые структуры более плотно упакованы атомами, чем вторые.

У бериллия очень небольшой атомный диаметр – 0,226 нм. Плотность при 20 °С составляет 1,848 г/см^3, что лишь незначительно больше плотности самого легкого конструкционного материала – магния.

Бериллий отличается очень высокой скрытой теплотой плавления, равной примерно 1625 Дж/г. Для расплавления стали нужно в 3,3 раза меньше тепла. Скрытая теплота испарения бериллия необычно высока (34,4 кДж/г), в несколько раз больше, чем у других металлов (в расчете на единицу массы). Удельная теплоемкость бериллия в 2,5 раза превышает теплоемкость алюминия и в 8 раз больше, чем у стали. По электро- и теплопроводности бериллий уступает лишь серебру, меди, золоту и алюминию. У бериллия самая высокая среди всех элементов (за исключением углерода) температура Дебая (1463 К). Коэффициент линейного расширения бериллия примерно такой же, как у железа.

У бериллия очень высокий модуль нормальной упругости (311 ГПа), в 1,5 и 2,5 раза больший, чем у стали и титана соответственно. Модуль сдвига тоже очень велик ~ 150 ГПа. Сочетание малой плотности бериллия с большим модулем упругости обусловливает большую скорость распространения в нем звука, равную 12600 м/с. Это значение примерно в 2,5 раза больше скорости распространения звука в стали. Бериллий – диамагнитный металл; он очень слабо поглощает рентгеновские лучи. Проницаемость бериллия рентгеновскими лучами в 17 раз больше, чем алюминия.

При комнатной температуре бериллий устойчив в сухой атмосфере, но во влажном воздухе медленно окисляется. При нагреве в воздушной атмосфере до температур примерно 600 °С окисление бериллия незначительно. Металлический бериллий непосредственно реагирует с азотом при температурах выше 700 °С с образованием нитрида Be_3N_2, отличающегося высокой твердостью.

Бериллий не вытесняет водород из воды, так как на его поверхности образуется плотная оксидная пленка. В перегретой воде при 300 °С технический бериллий разрушается через двое суток. Бериллий стоек в расплавах лития до 593 °С, в ртути до 315 °С, в висмуте и свинце до 673 °С. Натрий, калий и кальций технической чистоты вызывают коррозию бериллия из-за его взаимодействия с кислородом, растворенным в этих металлах. Если содержание кислорода в расплавах щелочных металлов меньше 0,01%, то коррозии не происходит.

3.3. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Механические свойства бериллия существенно зависят от его чистоты и способов получения из него полуфабрикатов. Временное сопротивление разрыву бериллия, полученного из разного исходного материала различными способами, колеблется от 300 до 1000 МПа, а относительное удлинение меняется в пределах от 3 до 20%, причем повышение прочностных характеристик вовсе не всегда сопровождается понижением пластичности.

Отличительная особенность бериллия – его сравнительно низкая пластичность и технологичность. Низкая пластичность бериллия несколько неожиданна. Соотношение осей *c/a* для бериллия немного меньше теоретического значения, равного 1,633, что должно приводить к значительной пластичности. Действительно, для титана и циркония, для которых соотношение осей *c/a* также меньше теоретического значения, характерны высокие пластические свойства. В отличие от титана и циркония скольжение в бериллии происходит в основном по плоскости базиса (0001) и в меньшей степени по плоскостям призмы $\{10\bar{1}0\}$, а двойникование лишь по плоскостям $\{10\bar{1}2\}$.

Отличие бериллия по пластичности от титана и циркония объясняют тем, что соотношение осей *c/a* – не единственный фактор, определяющий пластичность металлов с гексагональной плотноупакованной структурой. Способность к пластической деформации чистейших металлов определяется легкостью размножения дислокаций и их распространения по плоскостям скольжения. Дислокации в плоскости базиса металла с гексагональной плотноупакованной решеткой размножаются и распространяются тем легче, чем меньше энергия дефектов упаковки. В титане, цирконии и гафнии энергия дефектов упаковки большая, и поэтому скольжение в плоскости ба-

зиса затруднено. В бериллии, наоборот, энергия дефектов упаковки невелика и скольжение по плоскости базиса осуществляется легко.

Механические свойства бериллия определяются в основном тремя факторами: чистотой металла, текстурой и величиной зерна. Среди металлических элементов у бериллия самые небольшие размеры атомов. Поэтому большинство элементов сильно искажают решетку бериллия и приводят к его хрупкости. Так, достаточно ввести в зонноочищенный бериллий 0,001% Si, чтобы сделать его хрупким. Даже металл, содержащий 99,9% Be, хрупок. Попытки получить пластичный во всех направлениях при комнатной температуре бериллий путем его глубокой очистки оказались безуспешными. Хрупкость является природным свойством бериллия.

В деформированных полуфабрикатах бериллия развивается сильная текстура деформации, которая приводит к большой анизотропии свойств. В прутках, полученных выдавливанием, плоскость базиса (0001) и направление $<10\bar{1}0>$ ориентированы с небольшим разбросом параллельно оси выдавливания. В таких прутках при комнатной температуре предел прочности в направлении, перпендикулярном оси выдавливания, составляет 0,4...0,6 от предела прочности в направлении выдавливания. Относительное удлинение в направлении выдавливания в десятки раз больше, чем в перпендикулярном направлении.

При прокатке в одном направлении также формируется сильно развитая текстура (0001) $<10\bar{1}0>$, что приводит к повышенным механическим свойствам в направлении прокатки. При перекрестной прокатке в двух взаимно перпендикулярных направлениях с равными обжатиями текстура деформации представлена плоскостью базиса, ориентированной параллельно поверхности листа, но преимущественного кристаллографического направления в листе не устанавливается. Такая прокатка обеспечивает изотропные свойства в плоскости листа с относительным удлинением при комнатной температуре до 30 % и временным сопротивлением разрыву 350...530 МПа, но по толщине листа пластичность равна практически нулю.

Временное сопротивление разрыву поковок и штамповок из бериллия составляет 450...590 МПа при относительном удлинении 1,5...4,5%. Бериллий обладает низкой вязкостью разрушения. При прочности 690 МПа критические размеры трещины, вызывающие катастрофическое развитие разрушения, столь малы, что их трудно выявить неразрушающими методами контроля.

При нагреве нагартованного бериллия происходит возврат и рекристаллизация. Возврат в бериллии завершается при температурах значительно ниже температуры начала рекристаллизации. Температура рекристаллизации бериллия промышленной чистоты составляет 800...850 °С. Отжиг нагартованного бериллия при 800 °С в течение 1...1,5 ч полностью снимает остаточные напряжения без заметного роста зерна.

Сильно деформированный бериллий начинает рекристаллизовываться при 700 °С. Таким образом, у бериллия необычно высокое отношение температуры рекристаллизации к температуре плавления (0,63). Примеси еще больше повышают температуру его рекристаллизации. Рекристаллизационный отжиг уменьшает прочность и повышает пластичность бериллия по сравнению с деформированным втеплую материалом. При рекристаллизации текстура деформации не устраняется, и поэтому анизотропия свойств не уменьшается.

Механические свойства бериллия, полученного методами порошковой металлургии, определяются крупностью порошка, содержанием оксида бериллия BeO и примесей. С увеличением содержания BeO возрастают и прочностные и пластические свойства бериллия. Повышение прочностных характеристик бериллия с увеличением содержания BeO обусловлено дисперсным упрочнением. Однако пластичность бериллия возрастает вовсе не потому, что оксид бериллия оказывает пластифицирующее действие, он снижает пластичность. Содержание оксида бериллия в металле возрастает при измельчении порошка, так что уменьшение размеров частиц порошка сопровождается увеличением содержания BeO. Более мелкий порошок способствует формированию более мелкозернистой структуры в полуфабрикатах, что и обусловливает повышенную пластичность. Вместе с тем уменьшение размеров зерна повышает предел текучести и временное сопротивление разрыву бериллия. Уменьшение величины зерна приводит также к снижению температуры хладноломкости.

Как и для других металлов, взаимосвязь предела текучести бериллия с величиной зерна d можно описать уравнением Петча–Холла (рис. 3.1):

$$\sigma_т = \sigma_0 + Kd^{-1/2},$$

где σ_0 – напряжение текучести при $d^{-1/2} = 0$, а K – константа, отражающая легкость передачи скольжения из одного зерна в другое. Параметры $K = 14{,}5...29{,}0$ МПа·мм$^{1/2}$, $\sigma_0 \approx 40...140$ МПа в зависимости от чистоты металла.

Из рис. 3.1 следует, что для бериллия сравнительно высокой чистоты (0,4...0,7% BeO) предел текучести при мелком зерне должен быть достаточно большим (800 МПа при d=1 мкм). Такой высокий предел текучести при величине зерна 1 мкм удается получить редко, что объясняют все большим загрязнением бе-

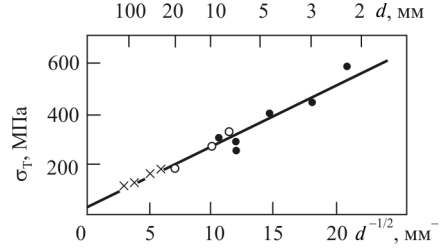


Рис. 3.1. Зависимость предела текучести бериллия (содержание BeO 0,4...0,7%) от величины зерна d

риллия оксидом бериллия при переходе к более тонким порошкам. Загрязнение бериллия оксидом бериллия приводит к уменьшению разрушающих напряжений в такой степени, что они становятся меньше предела текучести и разрушение бериллия происходит хрупко при напряжениях, меньших предела текучести.

Для наиболее полного использования эффекта упрочнения путем измельчения зерна необходимо стремиться к возможно меньшему загрязнению бериллия его оксидом. С этой целью целесообразно проводить помол порошка в контролируемой атмосфере, а также сочетать пластическую деформацию с промежуточными отжигами так, чтобы получить измельчение зерна в результате рекристаллизации, а не помола.

Механические свойства бериллия существенно зависят от его чистоты и технологии получения полуфабрикатов (рис. 3.2). Временное сопротивление разрыву бериллия с достаточно большим содержанием оксида бериллия при температурах выше 150...200 °С существенно больше, чем у бериллия высокой чистоты, что обусловлено дисперсным упрочнением. Вместе с тем пластические свойства такого бериллия невелики даже при высоких температурах. Для полуфабрикатов металла высокой чистоты, полученных традиционными методами обработки давлением, характерны более низкие значения прочностных характеристик при повышенной пластичности (рис. 3.2, кривая *2*) по сравнению с бериллием, упрочненным BeO. Провал пластичности бериллия при температурах 400...800 °С обусловлен примесями. Для механических свойств катаных полос бериллия с мелким зерном характерно непрерывное повышение относительного удлинения с повышением температуры без обычно наблюдаемого его провала при 400...800 °С.

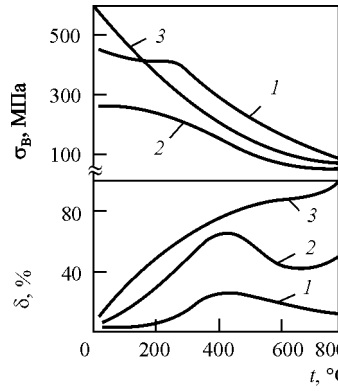


Рис. 3.2. Влияние температуры на механические свойства бериллия: *1* – горячепрессованный электролитический чистотой 97% (2,3% BeO); рекристаллизационный отжиг; *2* – прокатанный слиток бериллия чистотой 99,6%; 1,5-ч отжиг при 830 °С; *3* – деформированный слиток чистотой 99,9%; 20-мин отжиг при 800 °С (И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский и др.)

При температурах 600...700 °С у бериллия с ультрамелким зерном ($d = 1...3$ мкм) проявляется склонность к сверхпластичности. При скорости деформации 10^{-4} $с^{-1}$ параметр скоростной чувствительности напряжений течения m равен 0,5...0,6, а относительное удлинение составляет 300 %. Разрушение образцов происходит практически без образования шейки.

Технический бериллий в зависимости от способа рафинирования имеет чистоту от 98,5 до 99,8%. Наиболее чистый бериллий получают вакуумной индукционной плавкой. Отечественной промышленностью выпускается бериллий следующих марок: ТГП, ТГПР, ТВ, ТШГР, ТИП, ДГП, ДВ и др. Первая буква обозначает химический состав: Т – технический (≤ 1,6 O_2); Д – дистиллированный (≤ 1,0 O_2); Р – бериллий для реакторного применения; ГП – горячепрессованный; ИП – изостатически прессованный; ШП – штамповка порошка; ШГ – штамповка горячепрессованной заготовки; В – выдавленный. Число после буквенного индекса означает крупность исходного порошка в мкм. Например, ТГП-56 обозначает бериллий, полученный методом горячего прессования из порошка технической чистоты крупностью 56 мкм.

3.4. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ БЕРИЛЛИЯ

Создание сплавов на основе бериллия представляет довольно сложную проблему. Поскольку атомы бериллия имеют очень небольшие размеры, значительно меньшие, чем у какого-либо другого металла, то объемный фактор для сплавов на основе бериллия очень неблагоприятен для образования твердых растворов. Подавляющее большинство элементов периодической системы обладают ничтожной растворимостью в бериллии или практически не растворяются в нем. Заметной растворимостью в твердом бериллии при высоких температурах обладают такие элементы, как Co, Ni, Cu, Au, Pd. Однако растворимость этих металлов в бериллии с понижением температуры сильно уменьшается и появляются выделения вторых фаз, вызывающие охрупчивание бериллия.

Большой интерес представляют сплавы бериллия с 20...40% алюминия. Эти сплавы отличаются высокими механическими и технологическими свойствами при плотности не намного большей, чем у бериллия. Они обрабатываются значительно легче, чем чистый бериллий. Бериллий образует с алюминием диаграмму состояния эвтектического типа практически без взаимной растворимости (рис. 3.3). Структура

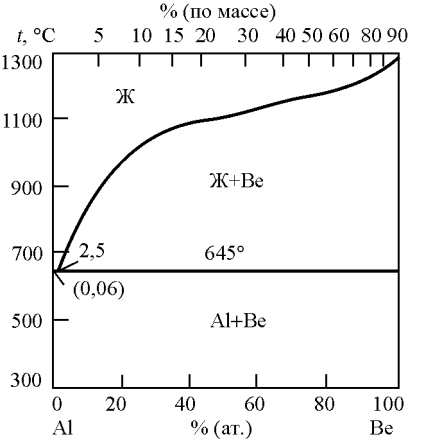


Рис. 3.3. Диаграмма состояния системы Al–Be

Т а б л и ц а 3.1. Химический состав и механические свойства бериллиевых литейных (ЛБС) и деформируемых (ВБД) сплавов

Сплав	Химический состав*, %					Механические свойства	
	Al	Ni	Mg	Cu	Zr, Sc, РЗМ	$\sigma_в$, МПа	δ, %
ЛБС-1	24...34	3...6	–	–	0,06...0,21	220...250	2...3
ЛБС-2	36...24	3,5...4,5	0,6...0,8	–	0,03...0,12	250...320	2...3
ЛБС-3	30...34	–	0,1...0,6	6...8	0,05...0,1	270...280	1,1...1,3
ВБД-П (отжиг)	–	7,5...8,5	–	–	1 Ti	350...370	2,5...6,0

* Остальное – бериллий.

сплавов бериллия с 20...40% Al представлена хрупкими сравнительно твердыми частицами бериллия и мягкой высокопластичной алюминиевой фазой. Алюминиевая фаза и придает сплавам достаточно высокую технологичность и пластичность. Хотя алюминий и снижает модули упругости бериллия, они остаются достаточно высокими и составляют 220000...250000 МПа при 25...30% Al, в связи с чем эти сплавы по удельному модулю упругости превосходят все конструкционные материалы. Механические свойства сплавов системы Be–Al могут быть существенно повышены легированием магнием, никелем и медью.

В табл. 3.1 приведен химический состав и механические свойства литейных (ЛБС) и деформируемых (ВБД) бериллиевых сплавов.

Структура литейных сплавов (ЛБС) представлена α-фазой (твердым раствором на основе алюминия) и β-фазой (твердым раствором на основе бериллия). Наиболее предпочтительным литейным сплавом является ЛБС-2 (по прочности и пластичности) и ЛБС-1 (по технологическим характеристикам). Деформированные сплавы (ВБД) отличаются от литейных большей прочностью, жесткостью и пластичностью.

Особую группу составляют высокомодульные сплавы систем Al–Be–Mg (типа АБМ) и Al–Be–Mg–Zn (типа АБМЦ) (табл. 3.2).

Т а б л и ц а 3.2. Химический состав и механические свойства высокомодульных сплавов

Сплав	Химический состав*, %			Механические свойства		
	Be	Mg	другие	*E*, ГПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
АМБ-1	28...32	4,2...5,5	–	135	430...500	11...20
АМБ-2	18...22	7,0...8,0	–	115	420...520	15...29
АМБ-3	67...72	1,5...2,5	–	210	550...620	7...12
АМБ-4	43...47	2,8...4,0	(0,01...0,04) Ti	170	520...590	9...15
АБМЦ	18...22	4,8...5,2	(1,8...2,2) Zn	115	570...670	7...10

* Остальное – алюминий.

Модуль упругости сплавов этой группы тем выше, чем больше в них бериллия. Все сплавы этой группы обладают значительной пластичностью. Они отличаются от других промышленных легких сплавов более высоким сопротивлением усталости, уникальной акустической выносливостью, меньшей скоростью роста усталостных трещин, повышенной вязкостью разрушения.

3.5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

В 50-е и начале 60-х годов XX века бериллий называли удивительным металлом и полагали, что он станет важнейшим конструкционным и ядерным материалом в авиации и атомной энергетике. Однако технологические трудности производства качественных полуфабрикатов, природные недостатки бериллия и его малая распространенность в земной коре привели к утрате иллюзий относительно возможностей его практического использования. Тем не менее, и в настоящее время бериллий применяют в тех случаях, когда это оправдано в техническом и экономическом отношении.

Бериллий по своим физическим свойствам является весьма перспективным материалом в атомных реакторах для изготовления замедлителей и отражателей. Замедлители должны эффективно уменьшать скорость нейтронов и в то же время не поглощать их, так как в противном случае может прекратиться цепная реакция. По своим свойствам бериллий является наилучшим из всех металлов замедлителем. Отражатели способствуют более равномерному распределению нейтронов и тем самым уменьшают критическую массу реактора и увеличивают его мощность. Бериллий – один из лучших материалов для изготовления отражателей. Из бериллия изготавливают окна рентгеновских трубок, поскольку он слабо поглощает рентгеновские лучи. Его применяют в некоторых акустических приборах в качестве источника нейтронов.

Бериллий – также ценный конструкционный материал для авиации и ракетной техники. По удельной кратковременной прочности бериллий превосходит все конструкционные материалы в интервале температур 430...650 °С. Опубликованы данные об успешном использовании бериллия для изготовления обтекателей сверхзвуковых самолетов, тяг управления, тормозных самолетных дисков, носовых конусов и оболочек ракет.

Из-за высокого модуля упругости амплитуда вибраций изделий из бериллия невелика. Поэтому опасность усталостного разрушения из-за подобных вибраций для бериллия меньше, чем для других металлов. Это свойство бериллия имеет большое значение для сверхзвуковых самолетов и управляемых снарядов. Высокая теплоемкость и теплопроводность в сочетании с большой теплотой плавления поз-

воляют эффективно применять бериллий в качестве теплозащитных экранов космических аппаратов при вхождении их в плотные слои атмосферы.

Благодаря сочетанию высокой прочности с малым удельным весом бериллий является перспективным материалом для изготовления быстровращающихся деталей. В них из-за малой плотности возникают меньшие центробежные силы. Меньшая инерционность позволяет поддерживать или изменять вращение путем меньшей затраты энергии. По этой причине бериллий применяют в производстве инерциальных систем наведения.

Бериллиевые изделия, полученные из тонкого порошка, обладают большой стабильностью размеров во времени и поэтому являются незаменимым материалом в точном приборостроении. Из бериллия изготавливают детали гироскопов в системах ориентации и стабилизации ракет, космических кораблей и искусственных спутников Земли.

Бериллий применяют также в конструкции подводных лодок и торпед, что позволяет увеличить глубину их погружения при одинаковом внутреннем объеме.

Глава **4**

ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Открытый в 1789 г. Клапротом титан долгое время не находил практического применения из-за его хрупкости. Полученный в 1925 г. Ван Аркелем и де Буром иодидным методом чистейший титан оказался пластичным и технологичным металлом со многими ценными свойствами, которые привлекли к нему внимание широкого круга конструкторов и инженеров. В 1940 г. Кролль предложил магниетермический способ извлечения титана из руд, который является основным и в настоящее время. Первая промышленная партия титана массой 2 т была получена в 1948 г., и этот год считается началом практического применения титана. Мировое производство титана (без СССР) составило 2100 т в 1953 г., 22000 т в 1966 г., 55000 т в 1981 г. и примерно 44000 т в 1988 г., 66000 т в 1996 г., 42000 т в 2002 г.

Производство титана в нашей стране началось в 1950 г. и нарастало довольно быстро. В 1960–1990 гг. в СССР было создано крупнейшее в мире производство титана и его сплавов. В конце 80-х годов объем промышленного производства титана в СССР превышал объем его производства во всех остальных странах мира, вместе взятых. С 1990 г. производство титана в нашей стране начало сокращаться и в 1993 г. общий выпуск титановой губки составил немногим более 30% выпуска 1989 г. В последующие годы производство титана в России сократилось в еще большей степени из-за уменьшения выпуска, главным образом, авиационной техники. Следует отметить, что в этот период происходило существенное снижение объема производства слитков и проката в США и Японии, хотя и не столь сильное, как у нас. Вместе с тем нет сомнений в том, что этот спад производства носит временный характер, поскольку титан и его сплавы по многим показателям превосходят другие материалы.

Титан обладает малой плотностью, большой удельной прочностью, необычайно высокой коррозионной стойкостью, значительной прочностью при повышенных температурах. Титан – ценный материал в тех отраслях техники, где выигрыш в массе играет доминирующую роль, в частности, в ракетостроении и авиации. Применение титановых сплавов в авиационной и ракетной технике наиболее целесообразно в интервале температур 250...600 °С, когда легкие алюминиевые и магниевые сплавы уже не могут работать, а стали и никелевые сплавы уступают им по удельной прочности. Благодаря высокой коррозионной стойкости во многих химически активных

средах титан имеет большие перспективы применения в химической промышленности и на предприятиях первичной металлургии.

Важное значение имеет также большая распространенность титана в природе. В земной коре содержится около 0,60% титана. Среди конструкционных металлов титан по распространенности занимает четвертое место, уступая лишь алюминию, железу и магнию.

К недостаткам титана следует отнести: а) высокую стоимость производства; б) активное взаимодействие титана при высоких температурах, особенно в жидком состоянии, со всеми газами атмосферы; в) трудности вовлечения в производство титановых отходов; г) невысокие антифрикционные свойства, обусловленные налипанием титана на многие материалы; д) высокую склонность титана и многих его сплавов к водородной хрупкости и солевой коррозии; е) плохую обрабатываемость титана резанием, аналогичную обрабатываемости нержавеющих сталей аустенитного класса. Между стружкой титана и инструментом имеется очень небольшая контактная поверхность, в результате чего в зоне резания возникают высокие удельные давления и температуры. К тому же титан обладает очень низкой теплопроводностью, что затрудняет отвод тепла из зоны резания. В результате титан легко налипает на инструмент и быстро изнашивает его.

При сварке титана возникают трудности, обусловленные его большой химической активностью, склонностью к росту зерна при высокой температуре и фазовыми превращениями при сварочном цикле. При сварке необходимо защищать от взаимодействия с газами не только расплавленный металл шва, но и все сильно нагретые части. Несмотря на эти трудности, в настоящее время успешно применяют дуговую сварку в атмосфере аргона, электроннолучевую сварку и контактные методы сварки.

4.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Титан расположен в IVA подгруппе первого большого периода периодической системы Д.И. Менделеева, он относится к переходным элементам. Физические свойства титана приведены в табл. 1.1. Титан плавится при довольно высокой температуре (1668 ± 4 °С); скрытая теплота плавления и испарения титана почти в два раза больше, чем у железа.

Известны две аллотропические модификации титана. Низкотемпературная α-модификация, существующая до 882,5 °С, обладает гексагональной плотноупакованной решеткой. При температуре 25 °С периоды решетки α-титана составляют: a = 0,29503 нм, c = = 0,46831 нм, c/a = 1,5873; кратчайшие межатомные расстояния равны 0,2894 и 0,2951 нм.

Высокотемпературная β-модификация, устойчивая от 882,5 °С до температуры плавления, имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Период решетки β-титана при комнатной температуре, полученный путем экстраполяции данных для β-сплавов, равен 0,3282 нм.

По плотности титан занимает промежуточное место между двумя основными конструкционными металлами: алюминием и железом. Плотность α-титана при комнатной температуре составляет 4,505 г/см^3. При переходе α-титана в β-титан объем металла несколько уменьшается. Скрытая теплота аллотропического превращения в титане близка к 4100 Дж/г-атом. Это значение в 5 раз превосходит теплоту полиморфного превращения $\alpha \leftrightarrow \gamma$ в железе. По удельной теплоемкости титан занимает промежуточное место между алюминием и железом. Титан обладает низкой теплопроводностью, которая в 13 раз меньше теплопроводности алюминия и в 4 раза – железа. Коэффициент термического расширения титана при комнатной температуре сравнительно мал; с повышением температуры он возрастает.

Модули упругости титана невелики и обнаруживают существенную анизотропию. При измерении в направлении оси *c* модуль Юнга равен 146 ГПа, а в перпендикулярном направлении – 106 ГПа. Для поликристаллического титана среднее значение модуля Юнга 103 ГПа (см. табл. 1.1). Небольшое значение модулей упругости титана – существенный его недостаток, так как в некоторых случаях для получения достаточно жестких конструкций приходится применять бóльшие сечения изделий по сравнению с теми, которые следуют из условий прочности.

Титан имеет довольно высокое удельное электросопротивление, которое в зависимости от содержания примесей колеблется от $42 \cdot 10^{-6}$ до $70 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. При температурах ниже 0,45 К титан становится сверхпроводником. Титан – парамагнитный металл.

Чистейший иодидный титан обладает высокими пластическими свойствами при сравнительно низкой прочности ($\sigma_в$ = 220...260 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 100...125 МПа; δ = 50...70%; ψ = 60...90%). Высокие пластические свойства титана по сравнению с другими гексагональными металлами (магнием, цинком, кадмием) объясняют различием в соотношении осей *c/a*. Соотношение *c/a* для идеальной гексагональной плотноупакованной решетки равно 1,633. Для кадмия и цинка соотношение осей больше 1,633, а для магния почти равно идеальному значению, в связи с чем в этих металлах плоскость базиса (0001) – единственная плотноупакованная плоскость. Поскольку плотноупакованные плоскости являются преимущественными плоскостями скольжения, возможности пластической деформации указанных металлов ограничены.

У титана соотношение осей *c/a*, равное 1,587, на 2,9% меньше, чем у идеальной решетки. Сближение плоскостей базиса в плотно-

упакованной структуре может быть достигнуто лишь увеличением межатомных расстояний в этих плоскостях. По этой причине плотность упаковки атомов в плоскости базиса титана меньше теоретической, и она уже не является единственной плоскостью скольжения. Скольжение в титане протекает преимущественно по призматическим плоскостям $\{10\bar{1}0\}$ и в меньшей степени по пирамидальным плоскостям $\{10\bar{1}1\}$ и плоскости базиса (0001) (см. рис. 2.1). Скольжение во всех случаях происходит в направлении наибольшей плотности упаковки атомов $<11\bar{2}0>$.

Помимо этого, пластическая деформация в титане осуществляется путем двойникования по плоскостям $\{10\bar{1}2\}$; $\{11\bar{2}1\}$; $\{11\bar{2}2\}$; $\{11\bar{2}3\}$ и $\{11\bar{2}4\}$. В отличие от других металлов с гексагональной структурой, в титане может происходить поперечное скольжение по тем же самым плоскостям, что и первичное скольжение $\{10\bar{1}0\}$.

В β-титане механизм скольжения такой же, как и в других металлах с объемноцентрированной решеткой. Скольжение протекает по плоскостям {110} и {112} в направлении наибольшей плотности упаковки <111>.

4.3. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Титан – химически активный металл. Тем не менее, титан во многих агрессивных средах обладает исключительно высоким сопротивлением коррозии, в большинстве случаев превышающим коррозионную стойкость нержавеющих сталей, что объясняется образованием на поверхности металла плотной защитной оксидной пленки.

Титан интенсивно реагирует лишь с четырьмя неорганическими кислотами: плавиковой, соляной, серной и ортофосфорной. Титан стоек в тех средах, которые не разрушают защитную оксидную пленку на его поверхности, и особенно в тех средах, которые способствуют ее образованию. Титан устойчив в разбавленной серной кислоте, уксусной и молочной кислотах, сероводороде, во влажной хлорной атмосфере, в царской водке и многих других агрессивных средах. Разбавленная и концентрированная азотная кислота вплоть до температуры кипения также не действует на титан, за исключением дымящей азотной кислоты. Титан отличается чрезвычайно высокой коррозионной стойкостью в морской воде, в которой за 4000 лет растворился бы слой титана, равный по толщине листу писчей бумаги.

Коррозионную стойкость титана в агрессивных средах можно значительно повысить легированием. Коррозионную стойкость титана в растворах серной, соляной и фосфорной кислот эффективно повышают рений, молибден, цирконий, ниобий, тантал. Введение в титановые сплавы 0,2% Pd или 30% Mo сильно повышает коррозион-

ную стойкость титана в соляной кислоте. Сплав титана с 5% Та обладает такой же коррозионной стойкостью, как и тантал.

Титан склонен к коррозии под напряжением в присутствии хлористого натрия; это явление получило название солевой коррозии. Солевая коррозия проявляется в том, что под действием напряжений в месте контакта поваренной соли, а также других галоидов, с титановым сплавом возникают трещины, которые постепенно распространяются в глубь металла, приводя к преждевременному разрушению. Это растрескивание наблюдается при температурах примерно от 215 до 550 °С, т.е. в том температурном интервале, в котором применение титановых сплавов наиболее целесообразно. В некоторых сплавах солевая коррозия развивается при напряжениях, в 3–4 раза меньших сопротивления ползучести.

Несмотря на прекрасную коррозионную стойкость титана и его сплавов в морской воде и в солевых растворах, острый надрез, особенно усталостные трещины, вызывают коррозионное растрескивание образцов в этих средах. Под коррозионным растрескиванием понимают распространение трещин, заранее нанесенных на образец или возникших при эксплуатации, под совместным воздействием агрессивной среды и напряжений.

Титан при достаточно высоких температурах активно взаимодействует с большинством веществ, особенно с газами: кислородом, азотом, водородом, оксидом и диоксидом углерода, водяным паром, аммиаком. В расплавленном состоянии титан реагирует со всеми огнеупорными материалами.

Технический титан взаимодействует с кислородом особенно интенсивно при температурах выше 700 °С. При всех температурах на поверхности титана образуется в основном диоксид титана – рутил TiO_2. Скорость поглощения титаном азота значительно меньше скорости поглощения кислорода. Поэтому при нагреве на воздухе в основном происходит окисление, а роль азота весьма незначительна, хотя воздух на 4/5 состоит из азота.

Титан при низких температурах абсорбирует чрезвычайно большие количества водорода. Например, при температуре 600 °С и давлении 0,1 МПа титан поглощает 32000 $см^3$/100 г водорода, в то время как железо при той же температуре – всего 1,31 $см^3$/100 г, а алюминий – 0,026 $см^3$/100 г. Реакция взаимодействия титана и его сплавов с водородом обратима, так что вакуумным отжигом водород из металла можно удалить.

В окружающей атмосфере свободного водорода практически нет. Основной источник наводороживания при взаимодействии титана и его сплавов с окружающей средой – пары воды. При взаимодействии с титаном водяные пары разлагаются с образованием оксидной пленки на поверхности образца и водорода, который распределяется между газовой фазой и твердым титаном.

4.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

В соответствии с правилами Юм-Розери титан образует непрерывные твердые растворы с α- и β-модификациями циркония и гафния, а β-модификация титана – с ванадием, ниобием, танталом, хромом, молибденом, вольфрамом. Остальные элементы ограниченно растворяются в титане.

Для металловедения титана наибольшее значение имеет низкотемпературная часть диаграмм состояния, поскольку характер нонвариантных реакций с участием жидкости оказывает малое влияние на структуру и свойства титановых сплавов в условиях их эксплуатации. В соответствии с низкотемпературной частью диаграмм состояния С.Г. Глазунов разделил все легирующие элементы по влиянию на полиморфизм титана на три группы.

1. *Первая группа* представлена α-стабилизаторами – элементами, повышающими температуру полиморфного превращения титана (рис. 4.1, *а*). Из металлов к числу α-стабилизаторов относятся алюминий, галлий и индий, из неметаллов – углерод, азот и кислород.

2. *Вторую группу* составляют β-стабилизаторы – элементы, понижающие температуру полиморфного превращения титана. Эти элементы, в свою очередь, можно разбить на три подгруппы. В сплавах титана с элементами первой подгруппы при достаточно низкой температуре происходит эвтектоидный распад β-фазы: $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ (рис. 4.1, *б*); к числу таких элементов относятся кремний, хром, марганец, железо, медь, никель, кобальт – их называют эвтектоидообразующими β-стабилизаторами. В сплавах титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами, представленными переходными элементами, β-фаза довольно устойчива и сохраняется длительное время при температурах ниже эвтектоидной. В сплавах титана с непереходными элементами β-фазу не удается зафиксировать даже закалкой с температурой выше эвтектоидной.

Элементы второй подгруппы (ванадий, молибден, ниобий, тантал, вольфрам) образуют непрерывные растворы с β-титаном, поэтому их называют изоморфными β-стабилизаторами (рис. 4.1, *в*). В сплавах этой подгруппы при низких температурах и достаточно больших выдержках может происходить монотектоидное превращение $\beta_м \leftrightarrow \beta_0 + \alpha_0$. В промышленных сплавах оно не реализуется.

В сплавах третьей подгруппы равновесная β-фаза также стабилизируется при комнатной температуре (рис. 4.1, *г*), но непрерывных β-твердых растворов не образуется по той причине, что хотя критерии непрерывной растворимости, связанные с объемным и температурным факторами, выполняются, нет изоморфности в кристаллическом строении β-титана и легирующего элемента. К элементам этой подгруппы относятся рений, рутений, родий,

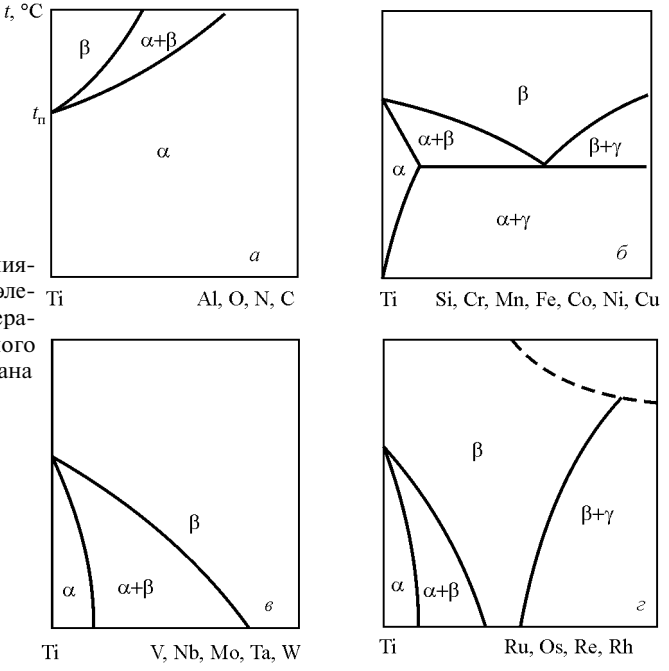


Рис. 4.1. Схема влияния легирующих элементов на температуру полиморфного превращения титана

осмий, которые можно назвать квазиизоморфными β-стабилизаторами.

3. *Третья группа* представлена легирующими элементами, мало влияющими на температуру полиморфного превращения титана. К числу таких элементов относятся: олово, цирконий, германий, гафний и торий. Эти элементы называют нейтральными упрочнителями.

Почти все промышленные титановые сплавы легированы алюминием, так что система Ti–Al в металловедении титана имеет такое же большое значение, как и система Fe–C для сталей. В системе Ti–Al в богатой титаном области (рис. 4.2) образуются два интерметаллида Ti_3Al (α_2-фаза) и TiAl (γ-фаза). Фаза α_2 (Ti_3Al) имеет ГПУ кристаллическую структуру типа DO_{19}, близкую к решетке α-фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия (рис. 4.3). Периоды решетки α_2-фазы: $a_{\alpha_2} = 2a_\alpha$; $c_{\alpha_2} = c_\alpha$ ($a_{\alpha_2} = 0{,}577$ нм; $c_{\alpha_2} = 0{,}462$ нм; $c/a = 0{,}795$). Фаза γ (TiAl) обладает упорядоченной тетрагонально искаженной гранецентрированной структурой типа $L1_0$, аналогичной сверхструктуре CuAu, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами алюминия. Периоды решетки γ-фазы: $a = 0{,}3984...0{,}3949$ нм; $c = 0{,}4065...0{,}4089$ нм; $c/a = 1{,}020...1{,}035$. В богатой титаном области происходят два пери-

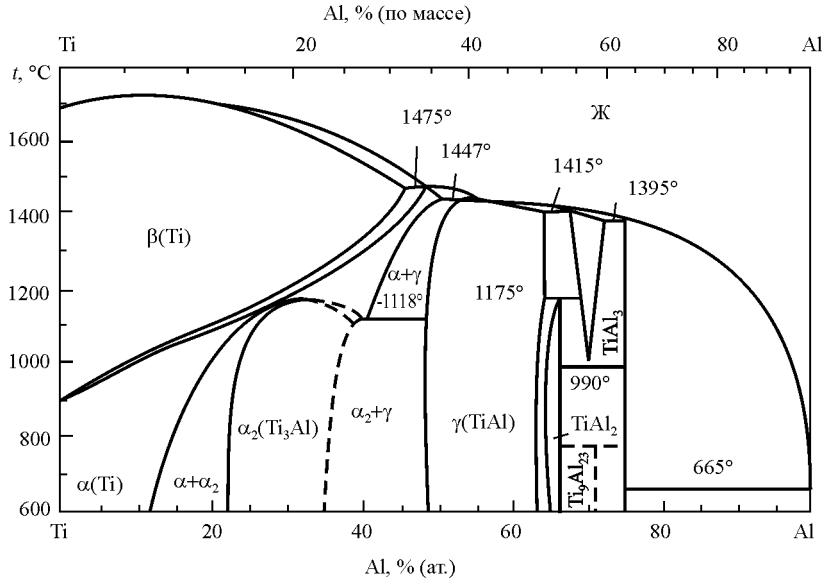


Рис. 4.2. Диаграмма состояния системы Ti–Al

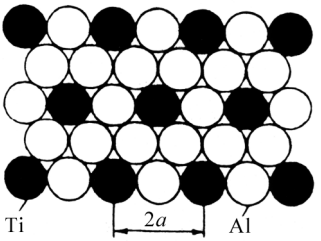


Рис. 4.3. Расположение атомов титана и алюминия в плоскости (0001) α_2-фазы

тектических превращения: Ж + β → α (при 1475 °С) и Ж + α → γ (при 1447 °С). При более низкой температуре (1118 °С) наблюдается эвтектоидный распад α-фазы по схеме α → α_2 + γ. Растворимость алюминия в α-Ti уменьшается с понижением температуры и составляет 10; 9 и 7% (по массе) при температурах 900, 800 и 600 °С соответственно.

4.5. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТИТАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ

В титане основным превращением является полиморфное: $Ti_\alpha \leftrightarrow Ti_\beta$. При небольших скоростях охлаждения это превращение происходит путем образования зародышей новой фазы и роста зерен. При быстром охлаждении переход $Ti_\beta \rightarrow Ti_\alpha$ происходит по типу мартенситных превращений. При всех скоростях охлаждения превращение доходит

до конца; закалкой β-фазу не удается зафиксировать при комнатной температуре.

Полиморфное превращение в титане происходит в соответствии с принципом ориентационного и размерного соответствия. Согласно этому принципу, форма и ориентация зародышей новой фазы при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать принципу минимальной поверхностной энергии в данном объеме, а минимум поверхностной энергии достигается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз.

На рис. 4.4 внутри пяти элементарных ячеек ОЦК решетки выделена ячейка, которая преобразуется в гексагональную структуру. Эти ячейки содержат общие плоскости (011) и (0001). Вид на это изображение вдоль направлений $[0\bar{1}\bar{1}]$ ОЦК решетки и $[000\bar{1}]$ ГПУ решетки приведен на рис. 4.5. Пунктирными кружками показаны атомы в центре ОЦК ячеек. Углы треугольника *ABC* равны 70°32′; 54°44′ и 54°44′. Для того чтобы получить элементарную ячейку ГПУ решетки, необходимо сместить атомы в плоскостях (011) – (0001) до преобразования треугольников типа *ABC* в правильные треугольники с углами в 60° при вершинах, а пунктирные атомы из

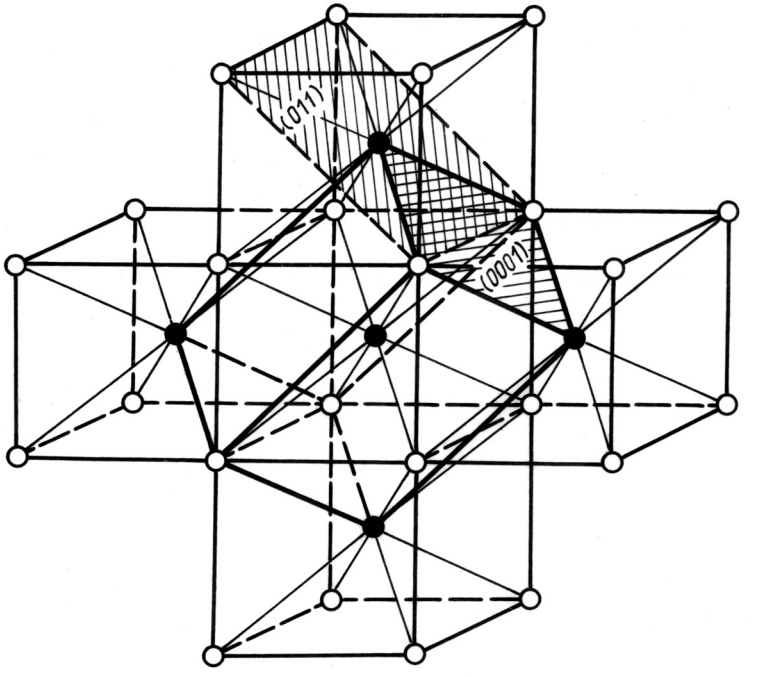


Рис. 4.4. Прообраз элементарной ячейки ГПУ решетки в ОЦК структуре

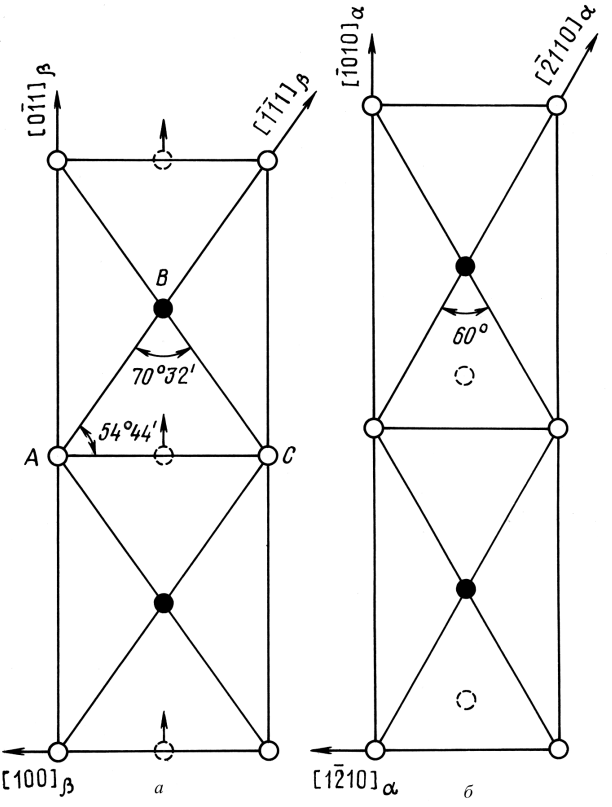


Рис. 4.5. Схема расположения атомов в плоскостях (011) ОЦК решетки (*а*) и (0001) ГПУ решетки (*б*)

центров ОЦК ячеек переместить в ячейки, образованные плотноупакованными атомами. Указанное преобразование осуществляется сжатием ОЦК решетки на 10% вдоль направления $[100]_\beta$, ее расширением на 10% вдоль направления $[0\bar{1}1]_\beta$ и расширением на 1% вдоль $[101]_\beta$. В итоге устанавливаются следующие ориентационные соотношения между β- и α-фазами: $(011)_\beta \parallel (0001)_\alpha$; $<111>_\beta \parallel <11\bar{2}0>_\alpha$. Эту ориентационную взаимосвязь называют соотношениями Бюргерса.

Хотя при охлаждении зерна β-фазы разбиваются при полиморфном превращении $\beta \rightarrow \alpha$ на несколько более мелких кристаллов α-фазы, но в соответствии с ориентационным принципом каждое α-зерно имеет общность в ориентировке с соседними зернами α-фазы, в результате чего возникает своеобразная текстура внутри каждого зерна, которую называют внутризеренной текстурой.

В сплавах титана полиморфное β ↔ α-превращение в отличие от титана протекает в интервале температур. Верхнюю температуру полиморфного превращения, соответствующую переходу от α + β к β-структуре, обозначают $T_{п}$, $T_{пп}$ (температура полного полиморфного превращения) или Ac_3. Последнее обозначение, совпадающее с обозначением соответствующей температуры для сталей, более предпочтительно, так как появляется возможность различать эти температуры при нагреве (Ac_3) и охлаждении (Ar_3).

При малых скоростях охлаждения превращение β → α, как и в титане, происходит путем зарождения кристаллов новой фазы и последующего их роста, причем между α-фазой и исходной β-фазой устанавливаются те же соотношения Бюргерса, которые выше были описаны для чистейшего титана.

Превращение β → α начинается независимо от нескольких участков межзеренной β-границы, так что объем β-зерна заполняется несколькими колониями одинаково ориентированных α-пластин (рис. 4.6, *а*). Такую структуру, ее иногда называют превращенной β-структурой, характеризуют размерами бывшего β-зерна (*D*), α-колоний (*d*) и толщиной α-пластин (*l*). В сплавах с достаточно большим количеством β-стабилизаторов α-пластины разделены прожилками β-фазы. На рис. 4.7 показан сравнительно редкий случай, когда поверхность шлифа совпадала с широкой поверхностью пластины.

Если титан и его сплавы нагреть до температуры, при которой его структура представлена α-фазой и β-фазой недостаточно высокой

Рис. 4.6. Типичные микроструктуры сплавов после отжига: *а* – пластинчатая (β-превращенная); *б* – смешанная (дуплексная); *в* – равноосная (глобулярная)

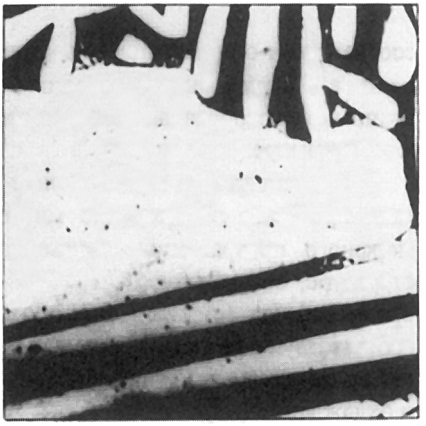


Рис. 4.7. Редкий случай расположения пластины α-фазы в плоскости шлифа. × 500 (М.Я. Брун)

стабильности, то при последующем охлаждении α-фаза сохраняется, а β-фаза испытывает полиморфное превращение. В итоге формируется смешанная структура, представленная светлыми полиэдрическими зернами первичной α-фазы и β-превращенной матрицей (рис. 4.6, *б*). Такую структуру называют еще дуплексной. Полностью равноосную структуру (рис. 4.6, *в*) можно получить деформацией в α- или (α + β)-области с последующим рекристаллизационным отжигом при температурах ниже β-области. Иногда пластины в пластинчатой структуре не образуют α-колонии, а располагаются под определенными углами друг к другу. Такую структуру называют корзинчатой.

В сплавах титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами, представленными переходными элементами, эвтектоидные превращения протекают чрезвычайно медленно и при обычных скоростях охлаждения не реализуются. Структура этих сплавов в отожженном состоянии обычно представлена α- и β-фазами, а не α-фазой и эвтектоидом. В сплавах титана с непереходными элементами эвтектоидные превращения, наоборот, протекают чрезвычайно быстро и зафиксировать β-фазу при комнатной температуре в этих сплавах не удается – она переходит в эвтектоид. Температура эвтектоидного превращения тем выше, чем дальше от титана в таблице Д.И. Менделеева расположен эвтектоидообразующий β-стабилизатор (рис. 4.8); исключение составляет лишь хром. Как и в сталях, температуру эвтектоидного превращения целесообразно обозначать A_1, различая ее значения при нагреве (Ac_1) и при охлаждении (Ar_1).

Эвтектоидный распад β-фазы в титановых сплавах приводит к ухудшению механических свойств. Поэтому при производстве полуфабрикатов из титановых сплавов предусматривают меры предосторожности, предупреждающие появление эвтектоида.

При скоростях охлаждения больше критической β-фаза в титане и в его сплавах испытывает мартенситное превращение, которое происходит в интервале температур от $M_н$ до $M_к$. Эти температуры понижаются с увеличением содержания легирующих компонентов и в сплавах с переходными элементами при концентраци-

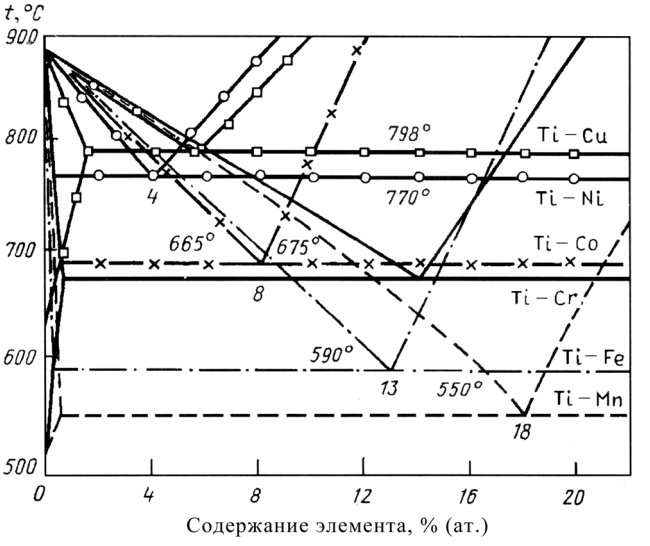


Рис. 4.8. Диаграммы состояния титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами

ях $C'_{кр}$ и $C''_{кр}$ достигают комнатной температуры (рис. 4.9). Эти концентрации можно назвать первой и второй критической концентрацией соответственно. Помимо этого, в титановых сплавах ниже температуры T_{ω} происходит мартенситное превращение особого рода $\beta \rightarrow \omega$, реализация которого ограничена третьей критической концентрацией $C'''_{кр}$. Превращение $\beta \rightarrow \omega$ не доходит до конца, так что ω-фаза сосуществует с β-фазой. Алюминий и нейтральные упрочнители (олово и цирконий) подавляют образование ω-фазы при закалке.

Температура начала мартенситного превращения не зависит от скорости охлаждения и определяется лишь природой легирующих элементов. По эффективности понижения температуры начала мартенситного превращения легирующие элементы можно расположить в ряд: Al – Sn – Ag – Zr – Nb – W – Bi – Cu – V – Mo – Ni – Cr – Co– – Mn – Fe.

В сплавах титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами при закалке образуется мартенситная фаза с несколько искаженной гексагональной плотноупакованной решеткой. Эту фазу обозначают α′. Из схемы, приведенной на рис. 4.9, следует, что при закалке из β-области структура сплавов с концентрацией легирующего элемента меньше $C'_{кр}$ должна быть представлена только мартенситной фазой α′, так как фигуративная линия сплава (например, I) пересекает линии начала и конца мартенситного превращения. При концентрации легирующих элементов от $C'_{кр}$ до $C''_{кр}$ мартенситное превраще-

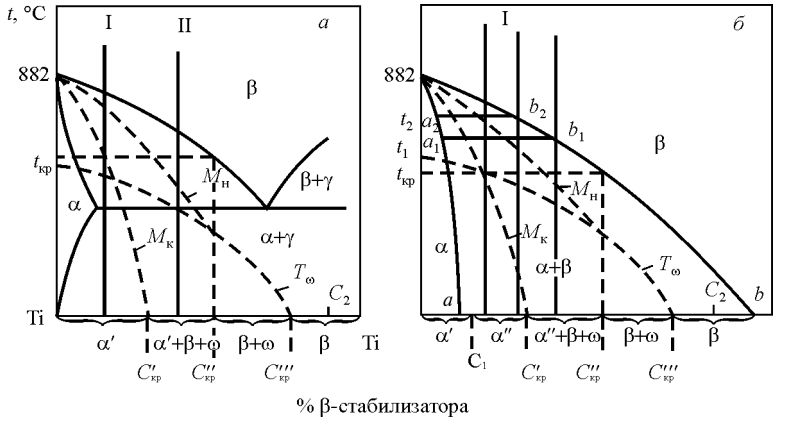


Рис. 4.9. Фазовый состав титановых сплавов с эвтектоидообразующими (*а*) и изоморфными β-стабилизаторами (*б*) после закалки из β-области

ние не доходит до конца. Вместе с тем ниже температуры $T_ω$ внутри β-фазы формируется ω-состояние; образуется β(ω)-фаза и поэтому структура сплавов (например, II) должна быть представлена α'- и β(ω)-фазами. И, наконец, если концентрация β-стабилизатора превышает вторую критическую ($C''_{кр}$), то мартенситное превращение подавляется, но условия образования ω-фазы сохраняются. В связи с этим структура закаленных из β-области сплавов с концентрацией β-стабилизаторов от $C''_{кр}$ до $C'''_{кр}$ представлена β(ω)-фазами. При концентрациях свыше $C'''_{кр}$ ω-фаза при закалке не образуется и структура сплавов становится однофазной (β).

Типичная микроструктура сплавов со структурой α', α' + β(ω) и β на примере системы Ti–Cr приведена на рис. 4.10.

Зависимость механических свойств сплавов титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами от состава после закалки с температур, соответствующих β-области, иллюстрируется рис. 4.11 на примере сплавов системы Ti–Cr, закаленных с 950 °С. С увеличением содержания хрома в α'-мартенсите сильно повышаются характеристики прочности, а характеристики пластичности и модули упругости сплавов резко снижаются. Временное сопротивление разрыву достигает максимума в сплавах со структурой α' + β(ω). Высокая прочность и полное отсутствие пластичности обусловлено большим количеством ω-фазы. При увеличении содержания хрома свыше 6% количество ω-фазы уменьшается, что приводит к снижению прочности и повышению пластичности. Модули упругости закаленных сплавов с эвтектоидообразующими легирующими элементами наименьшие у сплавов с максимально пересыщенным α'-мартенситом и наибольшие при максимальном количестве ω-фазы.

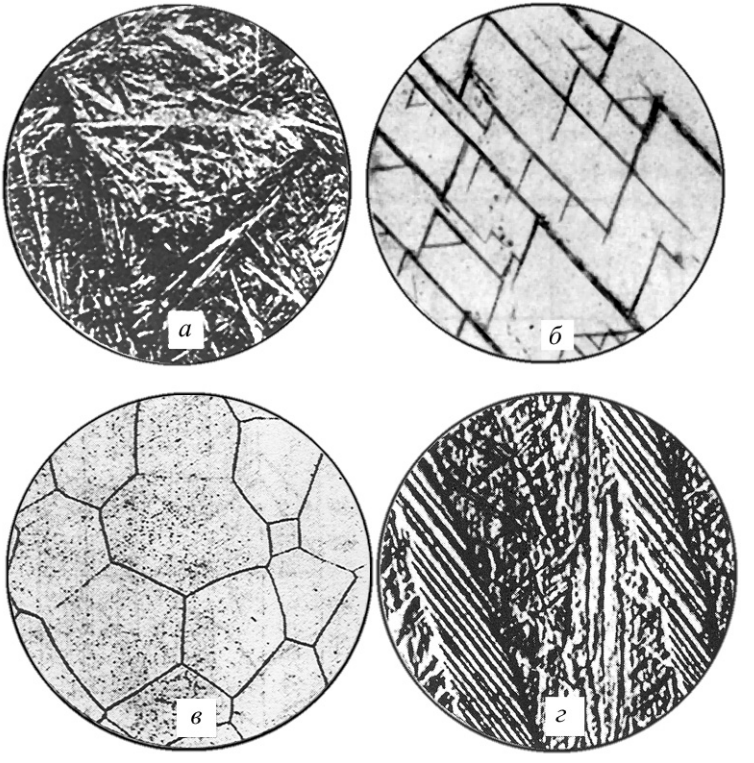


Рис. 4.10. Микроструктура сплавов титана после закалки с температур, соответствующих β-области: *а* – Ti + 2% Cr (по массе) – α'-фаза; *б* – Ti + 4% Cr – α'-, β- и ω-фазы; *в* – Ti + 6% Cr – β-фаза (× 300); *г* – Ti + 8% Mo – α''-фаза (× 1300) (Б.А. Колачев, В.С. Лясоцкая и Ф.С. Мамонова)

Сплавы титана с изоморфными и квазиизоморфными β-стабилизаторами отличаются от сплавов титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами тем, что при закалке с температур, соответствующих β-области, мартенситная фаза до некоторой концентрации (C_1) имеет гексагональную структуру (ее называют α'-мартенситом), а при больших концентрациях начинается ромбическое ее искажение, тем более сильное, чем больше содержание легирующих элементов: такую фазу называют α''-мартенситом (рис. 4.9, *б*).

Поскольку переход от α'- к α''-мартенситу происходит путем одновременного постепенного смещения атомов по всему объему, его можно рассматривать как фазовый переход II рода.

Зависимость механических свойств закаленных с температур β-области сплавов титана с изоморфными β-стабилизаторами принци-

пиально отличается от аналогичных зависимостей для β-эвтектоидных систем. На рис. 4.11 приведены для примера механические свойства сплавов титана с молибденом после закалки с 1000 °С. Прочностные свойства закаленных сплавов с увеличением содержания легирующего элемента сначала возрастают из-за повышения степени легированности α'-мартенсита, а затем, при смене α'-мартенсита на α"-мартенсит, начинают падать и достигают минимума при максимально легированном α"-мартенсите. При концентрациях β-стабилизирующего элемента выше первой критической $C'_{кр}$ прочностные свойства возрастают из-за увеличения доли β-фазы, упрочненной ω-фазой, и достигают максимума при второй критической концентрации $C''_{кр}$, когда количество ω-фазы максимально. Дальнейшее увеличение содержания легирующего элемента приводит к снижению прочностных свойств сплавов в результате уменьшения количества ω-фазы. Прочностные свойства сплавов достигают минимума при третьей критической концентрации, при которой количество ω-фазы становится равным нулю, а затем возрастают из-за увеличения степени легированности β-фазы. При эквиатомном составе можно ожидать максимума прочностных свойств. Для пластических свойств характерны обратные зависимости: максимуму прочностных свойств соот-

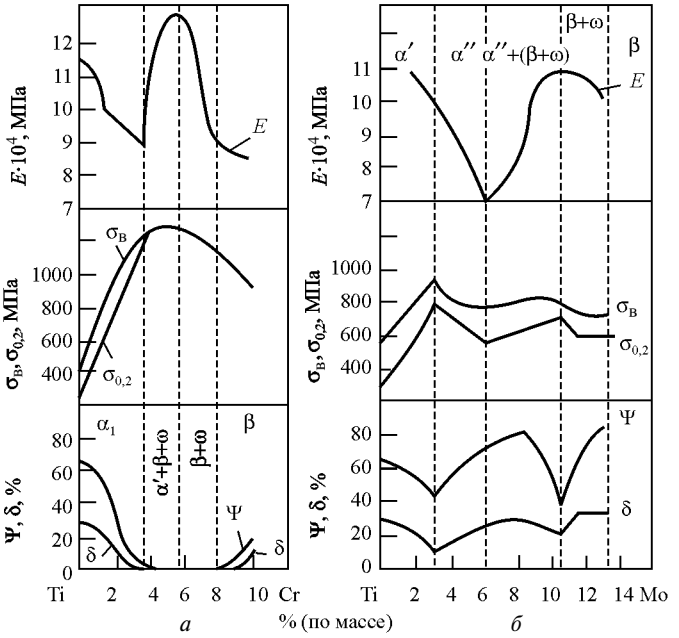


Рис. 4.11. Механические свойства сплавов титана с хромом (*а*) и молибденом (*б*) после закалки с температур, соответствующих β-области

ветствует минимум пластических, минимуму прочностных – максимум пластических характеристик (см. рис. 4.11). Модули упругости закаленных из β-области сплавов с изоморфными β-стабилизаторами меняются в зависимости от состава качественно так же, как и в сплавах с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами.

Стабильность β-фазы, зафиксированной закалкой, существенно зависит от содержания β-стабилизаторов. Если содержание легирующего элемента не превышает концентрацию C_2 (см. рис. 4.9), то зафиксированная закалкой β-фаза распадается под действием напряжений или деформаций и поэтому ее называют механически нестабильной. При содержании легирующих элементов, превышающих концентрацию C_2, зафиксированная закалкой β-фаза не распадается под действием напряжений и деформаций и ее называют механически стабильной. Однако β-фаза в этих сплавах термодинамически нестабильна. При нагреве из нее выделяются дисперсные частицы упрочняющих фаз, что позволяет упрочнять эти сплавы термической обработкой. В сплавах титана с изоморфными β-стабилизаторами при содержании легирующих элементов больше *b* фаза β (см. рис. 4.9, *б*) термодинамически стабильна и не распадается при нагреве.

При нагреве титановых сплавов с мартенситной структурой происходит обратное мартенситное превращение $\alpha'(\alpha'') \rightarrow \beta$, с гистерезисом примерно 40...100 °С по сравнению с прямым превращением. При быстром нагреве закаленных сплавов со структурой β(ω) также протекает обратное превращение $\omega \rightarrow \beta$.

При нагреве титановых сплавов до температур (α + β)-области α-фаза при закалке не испытывает превращений, а в β-фазе происходят те же превращения, что и в сплавах, совпадающих по составу с β-фазой, при закалке из β-области. Так, в частности, структура сплава I после закалки с температур t_1 и t_2 будет представлена фазами α, α″, β(ω) и α и α″ соответственно. При нагреве сплавов под закалку до температур ниже $t_{кр}$ (см. рис. 4.9) содержание β-стабилизаторов в β-фазе превышает вторую критическую концентрацию и поэтому мартенситное превращение $\beta \rightarrow \alpha'(\alpha'')$ не реализуется. Эту температуру называют критической ($t_{кр}$).

4.6. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

К метастабильным фазам в титановых сплавах относят α-фазу неравновесного состава ($\alpha_н$), мартенситные фазы α′, α″, ω и β-фазу неравновесного состава ($\beta_н$).

Метастабильная α-фаза образуется, в частности, при закалке сплавов титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами из-за уменьшающейся при понижении температуры растворимости легирующих элементов в α-титане. Так, максимальная растворимость

меди в α-титане составляет 2,1% (при эвтектоидной температуре, равной 798 °С) и менее 0,1% (по массе) при комнатной температуре (см. рис. 4.8). Если сплав Ti + 2% Cu закалить с температуры ~ 800 °С, то зафиксированная закалкой α-фаза будет метастабильной из-за пересыщения ее медью. Пересыщенная алюминием метастабильная α-фаза образуется также в сплавах системы Ti–Al при содержаниях алюминия больше его растворимости в титане при низких температурах (см. рис. 4.2). В сплавах титана с квазиизоморфными и изоморфными β-стабилизаторами α-фаза может быть метастабильной из-за несоответствия ее состава составу соприкасающейся с ней β-фазы. Если сплав состава I (см. рис. 4.9) закалить с температуры t_2, то состав α-фазы в закаленном сплаве будет соответствовать точке a_2, в то время как равновесный ее состав – точке *a*.

Мартенсит α′ имеет гексагональную плотноупакованную решетку. Смещение атомов при мартенситном превращении β → α′ в титановых сплавах можно описать той же схемой, которая описывает ориентационные соотношения при β → α-превращении в титане. В сплавах титана с квазиизоморфными и изоморфными β-стабилизаторами до концентрации *a* α′-мартенсит не пересыщен легирующими элементами; он становится пересыщенным лишь при концентрациях больше *a*.

Мартенсит α′ отличается от мартенсита углеродистой стали прежде всего тем, что мартенсит в сталях представляет собой пересыщенный раствор внедрения, а титановый мартенсит – это раствор замещения. Далее, при мартенситном превращении β → α′ в титановых сплавах наблюдается сравнительно слабый эффект упрочнения. Титановые сплавы с мартенситной структурой в отличие от большинства закаленных сталей обладают пластичностью, если только при закалке одновременно не образуется большое количество ω-фазы, как, например, в сплавах системы Ti–Cr (см. рис. 4.11, *а*). Мартенсит в титановых сплавах имеет пластинчатую микроструктуру.

В сплавах титана с изоморфными (V, Nb, Ta, Mo, W) и квазиизоморфными (Re, Ru, Os, Rh) β-стабилизаторами при достаточно сильном пересыщении мартенсита легирующими элементами α′-фаза сменяется α″-фазой с ромбической кристаллической структурой. Рентгенографически переход от α′- к α″-структуре проявляется в том, что некоторые линии мартенситной фазы на рентгенограммах начинают раздваиваться. Переход от α′- к α″-структуре сопровождается уменьшением прочности и твердости сплавов и повышением их пластичности (см. рис. 4.11, *б*).

Образующийся в титановых сплавах мартенсит имеет преимущественно габитусные плоскости $\{334\}_\beta$ и $\{344\}_\beta$. Мартенсит первого типа обычно образуется в титане и малолегированных сплавах на его основе, а мартенсит второго типа – в сильно легированных сплавах. В некоторых сплавах обнаруживается мартенсит обоих типов. Тита-

новый мартенсит имеет довольно сложное внутреннее строение: в нем наблюдаются дислокации, двойники и дефекты упаковки. На рис. 4.10, *г* показан двойникованный α"-мартенсит в сплаве Ti + 8% (по массе) Mo. Наиболее часто встречаются двойники $\{10\bar{1}1\}$, появление которых соответствует габитусной плоскости $\{344\}_\beta$.

При закалке сплавов, по составу близких ко второй критической концентрации, внутри β-фазы образуется когерентная по отношению к матрице ω-фаза. Она имеет гексагональную решетку с периодами $a = 0{,}460$ нм; $c = 0{,}28$ нм; $c/a = 0{,}613$, закономерно ориентированную относительно решетки исходной β-фазы.

Объемноцентрированную кубическую ячейку можно представить в гексагональных координатах, если за ось *c* выбрать одно из четырех направлений <111> кубической структуры (рис. 4.12); горизонтальные грани этой ячейки – плоскости {111}. Перестроенная в гексагональных координатах решетка β-фазы (гексагональная ячейка β-фазы выделена жирными линиями на рис. 4.12, *а*) по размерам и числу атомов в ячейке очень близка к элементарной ячейке ω-фазы. Отличие заключается лишь в расположении внутренних атомов. В β-фазе внутренние атомы расположены вдоль одного из направлений <111> (рис. 4.12, *б*), а в элементарной ячейке ω-фазы один из этих атомов (*1*) смещен примерно на 1/3 *c* вверх от него, а другой (*2*) – на 1/3 *c* вниз, так что внутренние атомы располагаются вдоль горизонтальной прямой, параллельной основаниям (рис. 4.12, *в*).

Из приведенной схемы следует, что относительно исходной β-фазы ω-фаза ориентирована таким образом, что $[11\bar{2}0]_\omega \| [110]_\beta$ и

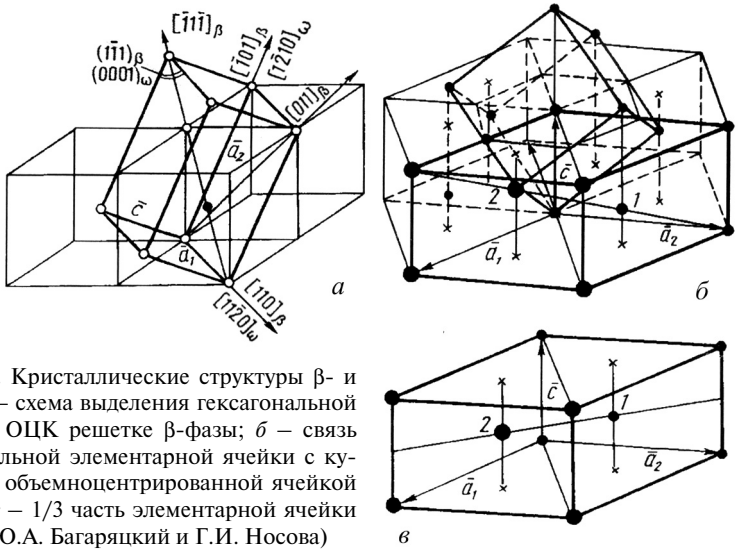


Рис. 4.12. Кристаллические структуры β- и ω-фаз: *а* – схема выделения гексагональной ячейки в ОЦК решетке β-фазы; *б* – связь гексагональной элементарной ячейки с кубической объемноцентрированной ячейкой β-фазы; *в* – 1/3 часть элементарной ячейки ω-фазы (Ю.А. Багаряцкий и Г.И. Носова)

$(0\bar{0}01)_{\omega} \parallel (111)_{\beta}$. Периоды идентичности и кристаллографическая сопряженность ω-фазы с матрицей примерно одни и те же для всех исследованных сплавов независимо от природы и концентрации легирующих элементов.

Фаза ω не выявляется металлографически, но обнаруживается при рентгенографическом и при электронно-микроскопическом исследовании. Образование ω-фазы приводит к появлению дополнительных размытых линий на рентгенограммах и контраста, соответствующего форме частиц ω-фазы при электронно-микроскопических исследованиях на просвет. В титановых сплавах наблюдали частицы ω-фазы эллипсоидной и кубической формы; их линейные размеры колеблются от 2 до 10 нм.

Превращение $\beta \rightarrow \omega$ при закалке происходит путем одновременного закономерного смещения атомов на расстояния, не превышающие межатомные, т.е. по типу мартенситных превращений. Ю.А. Багаряцкий назвал $\beta \rightarrow \omega$-превращение «мартенситным превращением особого рода», так как оно не сопровождается появлением рельефа на шлифе. При этом превращении рельеф принципиально не может образоваться не только из-за небольших размеров областей ω-фазы, но и вследствие перемещения атомов при перестройке $\beta \rightarrow \omega$ в противоположных направлениях. Из схемы, приведенной на рис. 4.13, видно, что превращение $\beta \rightarrow \omega$ осуществляется путем сближения пары соседних плоскостей {111} при неизменном положении третьей плоскости.

В сплавах некоторых систем при достаточно большом содержании β-стабилизаторов образованию ω-фазы при температурах ниже 300 °С предшествует формирование предварительной стадии ω-фазы – несоизмеримой ω-фазы ($\omega_н$). На этой стадии формируется ближний порядок в расположении атомов твердого β-раствора, в то время как ω-фазе соответствует дальний порядок.

Метастабильная β-фаза отличается от стабильной β-фазы меньшим содержанием β-стабилизаторов. В табл. 4.1 указаны минимальные концентрации легирующих элементов, при которых β-фаза фиксируется закалкой.

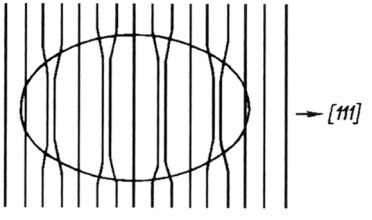


Рис. 4.13. Схема образования ω-фазы в β-матрице

Приведенные данные показывают, что элементы стабилизируют β-фазу тем эффективнее, чем дальше отстоят они от титана в периодической системе Д.И.Менделеева. В табл. 4.1 представлены также электронные концентрации, соответствующие критическим содержаниям β-стабилизатора. При этом число электронов атома, переходящих в электронный газ ти-

Таблица 4.1. Условия фиксации метастабильных фаз в титановых сплавах при закалке с температур, соответствующих β-области

Подгруппа системы Д.И. Менделеева	$C''_{кр}$				$C'''_{кр}$		
	Элемент	% (по массе)	% (ат.)	электронная концентрация	% (по массе)	% (ат.)	электронная концентрация
VA	V	15	14	4,14	18	17,0	4,17
	Nb	36	20	4,20	36	20,0	4,20
	Ta	45	17	4,17	50	21,0	4,21
VIA	Cr	6,5	6,0	4,12	10	9,3	4,18
	Mo	11	6,0	4,12	16,5	9,0	4,18
	W	22	6,5	4,13	26	8,5	4,17
VIIA	Mn	6,5	5,7	4,11	11	9,5	4,19
	Re	15,5	4,5	4,09	17	5,0	4,10
VIIIA	Fe	5,5	4,7	4,10	9,2	8,0	4,16
	Co	9,5	8,0	4,16	10	8,5	4,17
	Ni	8,5	7,0	4,14	9,5	8,0	4,16

тана, принимали равным валентности Полинга, которая равна четырем для элементов IVA подгруппы, пяти для элементов VIA и шести для элементов VIIA и VIIIA подгрупп.

Долгое время общепринятым было мнение, что фиксация метастабильных фаз в титановых сплавах при закалке однозначно определяется электронной концентрацией. Приведенные в табл. 4.1 данные показывают, что электронные концентрации, вычисленные по валентностям Полинга, являются весьма приближенным критерием условий образования той или иной метастабильной фазы. Тем не менее, в свое время представления о решающей роли электронной концентрации в фиксации метастабильных фаз сыграли важную роль в целенаправленных исследованиях по установлению критических концентраций.

4.7. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СТАРЕНИИ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

При отпуске и старении закаленных сплавов происходит распад метастабильных фаз. По принятой терминологии термин «отпуск» применяют в том случае, если при нагреве закаленного сплава происходит распад мартенсита; если же при нагреве закаленного сплава распадаются пересыщенные растворы, обусловленные переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимостью, то используют термин «старение».

В титановых сплавах при закалке образуются как пересыщенные твердые растворы, обусловленные переменной растворимостью, так

и мартенситные фазы, причем структура закаленного сплава одновременно может быть представлена метастабильными фазами мартенситного и немартенситного типа. В связи с этим строгое использование упомянутой терминологии для титановых сплавов оказывается невозможным. Поэтому по сложившейся для титановых сплавов традиции в дальнейшем используется термин «старение», независимо от того, какого типа метастабильные фазы распадаются.

В β-эвтектоидных системах метастабильная фаза $\alpha_м$, зафиксированная закалкой, распадается с выделением интерметаллидной фазы. Распад метастабильной α-фазы довольно полно изучен на примере сплавов систем Ti–Cu и Ti–Cu–Al, в которых при закалке образуется пересыщенная медью α-фаза. В соответствии с общими механизмами распада пересыщенных твердых растворов выделению стабильной фазы Ti_2Cu предшествует образование зон ГП, которые представляют собой когерентные плоские образования, параллельные плоскости $\{10\bar{1}1\}$ α-матрицы.

В богатых алюминием сплавах (при содержании более ~ 5% Al) в пересыщенной α-фазе при старении и изотермической обработке происходят процессы упорядочения, приводящие к выделению интерметаллида Ti_3Al (α_2). Процессы упорядочения начинаются на дислокациях и дефектах упаковки, в результате чего образуются когерентные эллипсоидные частицы α_2-фазы с полностью упорядоченной структурой, разделенные неупорядоченной α-фазой. С увеличением содержания алюминия частицы α_2-фазы укрупняются и, когда их размеры превысят примерно 1 мкм, их когерентность с матрицей нарушается.

При высоких температурах (выше примерно 500 °C) β-фаза распадается с выделением α-фазы. Распад метастабильной β-фазы вряд ли происходит по механизму, включающему в себя зарождение α-фазы в результате гетерофазных флуктуаций. Наиболее вероятен механизм распада, который включает в себя гомогенные флуктуации или расслоение твердого раствора с формированием микрообъемов, обогащенных и обедненных β-стабилизаторами. Когда обедненные объемы достигают определенных размеров и концентраций, соответствующих возможности протекания мартенситного превращения, они превращаются в α′- или α″-мартенсит. Различие между флуктуациями состава и расслоением раствора состоит в том, что в первом случае обогащенные и обедненные объемы образуют систему динамического равновесия, при котором флуктуирующие объемы непрерывно возникают и распадаются, а во втором – создают систему метастабильного равновесия, сохраняющегося сравнительно длительное время. Расслоение β-фазы может происходить и по спинодальному механизму.

В дальнейшем в зависимости прежде всего от температурных условий распада, состава β-фазы и природы легирующих элементов на

возникших зародышах превращение может развиваться диффузионным, бездиффузионным путем или по промежуточному механизму.

При достаточно высоких температурах рост частиц α-фазы происходит диффузионным путем. В этом случае распад β-фазы можно описать схемой $\beta \rightarrow \beta_{обог} + \beta_{обед} \rightarrow \beta_{обог} + \alpha'(\alpha'') \rightarrow \beta + \alpha$. В процессе диффузионного роста происходит диффузионный обмен атомами компонентов между частицами α (α′, α″)-фазы и β-матрицей. С увеличением продолжительности выдержки α′ (α″)-фаза, обогащенная в начальный момент распада β-стабилизаторами, обедняется ими, в то время как β-фаза обогащается.

При достаточно высоких температурах, обычно выше 600 °С, зарождение α-фазы происходит на высокоугловых границах, в среднем интервале температур (600...500 °С) α-фаза зарождается преимущественно на дислокациях и границах субзерен, а при сравнительно низких температурах – в объеме зерна через ряд промежуточных стадий. Роль гетерогенного зарождения α-фазы возрастает с увеличением содержания β-стабилизаторов в β-фазе, так как при этом возрастает разница в составах исходной матрицы и микрообъема, в котором возможно мартенситное превращение.

Форма α-частиц, образовавшихся при распаде β-фазы, существенно зависит от объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$-превращения. Большой объемный эффект способствует формированию α-фазы пластинчатой формы, а малый – глобулярной.

В титановых сплавах обнаружено два типа α-фазы, образующейся при распаде метастабильного β-твердого раствора. Фаза α первого типа, образующаяся при довольно высоких температурах старения, имеет простое строение, она монолитна и выделяется в форме пластин, глобулей или игл. Выделения α-фазы второго типа, формирующиеся при низких температурах старения, представляют собой пластинчатые колонии, образованные очень тонкими пластинками; они имеют двойниковое строение. Фаза α простого и сложного строения может образоваться также при отжиге. Иногда выделения второго типа образуют оторочку вокруг частиц α-фазы первого типа.

При температурах ниже 500 °С распад β-фазы довольно часто начинается с формирования внутри нее ω-состояния (ω-фазы). Фаза ω, образующаяся при старении и изотермической обработке, по кристаллическому строению сходна с ω-фазой, формирующейся при закалке. Первую фазу называют изотермической, а вторую – атермической. Изотермическая ω-фаза образуется в более широком интервале концентраций, чем атермическая (рис. 4.14).

Процессы распада β-фазы по схеме $\beta \rightarrow \omega$ происходят при необычно низких температурах. В некоторых сплавах систем Ti–Mn и Ti–Mo образуется значительное количество ω-фазы при старении даже при 100 °С, а в сплавах титана с ванадием ω-фаза формируется даже при комнатной температуре.

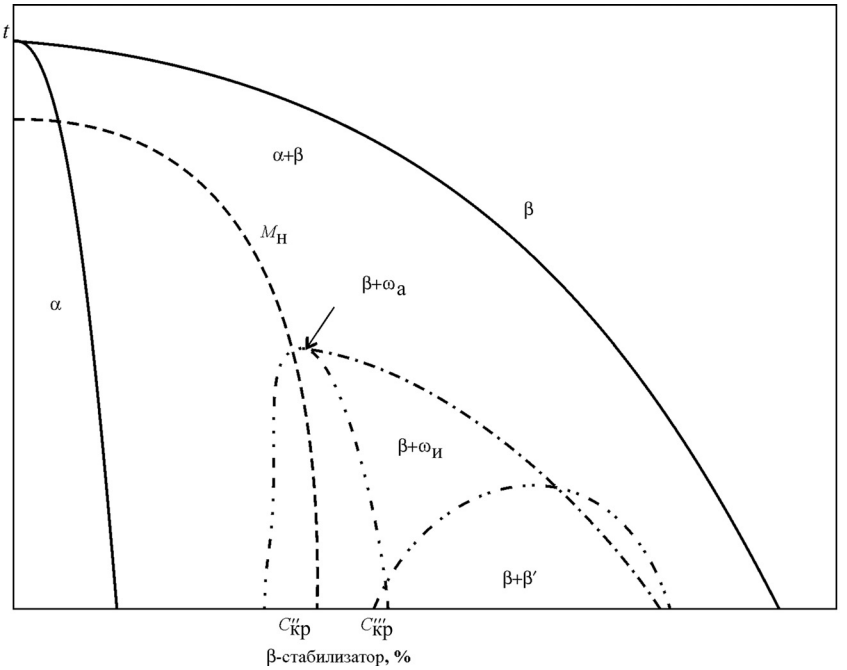


Рис. 4.14. Схема, иллюстрирующая условия образования атермической ($ω_а$), изотермической ($ω_и$) ω-фазы и расслоения β-твердого раствора (β + β′)

Поскольку β → ω-превращение происходит по мартенситному механизму, в общем случае ему должно предшествовать образование обогащенных и обедненных β-стабилизаторами объемов в результате флуктуаций состава или расслоения твердого раствора, в том числе и путем спинодального распада. Флуктуации состава β-фазы или ее расслоение порождают объемы, состав которых соответствует условиям образования атермической ω-фазы. В этих обедненных объемах происходит переход β →ω бездиффузионным путем. Образовавшиеся зародыши ω-фазы далее растут диффузионным путем, оттесняя избыток атомов β-стабилизирующих элементов в β-матрицу сплава.

В сплавах, богатых β-стабилизаторами, распад β-фазы при температурах ниже 500 °С начинается с формирования предвыделений ω-фазы, которую называют несоизмеримой, или диффузной ω-фазой. Несоизмеримая ω-фаза характеризуется малыми локальными ω-конфигурациями с ближним порядком в расположении атомов. По мере увеличения длительности старения или изотермической обработки несоизмеримая ω-фаза переходит в ω-фазу. Как уже отмечалось выше, алюминий, олово и цирконий затрудняют образование ω-фазы

при закалке, и при достаточно высоком содержании этих элементов ω-фаза не образуется вовсе. Тем не менее, при старении и изотермической обработке и в этих сплавах распад β-фазы может начаться с формирования ω-фазы. При этом одновременно с ω-фазой могут образоваться зародыши α′- или α″-фаз.

На определенной стадии распада пересыщенного β-твердого раствора ω-фаза сменяется α-фазой. Прямого превращения ω-фазы в пересыщенную α-фазу, по-видимому, не происходит. Наиболее вероятный механизм состоит в самостоятельном зарождении α-фазы на границах зерен, границах β- и ω-фаз или дислокациях и в последующем росте частиц α-фазы с одновременным растворением ω-фазы. На начальных стадиях этого перехода α-фаза может быть обогащена β-стабилизаторами и соответствовать α′- или α″-мартенситу.

Таким образом, в общем случае низкотемпературный распад β-фазы можно описать схемой

$$\beta \rightarrow \beta_{\text{обог}} + \beta_{\text{обед}} \rightarrow \beta_{\text{н}} + \omega \rightarrow \beta_{\text{н}} + \omega + \alpha'' \rightarrow \beta_{\text{н}} + \omega + \alpha' \rightarrow \beta + \alpha.$$

При низких температурах мартенсит в титановых сплавах довольно устойчив и сохраняется длительное время. Его распад начинается при нагреве до температур выше 300...400 °С. Распад α″-мартенсита описывают следующими схемами:

1) распад α″-мартенсита начинается с выделения β-фазы, в результате чего он обедняется β-стабилизаторами и переходит сначала в α′-, а затем в α-фазу:

$$\alpha'' \rightarrow \alpha''_{\text{обед}} + \beta \rightarrow \alpha' + \beta \rightarrow \alpha + \beta;$$

2) распад α″-мартенсита начинается с выделения α-фазы, он постепенно обогащается β-стабилизаторами, становится термодинамически неустойчивым и превращается в β-фазу:

$$\alpha'' \rightarrow \alpha''_{\text{обог}} + \alpha \rightarrow \beta_{\text{н}} + \alpha \rightarrow \beta + \alpha;$$

3) по механизму спинодального распада образуются обогащенные и обедненные β-стабилизаторами объемы мартенсита, которые затем превращаются в β- и α-фазы неравновесного, а затем и равновесного состава:

$$\alpha'' \rightarrow \alpha''_{\text{обог}} + \alpha''_{\text{обед}} \rightarrow \beta_{\text{н}} + \alpha' \rightarrow \beta + \alpha;$$

4) при нагреве закаленного сплава со структурой, представленной α″-мартенситом, до температуры старения происходит обратное мартенситное превращение α″ →β; β-фаза расслаивается на обога-

щенные и обедненные объемы, которые испытывают далее превращения в соответствии с их составом:

$$\alpha'' \rightarrow \beta \begin{cases} \nearrow \beta_{обог} \rightarrow \beta_н \rightarrow \beta_н \rightarrow \beta_н \\ \searrow \beta_{обед} \rightarrow \omega \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha' \end{cases} \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} \beta + \alpha.$$

Эта схема распада вполне вероятна при быстром нагреве сплавов до температур старения, превышающих температуру обратного мартенситного превращения.

Распад α'-мартенсита обычно происходит по одной из первых двух схем, описанных для α"-мартенсита, причем в сплавах эвтектоидных систем распад завершается эвтектоидным превращением β-фазы (β → α + γ).

Механизм превращения мартенсита зависит от его легированности, сопутствующих фаз, схемы термической обработки (закалка + старение или изотермическая обработка), температуры распада, структурного состояния сплава. Рис. 4.15 иллюстрирует условия распада α"-мартенсита по спинодальному механизму. На приведенном рисунке концентрация *C'* соответствует переходу от α'- к α"-мартенситу. Область составов, в которой возможен спинодальный распад α"-мартенсита, заштрихована.

Превращения, протекающие в титановых сплавах при изотермической обработке, сходны с теми, которые наблюдаются при старе-

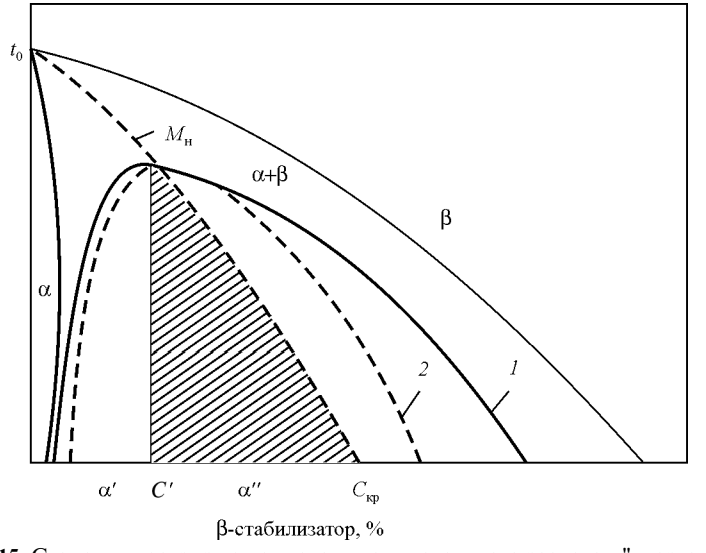


Рис. 4.15. Схема, иллюстрирующая условия спинодального распада α"-мартенсита: *1* – метастабильный сольвус для когерентного орторомбического α"-мартенсита; *2* – спинодаль для α"-мартенсита

нии (отпуске). Отличие состоит, в основном, в скорости распада метастабильных фаз. Так, в частности, β-фаза при изотермической обработке распадается обычно медленнее, чем после старения закаленного сплава при той же температуре. Однако скоростной нагрев закаленных сплавов до температур старения вносит существенные изменения в описанные выше превращения.

При изотермической обработке титановых сплавов с концентрацией легирующего элемента меньше второй критической при довольно высокой температуре существуют α′(α″)- и β-фазы. Подвижность атомов при этих температурах достаточно велика, поэтому в интервале температур между $M_н$ и $M_к$ распадаются две фазы β и α′(α″), причем скорость их распада в общем случае различна.

Для примера на рис. 4.16 приведена микроструктура сплава Ti + + 9% (по массе) Mo после различной изотермической обработки (предварительный нагрев проводили при температуре β-области). Для этого сплава температура $M_н$ равна 675 °С, а $M_к$ лежит ниже 0 °С, и поэтому структура сплава после закалки представлена α″-, β- и ω-фазами. Изотермическая обработка при температуре 650 °С в течение 30 с привела к частичному распаду мартенсита на α-фазу (точечные выделения) и β-фазу (матрица). Увеличение продолжительности выдержки до 1 мин привело к полному распаду мартенсита и к началу распада β-фазы; у границ β-зерен появились пластинчатые выделения α-фазы, которые растут при дальнейшем увеличении выдержки. При этом дисперсная точечная α-фаза – продукт распада мартенсита – растворяется, являясь термодинамически менее устойчивой, чем пластинчатая более грубая α-фаза, растущая от границ β-зерен.

Процессы, протекающие в титановых сплавах при термической обработке, наиболее полно описываются диаграммами изотермических превращений. На рис. 4.17 приведены типичные диаграммы изотермических превращений для сплавов титана с изоморфными β-стабилизаторами при предварительном их нагреве до β-области с последующим резким охлаждением до температур ниже точки Ar_3. В сплавах с содержанием изоморфных β-стабилизаторов, меньших первой критической концентрации, при температурах ниже конца мартенситного превращения при изотермической обработке распадается только мартенситная фаза. При обработке в интервале температур от $M_н$ до $M_к$ структура сплава в первый момент представлена двумя фазами α′ (α″) и $β_н$ и при изотермической выдержке происходит распад как мартенситной, так и β-фазы. Независимый распад мартенсита и β-фазы в диаграмме изотермических превращений описывается двумя парами кривых. Одна пара линий описывает начало и конец распада мартенситной фазы, а другая – начало и конец распада β-фазы.

При изотермической обработке при температурах выше $M_н$ распадается только β-фаза. При слишком высоких температурах, близких к температуре Ac_3, скорость распада β-фазы мала. При слишком

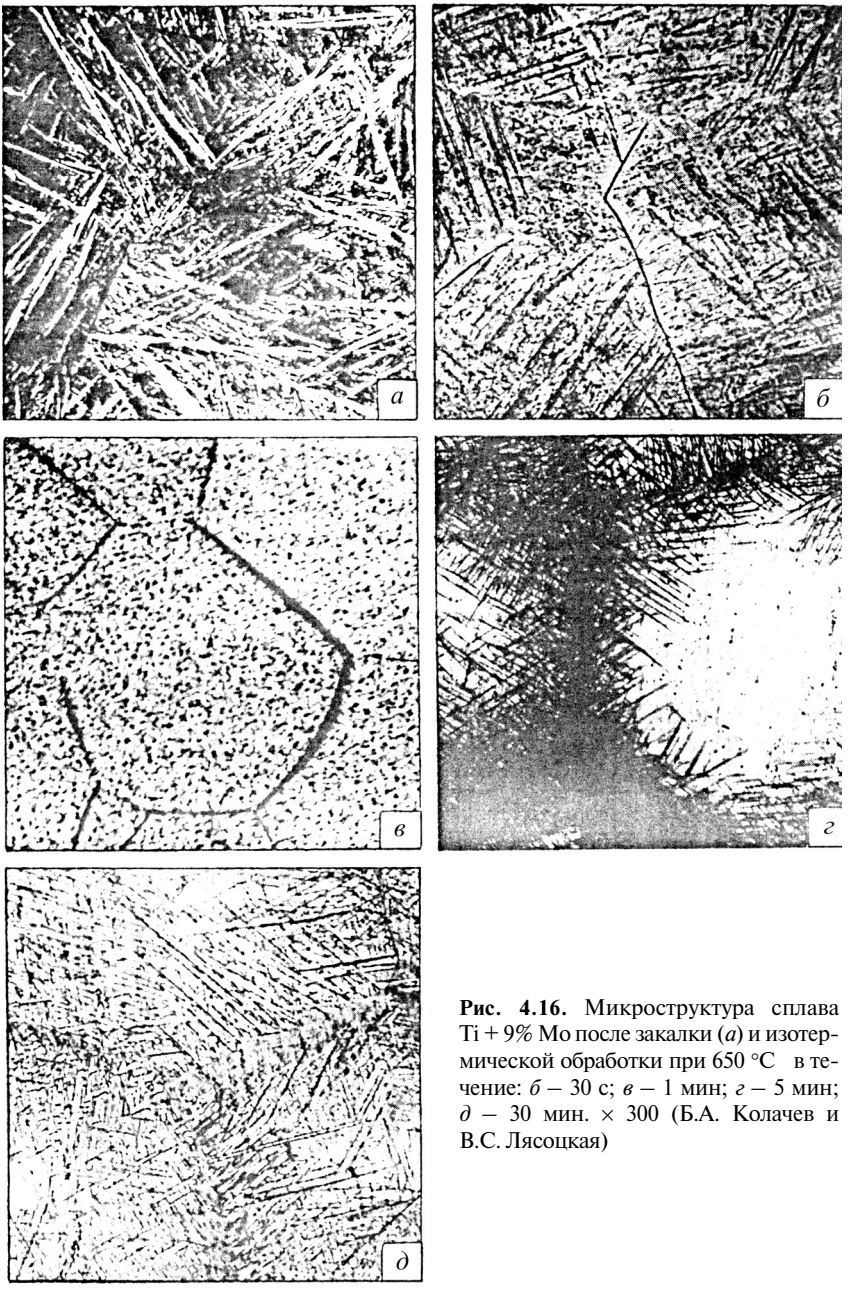


Рис. 4.16. Микроструктура сплава Ti + 9% Mo после закалки (*а*) и изотермической обработки при 650 °С в течение: *б* – 30 с; *в* – 1 мин; *г* – 5 мин; *д* – 30 мин. × 300 (Б.А. Колачев и В.С. Лясоцкая)

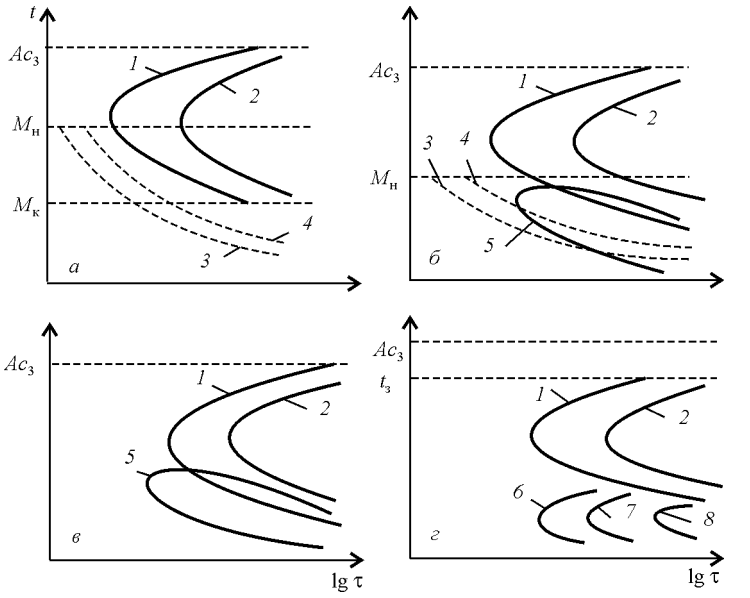


Рис. 4.17. Изменение характера диаграмм изотермических превращений в титановых сплавах с увеличением содержания в них β-стабилизаторов (*а – г*): *1* и *2* – линии начала и конца распада β-фазы по схеме $\beta \rightarrow \alpha$; *3* и *4* – линии начала и конца распада мартенсита; *5* – линия, ограничивающая область существования ω-фазы; *6* – линия начала расслоения β-фазы ($\beta \rightarrow \beta_{обог} + \beta_{обед}$); *7* – линия начала превращения $\alpha'' \rightarrow \beta + \alpha$; *8* – линия конца превращения $\alpha'' \rightarrow \beta + \alpha$

низких температурах скорость превращения также невелика. Распад β-фазы происходит с наибольшей скоростью при некоторой промежуточной температуре.

По мере увеличения содержания β-стабилизаторов точка $M_н$ снижается и, когда она становится ниже комнатной температуры, мартенситное превращение не реализуется, и распад мартенсита, естественно, не происходит (рис. 4.17). В этих сплавах распадается только β-фаза, причем при температурах ниже линии начала образования ω-фазы ($T_ω$ на рис. 4.9) становится возможным распад β-фазы с образованием в ней ω-состояния (рис. 4.17, *в*).

В сплавах титана с изоморфными β-стабилизаторами, легированных дополнительно достаточно большими количествами Al, Sn или Zr, становится возможным превращение бейнитного типа, которое включает в себя элементы диффузионных и бездиффузионных механизмов (рис. 4.17, *г*).

На рис. 4.18 приведена диаграмма изотермических превращений в сплаве ВТ23 с рекристаллизованной структурой после закалки с температуры 800 °С, в результате которой была зафиксирова-

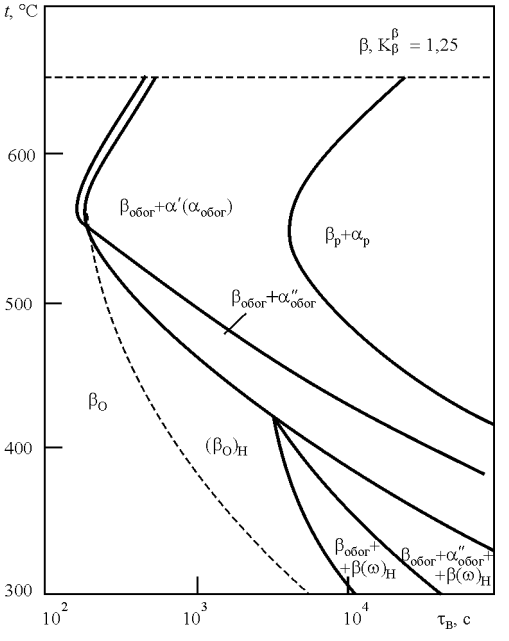


Рис. 4.18. Диаграмма фазовых превращений в сплаве ВТ23 с рекристаллизованной структурой после закалки с температуры 800 °С (первичная α-фаза не показана) (А.А. Ильин)

на структура, представленная первичной α-фазой и метастабильным β-раствором. При температурах выше 550 °С распад β-фазы происходит по схеме $\beta \rightarrow \rightarrow \beta_{обог} + \alpha'(\alpha_{обог}) \rightarrow \beta + \alpha$. При более низких температурах распад β-фазы начинается с формирования неоднородного по составу твердого раствора, который затем преобразуется в структуры $\beta_{обог} + \alpha''_{обог}$ или $\beta_{обог} + \beta(\omega)_н$, где $\beta(\omega)_н$ – неравновесное β(ω)-состояние. При температурах выше 420 °С в конечном итоге формируется структура, представленная равновесными $\alpha_р$- и $\beta_р$-фазами, а при температурах ниже 420 °С равновесие за 10^5 с не достигается.

4.8. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Основой производства технического титана и сплавов на его основе служит титановая губка, получаемая магниетермическим методом. Титановая губка – это пористая серая масса с насыпной плотностью 1,5...2,0 г/см^3, имеющая очень высокую вязкость. Титановую губку маркируют по твердости по Бринеллю выплавленных из нее эталонных образцов (табл. 4.2). Различное содержание примесей в титановой губке предопределяет разную чистоту технического титана, который по этому признаку разделяют на два сорта: ВТ1-00 (самый чистый титан) и ВТ1-0 (более загрязненный).

Принятая в настоящее время классификация титановых сплавов, предложенная С.Г. Глазуновым, основана на *структуре*, которая формируется в них по принятым в промышленности режимам термической обработки. Согласно этой классификации, следует различать:

1) α-титановые сплавы, структура которых представлена α-фазой;

2) псевдо-α-сплавы, структура которых представлена в основном α-фазой и небольшим количеством β-фазы (не более 5%);

Т а б л и ц а 4.2. Химический состав губчатого титана

Марка	Максимальная твердость НВ, (10/1500/30)	Примеси*, % (по массе), не более					
		Fe	Si	C	Cl	N	O
ТГ90	90	0,06	0,01	0,02	0,08	0,02	0,04
ТГ100	100	0,07	0,02	0,03	0,08	0,02	0,04
ТГ110	110	0,09	0,03	0,03	0,08	0,02	0,05
ТГ120	120	0,11	0,03	0,04	0,08	0,03	0,06
ТГ130	130	0,13	0,04	0,04	0,10	0,03	0,08
ТГ150	150	0,20	0,04	0,05	0,12	0,04	0,10

* В губчатом титане всех марок содержится 0,05% Ni.

3) ($\alpha + \beta$)-сплавы, структура которых представлена в основном α- и β-фазами;

4) псевдо-β-сплавы со структурой в отожженном состоянии, представленной α-фазой и большим количеством β-фазы; в этих сплавах закалкой или нормализацией с температур β-области можно легко получить однофазную β-структуру;

5) β-сплавы, структура которых представлена термодинамически стабильной β-фазой;

6) сплавы на основе интерметаллидов титана (они будут описаны в гл. 8).

Выделяют также сплавы переходного класса, которые по структуре и протекающим в них превращениям занимают промежуточное положение между ($\alpha + \beta$)- и псевдо-β-сплавами.

По *структуре* в закаленном состоянии титановые сплавы можно разделить на следующие классы:

1) сплавы мартенситного класса, структура которых после закалки с температур β-области представлена α'- или α''-мартенситом;

2) сплавы переходного класса, структура которых после закалки с температур β-области представлена мартенситом $\alpha'(\alpha'')$ и β-фазой, независимо от того, образовалась в ней или нет ω-фаза;

3) β-сплавы, структура которых после закалки представлена β- или $\beta(\omega)$-фазами.

По *свойствам* в закаленном состоянии сплавы мартенситного класса разбиваются на две подгруппы: а) сплавы, твердеющие при закалке (со структурой α'), и б) сплавы, мягкие после закалки (со структурой α''). По *стабильности* β-*фазы* после закалки с температур β-области титановые сплавы можно разделить на три подгруппы: а) сплавы с механически нестабильной β-фазой; б) сплавы с механически стабильной β-фазой и в) сплавы с термодинамически стабильной β-фазой. По способности к *упрочнению* при старении титановые сплавы можно разделить на а) термически неупрочняемые сплавы; б) сплавы, термически упрочняемые за счет дисперсионного твердения.

По *способу получения* различают деформируемые, литейные титановые и порошковые (гранулированные) сплавы.

По *назначению* титановые сплавы разделяют на а) конструкционные общего назначения; б) жаропрочные; в) коррозионностойкие; г) криогенного назначения; д) сплавы морского применения.

По *уровню прочности* различают: а) малопрочные сплавы; б) сплавы средней прочности и в) высокопрочные. К малопрочным относят сплавы с временным сопротивлением разрыву менее 650 МПа; к сплавам средней прочности – от 700 до 1000 МПа и к высокопрочным – сплавы с временным сопротивлением разрыву более 1050 МПа. Последняя классификация, конечно, условна, поскольку прочность ($\alpha + \beta$)- и псевдо-β-сплавов можно существенно изменять методами термической обработки.

В дальнейшем описании сплавов принята за основу их классификация, предложенная С.Г. Глазуновым. В качестве количественной характеристики, определяющей положение сплавов в этой классификации, С.Г. Глазунов и В.Н. Моисеев ввели понятие о коэффициенте β-стабилизации сплава K_β. Этот коэффициент показывает, насколько данный сплав близок по составу ко второй критической концентрации. Коэффициент K_β определяют по соотношению

$$K_\beta = C_1/C_{1кр} + C_2/C_{2кр} + C_3/C_{3кр} + ... + C_i/C_{iкр},$$

в котором C_1, C_2, C_3, ..., C_i – содержание различных β-стабилизаторов, а $C_{1кр}$, $C_{2кр}$, $C_{3кр}$, ..., $C_{iкр}$ – критические концентрации ($C''_{кр}$), свыше которых в соответствующих двойных системах закалкой фиксируется только β-фаза с ω-фазой внутри нее, а мартенситное превращение подавляется. Коэффициент K_β дает лишь приближенную оценку β-стабилизации титановых сплавов, так как не учитывается влияние α-стабилизаторов и нейтральных упрочнителей; действие β-стабилизаторов считается аддитивным.

В соответствии с рекомендациями С.Г. Глазунова и В.Н. Моисеева принимают, что коэффициенты β-стабилизации K_β равны нулю для α-сплавов; не превышают 0,25 – для псевдо-α-сплавов; изменяются от 0,3 до 0,9 для ($\alpha + \beta$)-сплавов, от 1 до 1,4 для сплавов переходного класса и от 1,6 до 2,4 для псевдо-β-сплавов; больше 2,5 для β-сплавов. Химический состав титановых сплавов разных классов с указанием коэффициента их β-стабилизации приведен в табл. 4.3.

Для описания титановых сплавов применяют также понятие молибденового эквивалента, принимая, что действие всех β-стабилизаторов можно выразить эквивалентным содержанием молибдена, при котором количество β-фазы, ее стабильность, способность к превращениям в двойном сплаве Ti–Mo будут такими же, как и в рассматриваемом сплаве. Эквивалентную концентрацию какого-либо элемента x_i по отношению к молибдену $[Mo]_{экв}$ определяют по соотношению $[Mo]_{экв} = x_i C''_{Mo}/C''_i$, где C''_i и C''_{Mo} – вторая критическая

Таблица 4.3. Химический состав промышленных деформируемых титановых сплавов

№ п/п	Марка сплава	K_β	Содержание легирующих элементов, % (по массе), остальное – титан					
			Al	Zr	V	Mo	Cr	другие элементы
			α-сплавы					
1	ВТ1-00	0,0	–	–	–	–	–	–
2	ВТ1-0	0,0	–	–	–	–	–	–
3	ВТ5-1	0,0	4,3...6,0	–	–	–	–	(2,0...3,0)Sn
4	ПТ7М	0,0	1,8...2,5	2,0...3,0	–	–	–	–
			Псевдо-α-сплавы					
5	ОТ4-0	0,15	0,2...1,4	–	–	–	–	(0,2...1,3)Mn
6	ОТ1	0,23	1,0...2,5	–	–	–	–	(0,7...2,0)Mn
7	ОТ4	0,23	3,5...5,0	–	–	–	–	(0,8...2,0)Mn
8	ПТ3В	0,13	3,5...5,0	–	1,2...2,5	–	–	–
9	ОТ4-1В	0,17	2,5...3,5	–	2,0...3,0	–	–	–
10	ОТ4В	0,17	4,0...5,5	–	2,0...3,0	–	–	–
11	АТ3	0,16	2,5...3,5	–	–	–	0,4...0,9	0,4Fe; 0,4Si
12	АТ6	0,16	5,0...7,0	–	–	–	0,4...0,9	То же
13	ВТ18У	0,09	6,2...7,3	3,5...4,5	–	0,4...1,0	–	1Nb; 0,3Si; 2,5Sn
14	ВТ20	0,18	5,5...7,5	1,5...2,5	0,8...1,8	0,5...2,0	–	–
			(α+β)-сплавы					
15	ВТ6	0,27	5,3...6,8	–	3,5...5,3	–	–	–
16	ВТ6с	0,27	5,5...6,8	–	3,5...5,0	–	–	–
17	ВТ6кт	0,27	5,5...6,5	–	3,5...4,5	–	–	–
18	ВТ14	0,33	3,5...6,3	–	0,9...1,9	2,5...3,8	–	–
19	ВТ8	0,30	6,0...7,3	–	–	2,8...3,8	–	(0,2...0,4)Si
20	ВТ8М	0,36	5,8...6,8	0,5...1,5	–	2,8...3,8	–	0,2Si; 1Sn
21	ВТ9	0,30	5,8...7,0	0,8...2,5	–	2,8...3,8	–	(0,2...0,35)Si
22	ВТ25У	0,39	6,0...7,0	3,0...4,5	–	3,5...4,5	–	1,8Sn; 0,2Si; 1W
23	ВТ36	0,29	5,8...6,7	3,2...4,0	–	0,4...1,0	–	2Sn; 5W; 0,15Si
24	ВТ3-1	0,60	5,5...7,0	–	–	2,0...3,0	0,8...2,3	0,3Si; 0,5Fe
25	ВТ23	0,75	4,0...6,3	–	4,0...5,0	1,5...2,5	0,8...1,4	(0,4...0,8)Fe
26	ВТ16	0,75	1,8...3,8	–	4,0...5,0	4,5...5,5	–	–
			Сплавы переходного класса					
27	ВТ22	1,1	4,4...5,9	–	4,0...5,5	4,0...5,5	0,5...2,0	(0,5...1,5)Fe
28	ВТ22И	1,1	2,5...4,0	–	4,0...5,5	4,0...5,5	0,5...2,0	То же
29	ВТ30	1,0	–	5,5	–	11	–	4,5Sn
			Псевдо-β-сплавы					
30	ВТ35	1,5	2,0...4,0	0,5...2,0	14,0...16,0	0,5...2,0	2,5...3,5	(2,0...4,0)Sn
31	ВТ19	1,45	2,5...3,5	0,5...1,5	3,0...4,0	5,0...6,0	5,0...6,0	–
32	ВТ32	2,0	2,0...4,0	–	7,0...9,0	7,0...9,0	0,5...2,0	(0,5...2,0)Fe
			β-сплавы					
33	4201	3	–	–	33	–	–	–
34	42014	3	–	0,10...0,70	29...35	–	–	0,15 Si

концентрация легирующего элемента и молибдена соответственно. Из табл. 4.1 следует, что 1% (по массе) молибдена соответствует, %: 4 Ta; 3,3 Nb; 2,0 W; 1,4 V; 0,6 Cr; 0,6 Mn; 0,5 Fe; 0,8 Ni. При оценке молибденового эквивалента сложнолегированного сплава действие различных β-стабилизаторов считают аддитивным, а влиянием α-стабилизаторов и нейтральных упрочнителей пренебрегают. Таким образом,

$$[Mo]_{экв} = \%Mo + \%Ta/4 + \%Nb/3{,}3 + \%W/2 + \%V/1{,}4 + \%Cr/0{,}6 + \\ + \%Mn/0{,}6 + \%Fe/0{,}5 + \%Ni/0{,}8.$$

Влияние алюминия и нейтральных упрочнителей на структуру и свойства многокомпонентных титановых сплавов можно оценить с помощью эквивалента по алюминию. Эквивалент α-стабилизаторов и нейтральных упрочнителей по алюминию $[Al]^{стр}_{экв}$ оценивают из условия образования упорядоченной α_2-фазы. При таком подходе к определению эквивалента по алюминию получают

$$[Al]_{экв} = \%Al + \%Sn/3 + \%Zr/6 + 10[\%O + \%C + 2(\%N)].$$

Фаза α_2 в количествах, оказывающих резко отрицательное влияние на пластичность сплавов, не образуется, если $[Al]_{экв} \le 9\%$.

В общем случае титановые сплавы относятся к многокомпонентным системам. Поскольку практическое использование диаграмм состояния многокомпонентных систем встречается с существенными трудностями, для описания таких сплавов применяют структурные диаграммы в координатах, которые отражают действие двух типичных групп легирующих элементов. Так, в частности, диаграмму фазового состава хромоникелевых нержавеющих сплавов представляют в координатах «эквивалент легирующих элементов по никелю и хрому». Диаграммы фазового состава титановых сплавов целесообразно строить в координатах «структурный эквивалент α-стабилизаторов и нейтральных упрочнителей по алюминию $[Al]_{экв}$ – структурный эквивалент β-стабилизаторов по молибдену $[Mo]_{экв}$».

За основу диаграммы фазового состава отожженных титановых сплавов целесообразно выбрать изотермическое сечение системы Ti–Al–Mo при 700 °С с уточнением линий, разделяющих области $\alpha/(\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta)/\beta$, в соответствии с фазовым составом промышленных сплавов. Титановые сплавы отжигают при температурах 700...850 °С с охлаждением на воздухе. При одноступенчатом отжиге при этих температурах с охлаждением на воздухе формируется структура, близкая к условиям равновесия при 700 °С.

Диаграмма фазового состава титановых сплавов в отожженном состоянии в координатах «структурный эквивалент α-стабилизаторов и нейтральных упрочнителей по алюминию – структурный эквивалент β-стабилизаторов по молибдену» приведена на рис. 4.19. На

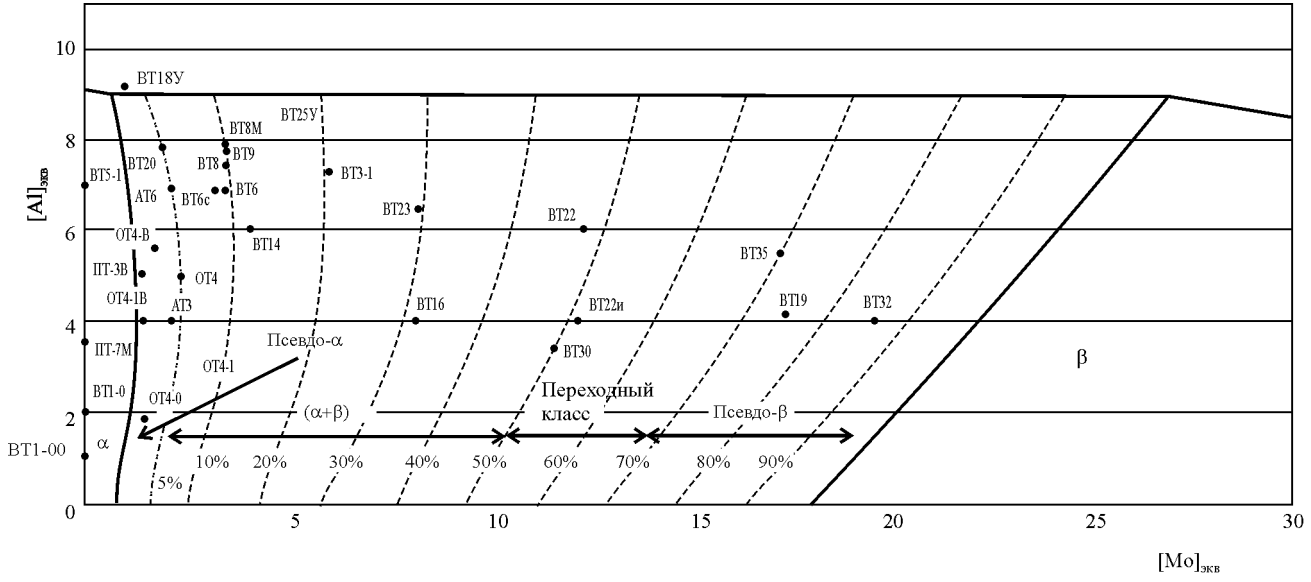


Рис. 4.19. Диаграмма фазового состава титановых сплавов в отожженном состоянии; пунктирные линии соответствуют определенному количеству β-фазы (%) (Б.А. Колачев, А.А. Ильин и Д.В. Рынденков)

диаграмме указаны изофазные линии, соответствующие постоянному количеству β-фазы (10, 20, 30, ...); они были построены по правилу рычага при допущении, что коноды, отражающие равновесные составы соприкасающихся α- и β-фаз, параллельны стороне $Ti–[Mo]_{экв}$.

На диаграмме показано положение промышленных сплавов. Эквиваленты легирующих элементов по алюминию и молибдену в этих сплавах приведены в табл. 4.4. При расчете алюминиевого эквивалента было принято, что содержание примесей внедрения (O, C, N) равно 0,1%, что дает $[Al]_{экв} = 1$. Приведенная диаграмма позволяет оценить вероятное содержание β-фазы в отожженных титановых сплавах.

Принятая в настоящее время классификация титановых сплавов по фазовому составу включает в себя α-сплавы, псевдо-α-сплавы, (α+β)-сплавы, сплавы переходного класса, псевдо-β-сплавы и β-сплавы. При этом первые три класса выделяют по структуре в отожженном состоянии, а псевдо-β-сплавы по структуре в закаленном состоянии (эти сплавы приобретают однофазную β-структуру после закалки из β-области). Поэтому есть основания ввести представления о классификационной диаграмме титановых сплавов, которая содержит элементы диаграмм фазового состава титановых сплавов в отожженном и закаленном состояниях.

Классификационная диаграмма титановых сплавов в координатах $[Al]_{экв} - [Mo]_{экв}$ приведена на рис. 4.20. На этом рисунке указана граница, выше которой при температурах технологических процессов производства сплавов может образоваться α_2-фаза и оказать отрицательное влияние на их пластичность в процессе эксплуатации, а также условные границы между псевдо-α-, (α + β)-сплавами, сплавами переходного класса и псевдо-β-сплавами. Эти границы установлены на основе экспериментальных данных о фазовом составе промышленных и экспериментальных титановых сплавов. К псевдо-α-сплавам отнесены сплавы, в которых содержание α-фазы в соответствии с диаграммами состояния Ti-Al-β-стабилизатор, не превышает 5%; (α + β)-класс включает сплавы с содержанием β-фазы более 5%, которые после закалки из β-области приобретают структуру α′- или α″-мартенсита. К переходному классу отнесены сплавы, фазовый состав которых после закалки из β-области может изменяться от α′(α″) до β при колебании их химического состава в пределах технических условий. На классификационной диаграмме отмечено также подавляющее действие алюминия и нейтральных упрочнителей на образование ω-фазы при закалке сплавов переходного класса и псевдо-β-сплавов. На классификационной диаграмме $[Al]_{экв} - [Mo]_{экв}$ указано положение отечественных промышленных сплавов.

Титановые сплавы, как и алюминиевые, можно классифицировать по химическому составу. Подобная классификация впервые была предложена С.Г. Глазуновым. Легирующие элементы одного типа

Таблица 4.4. Эквиваленты легирующих элементов по алюминию и молибдену в промышленных титановых сплавах

№ пп	Марка сплава	Средний химический состав, % (по массе)	$[Al]_{экв}$,%	$[Mo]_{экв}$, %
		α-сплавы		
1	ВТ1-00	–	1,0	–
2	ВТ1-0	–	2,0	–
3	ВТ5-1	5Al–2,5Sn	6,8	–
4	ПТ7М	2,2Al–2,5Zr	3,6	–
		Псевдо-α-сплавы		
5	ОТ4-0	0,8Al–0,8Mn	1,8	1,3
6	ОТ4-1	2Al–1,5Mn	3,0	2,5
7	ОТ4	4Al–1,5Mn	5,0	2,5
8	ПТ3В	4Al–2V	5,0	1,4
9	ОТ4-1В	3Al–2V	4,0	1,4
10	ОТ4В	4,5Al–2,5V	5,5	1,8
11	АТ3	3Al–0,7Cr–0,4Fe–0,4Si	4,0	2,0
12	АТ6	6Al–0,7Cr–0,4Fe–0,4Si	7,0	2,0
13	ВТ18У	6,7Al–4Zr–2,5Sn–0,6Mo–1Nb–0,15Si	9,2	1,0
14	ВТ20	6,5Al–2Zr–1Mo–1V	7,8	1,7
		(α+β)-сплавы		
15	ВТ6	6Al–4,5V	7,0	3,2
16	ВТ6с	6Al–4V	7,0	2,9
17	ВТ6кт	6Al–4V	7,0	2,9
18	ВТ14	5Al–3Mo–1,4V	6,0	4,0
19	ВТ8	6,5Al–3,3Mo–0,30Si	7,5	3,3
20	ВТ8М	6,3Al–1Sn–1Zr–3,3Mo–0,15Si	7,8	3,3
21	ВТ9	6,4Al–1,5Zr–3,4Mo–0,25Si	7,7	3,4
22	ВТ25У	6,5Al–1,8Sn–3,8Zr–4Mo–1W–0,2Si	8,7	4,5
23	ВТ36	6,2Al–2Sn–3,6Zr–0,7Mo–5W–0,15Si	8,5	3,2
24	ВТ3-1	6,3Al–2,5Mo–1,5Cr–0,5Fe–0,3Si	7,3	6,0
25	ВТ23	5,5Al–2Mo–4,5V–1Cr–0,6Fe	6,5	8,1
26	ВТ16	3Al–4,5V–5Mo	4,0	8,2
		Сплавы переходного класса		
27	ВТ22	5Al–5Mo–5V–1Cr–1Fe	6,0	12,2
28	ВТ22И	3Al–5Mo–5V–1Cr–1Fe	4,0	12,2
29	ВТ30	11,5Mo–6Zr–4,5 Sn	3,5	11,5
		Псевдо-β-сплавы		
30	ВТ35	15V–3Cr–3Al–3Sn–1Zr–1Mo	5,2	16,7
31	ВТ19	5,5Mo–5,5Cr–3,5V–3Al–1Zr	4,2	17,2
32	ВТ32	8Mo–8V–1,2Cr–1,2Fe–3Al	4,0	19,2

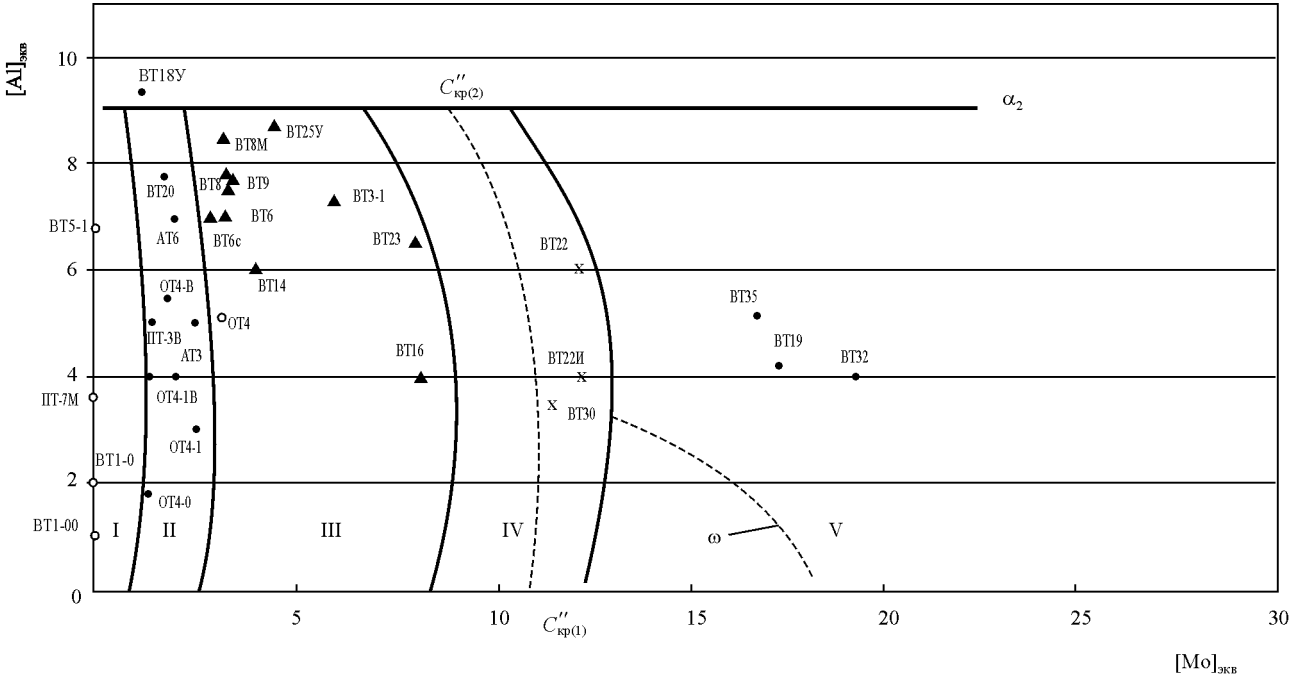


Рис. 4.20. Классификационная диаграмма титановых сплавов: I – α-сплавы (о); II – псевдо-α-сплавы (•); III – (α+β)-сплавы (▲); IV – сплавы переходного класса (×); V – псевдо-β-сплавы (•) (Б.А. Колачев, А.А. Ильин)

действуют сходным образом и один элемент можно заменить другим в эквивалентных количествах. Обозначим легирующие элементы следующим образом: α-стабилизаторы *A*, эвтектоидообразующие β-стабилизаторы, представленные переходными элементами $B_{эп}$, и непереходными $B_{эн}$, изоморфные β-стабилизаторы $B_{и}$, и нейтральные упрочнители *N*. Эвтектоидообразующие элементы разбиты на две группы потому, что в сплавах титана с переходными элементами эвтектоидное превращение протекает медленно и β-фаза легко сохраняется длительное время, в то время как в сплавах с непереходными элементами β-фаза непременно испытывает эвтектоидный распад. Тогда типы промышленных титановых сплавов сводятся к следующим:

Ti – *A*; Ti – *A* – *N*; Ti – *A* – $B_{и}$; Ti – *A* – $B_{эп}$; Ti – $B_{и}$ – *N*; Ti – *A* – $B_{эп}$ – $B_{эн}$; Ti – *A* – $B_{и}$ – $B_{эп}$; Ti – *A* – $B_{и}$ – *N*; Ti – *A* – $B_{и}$ – $B_{эн}$ – *N*; Ti – *A* – $B_{и}$ – $B_{эп}$ – $B_{эн}$; Ti – *A* – $B_{и}$ – $B_{эп}$ – $B_{эн}$ – *N*. Какое-либо конкретное обозначение, например $B_{и}$, вовсе не означает, что сплав содержит только один элемент данного типа, их может быть несколько.

4.9. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ОТОЖЖЕННЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ

Титан наиболее сильно упрочняют такие элементы, как железо, марганец и кремний, менее интенсивно – олово, ванадий, алюминий и сравнительно слабо – цирконий, ниобий, тантал (рис. 4.21). Интенсивность упрочнения, определяемая тангенсом угла наклона зависимости прочностных характеристик от состава к оси абсцисс, уменьшается с увеличением содержания всех легирующих элементов, кроме алюминия. Алюминий в области концентраций 0...4% (по массе) упрочняет титан слабее, чем в интервале 4...7% (по массе). Многие легирующие элементы, кроме железа и марганца, не приводят к резкому падению характеристик пластичности (см. рис. 4.21).

В табл. 4.5 приведено повышение временного сопротивления разрыву $K_{п}$ и предела текучести $K_{т}$ при введении в двойные α-титановые сплавы 1% (ат.) легирующего элемента. По интенсивности повышения предела текучести (при введении 1% (ат.)) легирующие элементы располагаются в ряд Nb, Ta, Zr, Al, V, Sn, Cu, Si, Mn, Co, Fe, Mo, Cr. Упрочнение титановых сплавов в области α-твердых растворов (растворное упрочнение) определяется совместным действием несоответствия размеров атомов и модулей сдвига легирующих элементов и титана в соответствии с параметрами Флейшера-Хиббарда и Лабуша. О важной роли несоответствия модулей упругости при растворном упрочнении α-сплавов титана свидетельствует хотя бы тот факт, что молибден, размеры атомов которого близки к размерам атомов

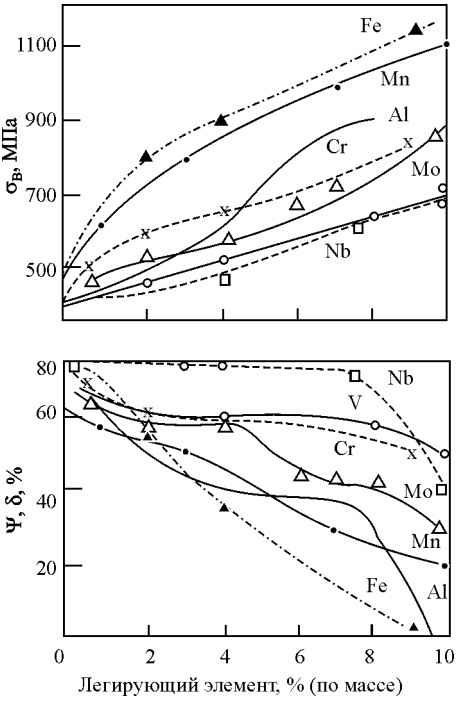


Рис. 4.21. Влияние легирующих элементов на механические свойства двойных сплавов титана при комнатной температуре (Б.А. Колачев)

титана, сильно упрочняет титан. В этом случае упрочнение почти полностью обусловлено большим несоответствием модулей сдвига титана и молибдена (41 и 122 ГПа соответственно).

Согласно законам Н.С.Курнакова, прочностные свойства двойных сплавов титана с β-стабилизаторами должны возрастать по криволинейной зависимости в области α-растворов, аддитивно в двухфазной (α + β)-области и снова по криволинейной зависимости в области β-растворов с максимумом при 50% (ат.) титана и β-стабилизирующего элемента (рис. 4.22). В действительности, механические свойства (α + β)-сплавов не подчиняются закону аддитивности в связи с тем, что при переходе от α- к (α + β)-структуре зерно сильно измельчается, причем зернистая структура часто сменяется пластинчатой. Наиболее мелкое зерно свойственно сплавам, структура которых представлена примерно равными количествами α- и β-фаз. При переходе от (α + β)- к β-структуре зерно вновь укрупняется. Отмеченное измельчение зерна приводит к отклонению прочностных свойств сплавов в сторону их бóльших значений по сравнению с законом аддитивности.

В зависимости от соотношения прочностных характеристик соприкасающихся α- и β-фаз изменение прочности (твердости) (α + β)-сплавов в функции от состава может описываться как кривой с максимумом, так и возрастающей кривой с перегибами или без них (см. рис. 4.22). В зависимости от степени измельчения структуры, морфологии фаз, состояния межфазных границ максимум дополнительного упрочнения может смещаться в ту или другую сторону от состава сплавов, обеспечивающих равное количество α- и β-фаз. Промышленные титановые сплавы в отожженном состоянии обладают максимальной прочностью при эквиваленте по молибдену, равном 11,

Т а б л и ц а 4.5. Повышение прочностных характеристик титановых сплавов при легировании (Б.А. Колачев и Н.В. Конькова)

Легирующий элемент	Опытные двойные α-сплавы			Промышленные псевдо-α- и (α + β)-сплавы, K_n, МПа / %(по массе)
	$K_т$, МПа / % (ат.)	K_n, МПа / % (ат.)	K_n, МПа / % (по массе)	
Al (1...4%)	33	23	56	50...60
Al (4...7%)	52	48	85	60
Si	153	250	428	200
V	57	48	48	20...35
Cr	283	269	260	60...65
Mn	183	170	148	75...100
Fe	208	130	111	75...100
Co	195	206	270	70
Cu	90	33	25	20
Zr	46	25	13	20
Nb	20	12,5	6,4	15
Mo	280	320	160	50...60
Ta	45	50	13	–
Sn	70	5	2	25...30

когда их структура представлена примерно равными количествами α- и β-фаз.

Растворное упрочнение β-сплавов значительно меньше, чем α-сплавов и титана. Этот эффект, по-видимому, связан с тем, что зависимость прочностных свойств сплавов от концентрации описывается не линейной, а параболической зависимостью, так что при большом содержании легирующих элементов способность сплавов к растворному упрочнению исчерпывается. Так, в частности, при легировании β-сплава Ti – 25V – 6Al β-стабилизаторами растворное упрочнение K_n от введения 1% (по массе) составляет (МПа): V, Cr, Sn – 0; Nb – 0,25; Cu, Zr – 4; Co – 8; Mn – 19.

В настоящее время для приближенной оценки прочностных свойств титановых сплавов используют соотношение

$$\sigma_в = K_0\sigma_0 + K_1C_1 + K_2C_2 + ... + K_iC_i,$$

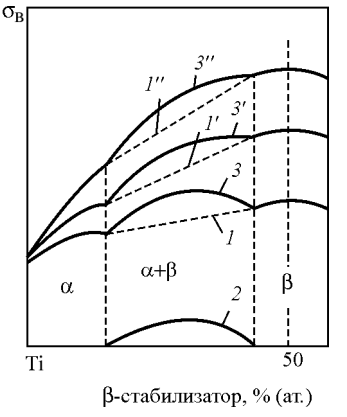


Рис. 4.22. Схема зависимости прочностных свойств отожженных двойных титановых сплавов от содержания β-стабилизаторов при различных свойствах соприкасающихся α- и β-фаз: *1*, *1'*, *1''* – в соответствии с законом аддитивности; *2* – дополнительное упрочнение, обусловленное измельчением зерна; *3*, *3'*, *3''*– действительные закономерности (Б.А. Колачев)

где $\sigma_в$ – временное сопротивление разрыву; σ_0 – прочность основы сплава; K_0 – коэффициент упрочнения основы сплава; K_1, K_2,..., K_i – коэффициенты упрочнения от введения 1% (по массе) легирующих элементов; C_1, C_2, ... , C_i – содержание легирующего элемента в сплаве.

Под прочностью основы (σ_0) понимают прочность титановой губки ($\sigma_г$) и упрочнение, обусловленное отходами, вводимыми в шихту ($\sigma_{отх}$):

$$\sigma_0 = \sigma_г + \sigma_{отх} = 0{,}33НВ_г + K_{отх}\, C_{отх},$$

где $НВ_г$ – твердость используемой титановой губки; $K_{отх}$ – коэффициент упрочнения от введения отходов; $C_{отх}$ – доля отходов, вводимых в шихту.

Коэффициент упрочнения $K_{отх}$ от введения в шихту составляет: для стружки $K_{стр}$ = 220 МПа; для кусковых отходов $K_{куск}$ = 60 МПа; для обрези $K_{обр}$ = 40 МПа.

Упрочнение сложнолегированных сплавов не складывается аддитивно из упрочнения, обусловленного введением отдельных компонентов; появляется еще дополнительное упрочнение, обусловленное взаимодействием легирующих элементов между собой в растворе. Поэтому линейная модель упрочнения неверна. Вместе с тем более сложные модели упрочнения были бы неудобны в производственной практике. В связи с этим целесообразно сохранить линейную модель упрочнения, а все погрешности, связанные с этим упрочнением, учесть через коэффициент K_0. В таком случае коэффициент K_0 должен быть различным для разных сплавов. На основе статистического анализа механических свойств и химического состава получены следующие уравнения, определяющие эффективность упрочнения титановых сплавов легирующими элементами, МПа:

а) для титана

$$\sigma_в = 1{,}18\sigma_0 + 45 C_{Al};$$

б) для сплавов ОТ4-0, ВТ5, ВТ5-1 и ВТ6

$$\sigma_в = 1{,}23\sigma_0 + 63 C_{Al} + 100 C_{Mn} + 30 C_{Sn} + 20 C_V;$$

в) для сплава ВТ8

$$\sigma_в = 1{,}32\sigma_0 + 60 C_{Al} + 50 C_{Mo} + 200 C_{Si};$$

г) для сплава ВТ3-1

$$\sigma_в = 1{,}27\sigma_0 + 50 C_{Al} + 60 C_{Mo} + 200 C_{Si} + 100 C_{Fe}.$$

Увеличение коэффициента K_0 при переходе от технического титана (1,18) к двойным и тройным сплавам (1,23) и далее к сложным (1,27...1,32) связано с тем, что легирующие элементы и примеси в сплавах взаимодействуют между собой, приводя к дополнительному упрочнению. Увеличение K_0 по мере усложнения состава сплава можно рассматривать как эффект комплексного легирования. Приближенные значения коэффициентов упрочнения при легировании псевдо-α- и (α + β)-сплавов приведены в табл. 4.5.

4.10. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЖАРОПРОЧНОСТЬ ТИТАНА

Жаропрочные свойства титановых сплавов обеспечиваются в настоящее время двумя путями: а) многокомпонентным легированием твердых растворов (растворный механизм упрочнения); б) формированием высокодисперсных выделений интерметаллидов (дисперсионный механизм упрочнения).

Основой жаропрочных титановых сплавов является α-титан, так как диффузионные процессы, определяющие длительную прочность и сопротивление ползучести, в плотноупакованной гексагональной структуре протекают медленнее, чем в менее плотноупакованной β-фазе с ОЦК решеткой. В связи с этим уровень характеристик жаропрочности титановых сплавов определяет влияние легирующих элементов на температуру полиморфного превращения, а не на температуру плавления титана. Жаропрочные свойства титана должны наиболее сильно повышать α-стабилизаторы, образующие с титаном растворы замещения (Al, Ga, In). Элементы внедрения, стабилизирующие α-фазу (O, N), неприемлемы в качестве легирующих элементов, так как их сильное растворное упрочнение утрачивается при сравнительно низких температурах. К тому же кислород и азот сильно охрупчивают титановые сплавы.

Нейтральные упрочнители (олово и цирконий) относят к перспективным легирующим элементам в жаропрочных титановых сплавах, так как они в значительной степени повышают прочностные свойства, не снижая заметно температуру полиморфного превращения.

Элементы, стабилизирующие β-фазу, понижают температуру полиморфного превращения, к тому же для большинства из них характерны высокие коэффициенты диффузии в β-Ti. Поэтому к легированию жаропрочных сплавов β-стабилизаторами относятся осторожно. Содержание этих элементов должно быть небольшим с тем, чтобы не снижалась сильно температура полиморфного превращения. Легирование жаропрочных титановых сплавов эвтектоидообразующими β-стабилизаторами неприемлемо, так как при длительной экс-

плуатации при сравнительно невысоких температурах они вызывают эвтектоидный распад β-фазы, приводя к хрупкости сплавов.

Исключение составляет кремний, который образует с титаном силициды по эвтектоидной реакции. Эвтектоидное превращение в сплавах титана с кремнием протекает при высокой температуре (~ 860 °С) с большой скоростью, так что не фиксируется нестабильная β-фаза, которая может распадаться при температурах эксплуатации, вызывая хрупкость сплавов, как это наблюдается в сплавах с железом, марганцем, хромом.

В связи с вышеизложенным, основными легирующими элементами жаропрочных титановых сплавов являются алюминий (галлий и индий не могут рассматриваться как легирующие элементы из-за их дефицитности), олово, цирконий, кремний, молибден, ниобий и в меньшей степени вольфрам, который трудно вводить в слиток из-за его тугоплавкости.

Хотя алюминий вызывает слабое растворное упрочнение при комнатной температуре, он повышает температуры полиморфного превращения и рекристаллизации, существенно увеличивает силы связи в α-твердом растворе, усиливая ковалентную составляющую, и поэтому повышает жаропрочные свойства титана (рис. 4.23). К тому же алюминий растворяется в α-титане в больших количествах, поэтому растворный эффект упрочнения можно использовать до значительных концентраций. Вместе с тем содержание алюминия не должно быть слишком большим из-за процессов упорядочения в α-фазе, приводящих к выделению интерметаллида Ti_3Al (α_2-фазы), при тем меньших концентрациях алюминия, чем ниже температура. Фаза α_2 снижает пластичность титановых сплавов особенно сильно, если она выделяется по границам α-зерен. Когерентные выделения α_2 на дислокациях, наоборот, мало влияют на пластичность, вызывая в то же время сильное повышение сопротивления ползучести. Двойные сплавы Ti–Al переходят в хрупкое состояние в интервале концентраций 8...9% Al.

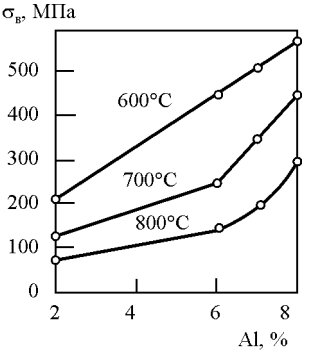


Рис. 4.23. Влияние алюминия на кратковременную прочность сплавов Ti–Al при разных температурах (В.П. Кураева, О.П. Солонина и Ж.Д. Тхоревская)

При температурах, близких к комнатной, олово упрочняет титан в меньшей степени, чем алюминий, но подобно ему олово несколько увеличивает модули упругости, повышает температуры рекристаллизации и усиливает силы связи, замедляя диффузионные процессы, и тем самым увеличивает характери-

стики жаропрочности. Вместе с тем олово повышает технологическую пластичность сплавов.

Цирконий повышает жаропрочные свойства титановых сплавов потому, что обеспечивая растворное упрочнение титана (хотя и небольшое), он не снижает силы связи. Вместе с тем цирконий увеличивает растворимость β-стабилизаторов в α-фазе, что создает возможность дополнительного растворного упрочнения жаропрочных α-сплавов. Благоприятное влияние молибдена и вольфрама на жаропрочность титана связано с большим параметром несоответствия модулей сдвига и малой диффузионной подвижностью этих элементов.

Кремний образует силициды, состав которых зависит от состава сплава и режимов термической обработки: Ti_5Si_3 в сплавах Ti–Si; $(Ti, Zr)_5Si_3$ в сплавах Ti–Al–Zr–Mo–Si; $(Ti, Zr)_5(Si, Sn)_3$ в сплавах Ti–Al–Zr–Sn–Si. Силициды кремния не оказывают заметного упрочняющего действия.

Кремний повышает жаропрочность псевдо-α-сплавов, если его содержание не превышает предела растворимости. Обладая большим параметром размерного несоответствия с титаном (~21%), он вызывает сильное растворное упрочнение. Кроме этого, из-за высокой энергии взаимодействия с дислокациями атомы кремния сильно блокируют дислокации, препятствуя их переползанию.

В ряде работ было обнаружено положительное влияние кислорода на жаропрочность титановых сплавов. Однако к легированию титановых сплавов элементами внедрения относятся осторожно. Примеси внедрения (особенно кислород и азот) ухудшают технологичность, пластичность, свариваемость, повышают чувствительность титановых сплавов к концентраторам напряжений и склонность к хладноломкости, ухудшают их термическую стабильность.

Наряду с такими хорошо известными показателями жаропрочности, как длительная прочность и сопротивление ползучести, термическая стабильность является важной характеристикой жаропрочных титановых сплавов. Под термической стабильностью понимают способность сплавов сохранять высокие пластические свойства после длительного действия повышенных температур. Для оценки термической стабильности сплавов образцы выдерживают (под нагрузкой или без нее) в течение определенного времени (100 или 1000 ч) при разных температурах, а затем охлаждают до комнатной температуры и определяют их механические свойства. После выдержки при достаточно высоких температурах сплав теряет низкотемпературную пластичность из-за протекающих в нем превращений, чаще всего из-за распада β-фазы и упорядочения α-фазы. Чем выше температура, с которой начинается снижение пластичности при подобных испытаниях, тем больше термическая стабильность сплавов. Примеси внедрения (по крайней мере, кислород) ускоряют процессы распада ме-

тастабильных β- и α-фаз и поэтому снижают термическую стабильность.

При изучении влияния легирующих элементов на термическую стабильность титановых сплавов и было введено понятие эквивалента легирующих элементов по алюминию, который мы назвали структурным. При исследовании характеристик жаропрочности сплавов систем Ti–Al–Sn и Ti–Al–Zr было обнаружено, что двойные сплавы системы Ti–Al при температурах 500...550 °С теряют термическую стабильность при концентрации примерно 9% Al. Олово и цирконий смещают эту концентрацию к меньшим содержаниям алюминия, причем действие 1% Al эквивалентно 3% Sn и 6% Zr. В этих же исследованиях было установлено, что влияние кислорода на термическую стабильность в десять раз превышает действие алюминия.

Потеря термической стабильности была связана с процессами упорядочения, протекающими при повышенных температурах в α-фазе, приводящими в конечном итоге к выделению охрупчивающей α_2-фазы. Согласно соответствующим диаграммам состояния, выделение α_2-фазы должно происходить при значениях $[Al]_{экв}$, меньших 9%, но лишь при концентрациях $[Al]_{экв}$ более 9% охрупчивающее влияние α_2-фазы становится практически опасным.

Жаропрочность псевдо-α-сплавов определяется не только их химическим составом, она также существенно зависит от их тонкой структуры: чем стабильнее субструктура при прочих равных условиях, тем выше жаропрочность. Так, в частности, формирование полигонизованной субструктуры способствует повышению жаропрочности.

Хотя значительные количества α_2-фазы (Ti_3Al) в псевдо-α-сплавах не допускаются из-за потери термической стабильности и технологической пластичности, сплавы на основе интерметаллида Ti_3Al представляют значительный интерес, как высокожаропрочные сверхлегкие титановые сплавы, составляющие конкуренцию жаропрочным никелевым сплавам. Однако это уже материалы другого класса – сплавов на основе интерметаллидов.

4.11. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Для титана и его сплавов применяют в основном следующие виды термической обработки: отжиг, закалку, старение, в меньшей степени химико-термическую и термомеханическую обработку.

Титан и α-титановые сплавы подвергают отжигу первого рода для снятия наклепа, обусловленного пластической деформацией. Легирующие и примесные элементы, как правило, повышают температуру начала рекристаллизации иодидного титана, поэтому титановые сплавы отжигают при более высоких температурах, чем титан. Тем-

пература отжига, с другой стороны, не должна быть чрезмерно высокой из-за роста зерна. В частности, температура нагрева не должна превышать точку Ac_3, так как в β-области бурно растет зерно. По склонности к росту зерна титан и его сплавы сходны с наследственно крупнозернистыми сталями.

Разупрочнение нагартованного титана и титановых сплавов с преобладанием α-фазы начинается уже на стадии возврата, поскольку в них из-за большой энергии дефектов упаковки и малого расщепления дислокаций легко развивается полигонизация, приводящая не только к формированию субзеренной структуры, но и к уменьшению общей плотности дислокаций. В связи с этим эффективное разупрочнение нагартованных полуфабрикатов из титана, псевдо-α- и многих (α + β)-титановых сплавов достигается не только рекристаллизационным, но и дорекристаллизационным отжигом.

Отжиг (α + β)-сплавов сочетает элементы отжига первого и второго рода. Температура отжига (α + β)-титановых сплавов, во-первых, должна быть достаточно высокой, чтобы снять наклеп, а во-вторых, достаточно низкой, чтобы обеспечить такое содержание легирующих элементов в β-фазе, которое способно не только предотвратить ее

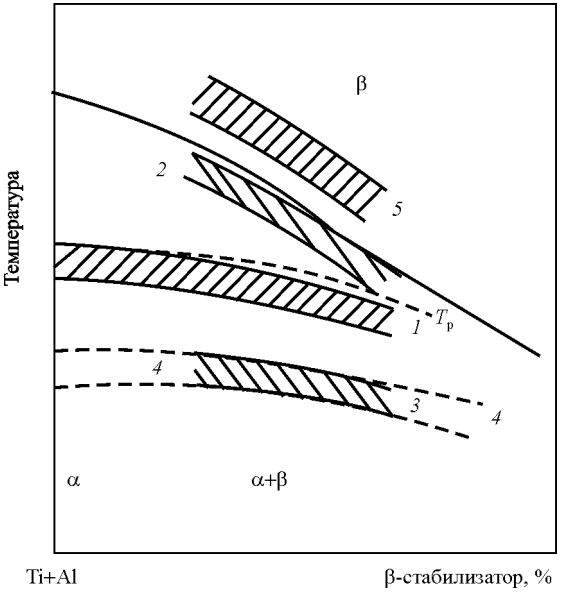


Рис. 4.24. Схема политермического разреза системы Ti–Al–β-стабилизатор при постоянном содержании алюминия и температурные интервалы: $T_р$ – рекристаллизации; *1* – простого отжига; *2* и *3* – верхняя и нижняя ступень изотермического и двойного отжига; *4* – отжига для уменьшения остаточных напряжений; *5* – β-отжига (Б.А. Колачев)

распад в процессе охлаждения, но и обеспечить достаточную стабильность при эксплуатации готового изделия. Чем ниже температура отжига в (α + β)-области, тем больше концентрация β-стабилизаторов в β-фазе и тем выше ее термическая стабильность. Количество β-фазы, определяемое известным правилом рычага, будет при этом уменьшаться.

Самый простой режим отжига (α + β)-сплавов заключается в их нагреве при наинизших температурах, достаточных для снятия наклепа (рис. 4.24). Температура простого отжига обычно составляет около 800 °С. Для (α + β)-титановых сплавов, помимо простого отжига, применяют изотермический отжиг. Он состоит из нагрева сплава до сравнительно высоких температур t_1 (800...950 °С), достаточных для снятия наклепа, охлаждения до температур t_2 (500...650 °С), обеспечивающих высокую стабильность β-фазы, и выдержки при этой температуре с последующим охлаждением на воздухе. Такой отжиг обеспечивает сочетание довольно высокой прочности и жаропрочности и хорошей пластичности.

Помимо этого, для (α + β)-сплавов применяют двойной отжиг (см. рис. 4.24). Он отличается от изотермического отжига тем, что после выдержки на высокотемпературной ступени сплав охлаждают на воздухе до комнатной температуры и лишь затем нагревают до температуры второй ступени, в то время как при изотермическом отжиге переход от температуры t_1 к t_2 осуществляют или охлаждением металла с печью, или переносом его из печи в печь. После охлаждения сплава с высокотемпературной ступени на воздухе в нем фиксируется метастабильная β-фаза, которая при последующем нагреве до температуры второй ступени распадается, вызывая упрочнение сплава. В итоге двойной отжиг обеспечивает более высокую прочность (α + β)-сплавов при пониженной пластичности.

Оптимальное сочетание прочности, пластичности и вязкости разрушения обеспечивает смешанная (дуплексная) структура, представленная первичными зернами α-фазы и β-превращенной тонкопластинчатой матрицей. Такую структуру можно получить отжигом при температурах несколько ниже (α + β) → β-перехода (точки Ac_3). Эту термическую обработку можно назвать псевдо-β-отжигом.

Для уменьшения остаточных напряжений, образующихся в титановых сплавах при различных технологических операциях (механической обработке, правке, сварке и т.д.), применяют неполный отжиг при сравнительно низких температурах (450...650 °С), недостаточных для развития рекристаллизации и полигонизации. Снятие напряжений при этих температурах осуществляется, по-видимому, в результате дислокационной ползучести.

Упрочнение титановых сплавов при закалке и старении определяется их фазовым составом после закалки и количеством метастабильных фаз. При этом поведение сплавов при закалке и старении

существенно зависит от того, какие элементы, β-эвтектоидообразующие или β-изоморфные, определяют фазовый состав закаленных сплавов.

Изменение механических свойств титановых сплавов в зависимости от температуры нагрева под закалку иллюстрируется рис. 4.25 на примере сплавов Ti + 3,6% Cr и Ti + 4,7% Mo. Прочностные свойства сплава титана с эвтектоидообразующим β-стабилизатором (Ti + +3,6% Cr) начинают резко возрастать после закалки с температуры 700 °С, когда в структуре сплава появляется ω-фаза. С повышением температуры нагрева под закалку прочностные характеристики сплава растут, так как увеличивается количество β-фазы, а содержание β-стабилизатора в ней уменьшается, в результате чего состав β-фазы приближается ко второй критической концентрации и упрочнение β-фазы, обусловленное ω-фазой, возрастает. После закалки с критической температуры $t_{кр}$ (850 °С) β-фаза имеет критический состав (см. рис. 4.9) и упрочнение, обусловленное ω-фазой, максимально. Сплав Ti + 3,6% Cr после закалки с температур 850...900 °С имеет практически нулевое удлинение и сужение. После закалки с более высоких температур появляется α'-фаза; вместе с тем сильно уменьшается количество β-фазы, а следовательно, и количество ω-фазы. Поэтому несколько снижаются прочностные характеристики и повышается пластичность.

Для сплава титана с изоморфным β-стабилизатором (Ti + 4,7% Mo) после закалки с температур, близких к критической $t_{кр}$ (775...825 °С), наблюдается провал предела текучести, которому соответствует некоторое повышение пластичности. Провал предела текучести в зака-

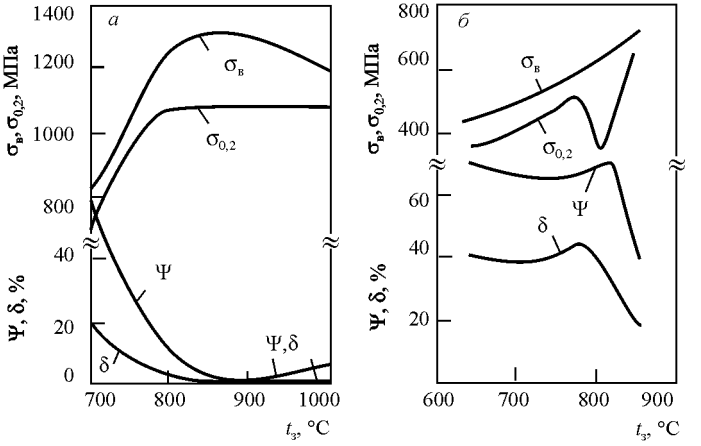


Рис. 4.25. Зависимость механических свойств сплавов Ti + 3,6% Cr (*а*) и Ti + + 4,7% Mo (*б*) от температуры нагрева под закалку (Б.А. Колачев, В.С. Лясоцкая и Ф.С. Мамонова)

ленных сплавах титана с изоморфными β-стабилизаторами обусловлен двумя причинами. Во-первых, после закалки с температур, близких к $t_{кр}$, в сплавах фиксируется максимальное количество метастабильной β-фазы. Эта β-фаза механически нестабильна и при сравнительно низких напряжениях испытывает мартенситное превращение $\beta \rightarrow \alpha''$, что и дает «наведенную» превращением текучесть. Во-вторых, после закалки с температур выше $t_{кр}$ в структуре сплавов появляется мягкая мартенситная α"-фаза. При дальнейшем повышении температуры нагрева под закалку β-фаза обедняется β-стабилизаторами и поэтому α"-фаза по химическому составу и кристаллической структуре приближается к α'-фазе, что приводит к увеличению прочностных характеристик; количество метастабильной β-фазы при этом уменьшается.

Оптимальные температуры нагрева под закалку промышленных сплавов определяются тем, какие метастабильные фазы при этом образуются. Если в титановых сплавах не образуется при закалке α"-мартенсит, то температуру нагрева под закалку подбирают таким образом, чтобы зафиксировать закалкой (α + β)-структуру с максимальным количеством β-фазы. Эти оптимальные температуры нагрева под закалку близки к $t_{кр}$ (см. рис. 4.9). В том случае, когда в сплавах при закалке фиксируется α"-мартенсит, оптимальные температуры нагрева под закалку могут быть значительно выше $t_{кр}$. Однако они не должны превышать Ac_3 из-за резкого укрупнения зерна. Структура этих сплавов после закалки с температур от $t_{кр}$ до Ac_3 представлена α-, α"- и β-фазами.

Как уже отмечалось, α"-фаза образуется лишь в сплавах титана изоморфных β-систем, в сплавах титана с эвтектоидообразующими β-элементами ее нет. Промышленные (α + β)-титановые сплавы часто легируют изоморфными β- и эвтектоидообразующими β-стабилизаторами. В этом случае зависимость фазового состава сплавов от температуры нагрева под закалку будет определяться теми элементами, которые доминируют.

Отмеченное различие в принципах выбора оптимальных температур нагрева под закалку сплавов различного химического состава обусловлено разными эффектами упрочнения сплавов при распаде α'- и α"-мартенсита. Распад α'-мартенсита не приводит к заметному упрочнению сплавов, в то время как распад α"-фазы дает сильное упрочнение (рис. 4.26).

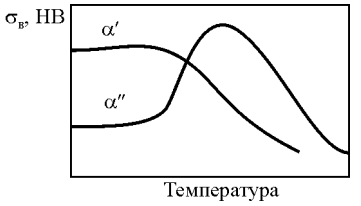


Рис. 4.26. Изменение прочности и твердости титановых сплавов при распаде α'- и α"-мартенсита

После закалки сплавы подвергают старению. Упрочнение при старении обусловлено процессами

распада метастабильных β- и α"-фаз. Чтобы избежать хрупкости, связанной с ω-фазой, титановые сплавы подвергают старению по режимам, не приводящим к ее образованию, чаще всего при 500...600 °С. При этих температурах упрочнение обеспечивается дисперсной α-фазой. Если распад β-фазы происходит без образования ω-фазы или объем ее невелик, то сплавы можно подвергать старению и при более низких температурах (450...500 °С). При низкотемпературном старении выделения α-фазы более дисперсны и обеспечивают поэтому большее упрочнение.

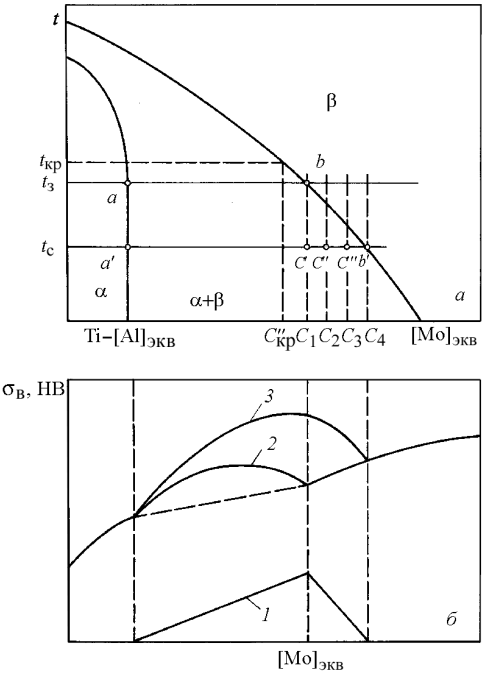


Рис. 4.27. Схема к определению зависимости прочностных свойств титановых сплавов, закаленных с температуры $t_з$ ниже критической $t_{кр}$, и подвергнутых старению при t_c (принято, что коноды в двухфазном равновесии лежат в плоскости вертикального разреза системы Ti–$[Al]^{пр}_{экв}$–$[Mo]_{экв}$, а количество эквивалентных алюминию элементов достаточно для подавления образования ω-фазы при закалке)

Уровень прочности состаренных сплавов определяется количеством метастабильных фаз после закалки (β-фазы после закалки с температуры $t_з$ ниже $t_{кр}$ на рис. 4.27) и количеством метастабильной α-фазы, которое может выделиться в единице объема распадающейся метастабильной β-фазы. При закалке с одной и той же температуры с увеличением содержания β-стабилизаторов от *a* до *b* количество метастабильной β-фазы возрастает от нуля до 100%. Если старение этих сплавов проводится при одной и той же температуре t_c, то количество выделяющейся α-фазы в единице объема β-фазы во всех сплавах будет одним и тем же ($c'b'/a'b'$), так что эффект термического упрочнения возрастает с увеличением содержания β-стабилизаторов только из-за роста доли β-фазы. В сплавах состава c_1, соответствующего точке *b*, эффект старения будет наибольшим, так как при дальнейшем увеличении $[Mo]_{экв}$ количество β-фазы остается неизменным (100%), а количество α-фазы, образующейся при старении, уменьшается в соответствии с соотношениями $c'b'/a'b'$, $c''b'/a'b'$, $c'''b'/a'b'$. При $[Mo]_{экв} > b'$ сплавы при температуре t_c термически не упрочняются.

В соответствии с вышеуказанным, зависимость эффекта старения (кривая *1*) и уровня прочностных свойств сплавов (кривые *2* и *3*) от $[Mo]_{экв}$ можно представить схемой, приведенной на рис. 4.27 (для упрощения рассуждений принято, что состав α-фазы при температурах $t_з$ и $t_с$ одинаков). Прочностные свойства закаленных сплавов в области α- и β-растворов определяются законами растворного упрочнения (при допущении подавления β → ω-превращения). В интервале концентраций от *a* до *b* структура закаленных сплавов представлена смесью α- и β-растворов постоянной концентрации, в связи с чем можно ожидать аддитивного изменения свойств (пунктир на рис. 4.27). В действительности, величина α- и β-зерен α- и β-растворов соприкасающихся составов значительно больше, чем при структуре, представленной примерно одинаковыми количествами α- и β-фаз, что приводит к структурному упрочнению (рис. 4.27, кривая *2*). Сложение свойств, соответствующих кривой *2*, с эффектом старения (кривая *1*) дает зависимость *3* прочностных свойств от $[Mo]_{экв}$ с максимумом при концентрациях, близких к критической $C''_{кр}$(11...12% Mo). Действительно, промышленные псевдо-β-титановые сплавы обладают наиболее высокими прочностными свойствами при эквиваленте по молибдену $[Mo]_{экв} \approx 12\%$.

Довольно часто β-титановые сплавы нагревают под закалку не до β-области, а до температур несколько ниже Ac_3. При производстве деформированных полуфабрикатов из псевдо-β-сплавов заключительные операции по обработке давлением заканчивают при температурах ниже точки Ac_3, при которых металл, хотя бы частично, сохраняет наклеп. При последующем нагреве под закалку до температур ниже Ac_3 полной рекристаллизации не происходит и после закалки структура сплавов представлена небольшим количеством первичной α-фазы и метастабильной β-фазой с большой плотностью дислокаций. При старении зарождение упрочняющих фаз происходит на дислокациях, что в конечном итоге приводит к структуре, представленной очень мелкими равномерно распределенными частицами α -фазы в β-матрице. При таком механизме распада β-фазы по границам β-зерен не образуются оторочки α-фазы, которые оказывают отрицательное влияние на механические свойства сплавов. В итоге после закалки с температур, соответствующих (α + β)-области, псевдо-β-сплавы обладают повышенными характеристиками прочности, пластичности и вязкости разрушения и сопротивления коррозионному растрескиванию по сравнению с β-закалкой.

В промышленных (α + β)- и псевдо-β-сплавах термическое упрочнение обусловлено дисперсными частицами α-фазы. Матричная β-фаза и выделяющаяся при старении α-фаза сами по себе не отличаются высокой прочностью, это мягкие фазы. Дисперсионное упрочнение титановых сплавов обусловлено межфазными α/β-границами, которые создают сильные препятствия скольжению дислокаций и

эффективно тормозят распространение трещин. Естественно, что наиболее эффективное дисперсионное упрочнение наблюдается при определенных режимах старения, обеспечивающих оптимальные параметры дисперсной структуры.

В настоящее время, хотя и в ограниченных масштабах, применяют термомеханическую обработку титановых сплавов. Термомеханическая обработка α- и псевдо-α-титановых сплавов не приводит к существенному повышению их прочности, как это наблюдается для сталей, но резко повышает однородность структуры и свойств по сечению и длине изделий, а также воспроизводимость свойств изделий из разных плавок одного и того же сплава. Термомеханическая обработка (α + β)-сплавов приводит к повышению их прочности на 5...30% по сравнению с прочностью после стандартной закалки и старения при одновременном увеличении поперечного сужения.

Из всех видов химико-термической обработки для титана и его сплавов наиболее широко применяют азотирование и оксидирование. Азотирование и оксидирование уменьшают налипание и схватывание титана и его сплавов при работе в условиях трения, повышают их сопротивление износу, усталостную прочность, коррозионную стойкость в ряде сред и жаростойкость. Основные трудности, возникающие при практическом применении к титану и его сплавам химико-термической обработки, связаны с большой хрупкостью поверхностных слоев, приводящей к повышенной чувствительности к надрезам и трещинам.

4.12. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА

Структура и механические свойства титана зависят от неизбежно присутствующих в нем примесей. Эти примеси разделяют на две группы: а) образующие с титаном растворы внедрения (кислород, азот, углерод, водород); б) образующие с титаном растворы замещения (железо и кремний). Примеси внедрения оказывают значительно более сильное влияние на свойства титана, чем примеси замещения.

Кислород стабилизирует α-фазу, повышая температуру полиморфного превращения, и хорошо растворяется в α-титане (рис. 4.28, *а*). Кислород существенно повышает временное сопротивление разрыву (рис. 4.29), предел текучести и твердость титана. В области малых концентраций [до 0,2% (по массе)] каждая сотая доля процента (по массе) кислорода повышает временное сопротивление разрыву и предел текучести титана примерно на 12,5 МПа. Кислород понижает пластические свойства титана в области малых концентраций (до 0,2%), в интервале 0,2...0,5% (по массе) сравнительно мало влияет на пластичность, причем она остается на вполне удовлетворительном

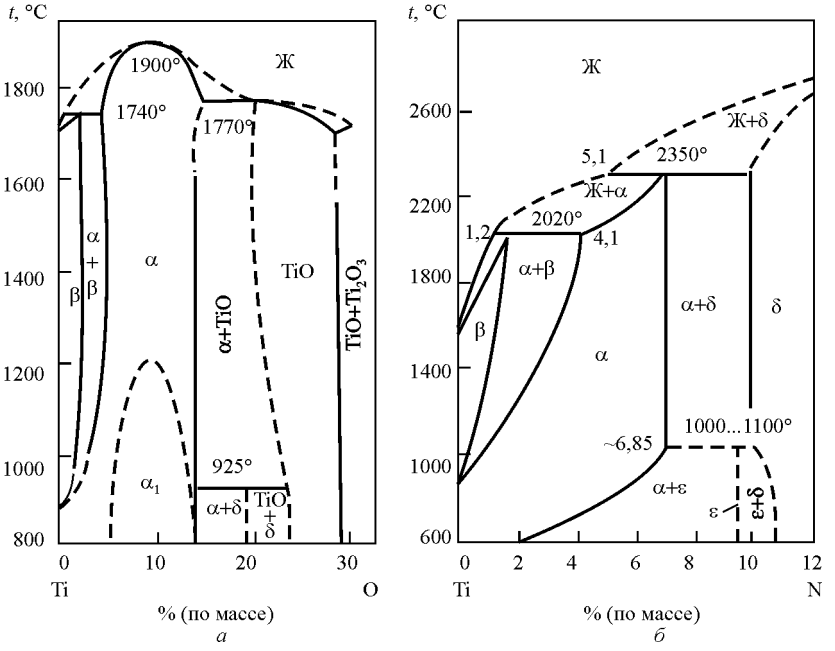


Рис. 4.28. Диаграммы состояния систем Ti–O (*а*) и Ti–N (*б*)

уровне, но при больших его содержаниях (более 0,7%) титан полностью теряет способность к пластическому деформированию.

Азот, как и кислород, стабилизирует α-фазу, сильно повышая температуру двухфазной (α + β)-области (рис. 4.28, б). Максимальная растворимость азота в α-фазе составляет 6,85%; с понижением температуры растворимость азота сильно уменьшается. Азот упрочняет титан в еще большей степени, чем кислород (см. рис. 4.29). В области малых концентраций (до 0,2%) каждая сотая доля процента (по массе) азота повышает временное сопротивление разрыву и предел текучести титана примерно на 20 МПа. Пластические свойства титана при введении азота уменьшаются и при его содержании более 0,2% наступает хрупкое разрушение.

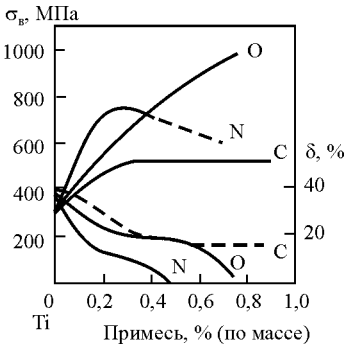


Рис. 4.29. Влияние кислорода, азота и углерода на временное сопротивление разрыву и относительное удлинение титана

Повышение прочностных характеристик титана при легировании кислородом и азотом объясняют сильным упругим и химическим взаимодействием растворенных атомов этих элементов с дислокациями. Азот оказывает более сильное упрочняющее действие по сравнению с кислородом потому, что энергия взаимодействия атомов азота с дислокациями в титане больше, чем для кислорода в титане.

Кислород и азот сильно уменьшают пластичность титана из-за упрочнения металла при растворении этих примесей, а также вследствие различного их влияния на параметры *c* и *a* гексагональной плотноупакованной решетки α-титана. При растворении кислорода и азота в титане параметр *c* возрастает довольно сильно, а параметр *a* мало. В итоге соотношение осей *c/a* увеличивается и приближается к теоретическому значению 1,633, при котором титан теряет свое преимущество по пластичности, которое он имеет перед другими металлами с гексагональной структурой.

Титан образует с углеродом стойкий карбид TiC, который плавится при 3140 °С. Растворимость углерода в α-фазе невелика, она составляет всего 0,15% (по массе) при 920 °С. Углерод повышает температуру полиморфного превращения титана. При температуре 920 °С происходит перитектоидное превращение $\beta + TiC \rightarrow \alpha$. Растворимость углерода в α-фазе резко уменьшается с понижением температуры. По этой причине при содержании углерода более 0,1% в структуре титана появляются выделения карбидов.

Углерод оказывает на свойства титана меньшее влияние, чем кислород и азот (см. рис. 4.29). Прочностные свойства титана повышаются до 0,3% (по массе) С, после чего практически не зависят от содержания углерода. В области малых концентраций (до 0,3%) одна сотая доля процента (по массе) углерода повышает временное сопротивление разрыву и предел текучести титана примерно на 7 МПа, т.е. в три раза менее интенсивно, чем азот. Меньшее упрочняющее действие углерода по сравнению с азотом и кислородом объясняют меньшими силами связи атомов углерода с дислокациями по сравнению с системами Ti–O и Ti–N. Если концентрация углерода превышает предел растворимости, то углерод значительно снижает пластичность титана из-за выделения карбидов.

Водород расширяет область β-фазы и сужает область α-фазы (рис. 4.30). При температуре 281 °С происходит эвтектоидный распад β-фазы на α-фазу и гидрид титана γ (γ-твердый раствор на основе TiH_2). Эвтектоидная точка лежит при 36,6...38,0% H_2 (ат.) [1,21...1.5% (по массе)]. Растворимость водорода в α-титане при эвтектоидной температуре довольно велика – 0,18% (по массе), но с понижением температуры резко уменьшается и составляет около 0,002% (по массе) при комнатной температуре. Водород относится к числу наиболее вредных примесей в титане и его сплавах, так как вызывает водородную хрупкость.

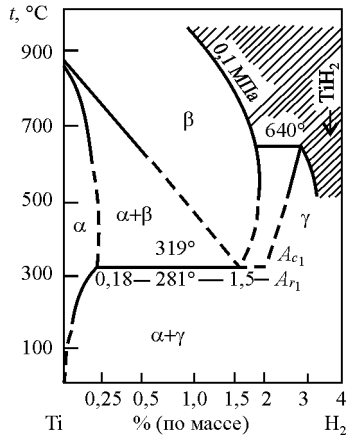


Рис. 4.30. Диаграмма состояния системы Ti–H_2

Железо образует с α- и β-титаном твердые растворы замещения и стабилизирует β-фазу (см. рис. 4.8). Максимальная растворимость железа в α-титане составляет менее 0,2% (по массе). С понижением температуры растворимость железа уменьшается и уже при температуре 500 °С становится меньше 0,01%. При температуре 590 °С в системе Ti–Fe происходит эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + TiFe$, которое, однако, практически не реализуется из-за малой скорости эвтектоидного распада. Железо оказывает значительно меньшее влияние на механические свойства титана, чем примеси внедрения. Одна сотая доля процента (по массе) железа в области малых концентраций (до 0,5%) повышает временное сопротивление разрыву и предел текучести титана примерно на 2 МПа.

В системе титан–кремний образуется несколько силицидов, из которых самый близкий по составу к титану Ti_5Si_3. Кремний понижает температуру полиморфного превращения и при 860 °С происходит эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + Ti_5Si_3$, протекающее с довольно большой скоростью. Растворимость кремния в α-титане составляет 0,45% (по массе) при 860 °С и около 0,30% при 750 °С. Кремний влияет на механические свойства титана примерно так же, как и железо. Одна сотая доля процента (по массе) кремния в области малых концентраций (до 0,5%) повышает временное сопротивление разрыву и предел текучести титана на 2,6 МПа. При малых концентрациях железо и кремний почти не влияют на пластичность титана.

В ряде случаев железо и кремний специально вводят в титановые сплавы как легирующие элементы. Чаще легируют титановые сплавы кремнием, так как он существенно повышает их жаропрочность.

4.13. ВОДОРОДНАЯ ХРУПКОСТЬ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Водородная хрупкость титана и его сплавов заключается в резком снижении механических свойств при содержаниях водорода, бóльших критического значения. Водород сравнительно мало влияет на механические свойства металлов при испытаниях на разрыв со стан-

дартными скоростями деформации. О склонности титана и его сплавов к водородной хрупкости обычно судят по результатам испытаний на ударную вязкость и замедленное разрушение.

Рис. 4.31 иллюстрирует влияние водорода на ударную вязкость титана и его сплавов. Снижение ударной вязкости титана и α-титановых сплавов обусловлено выделением гидридов. Растворимость водорода в титане и α-титановых сплавах мала и поэтому при практически встречающихся концентрациях водорода в их структуре появляются выделения гидридной фазы (рис. 4.32), которые и являются причиной хрупкости. Гидриды выделяются преимущественно вдоль плоскостей скольжения и двойникования. Пластинчатая форма выделений гидридной фазы и их ориентация внутри зерен и являются причиной значительного снижения ударной вязкости титана в присутствии водорода. Разрушение распространяется по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей. Образование и распространение трещин вдоль гидридов облегчается внутренними растягивающими напряжениями, которые возникают из-за большего удельного объема гидридов по сравнению с основным металлом, а также из-за слабого сцепления между гидридом и матрицей.

Алюминий увеличивает растворимость водорода в α-фазе и затрудняет образование гидридной фазы, поэтому увеличение содержания алюминия в α-титановых сплавах – эффективный способ уменьшения их склонности к водородной хрупкости. Так, гидридная хрупкость в чистом титане развивается при содержании водорода более 0,01%, а в сплаве ВТ5 (Ti + 5% Al) – более 0,035% (по массе).

Растворимость водорода в β-фазе значительно больше, чем в α-фазе, и поэтому титановые сплавы с β- или с (α + β)-структурой с достаточно большим количеством β-фазы мало склонны к водородной хрупкости. Водородная хрупкость сплавов этого типа начинает развиваться еще до появления видимых выделений гидридов, что обусловлено охрупчиванием β-фазы растворенным в ней водородом. Эта хрупкость аналогична хладноломкости, обусловленной такими примесями внедрения, как кислород, азот, и связана с тем, что атомы водорода блокируют источники дислокаций во вторичных плоскостях скольжения и уменьшают скорость движения генерированных ими дислокаций. Последующее выделение гидридов вызывает гидридную хрупкость, что переводит металл в полностью хрупкое состояние.

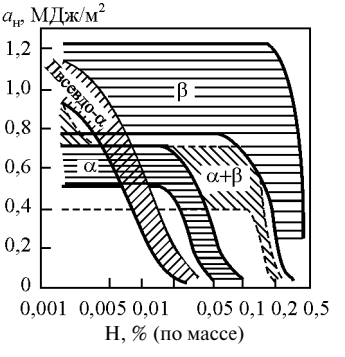


Рис. 4.31. Влияние водорода на ударную вязкость титановых сплавов (Б.А. Колачев)

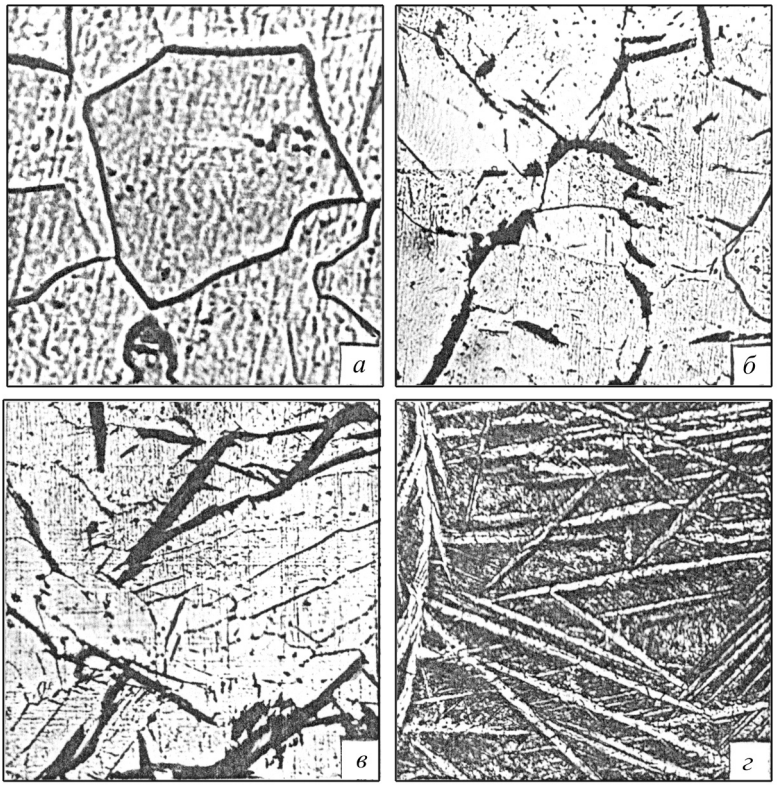


Рис. 4.32. Микроструктура титана с 0,002 (*а*), 0,015 (*б*), 0,08 (*в*) и 1,25 (*г*) водорода, × 300 (А.А. Буханова)

Титановые сплавы с небольшим количеством β-фазы наиболее склонны к водородной хрупкости. Высокая склонность к водородной хрупкости титановых сплавов с небольшим количеством β-фазы (2...5%) связана с тем, что водород в (α + β)-сплавах концентрируется в β-фазе. При достаточно большом количестве β-фазы концентрация водорода в ней из-за перераспределения водорода сильно не повышается. Если, например, структура сплава представлена 50% α-фазы и 50% β-фазы и весь водород концентрируется в β-фазе, то его содержание в β-фазе будет всего в два раза больше средней концентрации. Если в сплаве всего 5% β-фазы, то при полном отсутствии водорода в α-фазе его концентрация в β-фазе будет в 20 раз больше среднего содержания водорода в сплаве. В итоге даже при небольших средних концентрациях водорода в сплаве его содержание в β-фазе может быть настолько большим, что сплав будет склонен к водородной хрупкости.

Водородная хрупкость в титановых сплавах в наиболее опасной форме проявляется при замедленном разрушении, под которым понимают зарождение и развитие в металле, находящемся под постоянным или мало изменяющимся по величине напряжением, трещин, ведущих, в конечном итоге, к разрушению образца или изделия. Замедленное разрушение сводится по существу к тому, что в результате направленной диффузии атомов водорода в поле напряжений или транспортировки атомов водорода дислокациями в локальных областях перед вершиной трещины создается такая концентрация водорода, при которой или выделяются гидриды, или β-фаза становится хрупкой. При испытаниях на замедленное разрушение фиксируют время до разрушения надрезанного образца, находящегося под действием постоянного напряжения. Результаты испытаний представляют в координатах приложенное напряжение – время до разрушения (рис. 4.33). Затем для заданной базы испытаний (например, 1000 сут) строят зависимость разрушающих напряжений от содержания водорода (рис. 4.34). Замедленное разрушение ряда титановых сплавов происходит при напряжениях значительно меньших, чем временное сопротивление разрыву. Так, временное сопротивление разрыву надрезанных круглых образцов сплава ОТ4 с 0,03% водорода составляет примерно 1000 МПа, но те же образцы под напряжением всего 200 МПа разрушаются после 400 сут.

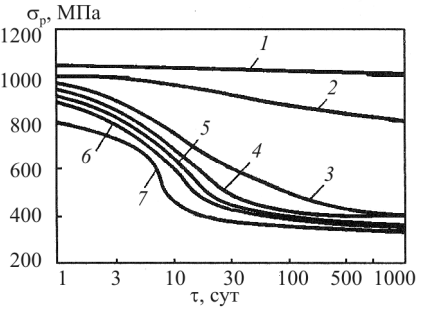


Рис. 4.33. Зависимость разрушающих напряжений сплава ОТ4-1 от времени их приложения при испытании на замедленное разрушение при разных содержаниях водорода, % (по массе): *1* – 0,002: *2* – 0,008; *3* – 0,010; *4* – 0,017; *5* – 0,03; *6* – 0,05 (Ю.В. Горшков)

Водородная хрупкость проявляется, если содержание водорода превышает определенный предел. Наиболее склонны к замедленному разрушению псевдо-α-сплавы типа ОТ (рис. 4.34). С увеличением содержания β-фазы склонность (α + β)-спла-

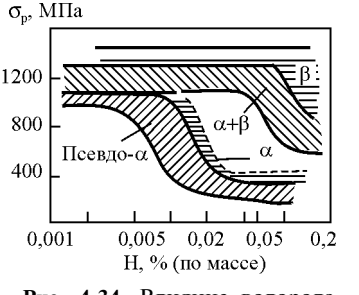


Рис. 4.34. Влияние водорода на разрушающие напряжения титановых сплавов при испытании надрезанных образцов на замедленное разрушение при заданной длительности испытаний (Б.А. Колачев)

вов к замедленному разрушению уменьшается. Во избежание водородной хрупкости содержание водорода в титане и его сплавах не должно превышать максимально допустимых значений. В настоящее время установлены следующие максимально допустимые концентрации водорода в титане и его сплавах, % (по массе):

ВТ1-00	ВТ1-0	ОТ4-1	ОТ4-1В	ОТ4	ОТ4В
0,008	0,010	0,005	0,010	0,010	0,010

В остальных сплавах допускается не более 0,012...0,015% водорода.

Металлургическая промышленность в настоящее время выпускает полуфабрикаты с содержанием водорода меньше максимально допустимых значений. Однако при последующих технологических операциях, особенно связанных с травлением полуфабрикатов, содержание водорода в титане и его сплавах может существенно возрастать. Помимо этого, возможно наводороживание титановых изделий в процессе их эксплуатации. Поэтому при выборе титановых сплавов для тех или иных применений следует учитывать возможность развития в них водородной хрупкости и при необходимости заменять один сплав другим, в котором водородная хрупкость не развивается при практически возможных концентрациях водорода.

4.14. ТЕХНИЧЕСКИЙ ТИТАН

Технический титан подразделяют на несколько сортов, различающихся по содержанию примесей и механическим свойствам (табл. 4.3, 4.6). С увеличением содержания примесей прочностные свойства титана повышаются, а пластические падают. В первом приближении прочность технического титана аддитивно складывается из прочности чистейшего металла и эффектов упрочнения от каждого примесного элемента.

Несмотря на довольно высокую температуру плавления, титан обнаруживает склонность к ползучести уже при комнатной температуре. Ползучесть титана при комнатной температуре становится заметной при напряжениях, составляющих всего 60% от предела текучести.

У титана в отличие от алюминия ярко выражен предел выносливости, т.е. при определенном уровне циклических напряжений дальнейшее увеличение числа циклов не приводит к заметному снижению циклической прочности. Предел выносливости гладких образцов составляет в среднем 48...55% от временного сопротивления разрыву. Поверхностные надрезы существенно снижают предел выносливости титана, и он составляет при остром надрезе 18% от временного сопротивления. Титан при испытании на усталость чувствителен к надрезу не более, чем легированные стали такой же прочности.

Таблица 4.6. Механические свойства прутков титана и его сплавов в отожженном состоянии при комнатной температуре

Сплав	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU, Дж/см^2	σ_{-1}, МПа
		не менее			
ВТ1-00	300...450	25	55	120	160
ВТ1-0	400...550	20	50	100	230
ВТ5-1	800...1000	10	25	40	400
ПТ7М*	480...680	20	–	–	–
ОТ4-0	500...650	20	34	70	300
ОТ4-1	600...750	15	35	45	360
ОТ4	700...900	11	30	40	420
ОТ4-1В	600...750	15	35	45	–
ОТ4В	700...900	10	30	–	–
ПТ3В**	700...900	11	–	–	400
АТ3**	750...900	16	–	70	400
ВТ18У	1000...1200	10	25	16	–
ВТ20	950...1150	10	25	40	420
ВТ6	900...1050	10	30	40	530
ВТ3-1	1000...1250	10	30	30	530
ВТ8	1000...1200	9	25	30	530
ВТ9	1050...1250	9	25	30	540
ВТ25У	1050...1250	10	20	30	–
ВТ36	1050...1200	5	8	15	–
ВТ14	900...1080	10	35	50	400**
ВТ16	850...950	14	60	50	440
ВТ23	1050...1200	10	30	35	530
ВТ22	1100...1300	10	25	30	530
ВТ22И	900...950	12	40	45	–
ВТ35**	750...850	18	–	–	–
ВТ32	800...950	15	50	–	–

*Для трубы.
** Для листа.

Кислород и азот повышают предел выносливости титана примерно пропорционально увеличению характеристик прочности. Таким образом, в этом отношении азот и кислород являются полезными примесями.

Технический титан с малым содержанием водорода (менее 0,002%) не обладает хладноломкостью, он сохраняет высокую пластичность при температуре жидкого гелия. Временное сопротивление титана разрыву при этой температуре составляет около 1250 МПа, а относительное удлинение 15...20%. Временное сопротивление разрыву титана при повышенных температурах не высоко (рис. 4.35). Сильное упрочняющее действие азота и кислорода не сохраняется при высоких температурах.

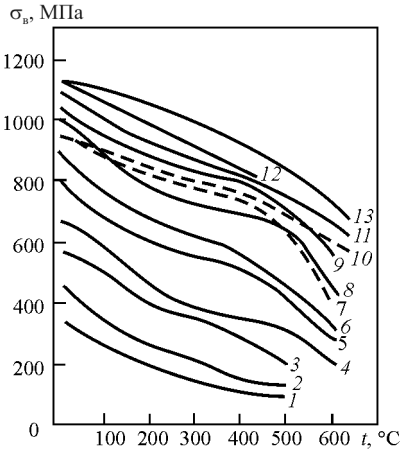


Рис. 4.35. Влияние температуры на временное сопротивление разрыву титановых сплавов в отожженном состоянии: *1* – ВТ1-00; *2* – ВТ1-0; *3* – ОТ4-0; *4* – ОТ4-1; *5* – ОТ4; *6* – ВТ5-1; *7*– ВТ6, ВТ14; *8* – ВТ20; *9* – ВТ3-1; *10*– ВТ18У; *11* – ВТ8; *12* – ВТ22; *13* – ВТ9

Относительное удлинение титана при повышении температуры от комнатной до 200 °С возрастает в 1,5–2 раза, но при дальнейшем повышении температуры начинает падать; при температурах 450...500 °С достигается минимум, за которым следует резкое повышение относительного удлинения.

Холодная деформация титана сопровождается его упрочнением, особенно интенсивным при малых степенях деформации (до 40%). Текстура деформации титана существенно зависит от вида деформации. При волочении титана вдоль оси проволоки устанавливается направление $<10\bar{1}0>$. При холодной прокатке направление $<10\bar{1}0>$ параллельно направлению прокатки, а плотность базиса (0001) образует с плоскостью прокатки углы $\pm 30^{\circ}$.

Текстура деформации приводит к анизотропии свойств титана и его сплавов. Как правило, прочностные свойства титана и его сплавов в поперечном направлении больше, чем в продольном, а пластические меньше. Анизотропия листового материала наиболее сильно проявляется в чувствительности листов к трещине. Работа разрушения образцов с предварительно нанесенной усталостной трещиной, ориентированной в направлении прокатки, примерно в полтора раза больше работы разрушения образцов с трещиной, расположенной поперек прокатки. Следует отметить, что для металлов с кубической структурой (стали, алюминиевые сплавы) картина обратная: работа разрушения образцов с трещиной, ориентированной вдоль прокатки, меньше, чем для образцов с трещиной поперек прокатки.

Температура начала рекристаллизации титана существенно понижается с увеличением степени предшествующей холодной деформации и составляет 600 °С при степени деформации 10%, 550 °С при 25% и 500 °С при степенях деформации более 60%. Для титана выполняется правило А.А. Бочвара, согласно которому отношение температуры начала рекристаллизации к температуре плавления по Кельвину должно быть равно 0,40. Существенное разупрочнение титана (примерно на 50%) происходит еще до начала рекристаллизации в результате возврата. При температуре конца рекристаллизации сте-

пень разупрочнения составляет около 80%. Дальнейшее разупрочнение происходит в процессе собирательной рекристаллизации. Наилучшее сочетание механических свойств наблюдается после отжига при 650...700 °С. Отжиг при температурах выше 700 °С вызывает укрупнение зерна, что ведет к понижению механических свойств.

Технический титан обладает высокими технологическими свойствами. Из него выпускают практически все виды полуфабрикатов, получаемых обработкой давлением. Технический титан хорошо штампуется. Штамповка деталей несложной формы из листов может проводиться даже вхолодную. Титан хорошо сваривается электронолучевой, аргоно-дуговой и точечной сваркой при защите шва металла и околошовной зоны от взаимодействия с газами, составляющими атмосферу. Сварные швы пластичны и допускают значительную холодную деформацию. Прочность сварного соединения составляет 0,9 от прочности основного металла.

4.15. ПРИНЦИПЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В настоящее время известно довольно много титановых сплавов, отличающихся по химическому и фазовому составу, механическим и технологическим свойствам. Наиболее распространенные легирующие элементы в титановых сплавах: алюминий, молибден, олово, цирконий, марганец, хром, железо, кремний и в меньшей степени ниобий и вольфрам (см. табл. 4.3).

Практически все титановые сплавы, за редким исключением, легируют алюминием, который имеет следующие преимущества перед остальными легирующими компонентами: а) алюминий широко распространен в природе, доступен и сравнительно дешев; б) плотность алюминия значительно меньше плотности титана, и поэтому введение алюминия повышает удельную прочность сплавов; в) алюминий эффективно упрочняет α-, ($\alpha + \beta$)- и β-сплавы при сохранении удовлетворительной пластичности и технологичности; г) с увеличением содержания алюминия повышаются характеристики жаропрочности сплавов титана; д) алюминий повышает модули упругости; е) с увеличением содержания алюминия в сплавах уменьшается их склонность к водородной хрупкости.

Вместе с тем содержание алюминия не должно быть чрезмерно большим из-за снижения пластичности, обусловленного образованием α_2-фазы, уменьшения технологической пластичности и усиления склонности к солевой коррозии и коррозионному растрескиванию.

Основной легирующий элемент α-титановых сплавов – алюминий. Помимо этого, их легируют нейтральными упрочнителями (оловом и цирконием). Сплавы этого класса отличаются повышен-

ной прочностью и жаропрочностью, высокой термической стабильностью, отсутствием хладноломкости. Весьма ценным свойством α-сплавов титана является их хорошая свариваемость; эти сплавы даже при значительном содержании алюминия однофазны и поэтому не возникает охрупчивания в шве и в околошовной зоне.

К недостаткам α-сплавов следует отнести их сравнительно невысокую прочность, сплавы этого класса термически не упрочняются. При содержании алюминия более 5% (по массе) технологическая пластичность сплавов невелика. С увеличением содержания алюминия повышаются рабочие температуры α-титановых сплавов. Однако при этом возникает опасность их охрупчивания в результате выделения α_2-фазы. Сплавы этого класса, хотя и в меньшей степени, чем титан, склонны к водородной хрупкости.

Псевдо-α-сплавы можно разделить на два типа: а) высокотехнологичные сплавы малой и средней прочности и б) высокожаропрочные сплавы.

Принципы легирования высокотехнологичных псевдо-α-сплавов состоят в следующем: содержание алюминия не должно превышать примерно 5% (по массе) во избежание резкого ухудшения технологических свойств; б) содержание β-стабилизаторов следует выбирать таким образом, чтобы в отожженных сплавах при комнатной температуре содержание β-фазы не превышало ~ 5%; в) легирование изоморфными β-стабилизаторами (например, ванадием) предпочтительнее, чем эвтектоидообразующими β-стабилизаторами (например, марганцем), так как сплавы первых систем ($Ti–Al–B_и$) менее склонны к водородной хрупкости, чем вторых ($Ti–Al–B_{эп}$).

Принципы легирования жаропрочных титановых сплавов сводятся к следующим.

1. Основой жаропрочных титановых сплавов должны быть жаропрочные многокомпонентные α-растворы, легированные α-стабилизаторами и нейтральными упрочнителями.

2. Для обеспечения достаточной термической стабильности содержание α-стабилизаторов и нейтральных упрочнителей должно соответствовать соотношению

$$[Al]_{экв} = \%Al + \%Sn/3 + \%Zr/6 + 10[\%O + \%C + 2(\%N)] \le 9\% .$$

3. Жаропрочные псевдо-α-сплавы целесообразно легировать небольшими добавками тугоплавких изоморфных β-стабилизаторов, в частности, молибденом, в пределах повышения сил связи при рабочих температурах и малого снижения температур полиморфного превращения.

4. Целесообразно легировать псевдо-α-сплавы небольшими количествами элементов, блокирующих дислокации до достаточно высоких температур и препятствующих переползанию и поперечному

скольжению; к таким элементам относится кремний с большим параметром размерного несоответствия. Содержание кремния не должно существенно превышать предел его растворимости в α-фазе, так как силициды, заметно не повышая жаропрочность, сильно уменьшают технологичность сплавов.

5. Состав жаропрочного матричного α-раствора должен быть подобран так, чтобы диффузионная подвижность атомов была по возможности минимальной и растворно-осадительные механизмы, приводящие к укрупнению дисперсных фаз, протекали с наименьшей скоростью. Это требование, хотя бы частично, выполняется при соблюдении первого и третьего условий.

В соответствии с изложенными принципами основными легирующими элементами жаропрочных псевдо-α-сплавов являются алюминий, олово и цирконий. Алюминий не только сам по себе повышает жаропрочность псевдо-α-сплавов. Он в заметной степени увеличивает растворимость изоморфных β-стабилизаторов в α-фазе, создавая дополнительные возможности растворного упрочнения псевдо-α-сплавов этими элементами. При содержании примерно 4...6% Al (по массе) растворимость в α-фазе (при 550...800 °С) таких элементов, как ванадий, ниобий, молибден, хром, марганец, железо, возрастает на 1...1,5%.

Максимальное содержание алюминия ограничено концентрациями, свыше которых образуется α_2-фаза в количествах, резко снижающих термическую стабильность. Вредное влияние α_2-фазы в сплавах системы Ti–Al можно уменьшить частичной заменой алюминия на олово и цирконий, которые уменьшают объемную долю α_2-фазы и приводят к потере когерентности при малом размере частиц α_2-фазы. Заметим, что достаточно дисперсные частицы α_2-фазы могут вызвать дисперсионное упрочнение, повышающее сопротивление ползучести.

Из элементов, стабилизирующих β-фазу, для легирования жаропрочных сплавов особый интерес представляют молибден и ниобий. Молибден сильно повышает температуру рекристаллизации α-сплавов (рис. 4.36), обеспечивает интенсивное растворное упрочнение, заметно повышает модули упругости α-Ti, а следовательно, и силы связи. Ниобий несколько снижает температуру рекристаллизации α-Ti, скорее всего уменьшает силы связи, слабо упрочняет α-растворы. Этот элемент вводят главным образом потому, что он уменьшает отрицательное влияние упорядочения α-фазы на потерю термической стабильности, создавая предпосылки увеличения содержания в сплавах алюминия и нейтральных упрочнителей.

Причины легирования (правда, редкого) α-сплавов вольфрамом неясны. Этот элемент понижает температуру рекристаллизации α-сплавов, скорее всего уменьшает силы связи в α-фазе. К тому же вольфрам трудно вводить в слиток из-за его тугоплавкости.

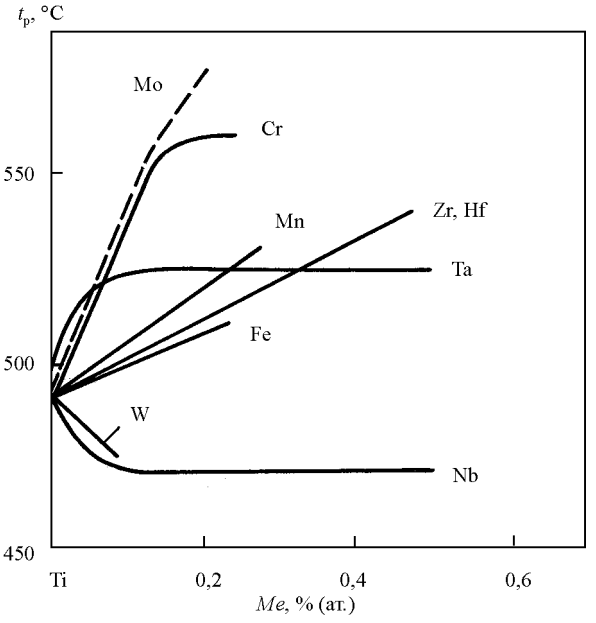


Рис. 4.36. Влияние легирующих элементов на температуру начала рекристаллизации α-титана (Е.П. Абрахансон)

Содержание кремния не должно превышать предела его растворимости в α-фазе, так как основная причина повышения сопротивления ползучести сплавов при легировании этим элементом обусловлена растворным упрочнением и блокировкой дислокаций, а не дисперсными силицидами. Предел ползучести псевдо-α-сплавов повышается с увеличением содержания кремния до 0,15...0,35% в зависимости от состава сплава, а затем остается постоянным или даже несколько снижается.

Жаропрочные псевдо-α-сплавы долгое время применяли только в отожженном состоянии со стабилизированной структурой. Позднее было обнаружено, что пластинчатые структуры обеспечивают более высокий комплекс свойств жаропрочных сплавов по сравнению с глобулярными структурами, причем структуры корзиночного плетения предпочтительнее представленных колониями α-пластин. Для получения подобных структур сплавы нагревают до температур, соответствующих β-области, а затем охлаждают в воде, в масле или на воздухе. При охлаждении в воде формируется структура корзиночного плетения, а при медленном охлаждении образуется пластинчатая структура, представленная колониями почти параллельных α-пластин. После охлаждения из β-области с промежуточными скоростя-

ми охлаждения структура представлена элементами структуры корзиночного плетения и α-колониями. Структура корзиночного плетения формируется в том случае, когда пластины α-фазы зарождаются внутри β-зерен, а колонии α-пластин растут от границ исходного β-зерна.

По сравнению со структурами, представленными α-колониями, а тем более глобулярными структурами, сплавы со структурой корзиночного плетения обеспечивают более высокое сопротивление ползучести, меньшую скорость роста трещин, бóльшую вязкость разрушения; характеристики пластичности при этом несколько снижаются.

Охлаждение с температур β-области в воде создает высокие термические напряжения, которые иногда приводят к короблению деталей. Охлаждение в масле позволяет уменьшить внутренние напряжения, но не гарантирует получения структуры корзиночного плетения. Тем не менее охлаждению в масле отдают предпочтение. После β-обработки сплавы подвергают старению при 550...600 °С в течение примерно 24 ч с целью снятия остаточных напряжений. Вместе с тем при этих температурах из пересыщенного раствора выделяются силициды.

Сплавы (α + β)-класса обладают широким диапазоном свойств, так как они включают в себя материалы, содержащие от ~5 до ~60% β-фазы. Большие возможности регулирования свойств этих сплавов определяются не только растворным упрочнением, но и их способностью к термическому упрочнению путем закалки и старения.

Принципы легирования (α + β)-сплавов сводятся к следующим.

1. Эти сплавы непременно должны содержать переходные β-стабилизирующие элементы в количестве, соответствующем эквиваленту по молибдену $[Mo]_{экв}$ (коэффициенту K_β), которое может обеспечить содержание β-фазы и способность к термическому упрочнению, необходимые для получения заданных свойств (ожидаемые свойства можно приближенно оценить по коэффициентам упрочнения, указанным в табл. 4.5).

2. Сплавы (α + β)-класса целесообразнее легировать изоморфными β-стабилизаторами, чем эвтектоидообразующими. Во-первых, изоморфные β-стабилизаторы обеспечивают более высокую пластичность и технологичность при одинаковой прочности, а во-вторых, в β-эвтектоидных системах при сравнительно невысоких температурах происходит эвтектоидный распад β-фазы с выделением интерметаллидов, охрупчивающих сплавы, так что эти сплавы принципиально не являются жаропрочными. Вместе с тем следует учитывать, что эвтектоидообразующие β-стабилизаторы обеспечивают более сильное растворное упрочнение, чем изоморфные β-стабилизаторы (кроме молибдена). Поэтому (α + β)-титановые сплавы, легированные преимущественно эвтектоидообразующими стабилизато-

рами, обладают значительно бóльшими прочностными характеристиками в отожженном состоянии, чем сплавы с изоморфными β-стабилизаторами.

3. Поскольку β-стабилизаторы мало растворимы в α-фазе и по этой причине обусловленное ими растворное упрочнение, даже если оно велико, не может быть реализовано в достаточно полной мере, (α + β)-сплавы непременно легируют алюминием и часто одновременно нейтральными упрочнителями, хорошо растворяющимися в α-фазе и повышающими ее прочностные характеристики (значительной растворимостью в α-фазе обладают тантал и ниобий, но они обеспечивают небольшое растворное упрочнение).

4. Содержание алюминия в (α + β)-сплавах не должно быть слишком высоким во избежание процессов упорядочения α-фазы с сопутствующим снижением пластичности и технологичности.

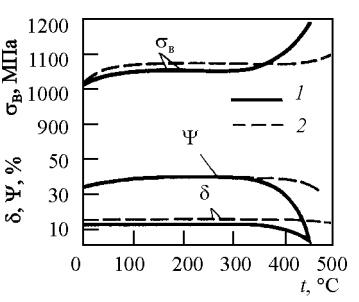
5. Легирующие элементы должны быть сравнительно доступными и по возможности дешевыми, а также не слишком тяжелыми.

Прочностные свойства промышленных (α + β)-сплавов в отожженном состоянии возрастают с увеличением содержания β-стабилизаторов и достигают максимума при таком их содержании, которое обеспечивает примерно равное количество α- и β-фаз. Вместе с тем упрочнение, обусловленное переходными элементами, алюминием и нейтральными упрочнителями, не должно превышать приемлемого предела, свыше которого теряется пластичность, технологичность сплавов, вязкость разрушения, резко возрастает скорость роста трещин.

При эквивалентных количествах β-стабилизаторов в структуре типичных (α + β)-сплавов содержится примерно одно и то же количество β-фазы. Однако свойства сплавов, особенно технологические, могут быть различными. Так, в частности, сплавы системы Ti–Al–Mo прочнее, чем эквивалентные сплавы системы Ti–Al–V, которые, однако, более технологичны. При сопоставимом уровне прочности (α + β)-сплавы технологичнее α-сплавов и жаропрочных псевдо-α-сплавов.

Термическая стабильность (α + β)-сплавов с большим содержанием эвтектоидообразующих β-стабилизаторов недостаточно высока, что связано с эвтектоидным превращением. Введение изоморфного β-стабилизатора в сплавы титана типа Ti–Al–$B_{эп}$ позволяет повысить стабильность β-фазы, в результате чего увеличивается их термическая стабильность. На рис. 4.37 показано влияние 100-ч изотермической выдержки при различных температурах на механические свойства сплава Ti–5Al–2Cr–2Mo вместе с аналогичными данными для сплава Ti–5Al–2Cr. Из этих данных следует, что при ресурсе 100 ч сплав Ti–5Al–2Cr–2Mo может работать при температурах до 500 °C, а сплав Ti–5Al–2Cr только до 350 °C.

Благоприятное действие молибдена связано с тем, что молибден затрудняет образование интерметаллида $TiCr_2$. На рис. 4.38 приведе-



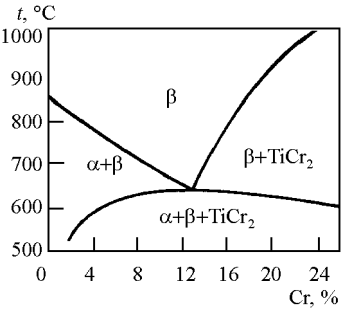


Рис. 4.37. Термическая стабильность сплавов Ti–5Al–2Cr (*1*) и Ti–5Al–2Cr–2Mo (*2*)

Рис. 4.38. Вертикальное сечение диаграммы состояния системы Ti–Cr–Mo при 4% Mo (С.Г. Глазунов)

но вертикальное сечение тройной диаграммы состояния Ti–Cr–Mo при 4% Mo. Максимальная растворимость хрома в α-титане в системе Ti–Cr (см. рис. 4.8) составляет 0,5% (по массе). В тройной системе Ti–Cr–4Mo, учитывая весьма малые скорости диффузии в титане ниже 500 °C, образования соединения $TiCr_2$ следует ожидать лишь при концентрациях более 2% Cr (рис. 4.38).

В отличие от α- и псевдо-α-сплавов (α + β)-сплавы существенно упрочняются в результате закалки и старения. Эффект термического упрочнения (α + β)-сплавов усиливается с увеличением содержания β-стабилизаторов из-за увеличения количества зафиксированных закалкой метастабильных фаз, способных к распаду при отпуске и старении, и достигает максимума для сплавов, близких по составу ко второй критической концентрации (рис. 4.27).

К сожалению, большую прочность высоколегированных (α + β)-титановых сплавов не удается использовать в реальных конструкциях, в частности, в различного рода емкостях, работающих под внутренним давлением. В этом случае металл находится в двухосном напряженном состоянии и его конструктивная прочность уже не определяется прочностными свойствами при одноосном растяжении. Конструктивная прочность подобных емкостей растет с увеличением предела прочности при растяжении до определенного значения, а затем начинает резко падать; разрушение становится при этом хрупким. Сплавы, термически обработанные на высокую прочность, обладают пониженной вязкостью разрушения.

Хотя (α + β)-сплавы в отожженном состоянии обладают высокой прочностью при температурах, близких к комнатной, их временное сопротивление разрыву с повышением температуры снижается интенсивнее, чем для псевдо-α-сплавов, так что они оказываются менее жаропрочными (рис. 4.39). Высокие прочностные свойства

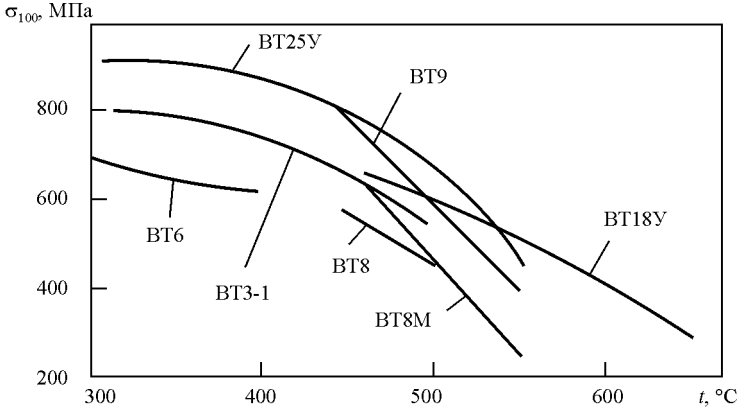


Рис. 4.39. Влияние температуры на гарантированную 100-ч длительную прочность титановых сплавов

(α + β)-сплавов в термически упрочненном состоянии сохраняются до сравнительно небольших температур, так что дисперсионное твердение не может быть эффективно использовано для повышения жаропрочности этих сплавов.

Механические свойства, особенно служебные, отожженных (α + β)-титановых сплавов существенно зависят от характера микроструктуры. Наибольшие различия наблюдаются для сплавов с зернистой и пластинчатой структурой; эти типичные структуры приведены на рис. 4.6. Для сплавов с зернистой структурой характерны высокая циклическая прочность, пластичность, технологичность. В (α + β)-сплавах с зернистой структурой зерна α- и β-фаз настолько мелки, что сплавы способны к сверхпластической деформации при температурах 900...950 °С без какой-либо специальной предварительной обработки.

Сплавы с пластинчатой структурой отличаются малой скоростью распространения трещин, высокой вязкостью разрушения, ударной вязкостью, жаропрочностью при пониженных характеристиках пластичности и циклической выносливости. Высокая вязкость разрушения титановых сплавов с такой структурой обусловлена сильным ветвлением трещин при их распространении.

Механические свойства отожженных титановых сплавов с пластинчатой структурой зависят от ее параметров: величины исходного β-зерна D; размеров α-колоний d и толщины α-пластин b. Наилучшее сочетание кратковременных механических свойств наблюдается при оптимальных размерах α-колоний и толщине α-пластин. Регулируя параметры пластинчатой структуры, можно существенно повысить механические свойства титановых сплавов.

К достоинствам (α + β)-титановых сплавов можно отнести их меньшую склонность к водородной хрупкости по сравнению с α- и псевдо-α-сплавами. С увеличением содержания β-фазы максимально допустимые концентрации водорода, свыше которых развивается водородная хрупкость, возрастают.

Псевдо-β-титановые сплавы относятся к высоколегированным сплавам, в которых суммарное содержание легирующих элементов доходит до 25% и более. Принципы легирования псевдо-β-сплавов сводятся к следующим.

1. Суммарное содержание β-стабилизаторов, оцененное через эквивалент по молибдену, должно превышать вторую критическую концентрацию (11% Mo).

2. Суммарное содержание β-стабилизаторов не должно быть слишком велико, так как с увеличением $[Mo]_{экв}$ (K_β) сверх оптимальных значений снижается эффект старения из-за уменьшения количества упрочняющей α-фазы.

3. Для обеспечения максимальной прочности сплавов в термически упрочненном состоянии суммарное содержание β-стабилизаторов целесообразно поддерживать в пределах $[Mo]_{экв} = 12...18\%$. Помимо этого, целесообразно легирование алюминием, оловом и цирконием, которые, упрочняя α-фазу, увеличивают эффект старения.

4. Для обеспечения наилучшей пластичности и малой прочности сплавов в закаленном состоянии необходимо исключить образование ω-фазы при закалке. Этого можно достичь двумя путями: а) довести содержание β-стабилизаторов до концентраций, бóльших третьей критической; б) подавить образование ω-фазы при закалке легированием сплавов алюминием или нейтральными упрочнителями (оловом, цирконием) (см. рис. 4.20).

5. Для преодоления металлургических трудностей, связанных с введением в сплав тугоплавких элементов, целесообразно легирование алюминием, что создает возможности использования лигатур *Me*–Al с приемлемыми плотностью и температурами плавления при плавке слитков.

6. Для уменьшения вредных последствий от внутрикристаллической ликвации, характерной для псевдо-β-сплавов, их целесообразно одновременно легировать β-стабилизаторами, как повышающими, так и понижающими линии ликвидус и солидус. В условиях неравновесной кристаллизации центр зерна обедняется элементами, понижающими линии плавкости, а границы зерен ими обогащаются. Концентрация элементов, повышающих линии ликвидус и солидус, наоборот, больше в центре зерна, чем на его периферии. В итоге распределение β-стабилизаторов по объему β-зерна становится более однородным, что приводит к более равномерному распаду β-фазы при старении и уменьшает вероятность образования «β-пятен» с нераспавшейся β-фазой. К элементам, понижающим линии ликвидус и

солидус, относятся эвтектоидообразующие β-стабилизаторы; противоположное действие оказывают изоморфные β-стабилизаторы.

7. Легирующие элементы должны быть по возможности относительно недорогими и не слишком тяжелыми (по этой причине легирование ванадием предпочтительнее, чем молибденом).

Роль алюминия при легировании псевдо-β-сплавов требует некоторых пояснений, поскольку она сводится не только к подавлению образования ω-фазы. При температурах старения алюминий сильно смещает состав равновесной β-фазы, по крайней мере в системах Ti–Al–V и Ti–Al–Mo, в сторону ее обогащения β-стабилизаторами, не меняя в то же время существенно вторую критическую концентрацию (рис. 4.40). В связи с этим при увеличении содержания алюминия, например от A_1 до A_2, состав α-фазы существенно упрочняется из-за возрастания содержания в ней алюминия от a_1 до a_2. В то же время при одном и том же эквиваленте по молибдену [Mo]' количество упрочняющей α-фазы увеличивается от соотношения c_1b_1/a_1b_1 до c_2b_2/a_2b_2. К тому же и β-матрица становится прочнее из-за ее обогащения β-стабилизаторами. Возможно, что такой же эффект дает и олово. По крайней мере, ванадий, молибден и алюминий являются непременными компонентами псевдо-β-титановых сплавов, разработанных в последнее время как в нашей стране, так и за рубежом, что и обеспечивает их высокий комплекс механических свойств.

К достоинствам псевдо-β-сплавов следует отнести:

а) *Сравнительно легкую обрабатываемость давлением в процессе производства полуфабрикатов.* Из-за сравнительно низкой температуры Ac_3 достаточно большое, оптимальное для горячей обработки

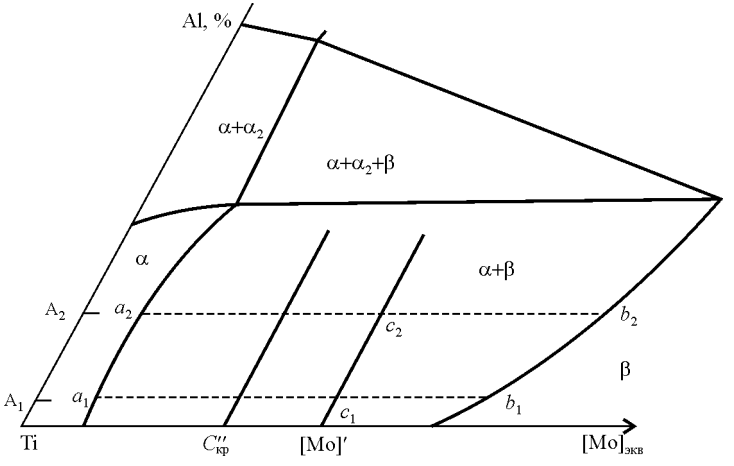


Рис. 4.40. Схема определения количества выделяющейся при старении α-фазы в псевдо-β-сплавах системы Ti–Al–$[Mo]_{экв}$

давлением, количество β-фазы может быть достигнуто при сравнительно невысоких температурах, поэтому напряжения течения металла при горячей деформации псевдо-β-сплавов невелики. В связи с этим обработка давлением псевдо-β-сплавов, в том числе и в изотермических условиях, осуществляется сравнительно легко. Эти факторы приводят к снижению стоимости производства полуфабрикатов как из-за уменьшения энергетических расходов, так и в результате возможности применения менее дорогостоящих инструментальных материалов.

б) *Высокую технологическую пластичность в закаленном состоянии*. Это связано с тем, что β-фаза, имеющая объемноцентрированную кубическую решетку, по своей природе более пластична, чем гексагональная α-фаза примерно такой же степени легированности. В закаленном состоянии β-сплавы имеют невысокую прочность, большое относительное удлинение и поперечное сужение и поэтому хорошо обрабатываются давлением. Из лучших закаленных β-сплавов можно получать изделия холодной деформацией.

в) *Большой эффект термического упрочнения*, что связано с большим пересыщением закаленной β-фазы. Распад пересыщенной β-фазы при старении обеспечивает повышение прочности сплавов в 1,5–1,7 раза.

г) *Высокую прокаливаемость*. Сплавы прокаливаются практически при всех сечениях промышленных полуфабрикатов.

д) *Более удачное*, по сравнению со сплавами других классов, *сочетание механических и эксплуатационных свойств*: высокой прочности, удовлетворительной пластичности, вязкости разрушения, сопротивления коррозионному растрескиванию.

е) *Высокую коррозионную стойкость, особенно при большом содержании молибдена*.

ж) *Малую склонность* β-титановых сплавов *к водородной хрупкости*.

Недостатки β-титановых сплавов: а) невысокая термическая стабильность, в результате чего их нельзя применять для длительной работы при температурах выше 350 °С; б) затруднения при сварке, обусловленные ростом зерна в околошовной зоне и ликвацией в сварном соединении; в) большой разброс механических свойств, вызванный химической неоднородностью сплавов в связи с высокой степенью их легирования и большой чувствительностью процесса старения к содержанию примесей внедрения; г) сравнительно высокая плотность (4,7...5,0 г/см^3).

На свойства псевдо-β-сплавов примеси внедрения оказывают большее влияние, чем на свойства α- и (α + β)-сплавов. При повышенных их содержаниях, в частности кислорода, в структуре закаленных сплавов появляются строго ориентированные игольчатые выделения α-фазы, которые служат концентраторами напряжений.

При старении кислород и азот переходят в α-фазу и сильно охрупчивают ее. Кислород сильно ускоряет эвтектоидный распад β-фазы и может быть причиной появления по границам зерен интерметаллидов, что отрицательно влияет на пластичность сплавов.

Содержание углерода в псевдо-β-сплавах также должно быть более строго регламентировано, чем в α- и (α + β)-сплавах, поскольку растворимость углерода в β-фазе меньше, чем в α-фазе. Содержание углерода в β-сплавах, предназначенных для изготовления сварных конструкций, не должно превышать 0,03% (по массе).

Титановые β-сплавы с термодинамически устойчивой β-фазой можно получить лишь на основе таких систем, в которых легирующие элементы имеют объемноцентрированную кубическую решетку при комнатной температуре. К таким элементам принадлежат ванадий, молибден, ниобий, тантал и вольфрам. Однако стабильные β-фазы в этих сплавах образуются при таких высоких концентрациях компонентов, что титановые сплавы теряют основное их преимущество, а именно, сравнительно малую плотность. Поэтому титановые сплавы со стабильной β-фазой не получили широкого промышленного применения.

4.16. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ α-ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

Применяемые в настоящее время промышленные α-титановые сплавы (см. табл. 4.3) можно разбить на четыре группы. К *первой группе* (Ti–*A*) относятся двойные сплавы системы Ti–Al. Из сплавов этой группы в промышленном масштабе применяется лишь один сплав ВТ5, содержащий помимо титана 5% алюминия. Он отличается более высокими прочностными свойствами по сравнению с титаном, но его технологичность невелика. Сплав деформируется только в горячем состоянии. В настоящее время он применяется только для фасонного литья, в этом случае его маркируют как ВТ5Л.

Ко второй группе (Ti–*A*–*N*) принадлежат сплавы, легированные помимо алюминия нейтральными упрочнителями: оловом и цирконием. Олово и цирконий улучшают технологические свойства сплавов титана с алюминием, замедляют их окисление и повышают сопротивление ползучести. Из сплавов этой группы наибольшее распространение имеет сплав ВТ5-1, содержащий около 5% Al и 2,5% Sn. Этот сплав обладает значительной прочностью (см. табл. 4.5), мало чувствителен к надрезу, имеет удовлетворительный предел выносливости, сохраняет значительную жаропрочность до температур, не превышающих 450 °С; хорошо сваривается без охрупчивания шва и околошовной зоны. Сплав термически стабилен, термической обработкой не упрочняется.

Из титановых сплавов его считают наилучшим для применения при криогенных температурах и рекомендуют для изготовления дета-

лей, работающих до температуры жидкого водорода. При применении этого сплава для работы при криогенных температурах содержание примесей внедрения должно быть сведено к минимуму, так как они вызывают хладноломкость. Состав сплава с пониженным содержанием примесей внедрения обозначают ВТ5-1кт.

К этой же группе относится сплав ПТ-7М, легированный в среднем 2,25% Al и 2,5% Zr, предназначенный в основном для производства труб.

Третья группа представлена сплавами, легированными алюминием и изоморфными β-стабилизаторами (V, Nb, Mo) в пределах их растворимости в α-фазе. При понижении температуры до жидкого азота эти сплавы (АТ2, АТ2-2, АТ2-3) сохраняют α-фазу и высокую пластичность, не переходя в хрупкое состояние.

Четвертую группу составляют дисперсионно-твердеющие α-сплавы. К этой группе относится английский сплав Ti + 2,5% Cu, в котором содержание меди соответствует ее предельной растворимости в α-Ti. В отожженном и в закаленном состоянии сплав малопрочен и пластичен и имеет такую же технологичность, как и технический титан. При старении сплав упрочняется на 30...50% за счет дисперсионного твердения и приобретает временное сопротивление разрыву 750...800 МПа. Из сплава Ti + 2,5% Cu в Англии поставляют листы и полосы. Этот сплав сваривается, причем пластичность сварного соединения практически такая же, как у основного металла.

4.17. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ ПСЕВДО-α-СПЛАВЫ

Псевдо-α-сплавы (см. табл. 4.3) можно подразделить на четыре группы. К *первой группе* (Ti–A–$B_э$) относятся сплавы, в которые помимо алюминия введены эвтектоидообразующие β-стабилизаторы в количествах, близких к их предельной растворимости. Структура этих сплавов при комнатной температуре представлена α-фазой и небольшим количеством (1...5%) β-фазы. Эту группу представляют сплавы системы Ti–Al–Mn (ОТ4-0; ОТ4-1; ОТ4), образующие своеобразную цепочку составов. При близком оптимальном содержании марганца в этих сплавах меняется концентрация алюминия, что позволяет получить большой диапазон свойств. Вместе с тем такая цепочка облегчает шихтовку сплавов и использование отходов.

Сплавы системы Ti–Al–Mn с малым содержанием алюминия не отличаются высокой прочностью (см. табл. 4.6), но обладают высокой технологической пластичностью. Они хорошо деформируются в горячем и в холодном состоянии и предназначены в основном для изготовления листов, лент и полос. Из них получают также плиты, поковки, прутки, трубы и профили. Листовая штамповка деталей простой формы может производиться в холодном состоянии; при

штамповке деталей сложной формы необходим подогрев до 500 °С. Сплавы хорошо свариваются всеми видами сварки, причем прочность и пластичность сварного соединения практически одинаковы с основным металлом.

С повышением содержания алюминия и марганца в этой серии сплавов прочность их возрастает, а пластичность и технологичность ухудшаются. Сплавы типа ОТ4 применяют в отожженном состоянии для изготовления деталей, работающих до температуры 350 °С и изготавливаемых с применением сварки, штамповки и гибки. Недостатки сплавов этого типа: а) сравнительно невысокая прочность; б) очень большая склонность к водородной хрупкости.

Высокое сочетание механических свойств характерно для комплексно легированных сплавов пятикомпонентной системы Ti–Al–Cr–Fe–Si (сплавы серии АТ). Эти сплавы также образуют цепочку составов; при постоянной концентрации суммы элементов Cr, Fe, Si (примерно 1,5%) они имеют переменное содержание алюминия. Сплав АТ3 содержит 3%, АТ4 – 4%, АТ6 – 6% Al. В сплавах этой серии нет дефицитных легирующих элементов. Сплавы серии АТ обладают достаточно высоким временным сопротивлением разрыву при удовлетворительной пластичности; они более жаропрочны, чем сплавы системы Ti–Al–Mn, но менее технологичны.

Вторую группу (Ti–A–$B_и$) составляют сплавы, легированные алюминием и небольшими добавками изоморфных β-стабилизаторов, в частности, ПТ3В и сплавы серии ОТ4В: (ОТ4-1В; ОТ4В), отличающиеся от сплавов типа ОТ4 заменой марганца на ванадий. Содержание ванадия в сплавах серии ОТ4В выбрано бóльшим, чем марганца в ОТ4, потому что первый элемент оказывает менее интенсивное β-стабилизирующее действие, чем второй. Сплавы системы Ti–Al–V отличаются от сплавов Ti–Al–Mn меньшей склонностью к водородной хрупкости и вместе с тем обладают такой же высокой технологичностью при обработке давлением, как и сплавы серии ОТ4.

К *третьей группе* (Ti–A–$B_и$–$B_э$–N) можно отнести комплексно-легированные сплавы, содержащие алюминий, β-стабилизаторы и нейтральные упрочнители. К этой группе принадлежат сплавы ВТ20 и ВТ18У.

Сплав ВТ20 разрабатывали как более прочный листовой сплав по сравнению с ВТ5-1. Гарантированное временное сопротивление разрыву листов из сплава ВТ20 составляет 950 вместо 750 МПа для сплава ВТ5-1 при практически одинаковом относительном удлинении и поперечном сужении (см. табл. 4.6). Упрочнение сплава ВТ20 обусловлено его легированием, помимо алюминия, цирконием и небольшими количествами молибдена и ванадия. Технологическая пластичность сплава ВТ20 ниже, чем сплавов типа ОТ4 (ОТ4В), из-за большого содержания алюминия. Тем не менее, он хорошо деформируется в горячем состоянии и поставляется в виде листов, плит,

прутков, профилей, поковок, штамповок. Листовую штамповку сплава можно проводить лишь при 800...900 °С. Сплав ВТ20 отличается высокой жаропрочностью. Он хорошо сваривается, прочность сварного соединения равна прочности основного металла. Сплав предназначен для изготовления изделий, работающих длительное время при температурах до 450...500 °С. Он довольно широко применяется для изготовления ответственных сварных самолетных конструкций.

Сплав ВТ18У относится к наиболее жаропрочным титановым сплавам; он может длительно работать при температурах 550...600 °С (см. рис. 4.39). Высокая жаропрочность сплава обусловлена большим содержанием в нем алюминия, циркония и олова с эквивалентом по алюминию, близким к оптимальному значению (~ 9%). Повышению характеристик жаропрочности способствуют также небольшие количества молибдена и ниобия. Сплав легирован небольшим количеством кремния, существенно повышающим жаропрочность. В отличие от других псевдо-α-сплавов сваривается сплав ВТ18У плохо. Его технологическая пластичность невысока. Он предназначен для изготовления прутков, поковок и штамповок. Из него получают также листы, что, однако, связано с преодолением больших технологических затруднений.

К *четвертой группе* (Ti–N–$B_и$) можно отнести сплавы, легированные нейтральными упрочнителями (обычно цирконием) и β-стабилизаторами (Nb, V, Mo) в количествах, близких к их предельной растворимости в α-фазе. К сплавам этой группы принадлежит АТ2-1. При комнатной температуре его структура представлена α-фазой и небольшими количествами β-фазы. Этот сплав, как и α-сплавы типа АТ2, сохраняет высокую пластичность и ударную вязкость при криогенных температурах вплоть до температуры жидкого водорода.

Большинство псевдо-α-титановых сплавов применяют в отожженном состоянии. Поскольку легирующие компоненты, как правило, повышают температуру начала рекристаллизации, то для сплавов рекомендуют более высокую температуру отжига, чем для титана.

4.18. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ (α + β)-СПЛАВЫ

Химический состав и механические свойства основных серийных (α+ β)-сплавов приведены в табл. 4.3 и 4.6. По типу легирующих элементов (α + β)-сплавы можно разбить на три группы.

К *первой группе* (Ti–A–$B_и$) можно отнести сплавы, легированные алюминием и изоморфными β-стабилизаторами. Классическим сплавом этого типа является ВТ6 и родственные ему зарубежные сплавы титана с 6% Al и 4% V.

Сплавы типа ВТ6 (Ti–6Al–4V) относятся к числу наиболее распространенных за рубежом титановых сплавов. Сплав Ti–6Al–4V используется для изготовления крупногабаритных сварных и сборных конструкций летательных аппаратов, для изготовления баллонов, работающих под внутренним давлением в широком интервале температур от –196 до +450 °С, и целого ряда других конструктивных элементов. По данным зарубежной печати, около 50% используемого в авиакосмической промышленности титана приходится на сплав Ti–6Al–4V, аналогом которого являются отечественные сплавы типа ВТ6.

Такое широкое распространение сплава Ti–6Al–4V объясняется удачным его легированием. Из изотермических сечений диаграммы состояния Ti–Al–V (рис. 4.41) следует, что при достаточно высоких температурах структура сплава ВТ6 представлена β-фазой, при 800 °С примерно равными количествами α- и β-фаз, а при 550 °С в структуре сплава должно быть всего около 5% β-фазы. Однако равновесие при температурах ниже 600 °С устанавливается очень долго, и поэтому в реальных условиях содержание β-фазы в сплаве ВТ6 в отожженном состоянии составляет около 10%.

Алюминий в сплавах системы Ti–Al–V повышает прочностные и жаропрочные свойства, а ванадий относится к числу тех немногих легирующих элементов в титане, которые повышают не только проч-

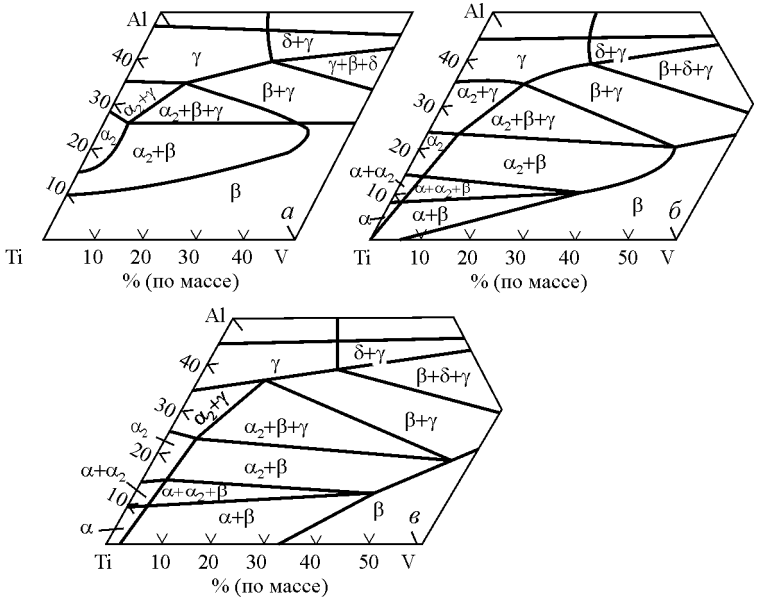


Рис. 4.41. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Ti–Al–V при 1000 (*а*), 800 (*б*) и 550 °С (*в*) (И.И. Корнилов и М.А. Волкова)

ностные свойства, но и пластичность. Благоприятное влияние ванадия на пластические свойства титановых сплавов связано с его специфическим влиянием на параметры решетки α-титана. Большинство легирующих элементов (Al, Cr, Mn, Fe и др.) в титане увеличивают соотношение осей *c/a* и приближают его к теоретическому значению 1,633, что затрудняет скольжение по призматическим плоскостям и снижает пластичность. Ванадий, наоборот, уменьшает соотношение осей *c/a* и тем самым повышает способность α-фазы к пластической деформации. Помимо этого, ванадий затрудняет образование сверхструктуры α_2-фазы и поэтому в сплавах системы Ti–Al–V можно допускать бóльшие количества алюминия без опасения охрупчивания материала при длительной эксплуатации, чем в двойных сплавах Ti–Al.

Наряду с высокой удельной прочностью, сплавы этого типа обладают меньшей чувствительностью к водороду по сравнению со сплавами ОТ4 и ОТ4-1, низкой склонностью к солевой коррозии и хорошей технологичностью.

Сплавы хорошо деформируются в горячем состоянии. Из сплавов типа ВТ6 получают прутки, трубы, профили, поковки, штамповки, плиты, листы. Он сваривается всеми традиционными видами сварки, в том числе и диффузионной. При электроннолучевой сварке прочность сварного шва практически равна прочности основного материала.

Сплавы типа ВТ6 применяют в отожженном и в термически упрочненном состоянии. Отжиг листов, тонкостенных труб, профилей и деталей из них обычно проводят при 750...800 °С с последующим охлаждением на воздухе или с печью; отжиг прутков, поковок, штамповок и других крупногабаритных полуфабрикатов и деталей из них – при 750...900 °С. Сварные соединения подвергают отжигу для снятия напряжений при температурах 600...650 °С длительностью не менее часа.

Термическое упрочнение сплавов типа ВТ6 состоит из закалки с температур 880...950 °С и старения при 450...550 °С в течение 2...4 ч, что обеспечивает некоторое повышение прочностных характеристик при незначительном падении пластичности (табл. 4.7).

В нашей стране выпускается несколько разновидностей сплава ВТ6 (ВТ6; ВТ6с; ВТ6ч; ВТ6к; ВТ6кт); их состав приведен в табл. 4.8 в сопоставлении с данными для американских сплавов Ti-6Al-4V и Ti-6Al-4V *ELI*. Сплавы ВТ6кт и Ti-6Al-4V *ELI* отличаются от остальных марок, главным образом, меньшим содержанием примесей внедрения и предназначены для применения при криогенных температурах, вплоть до температуры жидкого азота, а также при необходимости обеспечения повышенной вязкости разрушения и высокого сопротивления солевой коррозии. Сплав ВТ6ч стал основным среди титановых материалов в самолетах нового поколения, разрабатываемых АНТК им. А.Н. Туполева.

Таблица 4.7. Механические свойства промышленных (α+β)- и β-титановых сплавов (гарантированные свойства)

Сплав	Полуфабрикат	После отжига				После закалки и старения			
		$\sigma_в$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU, Дж/см^2	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU, Дж/см^2
			не менее				не менее		
ВТ6	Пр	900...1050	10	30	40	1050...1150	7	20	25
ВТ14	Пр	900...1050	10	35	50	1080...1250	6	12	30
ВТ3-1	Пр	1000...1200	10	25	30	1150...1250	6	20	30
ВТ8	Пр	1000...1200	9	30	30	≥ 1200	6	20	20
ВТ9	Пр	1050...1250	9	30	30	≥ 1200	6	20	20
ВТ16	Пр	830...950	14	60	50	1050...1250	12	50	–
ВТ23	Пр	1000...1150	10	30	35	1200...1300	8	20	25
ВТ22	Пр	1100...1250	10	35	30	1200...1350	5	25	–
ВТ30	Л	700...750	30	–	–	1200...1400	8	–	–
ВТ19	Л	900...1050	9	–	–	1350...1500	3	–	–
ВТ32	Л	850...900	20	–	–	1200...1300	6	–	–
ВТ35	Л	750...900	12	–	–	1130...1275	6	–	–

Примечание. Пр – пруток. Л – лист.

Сплавы этой группы, например ВТ14 и ВТ16, могут содержать не один, а несколько изоморфных β-стабилизаторов.

Сплав ВТ14, относящийся к системе Ti–Al–Mo–V, в отожженном состоянии имеет двухфазную (α + β)-структуру, причем содержание β-фазы составляет около 10%. После закалки с температур выше Ac_3 структура сплава представлена α'-фазой, так что по структуре в закаленном состоянии сплав ВТ14 относится к мартенситному классу.

Сплав ВТ14 применяют в отожженном и в термически упрочненном состоянии. Сплав ВТ14 предназначен для получения листов, прутков, профилей, поковок и штамповок. Листы из сплава ВТ14 удовлетворительно штампуются в нагретом и холодном состоянии; из листов этого сплава можно изготовить всевозможные листовые детали. Сплав удовлетворительно сваривается всеми видами сварки и

Таблица 4.8. Химический состав сплавов типа ВТ6, % (по массе)

Марка сплава	Легирующие элементы		Примеси, не более					
	Al	V	Fe	Si	O	C	N	H
ВТ6	5,3...6,8	3,5...5,3	0,30	0,10	0,20	0,08	0,04	0,015
ВТ6ч	5,5...6,75	3,5...4,5	0,40	0,07	0,16	0,10	0,05	0,015
ВТ6с	5,3...6,8	3,5...5,0	0,30	0,10	0,20	0,08	0,04	0,015
ВТ6кт	5,5...6,5	3,5...4,5	0,20	0,05	0,12	0,05	0,03	0,006
Ti–6Al–4V	5,5...6,75	3,5...4,5	0,40	–	0,20	0,10	0,05	*
T1–6Al–4V *ELI*	5,5...6,5	3,5...4,5	0,25	–	0,13	0,08	0,05	0,015

*Для прутков и поковок – 0,0125; для листов – 0,015.

поэтому применяется для изготовления сварных конструкций из листового материала как в отожженном, так и в термически упрочненном состоянии. Сплав предназначен для изготовления нагруженных деталей, работающих до 400 °С.

Сплав ВТ16 относится к той же системе Ti–Al–Mo–V, что и сплав ВТ14, но отличается от последнего меньшим содержанием алюминия и бóльшим содержанием β-стабилизаторов. В соответствии с этим по сравнению со сплавом ВТ14 в структуре сплава ВТ16 в отожженном состоянии больше β-фазы (10% в первом и 30...40% во втором). После закалки с температур выше Ac_3 структура сплава ВТ16 представлена α"-фазой, так что по структуре в закаленном состоянии он относится к мартенситному классу.

Благодаря высокому содержанию β-фазы отожженный сплав ВТ16 обладает высокой пластичностью и технологичностью (см. табл. 4.6 и 4.7). Он хорошо деформируется как в горячем, так и в холодном состоянии, что обусловлено не только большим количеством β-фазы, но и малым содержанием алюминия.

Сплав ВТ16 предназначается главным образом для изготовления деталей крепления – болтов, винтов, заклепок и т.п. Основным видом полуфабриката, изготавливаемого из этого сплава, является пруток диаметром от 4 до 20 мм, полученный прокаткой или волочением. Детали крепления небольшого диаметра получают из отожженных прутков холодной высадкой и применяют в деформационно-упрочненном состоянии, а большого диаметра – теплой или горячей высадкой с последующим термическим упрочнением путем закалки и старения.

Закалку сплава осуществляют после нагрева до температур 800...820 °С с охлаждением в воде, в результате чего фиксируются α'-, α"- и β-фазы. Закаленный сплав ВТ16 отличается средней прочностью, малым пределом текучести и высокой пластичностью ($\sigma_в$ = 900 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 450...500 МПа, $\delta \geq 20\%$). В результате старения при 540...570 °С он эффективно упрочняется ($\sigma_в$ = 1250 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1100 МПа, δ = 10%), что обусловлено большим количеством метастабильных α"- и β-фаз, распадающихся при старении. Сплав ВТ16 мало чувствителен к надрезам и перекосам и обладает высоким сопротивлением срезу ($\sigma_{ср} \geq 700$ МПа).

Сплав ВТ16 хорошо сваривается; сварные соединения, выполненные из этого сплава, отличаются высокой пластичностью непосредственно после сварки.

Вторую группу (Ti–A–$B_и$–N–Si) составляют сплавы, легированные алюминием, изоморфными β-стабилизаторами, кремнием и иногда нейтральными упрочнителями (в частности, цирконием). Сплавы этой группы содержат довольно много алюминия (6...7%), а также кремний и цирконий, которые, как и алюминий, повышают сопротивление ползучести и длительную прочность, и поэтому относятся к жаропрочным.

Сплав этой группы ВТ8 (см. табл. 4.3) легирован молибденом, алюминием и небольшими количествами кремния. Его структура в отожженном состоянии представлена α-фазой и β-фазой (10%). В сплавах системы Ti–Al–Mo молибден затрудняет образование сверхструктуры α_2-фазы, причем его действие в этом отношении сильнее, чем ванадия. Однако по технологическим свойствам сплавы Ti–Al–Mo уступают сплавам системы Ti–Al–V.

Сплав ВТ8 обычно подвергают изотермическому отжигу и реже двойному. Для дополнительного упрочнения применяют закалку и старение. Сплав ВТ8 обладает высокой термической стабильностью; удовлетворительная пластичность (не ниже исходной) сохраняется при выдержке до 600 ч при температуре до 500 °С. Он обладает высоким сопротивлением ползучести и по длительной прочности превосходит сплав ВТ6, что обусловлено более высоким содержанием в нем алюминия и дополнительным легированием кремнием. Сплав ВТ8 плохо сваривается, недостаточно технологичен и рекомендуется в основном в качестве ковочного материала. Сплав применяют в отожженном и в термически упрочненном состоянии при температурах до 450...500 °С.

Сплав ВТ9 отличается от ВТ8 дополнительным легированием цирконием. Введение циркония в сплавы системы Ti–Al–Mo–Si приводит к повышению прочности почти без снижения пластичности при сохранении достаточно высокой термической стабильности. Ввиду благоприятного влияния циркония и высокого содержания алюминия сплав ВТ9 более жаропрочен, чем другие (α + β)-титановые сплавы (см. рис. 4.39). Его технологические характеристики такие же, как у сплава ВТ8. Сплав ВТ9 удовлетворительно деформируется при высоких температурах (1100...850 °С) и из него изготавливают поковки, штамповки и прутки, для получения листовой продукции он недостаточно технологичен. Сплав может работать до 500 °С.

К этой же группе относятся комплекснолегированные сплавы ВТ25У и ВТ36. Они обладают повышенными характеристиками жаропрочности, что обусловлено повышенным содержанием алюминия и дополнительным легированием нейтральными упрочнителями, β-стабилизаторами и кремнием. Сплав ВТ25У по длительной прочности в интервале температур 300...500 °С превосходит все другие жаропрочные сплавы (см. рис. 4.39).

К *третьей группе* относятся сплавы, легированные алюминием, изоморфными и эвтектоидообразующими β-стабилизаторами, представленными как переходными, так и непереходными элементами (обычно кремнием). Отличие сплавов этой группы от предыдущей заключается в том, что при повышенных температурах β-фаза в них может распадаться по эвтектоидной реакции, что вызывает их охрупчивание. Высоколегированные сплавы этой группы содержат много

β-фазы (до 50% в отожженном состоянии). Поэтому сплавы третьей группы сохраняют жаропрочные свойства до меньших температур по сравнению со сплавами второй группы.

Типичный представитель этой группы – сплав ВТ3-1, относящийся к системе Ti–Al–Cr–Mo–Fe–Si (см. табл. 4.3). Сплав ВТ3-1 обычно подвергают изотермическому отжигу, после которого он приобретает (α + β)-структуру с содержанием ~ 15% β-фазы. Такой отжиг обеспечивает наиболее высокую термическую стабильность и максимальную пластичность. После простого отжига сплав имеет бóльшую прочность, чем после изотермического, но меньшую пластичность и термическую стабильность. Сплав подвергают также двойному отжигу и упрочняющей термической обработке. Он предназначен для длительной работы при 400...450 °С; это жаропрочный сплав с довольно высокой длительной прочностью (см. рис. 4.39). Из него изготовляют прутки, профили, плиты, поковки, штамповки. Долгое время сплав ВТ3-1 был наиболее распространенным в нашей стране титановым сплавом, но в настоящее время его вытесняет сплав ВТ6.

Сплав ВТ23 относится к системе Ti–Al–V–Mo–Cr–Fe (см. табл. 4.3). Это среднелегированный (α + β)-сплав мартенситного класса, приобретающий после закалки из β-области структуру α"-мартенсита. Сплав легко обрабатывается давлением и поставляется преимущественно в виде листов. Сплав хорошо подвергается ковке и штамповке. Сплав ВТ23 отличается высокой технологической пластичностью, что позволяет при изготовлении из него деталей применять вытяжку, отбортовку и другие операции обработки давлением. Он хорошо сваривается, прочность сварных соединений из сплава ВТ23 выше, чем у сплавов ВТ14 и ВТ16. Сварные соединения при высокой прочности сохраняют удовлетворительную пластичность.

Сплав ВТ23 предназначен для применения в отожженном и в термически упрочненном состоянии. Для промышленного производства полуфабрикатов рекомендован отжиг при 740...760 °С с последующим охлаждением на воздухе. После такого отжига сплав обладает максимальной пластичностью при минимальной прочности (см. табл. 4.7). В отожженном состоянии сплав содержит около 30% β-фазы. Упрочняющая термическая обработка состоит в закалке с температур 780...800 °С и старении при 450...520 °С в течение 6...10 ч, что обеспечивает сплаву высокое временное сопротивление разрыву при удовлетворительной пластичности (см. табл. 4.7).

Сплав ВТ22 относится к сильнолегированным высокопрочным сплавам системы Ti–Al–V–Mo–Cr–Fe (см. табл. 4.3). По содержанию β-стабилизирующих элементов сплав ВТ22 близок к второй критической концентрации ($K_\beta \approx 1{,}0$). Структура и свойства сплава ВТ22 сильно зависят от колебания химического состава в пределах, установленных техническими условиями. В зависимости от содержа-

ния легирующих элементов его структура после закалки из β-области может быть представлена или одной β-фазой, или β-фазой и мартенситом. Таким образом, по структуре в закаленном состоянии – это сплав переходного класса.

Сплав обладает хорошей технологической пластичностью при горячей обработке давлением; из него получают прутки, профили, трубы, поковки, штамповки, плиты. Сплав удовлетворительно сваривается сваркой плавлением, аргоно-дуговой сваркой, сваркой под флюсом, роликовой и точечной сваркой. После сварки необходимо проводить отжиг для повышения комплекса механических свойств сварного соединения.

Сплав ВТ22 применяют в отожженном и в термически упрочненном состоянии. Структура отожженного сплава ВТ22 представлена примерно равными количествами α- и β-фаз, и поэтому он относится к самым прочным титановым сплавам в отожженном состоянии (см. табл. 4.6 и 4.7). Его прочностные свойства в отожженном состоянии такие же, как у сплавов ВТ6, ВТ3-1, ВТ14 после закалки и старения. Это открывает новые возможности использования титановых сплавов в крупногабаритных изделиях, когда упрочняющая термическая обработка затруднена. Из сплава ВТ22 могут быть изготовлены поковки и штамповки массой в несколько тонн. Дополнительное упрочнение сплава ВТ22 может быть достигнуто закалкой с температур 700...760 °С и старением при 500...560 °С в течение 8...16 ч (см. табл. 4.7). Сплав прокаливается насквозь в сечениях до 200 мм.

Сплав применяют в основном в виде поковок и штамповок. Он предназначен для получения высоконагруженных деталей и конструкций, длительно работающих до температур 350...400 °С.

Сплав ВТ22И отличается от ВТ22 меньшим содержанием алюминия (3% вместо 5%). Поэтому по сравнению со сплавом ВТ22 он обладает лучшей технологичностью при обработке давлением. Так, в частности, из него можно получать точные штамповки методом изотермического деформирования с малыми скоростями.

4.19. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ ПСЕВДО-β- И β-СПЛАВЫ

Разработанные к настоящему времени псевдо-β-титановые сплавы можно разделить на две группы: а) сплавы, легированные β-стабилизаторами и нейтральными упрочнителями; б) сплавы, легированные алюминием, β-стабилизаторами, а в некоторых случаях и нейтральными упрочнителями.

Типичный представитель *первой группы* – сплав ВТ30 (β – III), легированный молибденом, цирконием и оловом (см. табл. 4.3) и близкий по составу к второй критической концентрации ($[Mo]_{экв} \approx 11\%$;

$K_\beta \approx 1$). По классификации С.Г. Глазунова и В.Н. Моисеева, это сплав переходного класса.

Сплав ВТ30 обладает высокой технологической пластичностью в закаленном состоянии; в этом состоянии он хорошо поддается холодной обработке давлением. Сплав закаливают с температуры 800 °С, а затем подвергают старению при 530 °С в течение примерно 8 ч. Отличительная его особенность – большая разница в прочностных свойствах в закаленном состоянии и после старения. Его временное сопротивление разрыву составляет 650...750 МПа после закалки, а после старения достигает 1400...1600 МПа. Эти особенности сплава обусловлены, во-первых, отсутствием в его составе алюминия (алюминий уменьшает технологическую пластичность), во-вторых, легированием цирконием и оловом. Цирконий и олово мало влияют на прочностные свойства закаленных β-сплавов, но существенно повышают эффект старения, что, по-видимому, обусловлено упрочнением α-фазы этими элементами.

Из сплава ВТ30 можно получить листы, фольгу, прутки, проволоку. Однако этот сплав не нашел промышленного применения, главным образом из-за трудностей введения молибдена и олова в слиток. Тугоплавкие металлы (Mo, V, Nb и др.) обычно вводят в шихту в виде лигатур Mo–Al, V–Al, Nb–Al с приемлемыми температурами плавления и пониженной плотностью. В данном случае этот способ введения молибдена в слиток исключен, так как в составе сплава нет алюминия. Трудности введения олова обусловлены его легкоплавкостью.

Вторую группу составляют сплавы ВТ19, ВТ35, ВТ32 (см. табл. 4.3). Сплав ВТ35 относится к системе Ti–Al–V–Cr–Sn–Zr–Mo, коэффициент β-стабилизации $K_\beta = 1{,}6$ ($[Mo]_{экв} = 17{,}7\%$). По составу он близок к американскому сплаву Ti-15-3 (Ti–15V–3Cr–3Sn–3Al), который считается одним из наиболее перспективных псевдо-β-сплавов.

Легирование сплава ВТ35 алюминием облегчает преодоление технологических трудностей при литье слитков, способствует подавлению $\beta \rightarrow \omega$-превращения, увеличивает эффект старения из-за растворного упрочнения выделяющейся при старении α-фазы, понижает плотность сплава. Стабилизация β-фазы ванадием, а не молибденом, обеспечивает меньшую плотность сплава и бóльшую удельную прочность. Хром и молибден дополнительно гарантируют невозможность образования ω-фазы, так как повышают $[Mo]_{экв}$ до значений свыше третьей критической концентрации (см. рис. 4.20). При содержании в сплаве 3% хрома не было обнаружено эвтектоидного распада β-фазы. И, наконец, олово и цирконий повышают технологичность сплава при холодной деформации, подавляют образование ω-фазы и увеличивают эффект старения из-за упрочнения α-фазы.

В отожженном и в закаленном состоянии сплав ВТ35 обладает сравнительно небольшой прочностью при высокой технологичности и пластичности (см. табл. 4.7). В закаленном состоянии сплав подвергается холодной штамповке с большими степенями вытяжки. Варьируя режимы закалки и старения, можно получить широкий диапазон механических свойств ($\sigma_в$ = 1100...1400 МПа; δ = 18...4%). Гарантированные свойства сплава ВТ35 после старения по промышленным режимам приведены в табл. 4.7.

Хотя сплав ВТ35 предназначен в основном для производства листов, из него можно получать плиты, прутки, трубы, поковки. Сплав предназначен для изготовления ответственных деталей самолетостроения, длительно работающих до температур 260...300 °С.

Сплав Ti-15-3, являющийся близким аналогом сплава ВТ35, не склонен к коррозионному растрескиванию, по крайней мере, в соленой воде, обладает высокой выносливостью при циклических нагрузках, стабильностью и воспроизводимостью механических свойств.

Сплав ВТ19 системы Ti–Al–V–Mo–Cr–Zr с коэффициентом β-стабилизации 1,45 ($[Mo]_{экв}$ = 17,2%) обладает лучшим комплексом технологических и механических свойств по сравнению с ВТ30. Он достаточно технологичен как при горячей, так и при холодной обработке давлением. Этот сплав поставляется в виде поковок, штамповок, прутков, плит и листов толщиной 10...0,8 мм. В закаленном и в отожженном состоянии он обладает невысокими прочностными характеристиками (см. табл. 4.7). В результате старения его прочностные свойства могут быть значительно повышены.

Сплав ВТ32 системы Ti–Al–V–Mo–Cr–Fe относится к наиболее сильно β-стабилизированным отечественным псевдо-β-сплавам ($K \approx$ $\approx$ 1,8; $[Mo]_{экв}$ = 18,5%). В этом сплаве β-фаза настолько стабильна, что она не распадается даже при охлаждении в выключенной печи. По стандартным механическим свойствам он не сильно отличается от сплава ВТ35.

В нашей стране производят лишь два β-сплава (4201 и 42014), для которых характерно большое содержание молибдена (29...35%) (см. табл. 4.3). Эти сплавы отличаются высокой коррозионной стойкостью. В ряде случаев они могут заменять тантал, коррозионностойкие никелевые сплавы и даже золото и платину. Сплавы отличаются высокой технологической пластичностью, хорошо свариваются всеми видами сварки. Они поставляются в виде плит, листов, ленты, фольги, поковок, штамповок, труб, профилей.

4.20. ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ

Хотя первые фасонные отливки из титана были получены еще в первые годы его технического применения, промышленное освоение

фасонного литья из титана и его сплавов длилось долгие годы. Трудности производства фасонных отливок из титана обусловлены его высокими скоростями взаимодействия со всеми известными формовочными и огнеупорными материалами, а также с газами. Поэтому плавка и заливка титановых сплавов ведутся в вакууме, а материал формы выбирают с таким расчетом, чтобы ее взаимодействие с расплавленным металлом было минимальным.

Литейные свойства титана и его сплавов достаточно высоки. Их линейная усадка невелика (~ 1...2%). Вследствие малого интервала кристаллизации титановые сплавы имеют высокую жидкотекучесть и обеспечивают получение плотных отливок. Жидкотекучесть сплавов ухудшается с увеличением интервала кристаллизации.

Для фасонного литья применяют титан и его сплавы, которые по составу практически совпадают с аналогичными деформируемыми сплавами (табл. 4.9). В литейных сплавах допускается большее содержание примесей по сравнению с деформируемыми сплавами.

Наиболее широко используют α-сплав ВТ5Л, что обусловлено высокими литейными свойствами, простотой технологии получения из него отливок, распространенностью и доступностью единственного в нем легирующего элемента алюминия, удовлетворительной пластичностью и ударной вязкостью отливок, более высокой циклической выносливостью по сравнению с титаном и литейными (α + + β)-сплавами. Структура сплава ВТ5Л представлена в основном пластинчатыми зернами α-фазы внутри исходного β-зерна. Сплав не склонен к образованию горячих трещин, хорошо сваривается. Сплав

Таблица 4.9. Средний химический состав и гарантированные механические свойства литейных титановых сплавов

Марка сплава	Химический состав, % (по массе), титан – остальное					Механические свойства (не менее)		
	Al	Mo	V	Si	прочие элементы	$\sigma_в$, МПа	δ,%	KCU, Дж/см^2
ВТ1Л	–	–	–	–	–	350	10	50
ВТ5Л	5	–	–	–	0,8 Zr	700	6	30
ВТ6Л	6	–	4	–	0,3 Zr	850	5	25
ВТ3-1Л	6	2,5	–	0,25	1,5 Cr; 0,4 Fe; 0,5 Sr	950	4	25
ВТ14Л	5,3	3,3	1,5	0,15	0,3 Zr; 0,6 Fe	900	5	20
ВТ8Л	6,5	3,3	–	0,3	0,5 Zr	–	–	–
ВТ9Л	6,5	3,3	–	0,3	1,5 Zr	930	4	20
ВТ20Л	6,5	1,5	1,5	–	2 Zr	900	5	30
ВТ35Л	3	–	15	–	3 Sn; 3 Cr	1100*	7...10	–
ВТ21Л	6,5	1,0	1,0	0,25	0,4 Cr; 5 Zr	1000	4	20

* После горячего изостатического прессования и упрочняющей термической обработки.

предназначен для фасонных отливок, длительно работающих до 400 °С. Его применяют также для создания сложных литосварных конструкций с повышенной надежностью в эксплуатации. Отливки из титана ВТ1Л и α-сплава ВТ5Л, как правило, не подвергают какой-либо термической обработке.

Сплав ВТ6Л отличается более высокими прочностными характеристиками по сравнению со сплавом ВТ5Л при почти такой же пластичности. Сплав ВТ6Л хорошо сваривается. Применение этого сплава обеспечивает создание надежных сварных конструкций в сочетании с деформированными полуфабрикатами из того же сплава. Для снятия остаточных напряжений отливки подвергают 1...2-ч отжигу, предпочтительнее вакуумному, при 750 °С.

Сплавы ВТ3-1Л, ВТ8Л и ВТ9Л являются литейным вариантом жаропрочных сплавов ВТ3-1, ВТ8 и ВТ9 и предназначены для изготовления литых деталей, работающих при температурах 500...550 °С. Сплав ВТ14Л представляет литейный вариант термически упрочняемого сплава ВТ14. Однако упрочняющую термическую обработку для сплава ВТ14Л не применяют, так как это приводит к резкому снижению пластичности отливок. Отливки из сплава ВТ14Л отжигают при 850 °С с последующим охлаждением с печью со скоростью 2...4 °С/мин, после чего он приобретает структуру, представленную α- и β-фазами. Литейные свойства сплава ВТ14Л хуже, чем у ВТ5Л. Механические и литейные свойства сплава ВТ20Л примерно такие же, как и у других (α + β)-сплавов, но жидкотекучесть несколько выше.

Отливки отличаются меньшей пластичностью по сравнению с деформированными полуфабрикатами из того же сплава. Вместе с тем вязкость разрушения отливок значительно больше, чем у деформированных полуфабрикатов из тех же сплавов. Для литейных сплавов характерен относительно низкий предел выносливости, составляющий всего около 50% от аналогичной характеристики деформированного полуфабриката с оптимальной микроструктурой. Литейный псевдо-β-сплав ВТ35Л отличается от других литейных сплавов высоким сопротивлением усталости на уровне выносливости деформированных полуфабрикатов.

Горячая изостатическая обработка позволяет существенно улучшить качество литого металла и значительно повысить механические свойства, ресурс и надежность деталей.

4.21. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Титан и его сплавы, отличающиеся сочетанием ряда ценных свойств, перспективны для применения во многих областях современной техники Высокая стоимость титана и его сплавов во многих случаях

компенсируется их большей работоспособностью, а в некоторых случаях они являются единственным материалом, из которого можно изготовить оборудование или конструкции, способные работать в данных конкретных условиях.

Титановые сплавы широко применяют в авиационной технике. Титановые сплавы в промышленном масштабе впервые были использованы в конструкциях авиационных реактивных двигателей. Применение титана в конструкции реактивных двигателей позволяет уменьшить их массу на 10...25%. В частности, из титановых сплавов изготавливают диски и лопатки компрессора, детали воздухозаборника, направляющего аппарата и крепежные изделия.

Титановые сплавы в самолетных конструкциях применяют в двух основных направлениях: а) как материалы, обладающие более высокими удельными характеристиками по сравнению с алюминиевыми сплавами и сталями в обычных околозвуковых самолетах; б) как материалы для сверхзвуковых самолетов, когда алюминиевые сплавы становятся неработоспособными, а стали не могут конкурировать с титановыми сплавами из-за меньших удельных прочностных характеристик.

В табл. 4.10 представлены сравнительные характеристики наиболее применяемых в самолетостроении сталей, алюминиевых и титановых сплавов при комнатной температуре. По удельным характеристикам, особенно по удельному пределу выносливости, титановые сплавы превосходят другие материалы. Поэтому замена алюминиевых сплавов и сталей на титановые сплавы позволяет уменьшить массу самолетных конструкций и получить более высокие ресурсные характеристики.

Рост скоростей полета летательных аппаратов привел к повышению температуры обшивки, в результате чего алюминиевые сплавы перестали удовлетворять требованиям, которые предъявляются авиационной техникой сверхзвуковых скоростей. На рис. 4.42 приве-

Таблица 4.10. Сравнительные характеристики сталей, алюминиевых и титановых сплавов, применяемых в самолетных конструкциях

Марка сплава или стали		ρ, г/см^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_в/\rho$, см $\cdot 10^5$	σ_{-1}, МПа ($N = 2 \cdot 10^7$ циклов)	σ_{-1}/ρ, (МПа $\cdot$ см^3)/г
Алюминиевые сплавы	АК4-1	2,80	420	15	135	48
	Д16Т	2,87	450	16,2	150	54
	В95	2,85	520	18,2	165	58
Титановые сплавы	ОТ4	4,55	800	17,5	420	92
	ВТ6ч	4,45	900	20	550	118
	ВТ22	4,55	1100	24,2	550	120
Стали	30ХГСА	7,85	1100	14	600	77
	ЭИ643	7,81	1800	23	750	96
	ВНС-2	7,76	1250	16	620	80
	ВНС-5	7,82	1450	18,5	720	92

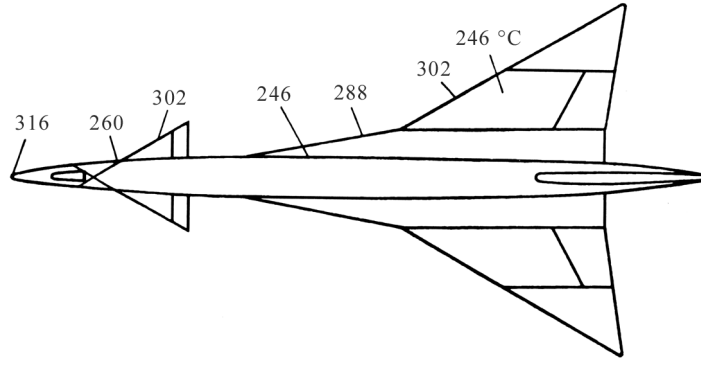


Рис. 4.42. Установившиеся температуры поверхности самолета при скорости полета, равной трем скоростям звука (Ф. Болленрат)

дено для примера стационарное распределение температур по контуру самолета, летающего на высоте 20 км при скорости, равной трем скоростям звука (3 *M*). Температура обшивки в этом случае достигает 246...316 °С. В этих условиях наиболее приемлемым материалом оказались титановые сплавы.

Титановые сплавы используют для изготовления обшивки, деталей крепления, силового набора, деталей шасси, различных агрегатов. В 70-х годах XX века существенно возросло применение титановых сплавов для планера гражданских самолетов. В частности, титановые сплавы использованы в конструкции первого в мире сверхзвукового пассажирского советского лайнера ТУ-144. В настоящее время титановые сплавы применяются в той или иной степени практически во всех самолетах гражданской и военной авиации. В самолете ИЛ-76 из титанового сплава ВТ22 изготовлена траверса шасси, шпангоут, монолитный лонжерон. Применение титанового сплава ВТ22 в шасси самолетов ИЛ-86 и ИЛ-96-300 дало экономию 250 кг при общей массе 1,2 т. В дальнемагистральном самолете ИЛ-96-300 из титановых сплавов изготовлены узлы шасси, стенки силовых шпангоутов, силовые кронштейны фюзеляжа, детали крепления и другие детали. В этом самолете масса титановых деталей составляет 5438 кг.

В среднемагистральном самолете ТУ-204 общая масса деталей из титановых сплавов составляет 2570 кг (табл. 4.11).

Применение крупногабаритных штамповок и плит из титановых сплавов для изготовления высоконагруженных деталей планера самолета ТУ-204 привело к снижению их массы на 175 кг. Использование титановых сплавов в узлах и деталях различных систем обеспечило экономию массы 600 кг. Наибольший выигрыш в массе достигается заменой деталей крепления из стали на крепеж из сплава ВТ16, что дает экономию в 688 кг.

Таблица 4.11. Применение титановых сплавов в самолете ТУ-204 (А.Г. Братухин, Н.Ф. Аношкин, В.Н. Моисеев, В.В. Садков и др.)

Полуфабрикаты	Сплав	Масса конструкции, кг
Штамповки	ВТ6	604
Прутки	ВТ6	492
Листы	ВТ1-0, ОТ4	382
Профили	ОТ4-0, ВТ6	100
Трубы	ПТ7М, ВТ1-0	32
Плиты	ВТ6	10
Прутки для крепежных деталей	ВТ16	940
Всего:		2570

Постепенно расширяется применение титана в вертолетах, главным образом для деталей системы несущего винта, привода, а также для системы управления. Важное место занимают титановые сплавы в ракетостроении. Следует отметить, что в ракетостроении ввиду кратковременной работы двигателей и быстрого прохождения плотных слоев атмосферы в значительной мере снимаются проблемы усталостной прочности, статической выносливости и, отчасти, ползучести.

Благодаря высокой коррозионной стойкости в морской воде титан и его сплавы находят применение в судостроении для изготовления гребных винтов, обшивки морских судов, подводных лодок, торпед и т.д. На титан и его сплавы не налипают ракушки, которые резко повышают сопротивление судна при его движении. Титан и его сплавы, особенно ВТ5-1кт, применяются в криогенной технике.

Титан и его сплавы применяют в химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, в цветной металлургии, энергомашиностроении, электронике, ядерной технике, гальванотехнике, при производстве вооружения, для изготовления броневых плит, опреснительных установок, деталей гоночных автомобилей, спортинвентаря (клюшки для гольфа), деталей ручных часов и даже украшений. Азотирование титана приводит к образованию на его поверхности золотистой пленки, по красоте не уступающей настоящему золоту.

Благодаря высокой стойкости к солнечной радиации и воздействию атмосферы, даже в условиях жаркого влажного морского климата, титан и его сплавы считают выдающимся архитектурно-строительным материалом. При этом важное значение имеет то обстоятельство, что титан обладает самым близким из «строительных» металлов коэффициентом линейного термического расширения по отношению к аналогичной характеристике стекла, бетона, кирпича и камня. Поэтому титан применяют в строительстве и архитектуре для изготовления наружной обшивки, перегородок, покрытия крыш, облицовки колонн, козырьков, навесов, внутренней отделки зданий, а

также для монументальной архитектуры. В Москве из титановых сплавов изготовлены два монументальных памятника: в честь запуска первого искусственного спутника Земли и первого космонавта Ю.А. Гагарина.

Титан является наилучшим материалом, биологически совместимым с тканями человека. Поэтому титан широко применяется в медицине для изготовления различного рода хирургических имплантантов (протезов суставов, стоматологических коронок и мостов, пластин и т.д.), а также хирургического инструмента (скальпелей, пинцетов и т.п.) и медицинской аппаратуры (центрифуг сепарации крови).

Глава **5**

МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Медь – один из первых элементов, с которыми впервые познакомился человек. Это обусловлено тем, что медь чаще, чем другие металлы, встречается в природе в виде самородков, иногда весьма больших размеров.

Значение меди и ее сплавов в деятельности человека было столь велико, что это нашло отражение в названии целых эпох развития человечества (медный век, бронзовый век). Медь и ее сплавы из-за ценных технических свойств применяются достаточно широко и в наше время. По электропроводности медь занимает второе место после серебра и поэтому является одним из важнейших материалов для проводников. По теплопроводности медь также уступает только серебру и ее широко используют в различного рода теплообменниках. Сплавы меди отличаются достаточной коррозионной стойкостью, высокими технологическими свойствами, они имеют приятный цвет, прекрасно полируются до сильного блеска.

Хотя в земной коре меди сравнительно немного (0,01%), известны богатые ее месторождения. Мировое производство меди (без СССР) в 1953 г. составляло 2,7 млн.т., в 1960 г. – 3,8 млн.т., в 1979 г. – около 7 млн.т., в 1988 г. – 7 млн.т., в 1995 г. – 9,3 млн.т.

Медь и ее сплавы хорошо обрабатываются давлением не только при высоких температурах, но и вхолодную. При обработке давлением суммарные обжатия могут достигать 90% и выше, после чего для дальнейшего деформирования требуется промежуточный отжиг. Из меди и ее сплавов производят все виды полуфабрикатов, получаемых обработкой давлением: плиты, листы, ленты, поковки, штамповки, трубы, профили, проволоку. Медь и ее сплавы хорошо свариваются всеми видами сварки и легко поддаются пайке. При обработке меди и ее сплавов резанием особых затруднений не возникает.

К недостаткам меди следует отнести ее сравнительно высокую плотность, а также склонность к окислению при повышенных температурах, коррозионному растрескиванию и водородной болезни.

5.2. СВОЙСТВА МЕДИ

Медь относится к подгруппе IB периодической системы Д.И. Менделеева. Ее порядковый номер 29, атомная масса 63,546. Медь плавит-

ся при 1083 °С и кипит при 2560 °С. В меди не обнаружено полиморфных превращений, во всем интервале температур ниже точки плавления она имеет ГЦК решетку, период которой при 20 °С равен 0,36148 нм. Медь относится к тяжелым металлам, ее плотность при 20 °С – 8,89 г/см^3.

Физические свойства меди приведены в табл. 1.1. Удельная теплоемкость меди примерно такая же, как у железа. Модули упругости меди больше, чем у алюминия и магния. Медь – диамагнитный металл с очень небольшой удельной магнитной восприимчивостью. Электропроводность меди почти такая же, как и самого электропроводного металла – серебра. Примеси, содержащиеся в меди, снижают ее электропроводность (рис. 5.1). Наиболее сильно повышают электрическое сопротивление меди P, As, Al, Fe, Sb, Si. Кислород в небольших количествах повышает электропроводность меди, поскольку он способствует удалению при плавке окисляющихся примесей из расплава.

Чистейшая медь обладает небольшой прочностью и высокой пластичностью. При пластической деформации меди, как и других металлов с ГЦК структурой, происходит скольжение преимущественно по плоскостям {111} в направлениях <110>. Временное сопротивление разрыву чистейшей меди составляет примерно 200 МПа, предел текучести 40...80 МПа; поперечное сужение 80...95%, относительное удлинение 35%.

Химическая активность меди сравнительно невелика. Медь растворяется в минеральных кислотах, в частности, в азотной и горячей концентрированной серной. В отсутствие кислорода и других окислителей разбавленные соляная и серная кислота на медь не действуют.

При обычной температуре сухой воздух и вода порознь не действуют на медь и она сохраняет свой розовато-красный цвет. Во влажном воздухе медь тускнеет из-за образования на ее поверхности тем-

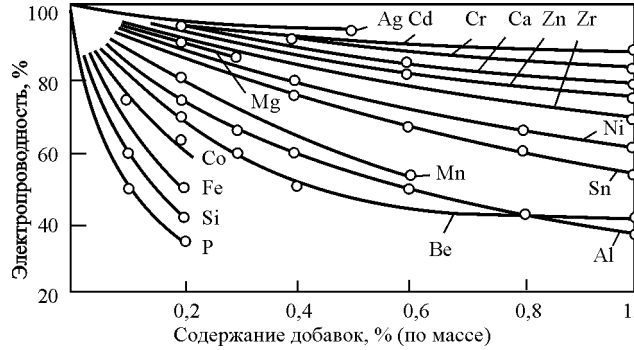


Рис. 5.1. Влияние примесей и легирующих элементов на электропроводность меди

но-красного оксида Cu_2O. В присутствии во влажной атмосфере CO_2 образуется зеленый налет основного карбоната $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

При температурах 800...900 °С при 10-мин нагреве кислород проникает в медь на глубину до 1,6 мм.

5.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

Медь образует непрерывные твердые растворы с соседними по таблице Д.И. Менделеева элементами: золотом, никелем, палладием, платиной, родием, а также с марганцем. Ближайший к меди металл – серебро – не обладает непрерывной растворимостью в твердой меди. Из металлов, обладающих в меди непрерывной растворимостью, для легирования используют лишь никель и марганец; остальные элементы слишком редки, дефицитны и дороги. Элементы, сильно отличающиеся по строению и свойствам от меди (Hg, Na, O, Tl, S, U, V, Pb, Se, Te), полностью не смешиваются с ней даже в жидком состоянии.

Для диаграмм состояния меди с элементами подгрупп IIB–VB периодической системы Д.И. Менделеева характерны следующие закономерности:

1) диаграммы состояния меди с элементами одной подгруппы очень сходны, особенно со стороны меди;

2) растворимость легирующих элементов подгрупп IIB–VB в меди уменьшается с увеличением валентности. В меди растворяются, % (ат.): 39Zn; 20Ga; 12Ge; 6,7As (рис. 5.2);

3) максимальная растворимость легирующих элементов в меди соответствует примерно одной и той же электронной концентрации, равной 1,4;

4) в большинстве систем гранецентрированная решетка α-фазы на основе меди сменяется β-фазой с объемноцентрированной решеткой.

Анализ этих закономерностей привел Юм-Розери к выводу о том, что равновесие α- и β-фаз в этих системах определяется электронной концентрацией.

В сплавах меди встречаются три типа электронных соединений (фаз Юм-Розери), которые отличаются той электронной концентрацией, при которой они образуются: а) со-

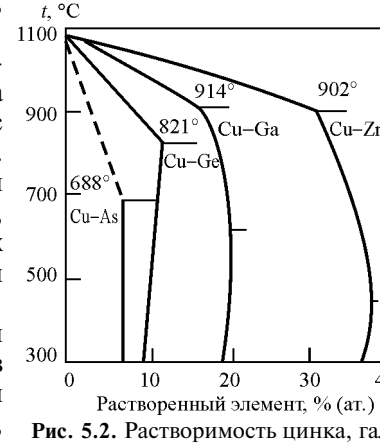


Рис. 5.2. Растворимость цинка, галлия, германия и мышьяка в меди

единения типа β-латуни с электронной концентрацией 3/2; б) соединения типа γ-латуни с электронной концентрацией 21/13 и в) соединения типа ε-латуни с электронной концентрацией 7/4.

В сплавах на основе меди соединения с электронной концентрацией 3/2 обычно имеют объемноцентрированную кубическую структуру. Классическим представителем этой группы является соединение CuZn, которому соответствуют β-латуни (рис. 5.3). В этом соединении на 1 валентный электрон меди и 2 валентных электрона цинка приходится два атома, так что электронная концентрация равна 3/2. К этому же типу соединений относятся CuBe, Cu_3Al, Cu_5Si, Cu_5Sn и ряд других.

Соединения типа γ-латуни, образующиеся при электронной концентрации 21/13, имеют сложную кубическую решетку с 52 атомами на элементарную ячейку. К таким соединениям принадлежат Cu_5Zn_8, Cu_5Cd_8, $Cu_{31}Zn_8$, Cu_9Al_4.

Электронные соединения типа ε-латуни, образующиеся при электронной концентрации 7/4, имеют плотноупакованную гексагональную структуру. К электронным соединениям этого типа относятся $CuZn_3$, $CuCd_3$, Cu_3Sn, Cu_3Si.

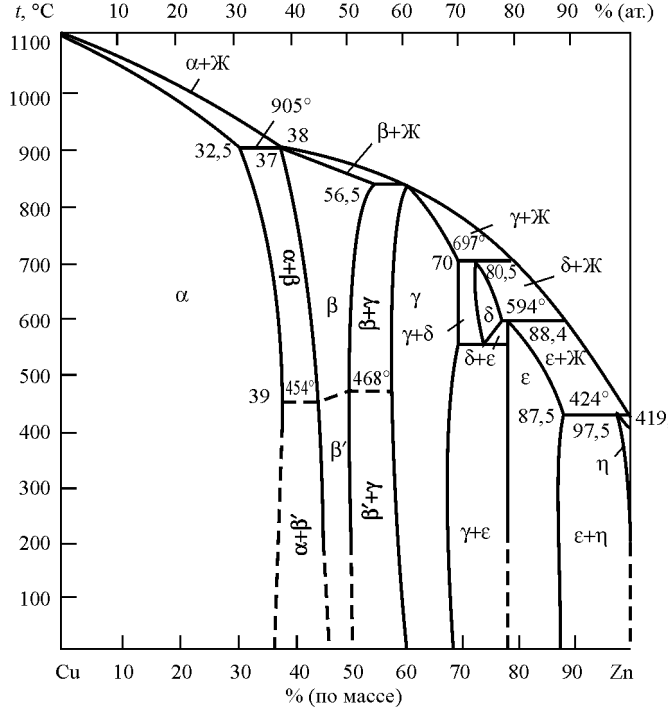


Рис. 5.3. Диаграмма состояния системы Cu–Zn

5.4. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДИ

По характеру взаимодействия с медью примеси можно разделить на три группы. К *первой группе* относятся металлы, растворимые в твердой меди (Al, Fe, Ni, Zn, Ag, Au, Pt, Cd, Sb). *Вторая группа* представлена элементами, практически не растворимыми в меди в твердом состоянии и образующими с ней легкоплавкие эвтектики (Bi, Pb). *Третью группу* составляют полуметаллические и неметаллические элементы, образующие с ней химические соединения (O, S, P, Se, Te, As и др.).

Элементы первой группы не влияют на свойства меди в тех количествах, которые характерны для металла технической чистоты. В больших количествах некоторые из этих элементов оказывают благоприятное влияние на свойства меди и поэтому применяются для легирования.

Примеси, нерастворимые в меди, обычно отрицательно влияют на ее механические и технологические свойства. В системе Cu–Bi (рис. 5.4) образуется легкоплавкая эвтектика, состав которой почти совпадает с чистым висмутом (99,8% Bi). Эвтектика кристаллизуется практически при той же температуре, что и висмут (270 °C). Растворимость висмута в меди ничтожно мала и не превышает 0,001%. Поэтому эвтектические выделения почти чистого висмута по границам зерен появляются при ничтожно малых его количествах. Висмут – хрупкий металл, и его прослойки по границам зерен приводят к хладноломкости меди и ее сплавов. При температурах горячей прокатки легкоплавкая эвтектика по границам зерен меди и ее сплавов, состоящая по существу из чистого висмута, плавится, связь между зернами нарушается и возникают трещины. Таким образом, висмут вызывает и хладноломкость, и горячеломкость меди и ее сплавов.

Аналог висмута – сурьма из-за заметной ее растворимости в меди оказывает значительно менее вредное влияние. Однако сурьма сильно уменьшает электро- и теплопроводность меди.

Для сплавов свинца с медью характерно монотектическое превращение при 953 °C и эвтектическое при 326 °C (рис. 5.5). Эвтектика в системе Cu–Pb по составу почти совпадает с чистым свинцом (99,6% Pb). Растворимость свинца в меди ничтожно мала, поэтому эвтектические выделения свинца по границам зерен появляются при очень небольших его содержаниях. Свинец не приводит к хладноломкости меди и ее сплавов, так

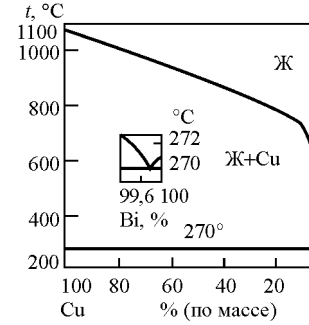


Рис. 5.4. Диаграмма состояния системы Cu–Bi

как он пластичен, но из-за низкой точки плавления эвтектики вызывает горячеломкость. Вместе с тем свинец облегчает обработку меди и ее сплавов резанием, так как делает стружку более ломкой. Если хорошая обрабатываемость давлением при высоких температурах не является решающим фактором, то в меди и ее сплавах допускают довольно большое содержание свинца. Помимо этого, свинец повышает антифрикционные свойства меди и ее сплавов.

Кислород присутствует в меди в виде оксида Cu_2O, который образует с ней эвтектику при 3,4% Cu_2O или 0,38% O (рис. 5.6). Температура плавления эвтектики в этой системе (1065 °С) выше температур горячей прокатки меди, и поэтому кислород не вызывает ее горячеломкости. Растворимость кислорода в меди мала и составляет при 1065 °С всего 0,011% (по массе). Поэтому при весьма малых концентрациях кислорода в меди появляется эвтектика $Cu + Cu_2O$. Оксид меди Cu_2O оказывает неблагоприятное влияние на пластические свойства, технологичность, коррозионную стойкость меди. Кислород затрудняет также пайку, сварку и лужение меди.

Сера образует с медью соединение Cu_2S, которое в твердой меди практически не растворяется, поэтому при самых малых добавках серы в меди формируется хрупкая эвтектика $Cu + Cu_2S$. Эта эвтектика не вызывает горячеломкости, так как она плавится при высоких температурах, но приводит к хладноломкости и снижает технологическую пластичность при горячей обработке давлением.

Водород при содержаниях, бóльших его растворимости, приводит к пористости отливок. Особенно сильное отрицательное влияние оказывает водород на медь, содержащую кислород. При повышен-

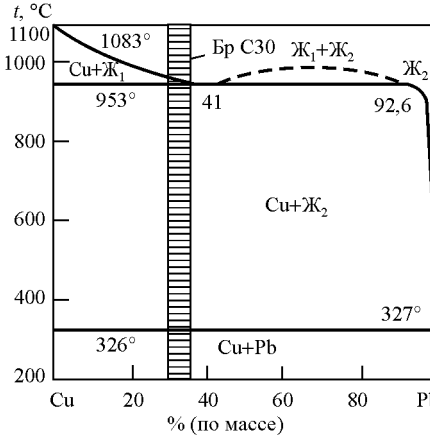


Рис. 5.5. Диаграмма состояния системы Cu–Pb

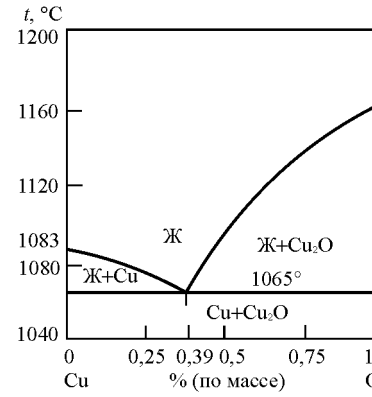


Рис. 5.6. Диаграмма состояния системы $Cu–Cu_2O$

ных температурах водород диффундирует в медь и реагирует с расположенным по границам зерен оксидом меди, образуя пары воды высокого давления. Под давлением паров воды внутри металла возникают микротрещины, а на поверхности – вздутия (пузыри). Это явление называют водородной болезнью.

5.5. ТЕХНИЧЕСКАЯ МЕДЬ

Основные примеси в меди – висмут, сурьма, свинец, сера и кислород. В зависимости от чистоты медь подразделяют на несколько сортов: М00к, М0к, М1к, М00б, М00, М0, М0б, М1ф, М1, М1р, М2, М2р, М3, М3р (к – катодная медь, б – бескислородная медь, р – раскисленная медь). Содержание примесей наименьшее в меди марки М00б (99,99% Cu) и наибольшее в М3 (99,50% Cu).

В меди марок М1, М2, М3 содержание кислорода составляет 0,05...0,08%. Раскисленная медь отличается от обычных марок пониженным содержанием кислорода (не более 0,01%), хотя его и больше, чем в бескислородной меди (менее 0,001% О).

Временное сопротивление разрыву меди разных марок составляет 200...250 МПа, предел текучести 40...65 МПа, относительное удлинение 40...60%. Предел выносливости при базе $3 \cdot 10^8$ циклов составляет 70...100 МПа, т.е. 30...40% от временного сопротивления разрыву.

С повышением температуры прочностные свойства меди уменьшаются (рис. 5.7). Относительное удлинение и поперечное сужение остаются неизменными до 200 °С, при более высоких температурах резко уменьшаются и лишь при нагреве выше 600 °С вновь начинают увеличиваться. Этот провал пластичности обусловлен примесями.

В результате пластической деформации медь нагартовывается, и при достаточно высокой степени деформации ее временное сопротивление разрыву достигает 400...450 МПа при одновременном падении относительного удлинения до 2...4% (рис. 5.8).

В деформированной меди возникает текстура деформации. В проволоке наблюдается двойная текстура, при которой 60% кристаллов ориентировано в направлении <111> и 40% в направлении <100>. Такая же текстура устанавливается и в прессованных полуфабрикатах. В холоднокатаных листах меди плоскости типа {100} ориентируются параллельно поверхности листа, а направления <112> параллельны направлению прокатки. Из-за текстуры деформации холоднокатаные листы меди и ее сплавов обладают анизотропными свойствами.

Рекристаллизация сильно деформированной технической меди начинается при 200...230 °С, что соответствует 0,35...0,37 от ее температуры плавления по абсолютной шкале. В результате рекристалли-

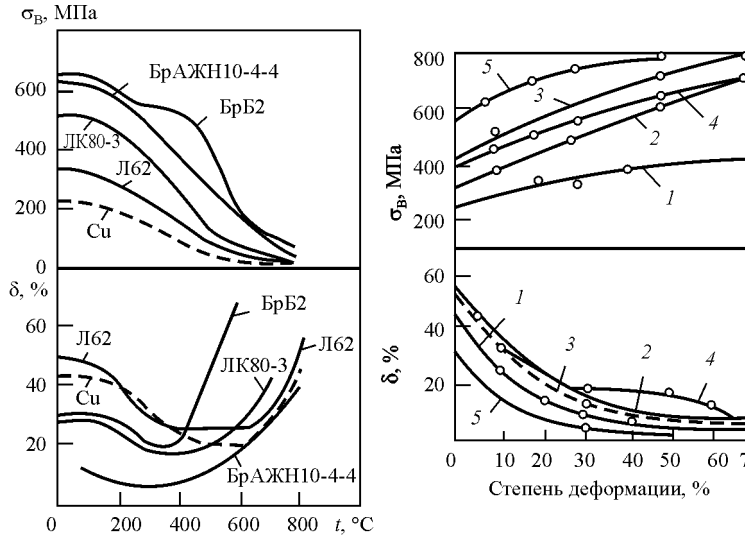


Рис. 5.7. Влияние температуры испытаний на механические свойства меди и ее сплавов

Рис. 5.8. Влияние степени деформации на механические свойства меди и латуней: *1* – Cu; *2* – Л68; *3* – ЛО70-1; *4* – ЛАН59-3-2; *5* – ЛМцА57-3-1

зации волокнистая структура сменяется полиэдрической с большим числом двойников отжига. Критическая степень деформации для меди равна 1...5%.

Разупрочнение меди при отжиге происходит при температурах выше 150 °С. Оптимальные температуры отжига – 500...600 °С. При более высоких температурах относительное удлинение меди сильно уменьшается из-за роста зерна. Текстура рекристаллизации листовой меди представлена плоскостью {100}, параллельной плоскости листа. Текстура рекристаллизации приводит к анизотропии свойств отожженного листа, причем степень анизотропии увеличивается с повышением температуры отжига. Анизотропию свойств листовой меди можно уменьшить до минимума рациональным выбором режимов прокатки, промежуточных и окончательного отжигов.

5.6. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Наиболее распространенные легирующие элементы в меди – цинк, алюминий, олово, железо, кремний, марганец, бериллий, никель. Они повышают прочностные свойства меди (рис. 5.9); наиболее сильное упрочняющее действие оказывают кремний и алюминий

(при содержаниях более 3% (по массе)). Пластичность меди повышается при легировании алюминием, кремнием, железом до определенных их концентраций, а затем резко снижается. Цинк и марганец мало влияют на пластичность меди, а олово занимает промежуточное положение между этими двумя группами легирующих элементов.

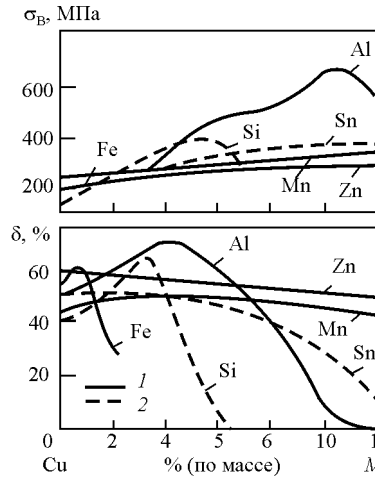


Рис. 5.9. Влияние легирующих элементов на механические свойства меди в деформированном и отожженном (*1*) и литом (*2*) состояниях

Медные сплавы подразделяются на деформируемые и литейные, а также термически упрочняемые и термически неупрочняемые. Однако более широко известно исторически сложившееся деление медных сплавов на латуни, бронзы и медноникелевые сплавы.

Латунями называют сплавы меди, в которых главным легирующим элементом является цинк. Их маркируют буквой Л и числами, характеризующими среднее содержание легирующих элементов. Так, латунь Л80 содержит 80% Cu и 20% Zn. Если латунь легирована, кроме цинка, другими элементами, то после буквы Л ставят условное обозначение этих элементов: С – свинец, О – олово, Ж – железо, А – алюминий, К – кремний, Мц – марганец, Н – никель. Цифры после букв указывают среднее содержание каждого легирующего элемента в латуни, кроме цинка. Содержание цинка определяется по разности до 100%. Так, в латуни ЛАН-59-3-2 содержится 59% Cu, 3% Al, 2% Ni и 36% Zn. В марке литейной латуни указывают не содержание меди, а содержание цинка, причем содержание легирующих элементов указывают не в конце марки, а после буквы, обозначающей элемент.

Бронзами ранее называли сплавы меди с оловом. Позднее появились сплавы меди с алюминием, кремнием, бериллием и другими элементами, которые тоже назвали бронзами. В настоящее время бронзами называют все сплавы меди, кроме латуней и медноникелевых сплавов. По основным легирующим элементам их подразделяют на оловянные, алюминиевые, бериллиевые, свинцовые, кремнистые и т.д.

Бронзы маркируют буквами Бр, а затем указывают основные легирующие элементы и их содержание в сплаве, так же как для латуней. Цинк в бронзах маркируют буквой Ц, фосфор – Ф, бериллий – Б, хром – Х. Так, деформируемая бронза БрАЖМц-10-3-1,5 легиро-

вана 10% Al, 3% Fe и 1,5% Mn; остальное – медь. Если составы литейной и деформируемой бронз перекрываются, то в конце марки литейной латуни стоит буква Л, например БрА9Ж3Л.

5.7. ЛАТУНИ

Из медных сплавов латуни получили наиболее широкое распространение благодаря сочетанию высоких механических и технологических свойств. Структура и свойства латуней определяются диаграммой состояния Cu–Zn (см. рис. 5.3). В диаграмме состояния Cu–Zn имеется пять перитектических превращений, в результате которых образуются пять фаз: β, γ, δ, ε и η. Растворимость цинка в меди очень велика и обнаруживает необычную температурную зависимость: с понижением температуры растворимость цинка в меди возрастает и составляет 32,5 и 39% (по массе) при температурах 902 и 454 °С соответственно. С дальнейшим понижением температуры растворимость цинка в меди несколько уменьшается (до 35% при комнатной температуре). Фаза β – это соединение переменного состава, которое при достаточно низких температурах приобретает упорядоченную структуру (β′-фаза на рис. 5.3).

С увеличением содержания цинка прочность возрастает (рис. 5.10). Поперечное сужение снижается, особенно резко при переходе от α- к (α + β)-структуре. Относительное удлинение достигает максимального значения при 30...32% Zn, а затем резко уменьшается, особенно когда появляется β′-фаза. Временное сопротивление разрыву возрастает до 47...50% Zn, но как только β′-фаза полностью сменяет α-фазу, оно резко снижается. Пониженная пластичность β′-фазы обусловлена упорядоченным расположением атомов. Когда при нагреве β′-фаза переходит в неупорядоченную β-фазу, ее пластичность резко возрастает и она становится пластичнее α-фазы.

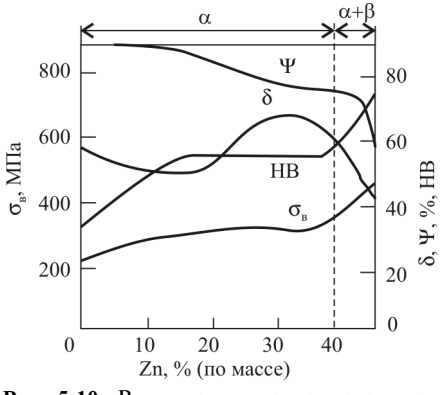


Рис. 5.10. Влияние цинка на механические свойства меди (А.П. Смирягин)

По структуре сплавы системы Cu–Zn разделяют на α-, (α+β)- и β-латуни; упорядочение β-фазы в этой классификации не учитывается.

Латуни со структурой α-фазы пластичны, имеют высокую технологичность и легко поддаются горячей и холодной обработке давлением. В температурном интервале 300...700 °С α-латуни, как и медь, обнару-

живают провал пластичности, и этого интервала температур при обработке давлением надо избегать (см. рис. 5.7). Пластичность β-латуней при комнатной температуре очень мала, и при содержании около 50% Zn и более они не поддаются холодной обработке давлением. Поэтому в промышленном масштабе применяют лишь α- и (α + β)-латуни. Однако β-латуни представляют интерес как основа сплавов с памятью формы и материалов с высоким пределом упругости («сверхупругостью»).

Наиболее широко применяют двойные латуни марок Л90, Л68, Л63 (табл. 5.1). Латунь Л90 называют томпаком; она обладает высокой стойкостью против коррозии и имеет красивый золотистый цвет, в связи с чем ее применяют для изготовления знаков отличия и фурнитуры. Латунь Л68 называют патронной, из нее изготавливают изделия холодной штамповкой и глубокой вытяжкой, в частности, гильзы патронов. Латунь Л63 называют торговой, так как она среди всех латуней занимает первое место по объему производства.

Холодная деформация приводит к существенному повышению прочности латуней при одновременном очень резком снижении пластичности (см. рис. 5.8). Отжиг нагартованной латуни при температурах выше 400 °С снимает наклеп.

Т а б л и ц а 5.1. Механические свойства отожженных деформируемых латуней

Марка латуни	Структура	Механические свойства	
		$\sigma_в$, МПа	δ, %
Л96	α	216...255	45...55
Л90	α	230...340	≥ 36
Л80	α	260...370	≥ 40
Л68	α	290...390	≥42
Л63	α	290...400	≥38
Л60	α + β	360...410	40...50
ЛА77-2	α	340...440	42...52
ЛАН59-3-2	α + β	440...540	40...50
ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5	α	530	48
ЛК80-3	α + β	275...335	53...60
ЛН65-5	α	370...440	45...65
ЛМц58-2	α + β	380...490	≥ 30
ЛЖМц59-1-1	α + β	450	50
ЛМцА57-3-1	α + β	550	35
ЛО90-1	α	245...304	42...50
ЛО70-1	α	314...370	55...65
ЛО62-1	α	400	40
ЛС74-3	α	295...390	40...55
ЛС64-2	α	310...375	55...65
ЛС63-3	α	350	42
ЛС60-1	α + β	340...390	45...55
ЛС59-1	α + β	340...490	45

Отрицательное свойство латуней заключается в их склонности к самопроизвольному коррозионному растрескиванию, которое происходит во влажной атмосфере при сохранении в сплаве после деформации остаточных напряжений. Развитию растрескивания способствует присутствие в атмосфере следов аммиака, аммонийных солей, сернистых газов. Это явление называют еще сезонной болезнью, так как оно чаще всего происходит весной и осенью, когда влажность воздуха повышена.

Растрескивание происходит из-за предпочтительной коррозии латуней по границам зерен в зоне неравномерного распределения напряжений. Это явление усиливается с увеличением содержания цинка и развивается особенно интенсивно при содержаниях его более 30%. Для устранения склонности к растрескиванию достаточно отжечь деформированные полуфабрикаты при температурах ниже температуры рекристаллизации. При таком отжиге эффективно снимаются остаточные напряжения и сохраняется высокая прочность, обусловленная нагартовкой.

Для улучшения свойств латуни дополнительно легируют алюминием, марганцем, железом, никелем, оловом, свинцом, кремнием, которые вводят в небольших количествах (1...2%, в редких случаях до 4%).

На рис. 5.11 приведены изотермы растворимости легирующих элементов в α-латуни при температуре 400 °С. Введение в латуни каждого нового элемента (кроме никеля) уменьшает растворимость цинка в меди и способствует появлению и увеличению количества β-фазы. При содержании легирующих элементов в количествах, больших предельной их растворимости в α- и β-фазах, в структуре латуней появляются новые фазы. Железо и свинец практически нерастворимы в меди, так что прямые линии на рис. 5.11 для этих эле-

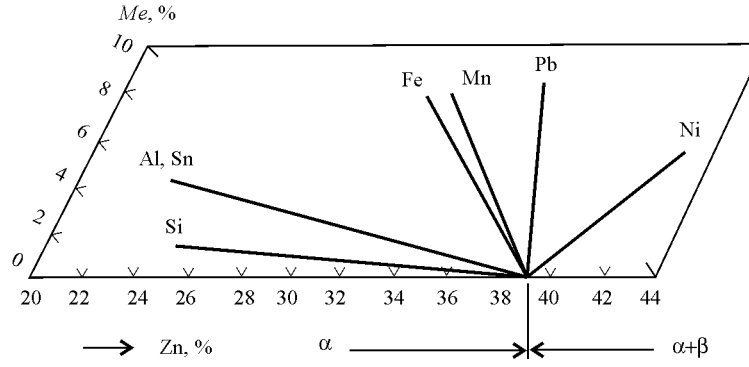


Рис. 5.11. Изотермы растворимости легирующих элементов в α-латуни при температуре 400 °С

ментов соответствуют границе раздела фазовых областей α + Fe / α + + β + Fe и α + Pb / α + β + Pb.

Только один элемент – никель – увеличивает растворимость цинка в меди. При введении никеля в (α + β)-латуни количество β-фазы уменьшается и при достаточном его содержании она исчезает совсем; сплав становится α-латунью.

Гийе установил, что введение в латунь указанных выше элементов (кроме никеля) равноценно увеличению содержания в них цинка. Им же были установлены коэффициенты для вычисления в специальной латуни «кажущегося» содержания цинка, при котором структура сложных сплавов идентична структуре сплавов двойной системы Cu–Zn. Коэффициенты Гийе показывают, какому содержанию цинка соответствует введение в медь 1% (по массе) легирующего элемента, и имеют следующие значения:

Si	Al	Sn	Mg	Cd	Pb	Fe	Mn	Ni
10...12	4...6	2	2	1	1	0,9	0,5	–1,4

Кажущееся по структуре содержание цинка x определяют по следующей формуле:

$$x = [(A + \sum_i K_i C_i)/(A + \mathbf{B} + \sum_i K_i C_i)]100\%,$$

где A – действительное содержание цинка в сплаве; B – содержание меди; C_i – концентрация легирующего элемента, вводимого в латунь; K_i – коэффициент Гийе.

Так, латунь ЛМцА57-3-1 по структуре равноценна двойной латуни со следующим содержанием цинка:

$$x = [(39 + 0{,}5\cdot 3 + 6\cdot 1) / (39 + 57 + 0{,}5\cdot 3 + 6\cdot 1)]\cdot 100\% = 45\%.$$

Согласно двойной диаграмме Cu–Zn (см. рис. 5.3), структура такой латуни должна быть двухфазной (α + β) с довольно большим количеством β-фазы, в то время как латунь Cu + 39% Zn практически однофазна (α-латунь).

Из рис. 5.11 следует более простое определение кажущегося содержания цинка:

$$x = A + \sum_i K_i C_i,$$

в котором K_i равно: для кремния 10; алюминия и олова 4; железа 0,9; марганца 0,8; свинца 0,4; никеля –1,4.

Комплексное легирование специальных латуней позволяет получить более высокие по сравнению с двойными сплавами системы

Cu–Zn механические свойства, лучшую коррозионную и кавитационную стойкость. Вместе с тем удается сохранить достаточно хорошую обрабатываемость давлением при высоких температурах и несколько меньшую при низких.

Временное сопротивление разрыву латуней наиболее эффективно повышают алюминий и олово и в меньшей степени марганец. Введение свинца приводит к снижению прочности латуней. Относительное удлинение латуней увеличивается при введении железа и небольших количеств марганца (до 2...3%), остальные элементы уменьшают относительное удлинение латуней.

Железо практически нерастворимо в латунях и присутствует в них в свободном виде. Частицы железа увеличивают скорость образования центров при кристаллизации и рекристаллизации, а также тормозят последующий рост зерен и поэтому способствуют измельчению структуры. Уменьшение размеров зерна при легировании латуней железом является причиной уже отмеченного повышения относительного удлинения латуней, содержащих железо.

Алюминий, марганец, олово и никель повышают коррозионную стойкость латуней; никель вместе с тем уменьшает склонность латуней к коррозионному растрескиванию. Благоприятное действие этих элементов на коррозионную стойкость связано с образованием на поверхности латуней плотной оксидной защитной пленки.

В промышленном масштабе применяют деформируемые и литейные латуни. Латуни разделяют на простые, легированные только цинком, и специальные, которые помимо цинка содержат один или несколько элементов, отличных от цинка. Специальные латуни называют по основному дополнительному элементу: алюминиевые, кремниевые, марганцевые, никелевые, оловянные, свинцовые. Механические свойства некоторых деформируемых латуней приведены в табл. 5.1.

Все простые латуни, кроме Л59, имеют структуру, представленную α-фазой, и обладают высокими технологическими свойствами, что позволяет изготавливать из них разнообразные изделия, требующие больших степеней деформации при их изготовлении: гильзы, патроны, радиаторные трубы, проволока, ленты. Латунь Л59 с $(\alpha + \beta)$-структурой менее технологична.

Специальные латуни отличаются от простых одним или несколькими специфическими свойствами. Алюминиевые латуни характеризуются высокими прочностными свойствами, что обусловлено сильным упрочняющим действием алюминия (см. рис. 5.9). В эти латуни помимо цинка и алюминия вводят также никель, марганец, железо, кремний, что обеспечивает дополнительное их упрочнение. Наибольшее распространение получили богатые медью α-латуни, содержащие до 4% Al (ЛА85-0,5, ЛА77-2), которые вследствие однофазной структуры хорошо обрабатываются давлением.

Для никелевой латуни ЛН65-5 характерны высокие технологические свойства, она отлично обрабатывается в горячем и в холодном состоянии. Марганцевая латунь ЛЖМц59-1-1 обладает высокой прочностью и повышенной вязкостью вследствие мелкозернистой структуры, обусловленной легированием сплава железом. Оловянные латуни отличаются высокой коррозионной стойкостью в морской воде, поэтому их называют морскими латунями. Алюминиевая α-латунь ЛАМш77-2-0,05 благодаря микролегированию мышьяком хорошо сопротивляется обесцинкованию в морской воде.

Свинцовые латуни хорошо обрабатываются резанием. Эти латуни – наилучший материал для деталей, вытачиваемых на станках-автоматах. В отличие от α-латуней свинец в (α + β)-латунях не является вредной примесью, так как в результате превращения $\beta \rightarrow \alpha$ в процессе охлаждения (см. рис. 5.3) он располагается не по границам зерен, а внутри кристаллов α-фазы, образующихся на включениях свинца как на зародышах. Свинец делает стружку ломкой, что облегчает обрабатываемость резанием. В то же время свинец повышает антифрикционные свойства.

Латунь ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5 – это единственный дисперсионно-твердеющий сплав на основе системы Cu–Zn. Дисперсионное упрочнение обеспечивают соединения на основе кремния, никеля и марганца, обладающие в меди переменной растворимостью. В закаленном состоянии эта латунь отличается высокой пластичностью ($\sigma_в$=540 МПа, $\sigma_{0,2}$=224 МПа; δ=48%; ψ=61%), а после старения приобретает высокую прочность ($\sigma_в$=700 МПа, $\sigma_{0,2}$=466 МПа; δ=25%; ψ=41%). Еще более высокие прочностные и упругие свойства достигаются при старении этой латуни после деформации в закаленном состоянии (НТМО): $\sigma_в$=1030 МПа, $\sigma_{0,2}$=1010 МПа; δ=3,5%; ψ=11%.

Прочностные свойства латуней можно существенно повысить нагартовкой (см. рис. 5.8). Временное сопротивление разрыву латуней при наклепе увеличивается на 250...300 МПа. Вместе с тем наклеп большинства латуней, как простых, так и специальных, обусловливает развитие в них самопроизвольного растрескивания.

Основной вид термической обработки латуней – отжиг, который проводят для смягчения материала перед дальнейшей обработкой давлением, получения в готовых полуфабрикатах нужных свойств, а также для устранения склонности к сезонному растрескиванию. Однофазные α-латуни подвергают отжигу первого рода, основанному на рекристаллизационных процессах. Температура рекристаллизации α-латуней выше, чем у меди, поскольку все легирующие элементы ее повышают. В промышленных условиях отжиг латуней проводят при 600...700 °С.

Литейные латуни широко применяют в современной технике, что объясняется следующим.

1. Латуни обладают небольшой склонностью к газонасыщению благодаря самозащитному действию паров цинка с достаточно высокой упругостью. Это обеспечивает получение плотного литья.

2. Латуни мало склонны к ликвационным явлениям, так как линии ликвидус и солидус очень близки.

3. Благодаря малому интервалу кристаллизации латуни обладают хорошей жидкотекучестью и небольшой усадочной рассеянной пористостью.

4. Специальные литейные латуни отличаются высокими механическими свойствами.

5. Поверхность специальных латуней после обработки резанием, шлифовки и полировки приобретает красивый цвет и блеск.

6. Многие литейные латуни обладают высокими антифрикционными свойствами.

Литейные латуни имеют следующие недостатки.

1. При плавке теряются большие количества цинка из-за большой его летучести. Для устранения этого недостатка приходится применять защитные покрытия.

2. При кристаллизации в отливках образуются крупные усадочные раковины, для выведения которых приходится применять большие прибыли и переводить довольно много металла в отходы.

3. Литейные латуни с большим количеством β-фазы склонны к сезонному саморастрескиванию при наличии остаточных напряжений. Для устранения этого недостатка отливки надо отжигать при низких температурах.

Состав и свойства некоторых литейных латуней приведены в табл. 5.2. Литейные латуни маркируют так же, как деформируемые; если их составы одинаковы, то при применении латуни для фасонного литья к марке добавляют букву Л. В литейных латунях допускается больше примесей, чем в деформируемых, по следующим причинам: а) при фасонном литье нет необходимости обеспечивать высокую деформируемость; б) многие литейные латуни готовят из лома и отходов.

Таблица 5.2. Механические и литейные свойства специальных литейных латуней

Марка латуни	Механические свойства при литье в кокиль			Литейные свойства	
	$\sigma_в$, МПа	δ, %	KCU, МДж/м^2	жидкотекучесть, см	линейная усадка, %
ЛЦ30А3	390	15	–	–	–
ЛЦ23А6Ж3Мц2	705	7	–	–	–
ЛЦ16К4	340	15	1,2	80	1,7
ЛЦ38Мц2С2	340	10	0,7	–	1,8
ЛЦ40Мц3Ж	490	10	–	60	1,6
ЛЦ40С	215	20	0,26	51	2,2
Л40Мц1,5	390	20	–	–	–
ЛЦ40Мц3А	440	15	–	–	–

Наиболее прочной литейной латунью является ЛЦ23А6Ж3Мц2 с кажущимся содержанием цинка 46,5%, что соответствует почти однофазной β-структуре. Высокому комплексу механических свойств этой латуни способствует ее легирование железом, которое сильно измельчает зерно β-фазы при кристаллизации.

5.8. ОЛОВЯННЫЕ БРОНЗЫ

Оловянные бронзы применяют с древнейших времен и они хорошо освоены промышленностью. Их структура определяется диаграммой состояния Cu–Sn (рис. 5.12). На основе меди образуется α-твердый раствор с большой областью гомогенности. С понижением температуры растворимость несколько увеличивается от 13,5 при 798 °С до 15,8% Sn в интервале температур 590...520 °С. При дальнейшем понижении температуры растворимость олова в меди уменьшается, особенно сильно ниже 400 °С. Промежуточные β-, δ- и ε-фазы относятся к соединениям электронного типа с электронной концентрацией 3/2, 21/13 и 7/4 соответственно. В классификации Юм-Розери δ-фазе соответствует обозначение γ.

В сплавах системы Cu–Sn развивается значительная внутридендритная ликвация, вследствие чего в производственных условиях неравновесная β-фаза появляется при концентрациях более 6...8% Sn вместо 13,5% по диаграмме состояния. При последующем охлаждении она испытывает эвтектоидный распад β→α+γ, который затем сменяется эвтектоидным превращением γ→α+δ. Эвтектоидный распад β- и γ-фаз происходит быстро и обычно они не фиксируются при комнатной температуре. Эвтектоидное превращение δ → α+ε, напротив, протекает очень медленно и δ-фаза сохраняется до комнатной температуры даже при довольно медленном охлаждении. В производственных условиях сплавы ведут себя так, как если бы растворимость олова в меди была постоянной и не менялась с температурой (пунктир на рис. 5.12).

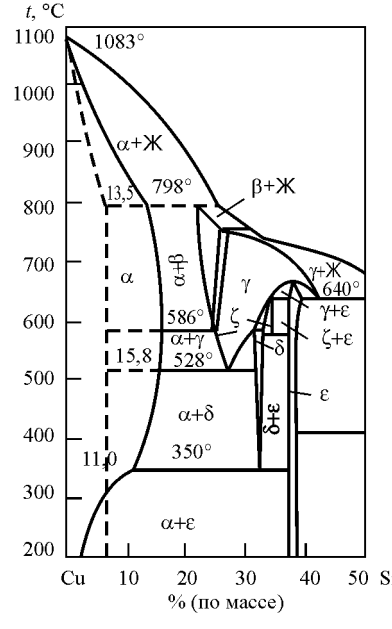


Рис. 5.12. Диаграмма состояния системы Cu–Sn

Бронзы отличаются невысокой жидкотекучестью из-за большого интервала кристаллизации. По этой же причине в бронзе не образуется концентрированная усадочная раковина, а возникает рассеянная мелкая пористость. Линейная усадка у оловянных бронз очень невелика и составляет 0,8% при литье в песчаную форму и 1,4% при литье в кокиль. Указанные свойства бронз облегчают получение отливок, от которых не требуется высокой герметичности.

Бронзы с литой структурой обладают невысокой пластичностью, что обусловлено включениями твердой δ-фазы. В то же время включения твердого эвтектоида обеспечивают высокую стойкость бронз против истирания. Поэтому оловянные бронзы с достаточно высоким содержанием эвтектоида являются отличным антифрикционным материалом.

Для повышения пластичности бронзы гомогенизируют при 700...750 °С.

Пластичность бронз начинает резко снижаться при содержании более 8% олова (рис. 5.13), когда в структуре появляется значительное количество δ-фазы. Временное сопротивление разрыву бронз повышается с увеличением содержания олова до 24%, но при больших концентрациях резко снижается. Из-за появления слишком большого количества δ-фазы сплавы становятся хрупкими.

Оловянные бронзы по коррозионной стойкости в морской воде превосходят медь и медноцинковые сплавы.

В оловянные бронзы часто вводят фосфор. Фосфор, во-первых, раскисляет медь и уменьшает содержание водорода в расплаве; во-вторых, повышает прочностные свойства; в-третьих, улучшает жидкотекучесть бронз и позволяет получать отливки сложной формы с тонкими стенками, в частности, качественное художественное литье. Фосфор в бронзах с небольшим количеством олова повышает сопротивление износу из-за появления в структуре твердых частичек фосфида меди Cu_3P. Однако фосфор ухудшает технологическую пластичность бронз, поэтому в деформируемые сплавы вводят не более 0,5% Р.

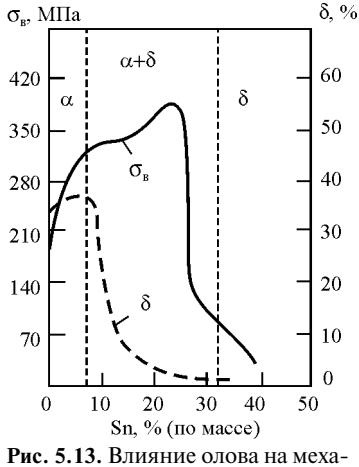


Рис. 5.13. Влияние олова на механические свойства литых сплавов системы Cu–Sn

Оловянные бронзы легируют цинком в больших количествах, но в пределах растворимости. При таких содержаниях цинк благоприятно влияет на свойства оловянных бронз:

1) снижает склонность бронз к ликвации и повышает жидкотекучесть, поскольку он уменьшает температурный интервал кристаллизации сплавов;

2) способствует получению более плотного литья;

3) раскисляет расплав и уменьшает содержание в нем водорода;

4) улучшает прочностные свойства бронз.

Никель повышает прочностные свойства и улучшает пластичность и деформируемость бронз, повышает их коррозионную стойкость, плотность, уменьшает ликвацию. Бронзы с никелем термически упрочняются закалкой и старением. Свинец повышает жидкотекучесть и плотность бронз, их антифрикционные свойства.

Естественно, желательно применять дешевые недефицитные легирующие элементы. По этой причине в литейных бронзах стремятся уменьшать содержание олова за счет дополнительного легирования другими элементами.

По назначению оловянные бронзы можно разделить на несколько групп (табл. 5.3).

Первая группа – литейные стандартные бронзы, предназначенные для получения разных деталей машин методами фасонного литья. К этим бронзам, помимо высоких литейных свойств, предъявляются следующие требования: а) хорошая обрабатываемость резанием; б) высокая плотность отливок; в) достаточная коррозионная стойкость; г) высокие механические свойства.

Т а б л и ц а 5.3. Механические свойства оловянных бронз

Группа	Бронза	Механические свойства*, не менее	
		$\sigma_в$, МПа	δ, %
Литейные стандартные	Бр03Ц12С5	210	5
	Бр05Ц5С5	170	4
	Бр04Ц4С17	150	12
	Бр04Ц7С5	180	4
	Бр03Ц7С5Н1	210	5
Литейные ответственного назначения	Бр010Ф1	250	3
	Бр010Ц2	230	10
	Бр08Ц4	200	10
	Бр06Ц6С3	180	4
	Бр010С10	200	6
	Бр05С25	140	6
Деформируемые	Бр0Ф8-0,3	400	55
	Бр0Ф6,5-0,4	300	60
	Бр0Ф6,5-0,15	300	38
	Бр0Ф4-0,25	300	40
	Бр0Ц4-3	300	38
	Бр0ЦС4-4-2,5	320	35

* Для литейных сплавов – при литье в кокиль; для деформируемых сплавов – для отожженного листа.

Вторая группа – литейные нестандартные бронзы ответственного назначения, обладающие высокими антифрикционными свойствами и хорошим сопротивлением истиранию. Эти сплавы применяют для изготовления подшипников скольжения и других деталей, работающих в условиях трения. Наибольшей прочностью в сочетании с высокими антифрикционными свойствами обладает бронза Бр010Ф1, что обусловлено высоким содержанием олова и легированием фосфором.

Третья группа – деформируемые бронзы, они отличаются от литейных более высокой прочностью, вязкостью, пластичностью, сопротивлением усталости. Основные легирующие элементы в деформируемых бронзах – олово, фосфор, цинк и свинец, причем олова в них меньше, чем в литейных бронзах. Деформируемые бронзы можно разделить на сплавы, легированные оловом и фосфором (Бр0Ф6,5-0,4; Бр0Ф6,5-0,15; Бр0Ф4-0,25), и сплавы, не содержащие фосфора (Бр0Ц4-3 и Бр0ЦС4-4-2,5). Из этих бронз наилучшая обрабатываемость давлением у бронзы Бр0Ц4-3. Бронза Бр0ЦС4-4-2,5, содержащая свинец, совсем не обрабатывается давлением в горячем состоянии из-за присутствия в ней легкоплавкой эвтектики. Эта бронза предназначена для изготовления деталей, работающих в условиях трения, и поэтому легирована свинцом.

Четвертая группа – сплавы художественного литья (БХ1, БХ2, БХ3). Для изготовления художественных изделий бронза – наиболее подходящий материал. Она достаточно жидкотекуча, хорошо заполняет самые сложные формы, обладает очень небольшой усадкой при затвердевании и поэтому хорошо передает форму изделия. Эти бронзы отличаются красивым цветом, сохраняющимся благодаря их высокой коррозионной стойкости достаточно долгое время. На поверхности бронз под воздействием естественной среды образуется патина – тончайшая оксидная пленка различных цветовых оттенков, от зеленого до темно-коричневого. Патина придает бронзовым скульптурам и декоративным изделиям красивую ровную окраску.

Основные виды термической обработки бронз – гомогенизация и промежуточный отжиг. Основная цель этих операций – облегчение обработки давлением. Гомогенизацию проводят при 700...750 °С с последующим быстрым охлаждением. Для снятия остаточных напряжений в отливках достаточно 1-ч отжига при 250 °С. Промежуточный отжиг при холодной обработке давлением проводят при температурах 550...700 °С.

5.9. АЛЮМИНИЕВЫЕ БРОНЗЫ

По распространенности в промышленности алюминиевые бронзы занимают одно из первых мест среди медных сплавов. В меди растворяется довольно большое количество алюминия (рис. 5.14): 7,4% при

1035 °C, 9,4% при 565 °C и около 9% при комнатной температуре. Фаза β представляет соединение Cu_3Al электронного типа с электронной концентрацией 3/2. Эта фаза является аналогом β-латуни и имеет объемноцентрированную кубическую решетку. При температуре 565 °C β-фаза претерпевает эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$, где γ_2-фаза на основе электронного соединения Cu_9Al_4 с электронной концентрацией 21/13.

С увеличением содержания алюминия прочностные свойства сплавов повышаются (см. рис. 5.9). Сплавы с α-структурой хорошо обрабатываются давлением как при высоких, так и при низких температурах, но их прочность невелика. Фаза γ_2 имеет очень высокую твердость и ничтожную пластичность, поэтому, когда в структуре сплавов появляется γ_2-фаза, прочность резко возрастает, а пластичность начинает падать.

Из-за ликвационных явлений снижение пластичности, обусловленное γ_2-фазой, проявляется несколько раньше (начиная с 8% Al), чем это

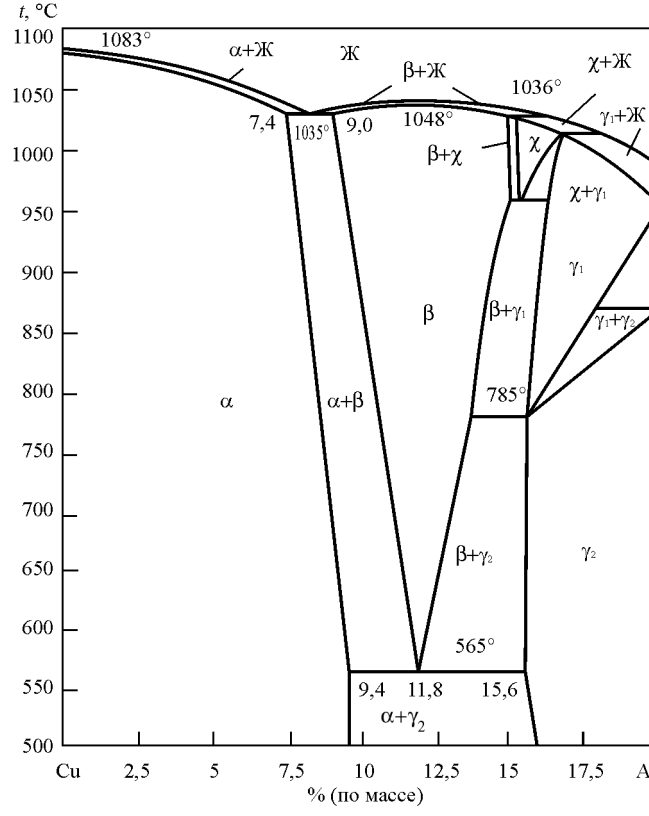


Рис. 5.14. Диаграмма состояния Cu–Al

следует из равновесной диаграммы состояния. Оптимальными механическими свойствами обладают сплавы, содержащие 5...8% Al. Наряду с повышенной прочностью они сохраняют высокую пластичность.

Алюминиевые бронзы по сравнению с оловянными имеют следующие преимущества:

1) меньшую склонность к дендритной ликвации;

2) большую плотность отливок;

3) лучшую жидкотекучесть;

4) более высокую прочность и жаропрочность;

5) более высокую коррозионную и противокавитационную стойкость;

6) меньшую склонность к хладноломкости.

Кроме того, алюминиевые бронзы не дают искр при ударе.

Недостатки алюминиевых бронз:

1) значительная усадка при кристаллизации;

2) склонность к образованию крупных столбчатых кристаллов;

3) сильное окисление в расплавленном состоянии, при котором образуются оксиды алюминия, приводящие к шиферному излому в деформированных полуфабрикатах;

4) вспенивание расплава при заливке в форму;

5) трудность пайки твердыми и мягкими припоями;

6) недостаточная коррозионная стойкость в перегретом паре.

Для устранения этих недостатков алюминиевые бронзы дополнительно легируют марганцем, железом, никелем, свинцом.

В сплавах Cu–Al–Fe со стороны меди растворяется до 4% Fe. При одновременном легировании алюминиевых бронз никелем и марганцем растворимость железа в α-фазе уменьшается и железистая составляющая появляется при меньших его содержаниях. Железо повышает прочностные свойства алюминиевых бронз при некотором снижении их пластичности, сильно измельчает зерно при кристаллизации и рекристаллизации. При медленном охлаждении в сплавах, содержащих 8...11% Al, эвтектоидный распад β-фазы приводит к $(\alpha + \gamma_2)$-структуре с крупными кристаллами γ_2-фазы, что вызывает хрупкость. Железо замедляет эвтектоидный распад β-фазы и тем самым препятствует развитию хрупкости.

Сплавы меди, легированные алюминием и железом, наиболее пластичны после нормализации с 600...700 °С, которая уменьшает количество эвтектоида в структуре. После закалки с 950 °С сплавы также отличаются высокой пластичностью, так как их структура представлена α- и β-фазами. Последующее старение при 250...300 °С приводит к распаду β-фазы с образованием тонкодисперсной эвтектоидной смеси, что сопровождается повышением прочности и уменьшением пластичности.

Марганец растворяется в алюминиевых бронзах в больших количествах (до 10%). Марганец повышает прочность бронз, их пластич-

ность, коррозионную стойкость, антифрикционные свойства, способность к холодной обработке давлением. Двойные сплавы меди с алюминием не обрабатываются давлением в холодном состоянии, если содержание алюминия превышает 7%. Тройная бронза БрАМ9-2 хорошо обрабатывается давлением как в горячем, так и в холодном состоянии.

Никель сильно уменьшает растворимость алюминия в меди при понижении температуры (рис. 5.15). Поэтому медные сплавы, одновременно легированные алюминием и никелем, существенно упрочняются при термической обработке, состоящей из закалки и старения, из-за выделения интерметаллидов Ni_3Al и NiAl. Никель улучшает механические свойства и коррозионную стойкость алюминиевых бронз, повышает температуру их рекристаллизации и жаропрочные свойства. Сплавы меди, легированные алюминием и никелем, хорошо обрабатываются давлением, имеют высокие антифрикционные свойства и не склонны к хладноломкости.

Небольшие содержания титана увеличивают плотность отливок и их прочность. Благоприятное влияние титана на свойства бронз обусловлено его действием как дегазатора, уменьшающего газонасыщенность расплава, и модификатора, измельчающего зерно.

Цинк заметно снижает антифрикционные и технологические свойства алюминиевых бронз и поэтому является нежелательной примесью.

Механические свойства некоторых алюминиевых бронз приведены в табл. 5.4 и 5.5. Одни из них применяют только как литейные (БрАМц10-2; БрАЖН11-6-6; БрАЖС7-1,5-1,5), другие – только как деформируемые (БрА5, БрА7). Большую группу бронз (БрАМц9-2; БрАЖ9-4; БрАЖМц10-3-1,5; БрАЖН10-4-4) используют и как деформируемые, и как литейные сплавы. Если бронзы третьей группы применяют как литейные, то к их марке добавляют букву Л. Дефор-

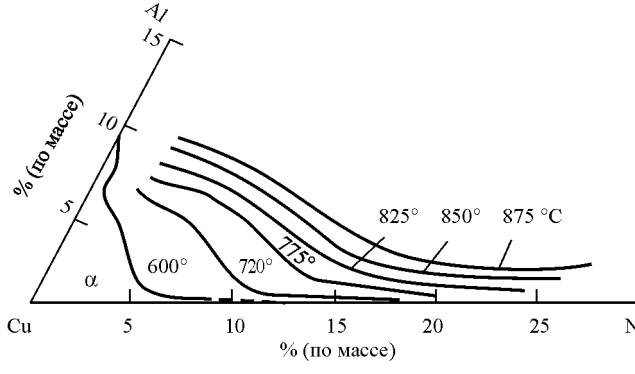


Рис. 5.15. Изотермы растворимости алюминия и никеля в меди при разных температурах (цифры у кривых)

Таблица 5.4. Типичные механические свойства деформируемых безоловянных бронз и медноникелевых сплавов (отожженное состояние)

Название сплавов	Марка	Механические свойства		
		$\sigma_в$, МПа	δ, %	KCU, МДж/м^2
Алюминиевые бронзы	БрА5	380	65	1,1
	БрА7	420	70	–
	БрАМц9-2	420	25	–
	БрАЖ9-4	550	40	–
	БрАЖМц10-3-1,5	600	20	0,6
	БрАЖН10-4-4	650	35	0,42
Кремнистые бронзы	БрКМц3-1	400	60	1,5
	БрКН1-3	350	30	–
Марганцевая бронза	БрМц5	300	40	–
Мельхиор	МНЖМц30-1-1	400	25	–
Мельхиор	МН19	400	35	–
Нейзильбер	МНЦ15-20	415	40	–
Нейзильбер свинцовый	МНЦС-16-29-1,8	400	40	–
Куниаль А	МНА13-3	380	13	0,5
Куниаль Б	МНА6-1,5	360	28	1,2

Таблица 5.5. Механические свойства литейных безоловянных бронз (литье в кокиль)

Марка сплава	$\sigma_в$, МПа	δ, %
	не менее	
БрА9Мц2Л	390	20
БрА10Мц2Л	490	12
БрА9Ж3Л	490	12
БрА10Ж3Мц2	490	12
БрА11Ж6Н6	590	2
БрА10Ж4Н4Л	590	6
БрА9Ж4Н4Мц1	590	12
БрА7Мц15Ж3Н2Ц2*	610	18
БрС30	60	4
БрС60Н2,5	30	5

*Литье в песчаную форму.

мируемые и литейные бронзы одной марки различаются по содержанию примесей. В литейных сплавах допускается большее их содержание.

Наиболее пластичная и наименее прочная бронза – БрА5. Она легко деформируется при всех видах обработки давлением. Меньшей, но достаточно высокой обрабатываемостью давлением отличаются бронзы БрА7 и БрАМц9-2, предназначенные для получения прутков, листов и лент. Остальные бронзы (БрАЖ9-4; БрАЖМц10-3-1,5; БрАЖН10-4-4) деформируются только в горячем состоянии, так как в их структуре довольно много эвтектоида (до 30...35%). Вместе с тем благодаря эвтектоиду и железистым включениям антифрикционные

свойства и прочность этих бронз выше, чем у перечисленных выше сплавов.

Из всех медноалюминиевых сплавов наибольшим временным сопротивлением разрыву обладает бронза БрАЖ10-4-4, которую применяют и как деформируемую, и как литейную. Она жаропрочна и сохраняет удовлетворительную прочность до 400...500 °С (см. рис. 5.7). При температурах до 250...400 °С у бронзы БрАЖН10-4-4 наименьшая ползучесть по сравнению с другими алюминиевыми бронзами.

Деформируемые полуфабрикаты применяют в состоянии поставки или подвергают дорекристаллизационному или рекристаллизационному отжигу. Дорекристаллизационный отжиг алюминиевых бронз приводит к повышению их упругих свойств. Большинство алюминиевых бронз относятся к термически неупрочняемым сплавам. Исключение составляет бронза БрАЖН10-4-4, которая эффективно упрочняется закалкой с 980 °С с последующим старением при 400 °С, 2 ч.

5.10. БЕРИЛЛИЕВЫЕ БРОНЗЫ

Сплавы меди с бериллием отличаются уникальным благоприятным сочетанием в них высоких прочностных и упругих свойств, высокой электро- и теплопроводностью, высоким сопротивлением разрушению и коррозионной стойкостью. Бериллий обладает в меди уменьшающейся с понижением температуры растворимостью (рис. 5.16), поэтому бериллиевые бронзы термически упрочняются.

После закалки с температур, соответствующих α-области, структура бериллиевых бронз представлена пересыщенным α-твердым раствором. В закаленном состоянии бериллиевые бронзы отличаются высокой пластичностью и технологичностью, достаточной для холодной обработки давлением.

Распад пересыщенного α-твердого раствора начинается с обогащения плоскости (100) атомами бериллия, в результате чего образуются зоны Гинье–Престона в форме диска, которые затем переходят в когерентные по отношению к матрице тонкие пластинчатые образования промежуточных γ″- и γ′-фаз, параллельные плоскостям $(100)_\alpha$. Фаза γ′ характеризует-

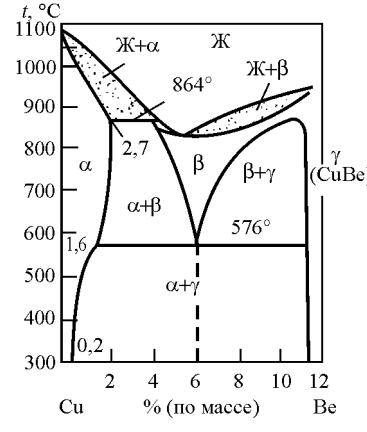


Рис. 5.16. Диаграмма состояния системы Cu–Be

ся тетрагональной объемноцентрированной решеткой с упорядоченным расположением атомов. По мере развития процесса старения размеры выделений γ′-фазы увеличиваются, а тетрагональность ее решетки уменьшается. На определенной стадии старения при повышенных температурах γ′-фаза теряет когерентность с матрицей, тетрагональность ее решетки приближается к единице и она превращается в стабильную γ-фазу на основе интерметаллида CuBe. Наибольшее упрочнение при старении обеспечивают выделения γ′-фазы в форме пластинок толщиной 5...10 нм. Оптимальные размеры выделений γ′-фазы формируются в результате старения при 320...340 °С в течение 2...5 ч.

На рис. 5.17 приведена зависимость свойств сплавов Cu–Be от содержания бериллия после закалки с 780 °С и старения при 300 °С в течение 3 ч. Оптимальными свойствами обладают сплавы, содержащие 2...2,5% Be. При дальнейшем увеличении содержания бериллия прочность сплавов повышается мало, а пластичность становится чрезмерно малой. Как и другие дисперсионно-твердеющие сплавы, бериллиевые бронзы обладают наилучшим комплексом свойств при содержании легирующих элементов, близком к максимальной растворимости.

Пересыщенный α-твердый раствор в интервале температур 500...380 °С распадается очень быстро. Поэтому скорость охлаждения бериллиевых бронз при закалке должна быть достаточно большой (обычно их закаливают в воду). Нерезкое охлаждение в интервале температур 500...380 °С приводит к частичному прерывистому распаду пересыщенного раствора с образованием пластинчатых перлитообразных структур. Прерывистый распад нежелателен по двум причинам: а) сплавы охрупчиваются из-за локализации прерывистого распада по границам зерен; б) при последующем старении уменьшается упрочнение, обусловленное непрерывным распадом пересыщенного раствора, а эффект упрочнения от прерывистого распада меньше, чем от непрерывного.

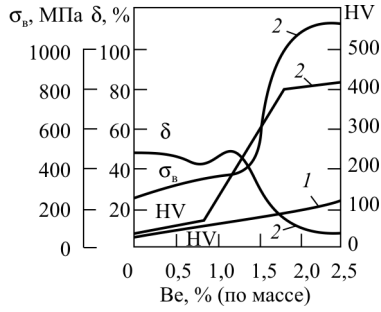


Рис. 5.17. Влияние бериллия на свойства сплавов Cu–Be после закалки с 780 °С (*1*) и старения при 300 °С, 3 ч (*2*)

Бериллиевые бронзы дополнительно легируют никелем и титаном. Никель образует малорастворимый бериллид никеля NiBe и уменьшает растворимость бериллия в меди (рис. 5.18). Он замедляет фазовые превращения в бериллиевых бронзах и облегчает их термическую обработку, так как отпадает необходимость в крайне высоких скоростях охлаждения. Никель задерживает рекристаллизационные процессы в сплавах Cu–Be, способствует по-

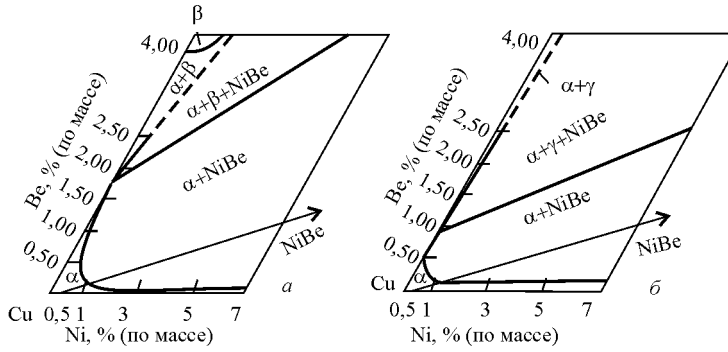


Рис. 5.18. Изотермические сечения медного угла диаграммы состояния системы Cu–Be–Ni при 820 (*а*) и 500 °С (*б*) (И.И. Новиков и М.В. Захаров)

лучению более мелкого рекристаллизованного зерна, повышает жаропрочность. Титан образует соединения $TiBe_2$ и Cu_3Ti, которые обеспечивают дополнительное упрочнение.

Бериллиевые бронзы отличаются высоким сопротивлением малым пластическим деформациям из-за сильного торможения дислокаций дисперсными частицами. С увеличением этого сопротивления уменьшаются обратимые и необратимые микропластические деформации при данном приложенном напряжении и, следовательно, релаксация напряжений. Все это приводит к повышению релаксационной стойкости сплавов – основной характеристики, которая определяет свойства упругих элементов.

Наибольшее распространение получили бронзы БрБ2, БрБНТ1,7 и БрБНТ1,9 (табл. 5.6). После упрочняющей термической обработки они характеризуются высокими прочностными и пружинящими свойствами, а также удовлетворительным сопротивлением ползучести и хорошей коррозионной стойкостью. Они обладают отличной износостойкостью, сохраняют высокую электро- и теплопроводность. Эти сплавы мало склонны к хладноломкости и могут работать в интервале температур от –200 до +250 °С.

Указанные свойства обусловили применение бериллиевых бронз в ответственных назначениях, где требуется сочетание ряда уникаль-

Т а б л и ц а 5.6. Механические свойства бериллиевых бронз (Ж.П. Пастухова и А.Г. Рахштадт)

Марка бронзы	Закалка		Закалка и старение по оптимальному режиму		
	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
БрБНТ1,9	400...500	38...45	1150...1250	700	4...6
БрБ2	400...500	38...40	1150...1250	600	4...6
БрБ2,5	400...500	–	–	650	–
БрБНТ1,7	300...400	45...50	1000...1100	400	5...7

ных свойств. Широкому применению бериллиевых бронз препятствует высокая стоимость и дефицитность бериллия, а также его токсичность.

5.11. КРЕМНИСТЫЕ БРОНЗЫ

Кремний растворяется в меди в довольно больших количествах: 5,3% при 842 °С; 4,65% при 356 °С и около 3,5% при комнатной температуре. Поскольку вторая фаза γ сильно уменьшает технологичность сплавов системы Cu–Si, то в кремнистые бронзы вводят не более 3% Si. При увеличении содержания кремния до 3,5% повышается не только временное сопротивление разрыву меди, но и относительное удлинение (см. рис. 5.9).

Двойные сплавы системы Cu–Si не применяют; их дополнительно легируют никелем и марганцем, которые улучшают механические и коррозионные свойства кремнистых бронз. При введении в сплавы меди, содержащие до 3% Si, менее 1,5% Mn, упрочнение обусловлено только растворным механизмом.

Кремнистые бронзы отличаются высокими пружинящими и антифрикционными свойствами, хорошей коррозионной стойкостью. Они отлично обрабатываются давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Эти сплавы хорошо свариваются с бронзой и сталью, легко паяются мягкими и твердыми припоями. Кремнистые бронзы не дают искр при ударе; обладают довольно высокой жидкотекучестью. Недостатком этих сплавов является большая склонность к поглощению газов.

В промышленном масштабе применяют бронзы БрКМц3-1 и БрКН1-3 (см. табл. 5.4). Бронза БрКМц3-1 имеет однофазную структуру и отличается высокими технологическими, механическими, пружинящими и коррозионными свойствами. Эту бронзу применяют как деформируемую. Бронза БрКН1-3 термически упрочняется; после закалки с 850 °С временное сопротивление разрыву составляет около 350 МПа при относительном удлинении 30%, а после старения при 450 °С в течение 1 ч – 700 МПа при относительном удлинении 8%.

5.12. МАРГАНЦЕВЫЕ БРОНЗЫ

Марганцевые бронзы с содержанием до 22% Mn имеют однофазную структуру во всем интервале температур до линии солидус, так как марганец растворяется в твердой меди в больших количествах (рис. 5.19). Марганец раскисляет сплавы во время плавки, снижает температуры ликвидус и солидус, что облегчает процессы деформирования, улучшает литейные характеристики, обеспечивает улучше-

ние свариваемости. Марганец существенно повышает прочность меди при сохранении высокой пластичности, а также ее коррозионную стойкость. Благодаря однофазной структуре марганцевые бронзы хорошо обрабатываются давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Марганец сильно повышает температуру рекристаллизации меди (на 150...200 °С), улучшает жаропрочные свойства. Наибольшее промышленное распространение получила бронза БрМц5 (см. табл. 5.4), которая отличается повышенной коррозионной стойкостью и жаропрочностью.

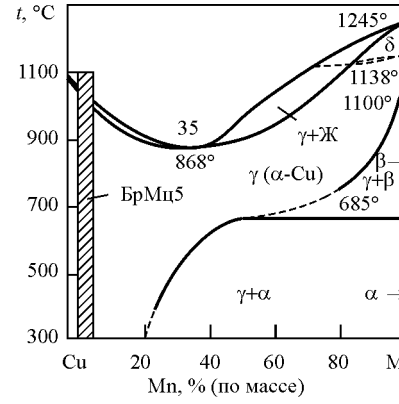


Рис. 5.19. Диаграмма состояния системы Cu–Mn

На основе системы Cu–Mn разработаны сплавы с большим внутренним трением, которые называют сплавами высокого демпфирования. Эти сплавы обладают большой способностью гасить колебания, возникающие в деталях машин и конструкций при их эксплуатации. Применение этих сплавов приводит к снижению вибраций деталей, уменьшению шума, снижает опасность разрушения изделий из-за резонансных явлений.

Сплавы высокого демпфирования содержат от 60 до 85% Mn. Наилучшие демпфирующие свойства они приобретают после закалки из γ-области (см. рис. 5.19) и старения при температурах примерно 450 °С; при этом одновременно возрастает прочность и сохраняется достаточно высокая пластичность ($\sigma_в$ = 620...770 МПа; δ = 20...25%).

При закалке с температур γ-области (см. рис. 5.19) в сплавах с содержанием 60...82% Mn сохраняется ГЦК решетка, при содержании 82...86% Mn ГЦК фаза частично переходит в мартенсит с тетрагональной гранецентрированной структурой, а при содержаниях марганца более 86% ГЦК фаза полностью превращается в мартенсит. При последующем старении в сплавах, содержащих 60...86% Mn, ГЦК фаза переходит в мартенсит. При мартенситном превращении в тетрагональной фазе образуются макродвойники с относительно стабильными границами, а внутри них микродвойники с подвижными границами. Микродвойники и обеспечивают высокие демпфирующие свойства, так как их границы легко перемещаются под действием напряжений. При наложении механических колебаний на марганцевомедный сплав происходит возвратно-поступательное движение границ микродвойников, на что и тратится энергия колебаний.

5.13. СВИНЦОВЫЕ БРОНЗЫ

Свинцовые бронзы обладают наилучшими антифрикционными свойствами по сравнению с другими сплавами на основе меди и поэтому наиболее широко применяются для изготовления подшипников скольжения. К подшипниковым материалам предъявляются следующие требования:

1) хорошая начальная прирабатываемость;

2) небольшой коэффициент трения;

3) способность работать при достаточно высоких нагрузках, скоростях вращения и температурах без выдавливания, размягчения и выкрашивания;

4) способность образовывать самосмазывающие или легко притирающиеся коллоидные продукты истирания;

5) более низкая, чем у шейки вала, твердость;

6) высокая теплопроводность, достаточная для интенсивного отвода тепла от зоны трения;

7) высокая ударная вязкость в случае работы при ударных нагрузках.

Естественно, что подшипниковые материалы должны быть дешевыми.

Идеальная структура антифрикционного сплава – пластичная основа, в которую вкраплены твердые зерна. Твердые кристаллы обусловливают малый коэффициент трения, небольшой износ и воспринимают нагрузку, а пластичная основа обеспечивает хорошую прирабатываемость и смягчение ударов. Наиболее благоприятны условия работы подшипников скольжения при мелкозернистой однородной структуре.

Классическую структуру подшипникового материала имеет бронза БрСН60-2,5 (рис. 5.20). Мягкая (темная фаза) составляющая представлена свинцом, а твердая – медью (светлая фаза). Никель в этой бронзе способствует образованию тонкоразветвленных дендритов из первичных кристаллов меди, которые затрудняют ликвацию меди и свинца по плотности. Ликвацию по удельному весу можно также подавлять быстрым охлаждением. Мягкая свинцовистая составляющая образует в металле буферный слой между шейкой вала и более твердыми первичными кристаллами меди (или кристаллическим скелетом).

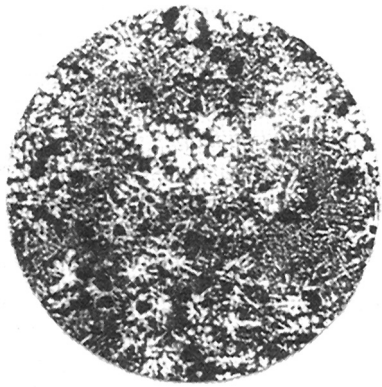


Рис. 5.20. Микроструктура бронзы БрСН60-2,5. × 100

Шейка вала сильнее истирает соприкасающуюся с ней мягкую

свинцовистую составляющую, чем более твердые первичные кристаллы или дендритный скелет. Выступающие твердые кристаллы принимают на себя давление вала и толчки, неизбежные при работе подшипника, и постепенно вдавливаются в свинцовистую составляющую. Свинцовистая составляющая вновь вступает в контакт с вращающейся шейкой вала, давление на твердые кристаллы в итоге понижается. Вступившая в контакт мягкая составляющая начинает истираться и вновь выступают твердые кристаллы. Этот процесс повторяется многократно, и кольцевой зазор между шейкой вала и подшипником постепенно заполняется массой, состоящей из мелкодисперсных частиц и смазки.

Из-за большого интервала кристаллизации, малой вязкости расплава и значительной разницы в плотности меди и свинца (8,94 и 11,34 г/см^3 соответственно) свинцовые бронзы очень склонны к ликвации по удельному весу. Для борьбы с ликвацией применяют большие скорости охлаждения или вводят дополнительные легирующие элементы.

Для широко распространенной двойной свинцовой бронзы БрС30 не характерна классическая структура подшипника. Свинец не образует в ней пластичной матрицы, а присутствует в виде включений внутри меди. Тем не менее эта бронза обладает высокими антифрикционными свойствами, так как медь сама достаточно пластична, чтобы обеспечивать хорошую прирабатываемость. По сравнению с оловянными подшипниковыми бронзами теплопроводность свинцовых бронз в четыре раза больше, благодаря чему они хорошо отводят тепло, возникающее при трении. Прочность и твердость свинцовых бронз невысока (см. табл. 5.5), поэтому их наплавляют на стальные трубы или ленты.

5.14. МЕДНОНИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ

Сплавы меди с никелем имеют большое значение в технике, так как они отличаются хорошими механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью и уникальными электрическими и термоэлектрическими свойствами, хорошо обрабатываются давлением в горячем и в холодном состоянии.

Медь образует с никелем непрерывные твердые растворы (рис. 5.21). Никель существенно упрочняет медь, причем максимальной прочностью обладают сплавы примерно эквиатомного состава (рис. 5.22). Сплавы этого же состава имеют в 30 раз большее электрическое сопротивление, в десятки раз меньшую теплопроводность и практически нулевой температурный коэффициент электросопротивления.

Медноникелевые сплавы разделяют на две группы: коррозионностойкие и электротехнические. К коррозионностойким сплавам относятся мельхиор, нейзильбер, куниали. Мельхиорами называют

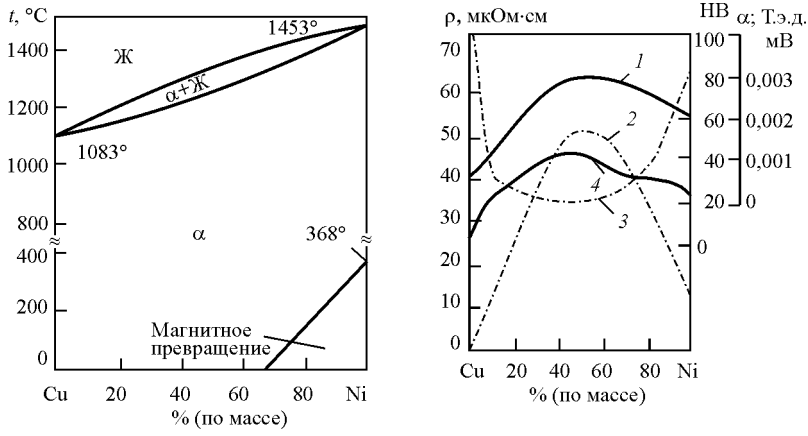


Рис. 5.21. Диаграмма состояния системы Cu–Ni

Рис. 5.22. Свойства сплавов системы Cu–Ni: *1* – твердость; *2* – электросопротивление; *3* – температурный коэффициент электросопротивления; *4* – Т.э.д.с (термоэлектродвижущая сила)

двойные и более сложные сплавы на основе меди, основным легирующим элементом которых является никель. Мельхиоры имеют однофазную структуру и поэтому хорошо обрабатываются давлением в горячем и в холодном состоянии. Дополнительное легирование железом и марганцем сплавов меди с никелем обеспечивает высокую коррозионную стойкость в пресной и морской воде и паре. Наиболее распространены мельхиоры МНЖМц30-1-1 и МН19 (см. табл. 5.4).

Нейзильберы принадлежат к тройной системе Cu–Ni–Zn и содержат 5...35% Ni и 13...45 % Zn. В системе Cu–Ni–Zn наблюдается обширная область твердых растворов. Сплавы указанных составов (кроме высокоцинковых) лежат в области α-твердого раствора и имеют однофазную структуру. Нейзильберы по сравнению с мельхиорами характеризуются более высокой прочностью из-за дополнительного легирования цинком. Они легко поддаются горячей и холодной обработке давлением. Нейзильберы отличаются красивым серебристым цветом, не окисляются на воздухе и устойчивы в растворах солей и органических кислот. Некоторые сплавы этого типа для улучшения обрабатываемости резанием легируют свинцом. Из нейзильберов наиболее широко применяют МНЦ15-20. Из свинцового нейзильбера МНЦС16-29-1,8 изготавливают лишь детали часовых механизмов.

Куниалями называют сплавы тройной системы Cu–Ni–Al. Никель и алюминий при высоких температурах растворяются в меди в больших количествах, но с понижением температуры растворимость резко уменьшается. По этой причине сплавы системы Cu–Ni–Al эф-

фективно упрочняются закалкой и старением. Сплавы под закалку нагревают до 900...1000 °С, а затем подвергают старению при 500...600 °С. Упрочнение при старении обеспечивают дисперсные выделения фаз Ni_3Al и NiAl. Еще более высокую прочность можно получить нагартовкой закаленных сплавов перед старением (НТМО).

В промышленности применяют куниаль *А* (МНА13-3) и куниаль *Б* (МНА6-1,5) (см. табл. 5.4). Они отличаются высокими механическими и упругими свойствами, коррозионной стойкостью, удовлетворительно обрабатываются давлением в горячем состоянии. Куниали не склонны к хладноломкости. При понижении температуры растет не только прочность, но и пластичность этих сплавов. Так, при комнатной температуре у куниаля *Б* в состаренном состоянии временное сопротивление разрыву составляет 638 МПа и поперечное сужение 50%, а при температуре −180 °С эти характеристики равны 700 МПа и 67% соответственно.

5.15. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕДНЫЕ СПЛАВЫ

Благодаря высокой электропроводности медь – незаменимый материал в электротехнике. Основной ее недостаток – относительно малую прочность – преодолевают наклепом, легированием, термической и термомеханической обработкой.

Холодной деформацией можно практически удвоить прочностные характеристики меди (см. рис. 5.8); электросопротивление при этом возрастает всего на 3%. Однако наклеп можно использовать для упрочнения меди лишь в условиях работы при невысоких температурах, так как выше примерно 200 °С начинается рекристаллизация.

Для применения в рассматриваемых областях медь можно легировать лишь элементами, которые значительно повышают прочность без существенного снижения электропроводности. Из сопоставления данных о влиянии легирующих элементов на прочностные характеристики (см. рис. 5.9) и электропроводность меди (см. рис. 5.1) следует, что целесообразно легировать проводниковые сплавы серебром, кадмием, хромом, цирконием и магнием. Так, при введении в медь 1% Zr или Cr твердость повышается в 2,5 раза, а электропроводность уменьшается всего на 20...30%. Наилучшее сочетание прочности и электропроводности достигается при легировании меди не одним, а двумя или тремя элементами, причем содержание этих элементов можно подобрать таким образом, что снижение электропроводности при совместном легировании будет меньше, чем при введении одного компонента в том же количестве, что и в многокомпонентном сплаве.

Растворное упрочнение для рассматриваемых сплавов нежелательно, так как растворение большинства легирующих элементов в количествах, достаточных для эффективного упрочнения меди, при-

водит к существенному повышению ее электросопротивления. Лишь серебро дает заметное растворное упрочнение меди без существенного снижения электропроводности (см. рис. 5.1).

Более эффективно дисперсионное упрочнение меди, причем системы легирования должны быть подобраны так, чтобы заметная растворимость легирующих элементов в меди при высоких температурах уменьшалась почти до нуля при пониженных температурах. В этом случае матрица отожженного или состаренного сплава представлена практически чистой медью с высокой электропроводностью и второй фазой меньшей электропроводности.

Для ряда применений, в частности, для электродов контактной сварки, требуются материалы, которые наряду с высокой тепло- и электропроводностью характеризуются достаточной жаропрочностью. Обычные способы повышения жаропрочности в данном случае не применимы. Усложнение состава сплавов, положенное в основу обычных принципов легирования жаропрочных сплавов, неизбежно приводит к резкому падению тепло- и электропроводности.

Повысить жаропрочность при сохранении высокой тепло- и электропроводности можно при соблюдении следующих условий:

1) высокая температура линии солидус;

2) высокая температура начала рекристаллизации;

3) малая растворимость легирующих элементов в твердой меди;

4) достаточное количество малорастворимых в меди дисперсных выделений тугоплавких фаз.

Из элементов, не слишком сильно увеличивающих электросопротивление меди, слабо снижает температуру линии солидус лишь хром, а никель даже повышает ее. Температуру рекристаллизации меди сильно повышают цирконий, гафний и титан (рис. 5.23). Наиболее эффективно действуют тысячные и сотые доли процента второго элемента.

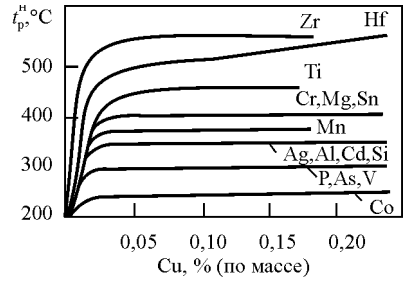


Рис. 5.23. Влияние примесей и малых добавок легирующих элементов на температуру начала рекристаллизации меди (исходная суммарная холодная деформация 40%) (А.К. Николаев и В.М. Розенберг)

Высокие прочностные и жаропрочные свойства обеспечивают не содержащие меди интерметаллиды, такие как NiBe, Ni_3Ti, Ni_3Al, Ni_2Si, Co_2Si, CoBe. Прирост прочностных свойств сплавов систем Cu–Ni–Si, Cu–Co–Si, Cu–Co–Be, Cu–Ni–Be в результате старения составляет 250...300% по сравнению с закаленным состоянием. Указанные выше интерметаллиды мало склонны к коагуляции при весьма высоких температурах по двум причинам:

а) они обладают небольшой растворимостью в меди;

б) для укрупнения этих частиц необходима одновременная диффузия и встреча в нужном месте атомов двух различных компонентов, концентрация которых в меди мала.

Вместе с тем сплавы квазибинарных разрезов типа Cu–A_xB_y (A_xB_y – не содержащий меди интерметаллид) отличаются большей электропроводностью (рис. 5.24) по сравнению со сплавами двойных систем. Это обусловлено тем, что растворимость интерметаллидов типа A_xB_y в меди в рассматриваемых тройных системах значительно меньше, чем чистых компонентов A и B в двойных системах.

Состав и свойства некоторых промышленных бронз высокой электропроводности приведены в табл. 5.7. Как видно из этих данных, в бронзы этой группы вводят обычно не более 1...3% (по массе) легирующих элементов. Структура этих сплавов представлена твердыми растворами или имеет небольшую гетерогенность, обусловленную мелкодисперсными избыточными фазами.

Бронзы высокой электропроводности по типу упрочнения разбивают на две группы:

а) упрочняемые холодной деформацией (термически неупрочняемые сплавы);

б) термически упрочняемые сплавы.

К первой группе принадлежат сплавы систем Cu–Ag, Cu–Cd и Cu–Mg. Бронза БрСр, содержащая 0,07...0,12% Ag, однофазна, так как серебро растворяется в меди в больших количествах. Высокой прочностью и электропроводностью отличается кадмиевая бронза, содержащая 0,9...1,20% Cd. Растворимость кадмия в меди составляет 3% при 549 °С и уменьшается до 0,5% при комнатной температуре. Однако уп-

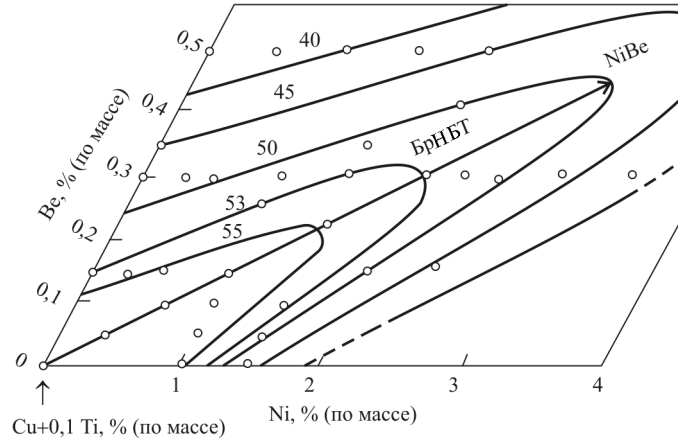


Рис. 5.24. Линии равного электросопротивления в сплавах системы Cu–Ni–Be с 0,1% (по массе) (М.В. Захаров). Числа на кривых – % от электропроводности меди

Т а б л и ц а 5.7. Химический состав и свойства бронз высокой электропроводности и прочности (А.К. Николаев, В.М. Розенберг, А.П. Смирягин и др.)

Марка	Химический состав (Cu – остальное),% (по массе)	$\sigma_в$, МПа	δ, %	Электросопротивление, мкОм·см
Медь	–	220	45	1,72
БрСр	0,1Ag	440	14	1,85
БрКд	1,0Cd	420	17	2,28
БрМг0,3	0,3Mg	530	3	2,0
БрМг0,5	0,5Mg	540	–	3,0
БрМг0,8	0,8Mg	650	–	3,7
БрХ	0,7Cr	450	19	2,03
БрЦр0,4	0,4Zr	480	17	2,08
БрХЦр	0,7Cr; 0,05Zr	500	24	2,04
БрНБТ	1,5Ni; 0,3Be; 0,1Ti	820	5	3,97
БрНХК	2,5(Co + Ni); 0,7Cr; 0,7Si	800	17	3,72

рочнение кадмиевой бронзы выделениями β-фазы ($CdCu_2$) незначительно. Кадмиевая бронза характеризуется способностью к искрогашению и поэтому применяется для изготовления контактных проводов электрифицированного транспорта, коллекторных шин, электродов сварочных машин, разрывных контактов и т.п. изделий.

Растворимость магния в меди уменьшается от 2,8% при эвтектической температуре (722 °С) до 1,2% при 400 °С. Выделяющаяся при распаде твердого раствора фаза Cu_2Mg сильно ухудшает деформируемость сплавов при холодной обработке и исключает возможность эффективного наклепа. Поэтому магниевые бронзы содержат до 1% Mg (см. табл. 5.7). Магниевую бронзу БрМг0,3 рекомендуют как заменитель кадмиевой бронзы в производстве контактных колец и коллекторных пластин. Бронзы БрМг0,5 и БрМг0,8 применяют для изготовления кабелей и троллейных проводов.

Остальные приведенные в табл. 5.7 бронзы относят к термически упрочняемым. Хромовые бронзы, содержащие обычно от 0,4 до 1,0% Cr, обладают высокой электропроводностью после закалки и старения. Хром мало растворим в меди: 0,65% Cr при 1072 °С и 0,02% Cr при 400 °С; поэтому после старения структура хромовых бронз представлена почти чистой медью и небольшим количеством выделений хрома. При такой структуре сохраняется высокая электропроводность, составляющая около 80% от электропроводности меди. Хромовые бронзы имеют высокое сопротивление ползучести, хорошо сопротивляются износу. Они широко применяются для изготовления электродов аппаратов контактной сварки и коллекторов электромоторов.

Хорошими свойствами обладают сплавы, легированные 0,10...0,8% циркония. Еще более высоким сочетанием свойств отличаются бронзы, одновременно легированные и хромом, и цирконием. Введение сотых долей процента циркония в сплавы меди с 0,4...1,0% хрома приводит к существенному повышению температуры рекристаллизации,

прочности и жаропрочности. Структура этих сплавов в состаренном состоянии состоит из матрицы, представленной почти чистой медью, и выделений хрома. Находящийся в твердом растворе цирконий уменьшает диффузионную подвижность хрома, что и обусловливает высокую жаропрочность сплавов Cu–Cr–Zr. Благодаря высокой тепло- и электропроводности в сочетании с высокой жаропрочностью хромоциркониевая бронза БрХЦр (см. табл. 5.7) – наиболее распространенный материал для электродов контактной сварки.

К сплавам с интерметаллидным упрочнением относятся бронзы БрНБТ, БрКБ, БрКХКо и БрНКХ. У этих бронз самые высокие прочностные характеристики, но вместе с тем и в 1,5–2 раза большее удельное электросопротивление по сравнению с медью, серебряной, кадмиевой и хромциркониевой бронзами (см. табл. 5.7). К этой же группе принадлежат сплавы Мц2 и Мц3. Высокая жаропрочность сплава Мц2 обусловлена интерметаллидом Ni_2Si, а сплава Мц3 – NiBe.

Все дисперсионно-твердеющие бронзы высокой электропроводности применяют в термически упрочненном состоянии. Их закаливают с температур 930...1000 °С (выдержка 2 ч в воде), а затем подвергают старению при 440...500 °С в течение 2...6 ч. В некоторых случаях используют НТМО, вводя между закалкой и старением холодную деформацию.

5.16. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

Области применения меди очень разнообразны. Чистую медь и малолегированные сплавы с высокой электропроводностью широко используют в электротехнике. Большое количество меди расходуется на провода высоковольтных линий электропередач и воздушных линий связи. Из медных сплавов делают коллекторные шины для электромашин, токоподводящие шины и другие изделия высокой электропроводности.

Высокая теплопроводность меди обусловила ее применение в различного рода теплообменниках, конструкциях печей для дуговой плавки таких активных металлов, как титан, цирконий, тугоплавкие металлы. Из меди делают водоохлаждаемые изложницы, поддоны, кристаллизаторы, которые обеспечивают интенсивный отвод тепла от расплава.

Высокотехнологичные латуни применяют для получения изделий, требующих глубокой вытяжки: гильзы, патроны, стаканы снарядов. Из этих латуней изготавливают радиаторные и конденсаторные трубки, сильфоны, гибкие шланги, трубы, ленты.

Многие латуни, имеющие красивый золотистый блеск, хорошо воспринимающие эмалировку и золочение, используют для изготовления знаков отличия, фурнитуры и художественных изделий.

Многокомпонентные, или специальные, латуни, обладающие достаточно высокой прочностью и коррозионной стойкостью, применяют в судостроении, электромашиностроении, теплотехнике.

Из латуней, легированных свинцом, изготавливают детали, работающие в условиях трения. Их используют в часовом производстве, автотракторной промышленности, типографском деле.

Об областях применения оловянных бронз свидетельствуют сами названия: пушечная бронза (Cu + 10% Sn + 2% Zn), колокольная бронза (~ 22% Sn). Бронзы этого типа до сих пор применяют в машиностроении. С древних времен и до настоящего времени из оловянных бронз отливают художественные изделия (статуи, барельефы, кронштейны, люстры и т.п.).

Оловянные бронзы с фосфором из-за высоких антифрикционных свойств и хорошей коррозионной стойкости применяют также в машиностроении для изготовления подпятников тяжелых кранов и разводных мостов, прокладок подшипников и втулок, гаек ходовых винтов, шестерен, червячных колес и других деталей, работающих на трение. Некоторые бронзы, в частности, легированные фосфором, с высокими упругими свойствами применяют для изготовления круглых и плоских пружин.

Наибольшее распространение получили алюминиевые бронзы. Алюминиевые бронзы используют прежде всего как заменители оловянных. Они распространены в морском судостроении, общем машиностроении, авто- и авиастроении. Из высокопрочных алюминиевых бронз изготавливают ответственные детали: шестерни, втулки, седла клапанов, гайки нажимных винтов, подшипники, пружины и пружинящие детали, детали электрооборудования.

Бериллиевую бронзу используют для наиболее ответственных назначений: плоские пружины, мембраны, детали точного приборостроения, пружинящие элементы электронных приборов и устройств, электроды сварочных машин. На менее ответственные пружины идут кремнистые бронзы. Поскольку бериллиевые бронзы не дают искр при ударе, из них делают инструмент для работы во взрывоопасных условиях. Из-за высокой коррозионной стойкости в морской воде бериллиевые бронзы применяют при прокладке кабелей по морскому дну. Свинцовые бронзы – один из лучших подшипниковых материалов. Из них изготавливают опорные и шатунные подшипники мощных турбин, авиационных моторов, дизелей и других быстроходных машин.

Коррозионностойкие медноникелевые сплавы, в частности мельхиоры, и некоторые специальные бронзы применяют в установках для опреснения морской воды, в морском судостроении (конденсаторные трубы), для изготовления медицинского инструмента и деталей точных приборов. Хорошо известны мельхиоровые изделия широкого потребления (ножи, вилки, ложки, подстаканники и т.п.).

Медные сплавы применяют также в химической, нефтехимической, текстильной промышленности.

Глава **6**

НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ

6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Никель был открыт в 1751 г. шведским химиком А. Кронштедтом, выделившим его из минерала никелина (NiAs). Характерные свойства никеля – относительно высокая температура плавления, достаточно высокая прочность и пластичность, большая химическая стойкость, ферромагнитность. По распространенности в природе никель превосходит медь, но несколько уступает цинку. Содержание никеля в земной коре составляет 0,018% (по массе). Производство и потребление никеля неуклонно растет: в 1925 г. в мире (без СССР) было получено около 40 тыс.т никеля, в 1955 г. – 200 тыс.т, в 1964 г. – 400 тыс.т, в 1979 г. – около 500 тыс.т., в 1988 г. – 565 тыс.т, в 1998 г. – 783 тыс.т.

Никель широко используют в современной технике как электротехнический и конструкционный металл, как основу сплавов с высокими физико-химическими свойствами, а также для легирования сталей. Однако не эти области применения определяют значение никеля в современной технике. Никель – основа наиболее распространенных в настоящее время жаропрочных сплавов, что обусловлено не только его достаточно высокой температурой плавления, но и плотноупакованной ГЦК структурой. При близких гомологических температурах сплавы на основе матрицы с плотноупакованной кристаллической структурой принципиально должны быть более жаропрочными по сравнению со сплавами на основе ОЦК структуры, поскольку в ГЦК решетке диффузионная подвижность атомов значительно меньше, чем в ОЦК решетке со сравнительно неплотной упаковкой атомов.

Разработка и внедрение в промышленность жаропрочных никелевых сплавов представляет пример успешного решения металловедами задач по созданию материалов с заданными свойствами. При совершенствовании никелевых жаропрочных сплавов были использованы все пути повышения жаропрочности, предложенные и обоснованные академиками А.А. Бочваром, С.Т. Кишкиным и Г.В. Курдюмовым. Решающий вклад в развитие металловедения и термической обработки жаропрочных никелевых сплавов, технологию производства из них полуфабрикатов и изделий, внедрение этих сплавов в аэрокосмическую технику внесли ученые ГП ГНЦ РФ ВИАМ. В итоге рабочие температуры жаропрочных никелевых сплавов возросли примерно с 700 до 1000...1100 °С, что составляет (0,75...0,80) $T_{пл}$ никеля.

Использование никеля осложняется отсутствием достаточного количества богатых месторождений никелевых руд.

6.2. СВОЙСТВА НИКЕЛЯ

Никель относится к переходным металлам первого длинного периода и в периодической системе Д.И. Менделеева располагается в VIIIA подгруппе вместе с железом и кобальтом.

Никель кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке с периодом при комнатной температуре, равным 0,352387 нм. Атомный диаметр никеля – 0,248 нм. Плотность никеля (8,897 г/см^3) почти такая же, как у меди (8,89 г/см^3) и в два раза превышает плотность титана (4,5 г/см^3), так что никель относят к числу тяжелых цветных металлов.

Физические свойства никеля приведены в табл. 1.1. Скрытая теплота плавления никеля примерно такая же, как у магния, и несколько больше, чем у алюминия. Его удельная теплоемкость сравнительно невелика и лишь не намного превышает теплоемкость меди. Удельная электро- и теплопроводность никеля значительно меньше, чем у меди и алюминия, но значительно превышает электро- и теплопроводность титана и многих других переходных металлов. Модули упругости у никеля примерно такие же, как у железа.

Никель – ферромагнитный металл, но его ферромагнетизм выражен значительно менее сильно, чем у железа и кобальта. Точка Кюри для никеля составляет 358 °С, выше этой температуры никель переходит в парамагнитное состояние.

Чистый никель – металл серебристого цвета. При высокотемпературном окислении никеля образуются два оксидных слоя: внутренний – светло-зеленый и внешний – темно-зеленый. Оба этих слоя состоят из оксида NiO, но отличаются количеством кислорода.

Никель отличается более высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях по сравнению с другими техническими металлами, что обусловлено образованием на его поверхности тонкой и прочной защитной пленки. Никель обладает достаточной устойчивостью не только в пресной, но и в морской воде. Минеральные кислоты, особенно азотная, сильно действуют на никель. Щелочные и нейтральные растворы солей на никель влияют незначительно даже при нагревании, в кислых растворах солей он корродирует довольно сильно. В концентрированных растворах щелочей никель устойчив даже при высоких температурах.

Никель при комнатной температуре не взаимодействует с сухими газами (галогенами, оксидами азота, сернистым газом, аммиаком), но присутствие влаги заметно повышает скорость его коррозии в этих средах. Никель, загрязненный кислородом, склонен к водородной болезни.

6.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИКЕЛЯ С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

Никель образует непрерывные твердые растворы с ближайшими к нему в первом длинном периоде соседями: медью, кобальтом, железом и марганцем. При высоких температурах в никеле в больших концентрациях (до 35...40%) растворяются многие тугоплавкие металлы (Cr, V, Mo, Ta, W); значительной максимальной растворимостью в никеле (от 2,5 до 20%) обладают алюминий, титан, ниобий, бериллий и кремний. С понижением температуры растворимость легирующих элементов, образующих с никелем ограниченные растворы, уменьшается, что создает предпосылки дисперсионного упрочнения. Твердые растворы на основе никеля часто называют аустенитом по аналогии с твердыми растворами на основе γ-железа с ГЦК структурой.

В большинстве практически важных систем со стороны никеля наблюдается эвтектическое равновесие, так что температура плавления никеля понижается; из перечисленных лишь два элемента несколько повышают температуру плавления никеля: кобальт и вольфрам.

Из двойных систем на основе никеля наибольший интерес представляют Ni–Cr, Ni–Al и Ni–Ti.

В системе Ni–Cr (рис. 6.1), относящейся к эвтектическому типу, образуются довольно обширные твердые растворы, как на основе никеля, так и хрома. С понижением температуры области ограниченных растворов уменьшаются, но даже при комнатной температуре растворимость хрома в никеле сохраняется довольно большой (~ 30% Cr).

В системе Ni–Al со стороны никеля наблюдается эвтектическое равновесие (рис. 6.2). Растворимость алюминия в никеле уменьшается с 11% при эвтектической температуре (1385 °C) до примерно 6% Al при температуре 750 °C. В этой системе в равновесии с γ-твердым раствором на основе никеля находится γ′-фаза, представляющая раствор на основе интерметаллида Ni_3Al с ГЦК решеткой.

В системе Ni–Ti при температуре 1304 °C также происходит эвтектическое превращение (рис. 6.3). Растворимость титана в никеле уменьшается с 11,6% Ti при эвтек-

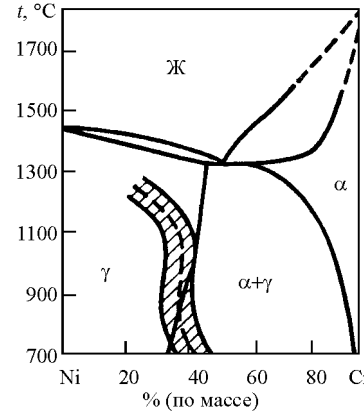


Рис. 6.1. Диаграмма состояния системы Ni–Cr (И.И. Корнилов). Заштрихована область сплавов с максимальным сопротивлением ползучести при разных температурах

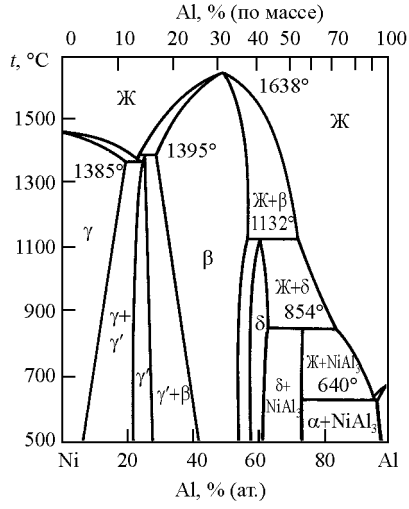


Рис. 6.2. Диаграмма состояния системы Ni–Al

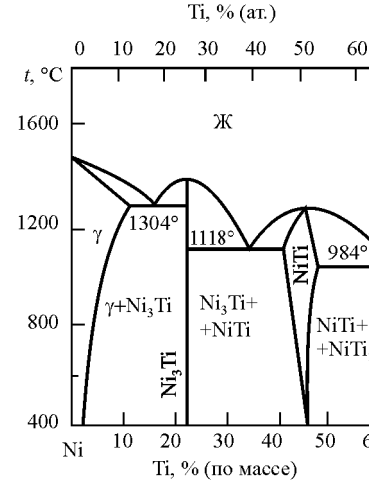


Рис. 6.3. Диаграмма состояния системы Ni–Ti

тической температуре до 8% Ti (по массе) при температуре 750 °C. В равновесии с γ-раствором находится η-фаза – твердый раствор на основе интерметаллида Ni_3Ti с гексагональной решеткой.

Изотермические сечения диаграммы состояния Ni–Al–Ti при 1150 и 750 °C приведены на рис. 6.4. Со стороны никеля наблюдаются однофазные области γ, γ′ и η; двухфазные γ + γ′; γ + η; η + γ′ и трехфазная γ + γ′ + η. При понижении температуры с 1150 до 750 °C протяженность области γ-твердого раствора сокращается в связи с уменьшением совместной растворимости алюминия и титана в никеле.

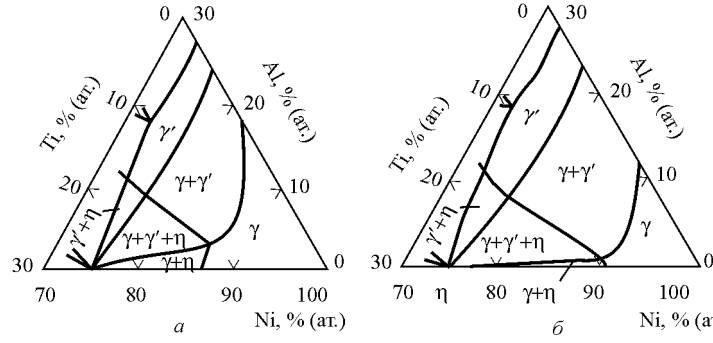


Рис. 6.4. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Ni–Al–Ti при 1150 (*а*) и 750 °C (*б*) (А. Тейлор и Р.У. Флойд)

При дополнительном легировании сплавов системы Ti–Al–Ni хромом в концентрациях до 20% характер фазовых равновесий, свойственных тройной системе, не меняется, но совместная растворимость алюминия и титана уменьшается.

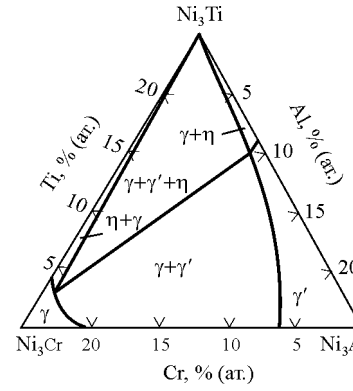


Рис. 6.5. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ni–Cr–Al–Ti, соответствующее 75% (ат.) Ni при 750 °С

На рис. 6.5 приведено сечение четверной системы Ni–Al–Ti–Cr, соответствующее постоянному содержанию Ni (75% (ат.)). Этому содержанию никеля в двойных системах Ni–Al и Ni–Ti соответствуют интерметаллиды Ni_3Al и Ni_3Ti, а в системе Ni–Cr – γ-твердый раствор на основе никеля, так что Ni–Cr обозначает состав сплава, а не соединение. Как следует из приведенного сечения, в интерметаллиде Ni_3Al растворяется довольно значительное количество титана и меньшее – хрома. Поэтому раствор на основе Ni_3Al в сплавах никеля с алюминием, титаном и хромом обозначают $Ni_3(Al, Ti)$.

Помимо хрома, алюминия и титана жаропрочные сплавы на никелевой основе могут содержать еще 9...10 легирующих элементов, которые по характеру взаимодействия с никелем можно разбить на три группы.

Первая группа состоит из элементов, входящих в γ-твердый раствор (их называют γ-стабилизирующими элементами): к этим элементам относят металлы V–VIIIA подгрупп периодической системы (V, Nb, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co). *Вторую группу* составляют элементы, способствующие образованию γ′-фазы (γ′-образующие элементы): в нее входят элементы III–VA подгрупп (Al, Ti, Nb, Ta). Вместе с тем алюминий и титан в определенной степени растворяются и в γ-фазе. Тантал и ниобий, как и титан, могут замещать алюминий в соединении Ni_3Al. *Третья группа* представлена элементами, сегрегирующими на границах зерен; это элементы подгрупп IIA, IIIA, IVB, сильно отличающиеся от никеля по размерам атомов, а именно, магний, бор, углерод, цирконий, церий.

Кроме того, в никелевых сплавах различают карбидообразующие элементы (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) и элементы, образующие стойкие оксиды (Al, Cr), защищающие металл от воздействия окружающей среды. Карбидообразующие элементы образуют карбиды типа *Me*C, Me_6C, $Me_{23}C_6$ и др. В структуре жаропрочных никелевых сплавов встречаются также карбонитриды, бориды типа Me_3B_2 и некоторые другие соединения. Никель не образует устойчивых карби-

дов. Растворимость углерода в никеле составляет 0,65% при температуре эвтектики (1318 °С) и резко уменьшается с понижением температуры.

В никеле встречается довольно много примесей, которые можно разбить на две группы: а) растворимые в никеле (Al, Mn, Fe, Cu, Zr, Sn, Si, Sb, As); б) практически нерастворимые в твердом никеле (S, O, P, Bi, Pb, Mg, Cd).

6.4. ТЕХНИЧЕСКИЙ НИКЕЛЬ

В зависимости от чистоты различают следующие марки никеля: НО, Н1У, Н1, Н2, Н3, Н4. Никель марки НО содержит не менее 99,9% (Ni + Co), в том числе кобальта менее 0,005%, а никель марки Н4 – не менее 97,6% (Ni + Co), в том числе кобальта менее 0,7%. Содержание большинства примесей в никеле не превышает сотых и тысячных долей процента, лишь в марке Н4 допускается до 1% Cu и до 0,65% С. Наиболее вредные примеси в никеле и его сплавах – Bi, Pb, Sb, As, P и Cd.

Висмут и свинец вызывают красноломкость никеля, поскольку они нерастворимы в нем и при сравнительно низких температурах вызывают появление жидкой фазы. Допустимое содержание этих примесей в жаропрочных никелевых сплавах составляет (%): 0,0001 Bi; по 0,001 As, Pb, Sb, Sn; 0,007 S; 0,015 P. Сурьма и мышьяк ухудшают обрабатываемость никеля и его сплавов давлением. Фосфор и кадмий резко снижают механические, физические и технологические свойства никеля.

Никель отличается высокой коррозионной стойкостью, и его применяют как коррозионностойкий материал в виде листов, лент, прутков, труб и проволоки. Полуфабрикатный никель маркируют буквами НП и цифрой, дающей характеристику металла: НП1 – никель полуфабрикатный, полученный электровакуумной плавкой, содержание (Ni + Co) не менее 99,9%; НП2, НП3 и НП4 – никель полуфабрикатный, содержащий не менее 99,5; 99,3 и 99,0% (Ni + Co) соответственно; НПАН – никель полуфабрикатный, анодный, непассивирующийся, (Ni + Co) ≥ 99,4%; НПА1 и НПА2 – никель полуфабрикатный, анодный с содержанием не менее 99,7 и 99,0% (Ni + + Co) соответственно.

Механические свойства чистейшего никеля: $\sigma_в$ = 280...300 МПа; δ = 40...50%, а полуфабрикатного отожженного никеля НП4: $\sigma_в$ = 400...500 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 220 МПа; δ = 35...40%; $\psi \approx 70\%$; KCU = 1,8 МДж/м^2. Нагартовкой можно повысить временное сопротивление разрыву никеля до 750...900 МПа; относительное удлинение при этом падает до 4...2%. Температура начала рекристаллизации нагартованного никеля Н3 составляет около 525 °С; температура

полного рекристаллизационного отжига – 700...800 °С; низкотемпературного (для уменьшения остаточных напряжений) – 300 °С.

6.5. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Промышленные сплавы на основе никеля можно разделить на следующие группы: а) жаростойкие; б) жаропрочные; в) коррозионностойкие*; г) специальные (с особыми физическими свойствами)*. Жаропрочные сплавы разбивают на три подгруппы: а) деформируемые; б) литейные; в) дисперсноупрочненные. Жаропрочные сплавы представляют наиболее важную группу сплавов на основе никеля, поэтому именно им будет уделено наибольшее внимание.

Никелевые сплавы маркируют условными обозначениями, не имеющими никакого отношения к их химическому составу (например, ЭИ437Б, ЭП742), или применяют систему обозначений, сходную с принятой для сталей. В последнем случае марка сплава состоит из букв, обозначающих элементы, входящие в состав сплава: Н – никель; Х – хром; Т – титан; Ю – алюминий; Р – бор; В – вольфрам; М – молибден; Б – ниобий; К – кобальт. Обозначение сплава начинается с буквы Х, затем идет Н и число, отражающее среднее содержание никеля, а далее буквы, обозначающие остальные легирующие элементы в порядке уменьшения их содержания. Химический состав основных сплавов на основе никеля приведен в табл. 6.1 и 6.2.

6.6. ЖАРОСТОЙКИЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ

Никель отличается лучшей жаростойкостью по сравнению с медью и железом, поскольку оксид NiO обладает лучшими защитными свойствами по сравнению с оксидами меди и железа. Это обусловлено, во-первых, значительно меньшей концентрацией вакансий в оксиде NiO по сравнению со многими другими оксидами, так что диффузионный рост оксидной пленки на никеле происходит медленно; во-вторых, хорошим сцеплением оксида с металлом, и, в-третьих, близким коэффициентом линейного расширения оксида NiO и никеля, в связи с чем теплосмены не вызывают отслаивания оксидного слоя от металла.

Основой многих жаростойких никелевых сплавов является система Ni–Cr (см. рис. 6.1), поскольку легирование никеля хромом приводит к сильному повышению стойкости против окисления при высоких температурах. Критическое минимальное коли-

* Эти сплавы в данном учебнике не рассматриваются, так как они входят в другие курсы.

Таблица 6.1. Химический состав, %, жаропрочных деформируемых сплавов на никелевой основе

Условное обозначение	Марка по ГОСТу	C, не более	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Другие элементы*
ЭИ437А	ХН77ТЮ	0,06	19...22	–	2,3...2,7	0,55...0,95	–	–	–
ЭИ437Б	ХН77ТЮР	0,07	19...22	–	2,4...2,8	0,60...1,00	–	–	–
ЭИ437БУ	ХН77ТЮР	0,04...0,08	19...22	–	2,65...2,9	0,70...1,00	–	–	–
ЭИ617	ХН70ВМТЮ	0,08	13...16	–	1,8...2,3	1,7...2,3	5...7	2...4	(0,1...0,5)V
ЭИ826	ХН70ВМФТЮ	0,08	13...16	–	1,7...2,2	2,4...2,9	5...7	2,5...4,0	0,3V
ЭИ929	ХН55ВМТФКЮ	0,08	9...12	12...16	1,4...2,0	3,6...4,5	4,5...6,5	4...6	(0,2...0,8)V
ЭИ698	ХН73МБТЮ	0,03...0,07	13...16	–	2,35...2,75	1,45...1,80	–	2,8...3,2	(1,8...2,2)Nb
ЭИ867	ХН62МВКЮ	0,08	8,5...10,5	4...6	–	4,2...4,9	4,3...6,0	9...11,5	–
ЭП109	ХН56ВМКЮ	0,08	8,5...10,5	11...13	–	5,4...6,2	6,5...7,5	6,5...7,5	–
ЭП741НП	ХН57ВБМКТЮ	0,02...0,06	8...10	15...16,5	1,6...2,0	4,85...5,25	4,8...5,9	3,5...4,2	(2,4...2,8)Nb
ЭП742	ХН62БМКТЮ	0,04...0,08	13...15	9...11	2,4...2,8	2,4...2,8	–	4,5...5,5	2,6Nb
ЭК79	ХН53КМБВТЮ	0,04...0,08	10...12	12,5...16,0	2,4...3,0	2,8...3,3	2,0...3,0	4,0...5,0	0,6V
ЭП109	ХН58КВМЮ	≤ 0,08	10	12	–	6	7	7	–
ЭП220	ХН54КМВТЮ	≤ 0,08	10,5	15	2,5	4,5	6	7	0,5V

* Все сплавы, кроме ЭИ437А, содержат микродобавки бора (~ 0,005...0,02 %) или церия (≤ 0,005...0,025 %) или того и другого элемента одновременно.

Таблица 6.2. Типичный химический состав (%, остальное – Ni) основных литейных жаропрочных никелевых сплавов

Сплав	C	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Zr	B	Другие элементы
Сплавы для равноосного литья												
ЖС6К	0,16	11,3	4,5	4,0	5,0	–	–	5,5	2,85	0,04	0,02	–
ЖС6У	0,17	8,8	9,8	1,8	10,3	–	1,0	5,6	2,4	0,04	0,035	–
ВЖЛ12У	0,17	9,5	14,0	3,1	1,4	–	0,8	5,3	4,5	0,02	0,035	0,7V
Сплавы для направленной кристаллизации												
ЖС6Ф	0,15	5,5	9,5	1,0	12,0	–	1,6	5,5	1,1	0,08	0,015	1,2Hf;1,0V
ЖС26	0,13	4,4	8,5	1,1	11,9	–	1,7	5,9	0,9	0,05	0,015	0,9V
ЖС30	0,16	7,0	8,5	0,7	11,8	–	0,9	5,3	1,9	–	0,015	0,8Hf
ЖС32	0,15	4,9	9,0	1,0	8,5	4,0	1,6	5,9	–	–	0,015	4,0Re
Сплавы для монокристального литья												
ЖС30М	–	7,0	7,5	0,6	11,7	–	1,1	5,1	1,8	–	–	0,1Hf
ЖС36	–	4,0	7,0	1,6	11,7	–	1,1	5,8	1,1	–	–	2,0Re
ЖС40	–	6,3	0,5	4,2	7,0	7,0	0,2	5,3	–	–	–	–
ЖС32М	0,05	4,5	8,5	1,3	5,0	4,5	–	5,5	–	–	–	5,5Re
Сплавы на основе алюминида Ni_3Al												
ВКНА-1В	0,04	5,5	–	3,5	3,5	–	–	8,5	1,5	–	–	–
ВКНА-4У	0,02	5,0	4,0	5,0	2,0	–	–	8,5	0,9	–	–	–

чество хрома, необходимое для существенного повышения жаростойкости никеля и никелевых сплавов, составляет 20...25%. Максимальная жаростойкость в сплавах системы Ni–Cr отмечается при 40% хрома.

Высокая жаростойкость сплавов никеля с хромом обусловлена образованием под тонким внешним слоем оксида NiO второго оксидного слоя Cr_2O_3, отличающегося малой скоростью роста, а также промежуточного слоя шпинели $NiCr_2O_4$.

Сплавы никеля с хромом получили название нихромов, к ним относятся сплавы Х10Н90, Х20Н80, Х30Н70, Х40Н60, Х50Н50. Структура первых двух сплавов однофазна и представлена γ-твердым раствором (см. рис. 6.1); последние два сплава двухфазны (γ + α). Жаростойкие никелехромовые сплавы дополнительно легируют железом и вольфрамом, входящими в γ-твердый раствор, а также кремнием, алюминием, титаном, церием и барием, образующими избыточные фазы или сегрегирующими на границах зерен. Алюминий и кремний в эти сплавы вводятся, главным образом, не для повышения механических свойств, а для улучшения окалиностойкости. Микродобавки церия и бария весьма эффективно «залечивают» вакантные места в кристаллической решетке оксидов и в связи с этим затрудняют рост оксидной пленки.

Жаростойкие никелевые сплавы не отличаются высокой прочностью и жаропрочностью. При комнатной температуре их временное сопротивление разрыву составляет 700...800 МПа при относительном удлинении 20...40%. Сточасовая длительная прочность этих сплавов при 800 °С не превышает 50...130 МПа. Высокотемпературная прочность достигает максимума при 20% Cr, дальнейшее увеличение содержания хрома приводит к уменьшению жаропрочности. Сплавы, легированные алюминием и титаном (ХН60Ю, ХН78Т), термически упрочняются.

Жаростойкие никелевые сплавы обладают повышенным электрическим сопротивлением, и поэтому нихромы, такие, как Х15Н60 (кроме никеля и хрома он содержит 25% Fe), Х20Н80 и некоторые другие, используют в качестве элементов сопротивления нагревательных печей, работающих в среде воздуха до 1000...1200 °С.

6.7. ПРИНЦИПЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Академик А.А. Бочвар указал четыре направления повышения прочностных и жаропрочных свойств металлов:

1) холодная деформация металлов (нагартовка);

2) сплавление основного металла с компонентами, образующими с ним твердые растворы;

3) получение высокодисперсной смеси фаз или промежуточного состояния, соответствующего подготовительной стадии образования этой смеси;

4) введение в сплав компонентов, образующих уже при кристаллизации новую более твердую фазу, располагающуюся по границам первичных зерен или по междендритным пространствам.

Нагартовку не считают эффективным способом повышения жаропрочности чистых металлов. В металлах технической чистоты при температурах выше $(0{,}3...0{,}35)\,T_{пл}$ интенсивно развивается полигонизация, а выше $(0{,}35...0{,}45)\,T_{пл}$ – рекристаллизация, вызывающие снятие нагартовки. Легированием можно повысить температуру начала рекристаллизации однофазных сплавов до $(0{,}50...0{,}60)\,T_{пл}$ основного металла. Так, в частности, температуру начала рекристаллизации никеля интенсивно повышают кобальт, титан, вольфрам, молибден, хром. Еще выше температура рекристаллизации стареющих сплавов, для которых она составляет $(0{,}55...0{,}7)\,T_{пл}$ (рис. 6.6). Наиболее высоки температуры начала рекристаллизации для сплавов, упрочненных дисперсными тугоплавкими частицами, введенными методами порошковой металлургии или внутреннего окисления. Так, температура рекристаллизации *ТД*-никеля ($Ni + 2\%ThO_2$) достигает $0{,}85\,T_{пл}$ никеля.

При сплавлении основного металла с компонентами, образующими с ним твердые растворы, прочностные характеристики и сопротивление пластической деформации повышаются из-за растворного упрочнения. Упрочнение растворов замещения определяется совместным действием размерного фактора ε_a и несоответствия модулей сдвига ε_μ легирующего элемента и металла-растворителя. Растворное упрочнение большинства металлов определяется взаимодействием винтовых дислокаций с растворенными атомами. Никель интенсивно упрочняют алюминий, вольфрам, молибден; менее эффективно – хром, кобальт, железо, ванадий.

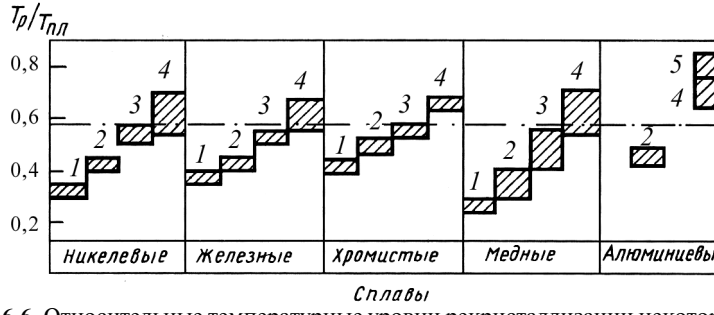


Рис. 6.6. Относительные температурные уровни рекристаллизации некоторых металлов и сплавов на их основе: *1* – металл высокой чистоты; *2* – металл технической чистоты; *3* – однофазные сплавы; *4* – стареющие сплавы; *5* – САП (С.С. Горелик)

Для жаропрочных сплавов важно, чтобы эффект растворного упрочнения сохранялся до возможно более высоких температур. Поскольку жаропрочные свойства во многом определяются диффузионной подвижностью атомов и процессами динамического разупрочнения, то одно из основных требований легирования заключается в том, чтобы легирующие элементы понижали коэффициенты диффузии атомов матрицы. Чем меньше подвижность атомов легирующего компонента, тем более эффективно он повышает жаропрочность при температурах выше $(0{,}5...0{,}6)\,T_{пл}$. Диффузионная подвижность атомов легирующего компонента, в свою очередь, тем меньше, чем больше силы межатомной связи. О силах межатомной связи сплавов можно приближенно судить по температурам начала их плавления. При температурах выше $0{,}6\,T_{пл}$ легирование данного металла элементами, повышающими температуру солидус, должно повышать его жаропрочные свойства, а введение в раствор элементов, понижающих температуру солидус, может снижать жаропрочность. Температуру солидус никелевых сплавов существенно повышают вольфрам и рений.

О способности легирующих элементов повышать жаропрочность сплавов по растворному механизму можно также косвенно судить по их влиянию на температуры начала рекристаллизации, поскольку сопротивление пластической деформации при высоких температурах определяется конкуренцией деформационного упрочнения, с одной стороны, и разупрочнения, обусловленного динамическим возвратом и динамической рекристаллизацией, с другой.

Небольшой диффузионной подвижностью в никеле обладают молибден и вольфрам; к тому же они уменьшают коэффициент диффузии титана и хрома в сплавах системы Ni–Cr–Al–Ti. Поэтому молибден и вольфрам – перспективные легирующие элементы в жаропрочных никелевых сплавах.

Наибольший эффект дает комплексное легирование металлов. По мере усложнения состава твердого раствора жаропрочность возрастает. Растворное упрочнение можно использовать при повышении жаропрочности до температур $(0{,}6...0{,}65)\,T_{пл}$ (примерно до 800 °С для никелевых сплавов).

Третье направление повышения прочности и жаропрочности – создание дисперсных частиц упрочняющих фаз в матрице. Дисперсные смеси можно создать двояким образом: а) закалкой и старением; б) методами порошковой металлургии.

Первый метод образования дисперсных смесей применим лишь для систем с переменной уменьшающейся с понижением температуры растворимостью упрочняющей фазы в матрице. Возможности этого метода упрочнения определяются диаграммой состояния взаимодействующих элементов. Для максимального упрочнения сплавов с помощью указанного механизма следует выбирать сплавы, составы

которых близки к предельной растворимости при высоких температурах. Подобные сплавы имеют наиболее высокие жаропрочные свойства в том случае, когда их матрица представлена не чистым металлом, а сложнолегированным твердым раствором.

Возможности второго метода создания дисперсных смесей не ограничиваются требованием переменной растворимости упрочняющих фаз в матрице. Методами порошковой металлургии можно ввести в металл дисперсные включения даже тех фаз, которые практически нерастворимы в нем. В этом случае порошки металла смешивают с порошками упрочняющей фазы или совместно осаждают исходные компоненты сплава из солей с последующим селективным восстановлением, а затем из них методами порошковой металлургии получают заготовки, которые обрабатывают давлением. При такой технологии получения сплавов упрочняющие фазы равномерно распределяются в металлической матрице, уменьшают подвижность дислокаций, блокируют границы зерен, задерживают рекристаллизацию, что в конечном итоге приводит к повышению жаропрочности.

Эффективность дисперсного и дисперсионного упрочнения определяется объемной долей упрочняющей фазы, размерами и расстоянием между дисперсными частицами, свойствами частиц и их сопряжением с матрицей. Основная упрочняющая фаза в никелевых жаропрочных сплавах Ni_3Al, в которой легирующие элементы могут в значительной степени заменить любой входящий в нее элемент; в частности, до 60% алюминия может быть заменено титаном, а никель может замещаться кобальтом. Фаза Ni_3Al – это сверхструктура типа Cu_3Au с ГЦК решеткой, с периодом всего на 0,1% больше, чем у γ-раствора (ее обозначают γ').

Фаза γ' довольно пластична, так что при увеличении ее количества в сплавах не происходит катастрофического охрупчивания, хотя пластичность никеля при этом снижается. Тантал, ниобий и титан эффективно упрочняют γ'-фазу при комнатной температуре, а вольфрам и молибден не только при комнатной, но и при повышенных температурах. Растворение кобальта в γ'-фазе не вызывает ее упрочнения.

Фаза γ' когерентна по отношению к матрице и преодолевается дислокациями путем перерезания. Несоответствие параметров решеток γ- и γ'-фаз мало, так что когерентная деформация на границе раздела γ- и γ'-фаз невелика и не вносит существенного вклада в упрочнение. Образование дополнительной поверхности раздела между частицей и матрицей при перерезании частиц тоже не дает значительного упрочнения, так как межфазная поверхностная энергия мала. Основной механизм упрочнения никелевых жаропрочных сплавов γ'-фазой связан с образованием антифазных границ в процессе прохождения дислокаций через частицы при их перерезании. Рис. 6.7 иллюстрирует строение антифазной границы (АФГ), сфор-

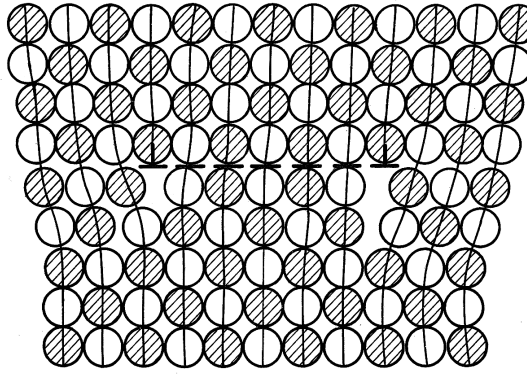


Рис. 6.7. Строение антифазной границы, сформировавшейся при прохождении двух краевых дислокаций через упорядоченную структуру с простой кубической решеткой

мировавшейся при прохождении двух краевых дислокаций (сверхдислокации) через упорядоченную структуру на примере простой кубической решетки.

По Хэму, напряжение τ, необходимое для преодоления когерентной частицы с упорядоченной структурой путем перерезания, равно

$$\tau = (\gamma_0^{3/2}/b)(3{,}26fr_0/\pi T)^{1/2}, \qquad (6.1)$$

где γ_0 – удельная энергия антифазной границы; b – вектор Бюргерса; f – объемная доля выделений упрочняющей фазы; r_0 – средний размер частицы; T – линейное натяжение дислокации.

Таким образом, сопротивление деформации возрастает с увеличением энергии АФГ, объемной доли и размеров частиц. При постоянной доле упрочняющей фазы сопротивление деформации с увеличением размера частиц также растет, но до определенного критического их размера $r_{кр}$ (рис. 6.8). При критическом размере расстояние между частицами становится достаточно большим, и дислокации начинают преодолевать их путем обхода по механизму Орована. В этом случае предел текучести $\sigma_т$ уменьшается с увеличением расстояния между частицами λ по закону

$$\sigma_т = \sigma_0 + M\mu b/\lambda, \qquad (6.2)$$

где σ_0 – предел текучести матрицы; M – усредненный ориентационный фактор; μ – модуль сдвига.

При малых размерах частиц и, следовательно, небольшом расстоянии λ между ними (если полагать f постоянным) механизм Орована не работает, так как для обхода частиц дислокациями требуются бóльшие напряжения, чем для их перерезания.

Рис. 6.9 иллюстрирует влияние размера частиц на твердость сплавов Ni–Cr–Al–Ti после старения при разных температурах. Твердость этих сплавов возрастает до размеров частиц 20...30 нм, а затем

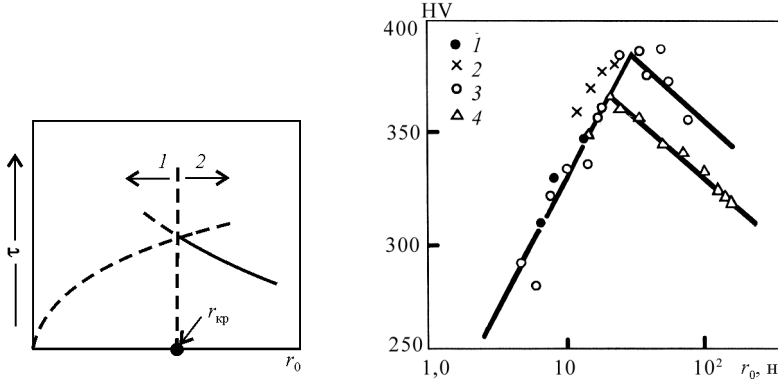


Рис. 6.8. Зависимость критического напряжения сдвига τ от размера частиц r_0: *1* – перерезание; *2* – обход

Рис. 6.9. Влияние размера частиц r_0 на твердость сплавов Ni–Cr–Al–Ti после старения при температурах, °С: *1* – 650; *2* – 700; *3* – 750; *4* – 800 (В. Митчелл)

уменьшается, причем перерезание дислокациями частиц сменяется обходом.

Скорость ползучести также зависит от объемной доли, размеров дисперсных частиц и расстояния между ними. Ползучесть жаропрочных никелевых сплавов на установившейся стадии контролируется в основном переползанием и поперечным скольжением дислокаций.

По Энселу и Виртману, скорость ползучести $\dot{\varepsilon}$, контролируемую переползанием, можно оценить по уравнению

$$\dot{\varepsilon} = \pi\sigma^4 L^2 D / r_0 \mu^3 k T, \tag{6.3}$$

где σ – приложенное напряжение; L – расстояние между частицами; D – коэффициент диффузии атомов матрицы; r_0 – размер частиц; μ – модуль сдвига; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

При малых напряжениях дислокации могут преодолевать частицы переползанием, не образуя скоплений, тогда

$$\dot{\varepsilon} = \pi\sigma b^3 D / 8 k T r_0^2 . \tag{6.4}$$

Увеличение объемной доли дисперсных частиц приводит к уменьшению расстояния между ними и снижению скорости ползучести. Увеличение размеров частиц при неизменном или мало увеличивающемся L также способствует уменьшению скорости ползучести. На рис. 6.10 показана зависимость скорости ползучести от расстояния между центрами частиц при заданной объемной доле второй

фазы. Скорость ползучести сначала уменьшается с увеличением расстояния между частицами, в некотором интервале расстояний (AB) минимальна, а затем возрастает. При расстояниях больше B скорость ползучести увеличивается, по крайней мере, по двум причинам: а) в интервале между частицами может поместиться более одной дислокации, и их совместное движение создает бóльшую деформацию, чем перемещение одной дислокации; б) дислокации переползают на расстояние, равное диаметру выделения, а он растет по мере укрупнения частиц в меньшей степени, чем объем выделения.

Для сплавов системы Ni–Cr–Al–Ti, содержащих 10...20% γ'-фазы, наибольшее сопротивление ползучести наблюдается при расстояниях между частицами, равных 50 нм. В общем случае это расстояние не соответствует тому, при котором обеспечиваются максимальные прочностные характеристики.

Жаропрочные свойства существенно зависят от несоответствия решеток упрочняющей когерентной фазы и матрицы. Большое несоответствие параметров решетки когерентной частицы и матрицы приводит к значительной межфазной энергии, которая служит движущей силой при укрупнении частиц. Поэтому сплавы быстро разупрочняются из-за интенсивной коагуляции частиц упрочняющей фазы. Наиболее высокие жаропрочные свойства наблюдаются при незначительных, почти нулевых, положительных значениях параметра несоответствия.

Здесь следует напомнить, что дисперсионное упрочнение жаропрочных никелевых сплавов на стадии перерезания частиц определяется не параметром несоответствия решеток γ- и γ'-фаз, а энергией антифазных границ, размерами и объемной долей этих частиц (см. уравнение 6.1). Переползание также контролируется не параметром несоответствия решеток фаз, а размерами частиц и расстоянием между ними (см. уравнение 6.3). Таким образом, коагуляция частиц и дисперсионное упрочнение никелевых сплавов определяются разными факторами, что создает возможность достигать значительного дисперсионного упрочнения, обусловленного большой энергией антифазных границ (~ 200 мДж/м^2) при малой склонности дисперсных частиц к коагуляции. Именно это обстоятельство и позволило разработать никелевые сплавы с очень высокими гомологическими рабочими температурами.

В сплавах Ni–Cr–Al параметр несоответствия решеток небольшой, почти нулевой (~ 0,1%). Дополнительным легированием сплавов можно регулировать параметр несоответствия когерентных частиц и матрицы. Титан и ниобий увеличивают параметр решетки γ'-фазы, а хром, молибден и железо – параметр решетки γ-фазы. Для получения незначительного несоответствия состав сплавов надо выбирать так, чтобы действие элементов, входящих в γ'-фазу, компенсировалось действием элементов, растворяющихся в γ-фазе.

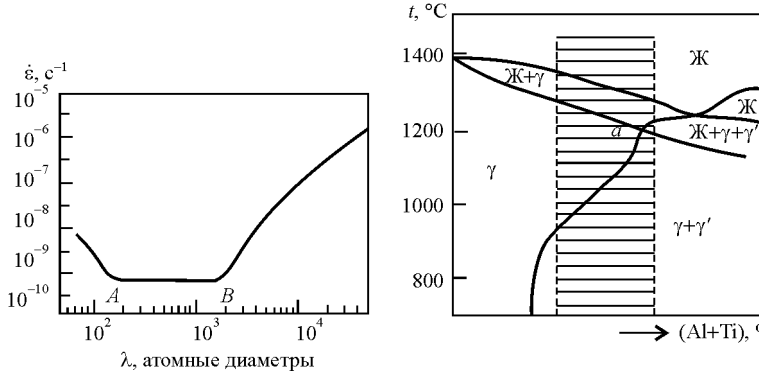


Рис. 6.10. Зависимость скорости ползучести ε̇ от расстояния между центрами дисперсных частиц λ (теоретическая модель Мак Лина)

Рис. 6.11. Схема политермического разреза многокомпонентной системы Ni–Cr–Al–Ti (заштрихована область составов промышленных жаропрочных сплавов)

Несоответствие параметров решеток матрицы и выделений влияет также на форму частиц γ′-фазы: они имеют сферическую форму при несоответствии решеток 0...0,2%; кубическую – при несоответствии 0,5...1,1% и пластинчатую – при 1,25% и более.

Даже после полного выделения γ′-фазы γ-твердый раствор содержит большое количество легирующих элементов, что обеспечивает его растворное упрочнение. Заметим, что растворное упрочнение и упрочнение от частиц γ′-фазы не просто суммируются, а дают дополнительное упрочнение.

Количество упрочняющей γ′-фазы, которое может выделиться при старении, возрастает с увеличением содержания γ′-стабилизирующих элементов в сплаве, прежде всего алюминия и титана (рис. 6.11). Максимальное количество упрочняющей γ′-фазы, которое может выделиться из γ-фазы при старении, наблюдается в сплавах с предельной растворимостью при температуре солидус (состава *a*) и соответствует примерно 60%. Это – жаропрочные деформируемые сплавы предельного легирования.

Увеличение количества γ′-стабилизаторов приводит к повышению температуры сольвуса (температуре полного растворения γ′-фазы). Поэтому характеристики жаропрочности возрастают с повышением температуры полного растворения γ′-фазы в γ-твердом растворе.

Разрушение жаропрочных сплавов при высоких температурах всегда начинается с границ зерен. Поэтому упрочнение межзеренных границ легированием составляет важную задачу разработки жаропрочных сплавов. Для упрочнения границ зерен достаточно ввести

небольшое количество легирующих элементов, сегрегирующих на границах зерен; такое легирование называют микролегированием.

Наиболее эффективные микролегирующие элементы – бор и цирконий. Введение сотых долей процента бора и циркония в ряде сплавов увеличивает долговечность в 13 раз, относительное удлинение в 7 раз, длительную прочность почти в два раза. Бор и цирконий сегрегируют на границах зерен, по-видимому, из-за большого несоответствия размеров атомов, и залечивают «дефекты» пограничных слоев. Атомный диаметр бора, равный 0,172 нм, заметно меньше, чем у основных компонентов жаропрочных никелевых сплавов, и поэтому атомы бора способны заполнить межузельные промежутки в приграничной зоне, существенно уменьшая способность границ зерен порождать вакансии, вызывающие переползание дислокаций и образование микропор. Однако бор затрудняет горячую деформацию сплавов, в связи с чем его содержание ограничивают сотыми и тысячными долями процента.

Совместное микролегирование жаропрочных никелевых сплавов цирконием и бором оказывает более благоприятное влияние на их свойства, чем раздельное легирование. Поэтому микродобавки бора и циркония вводят во многие жаропрочные никелевые сплавы. Упрочнение границ зерен вызывает также легирование никелевых сплавов церием (~0,1%), магнием (~0,1%), гафнием (~1,0%), рением (~3,5%).

Дисперсные частицы, вводимые в металл методами порошковой металлургии, некогерентны по отношению к матрице. Общие закономерности упрочнения металлов некогерентными частицами (в никеле это тугоплавкие оксиды ThO_2, HfO_2, ZrO_2 и др.) сходны с вышеописанными для когерентных частиц. Однако для количественной оценки эффектов упрочнения пригодны не все вышеприведенные уравнения. Так, в частности, упрочнение мелкими некогерентными частицами на стадии перерезания определяется не энергией антифазной границы, а зависит от модуля сдвига упрочняющей частицы μ^* и объемной ее доли *f*. Упрочнение, обусловленное преодолением частиц механизмами переползания и обхода, для некогерентных и когерентных частиц описывают одинаковыми уравнениями (6.1) и (6.2).

Рабочие температуры лучших стареющих никелевых сплавов достигают в настоящее время 950...1040 °С (0,71...0,76 $T_{пл}$ Ni). Дисперсноупрочненные никелевые сплавы сохраняют высокий уровень жаропрочных свойств до 1200...1300 °С (0,85...0,91 $T_{пл}$ Ni). Такая высокая жаропрочность дисперсноупрочненных никелевых сплавов обусловлена тем, что вводимые в них тугоплавкие оксиды не растворяются в матрице и не могут коагулировать по растворно-осадительному механизму. Процесс коагуляции протекает тем интенсивнее, чем больше растворимость упрочняющей фазы в металле растворителя и

выше диффузионная подвижность атомов матрицы, через которую осуществляется перенос вещества.

Высококачественные изделия из жаропрочных никелевых сплавов могут быть получены металлургией гранул. Металлические гранулы получают разбрызгиванием струи жидкого металла с помощью специальной форсунки или плазменным подогревом торца быстровращающегося электрода. Регулируя скорость вращения электрода или скорость подачи инертного газа в форсунку, можно получать гранулы размером от десятков микрометров до нескольких миллиметров. Химический состав гранул по объему практически одинаков, а их структура отличается высокой дисперсностью.

Гранулы засыпают в тонкостенную металлическую капсулу, соответствующую по форме будущей заготовке, но увеличенную по объему на одну треть. Капсулу откачивают для создания в ней вакуума и заваривают электроннолучевой сваркой. Далее капсулу подвергают воздействию высокого давления на обычных прессах в контейнере, заполненном жидкостью (например, жидким стеклом), или в газостатах – специальных установках, заполненных гелием. Под действием высокого давления капсула сжимается на одну треть своего объема, и гранулы спекаются в готовые изделия, с которых надо только удалить металлическую тонкую оболочку.

Изделия, полученные методом металлургии гранул, подвергают затем закалке и старению. Длительные выдержки при нагреве под закалку способствуют консолидации гранул в результате диффузионных процессов на поверхности раздела. Последующее старение обеспечивает формирование оптимальной микроструктуры.

Металлургия гранул обеспечивает более высокие кратковременные свойства жаропрочных никелевых сплавов, а также большую жаропрочность. Кроме того, новая технология позволяет повысить коэффициент использования металла и уменьшить массу деталей примерно на 15%, что имеет особое значение для авиационной и ракетной техники.

Четвертое направление повышения жаропрочности – введение в сплав компонентов, образующих при кристаллизации новую, более твердую и тугоплавкую фазу в форме сетки по границам зерен первичных кристаллов или в виде скелетообразного каркаса в междендритных пространствах.

Избыточная фаза в этих сплавах должна быть жаропрочна, отличаться высокой температурой плавления, малой диффузионной подвижностью, небольшой растворимостью в твердом растворе, составляющем матрицу сплава. Это, как правило, интерметаллид или фаза внедрения. Малая растворимость необходима для того, чтобы уменьшить скорость растворно-осадительных механизмов, снижающих жаропрочность сплавов. Для обеспечения небольшой диффузионной подвижности нужно выбирать такие легирующие элементы, ко-

торые слабо понижают температуру плавления основного элемента или даже повышают ее. Основное отличие литейных никелевых сплавов от деформируемых заключается в более высоком содержании γ′-фазы, доходящем до 52...60%. Структура литейных никелевых сплавов, помимо γ- и γ′-фаз, представлена также карбидами типа *Me*C, Me_6C, $Me_{23}C_6$ и боридами типа Me_3B_2, Me_5B_3. Это различие в структуре приводит к тому, что литейные сплавы отличаются низкой технологической пластичностью, что не является, однако, препятствием для получения фасонных отливок. Никелевые литейные сплавы отличаются более высокой жаропрочностью по сравнению с деформируемыми стареющими сплавами и могут работать до температур 1000...1100 °С, что составляет 0,74...0,80 от температуры плавления чистого никеля.

Сравнительно новое направление в обеспечении высоких жаропрочных свойств – направленная кристаллизация. Сущность этого метода заключается в том, что при фасонном литье в оболочковые формы создается направленный теплоотвод, который обеспечивает рост дендритных кристаллов в одном направлении. Формирующаяся при этом направленная структура представлена параллельными друг другу тонкими длинными столбчатыми кристаллами, которые ориентируют в направлении действия наибольших напряжений. Такая ориентация зерен приводит к существенному повышению сопротивления межкристаллитному излому при повышенных температурах, что способствует более высокой жаропрочности. Основная задача получения высококачественных направленно-закристаллизованных сплавов состоит в том, чтобы вызвать рост столбчатых кристаллов в наиболее выгодной кристаллографической ориентации, обеспечивающей наилучший комплекс свойств.

Еще более перспективны лопатки из жаропрочных сплавов с монокристаллической матрицей. В таких изделиях устранены наиболее слабые места структуры – границы зерен. Монокристаллические лопатки получают направленной кристаллизацией на монокристаллической затравке определенной ориентации. Методами литья с направленной кристаллизацией удается повысить ресурс лопаток с поликристаллической структурой в два раза, а с монокристаллической – в четыре раза. Однако следует учитывать, что не все сплавы дают этот эффект.

Е.Н. Каблов следующим образом сформулировал общие принципы легирования жаропрочных никелевых сплавов.

1. Формирование тонкодисперсной гетерофазной (γ+γ′)-структуры с большой объемной долей γ′-фазы кубовидной формы и ее высокая термодинамическая стабильность. Растворимость γ′-фазы должна слабо зависеть от температуры (в определенном интервале), при этом необходимо повышать температуру полного растворения γ′-фазы в γ-твердом растворе.

2. Микролегирование слабых звеньев структуры сплавов (границ зерен, субзерен, межфазных границ).

3. Увеличение энергии связи атомов в интерметаллидной γ′-фазе; максимальное упрочнение γ-твердого раствора и замедление диффузионных процессов путем введения легирующих элементов, имеющих бóльшую валентность по сравнению с алюминием, более высокие модули упругости, чем никель, и повышающих температуру солидус.

4. Обеспечение небольшого положительного размерного несоответствия периодов решетки γ- и γ′-фаз (0,25...0,35%), слабо зависящего от температуры.

5. Уменьшение скорости укрупнения части γ′-фазы при рабочих температурах.

6. Предотвращение образования зон, свободных от выделения упрочняющих фаз.

7. Сведение к минимуму образования топологически плотноупакованных структур (в частности, σ-фазы), α- и γ′-фаз эвтектического происхождения.

8. Сохранение на возможно более высоком уровне температуры солидус сплавов.

9. Обеспечение определенного соотношения между легирующими элементами с прямой и обратной ликвацией с учетом технологического процесса получения турбинных лопаток: равноосных отливок обычным литьем, направленной кристаллизацией, монокристальным литьем. По нашему мнению, этот принцип легирования целесообразно соблюдать и для деформируемых сплавов.

6.8. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЖАРОПРОЧНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Чистый никель не отличается особо высокой жаропрочностью; при температуре 800 °С его 100-ч длительная прочность составляет 40 МПа. Легирование никеля 20% Cr обеспечивает сравнительно небольшое растворное упрочнение; его длительная прочность возрастает всего на 25...30%, главным образом в результате увеличения сил межатомной связи.

Алюминий сильно повышает жаропрочные свойства не только двойных (рис. 6.12), но и сложнолегированных никельхромовых сплавов (рис. 6.13). Благоприятное влияние алюминия на жаропрочность обусловлено формированием упрочняющей γ′-фазы (Ni_3Al), количество которой возрастает с увеличением содержания алюминия и составляет: ~ 5% при 0,6% Al; ~25% при 1,7% Al и ~ 42% при 4% Al. Увеличение количества γ′-фазы вызывает повышение жаропрочных характеристик (рис. 6.14). Вместе с тем алюминий уменьшает технологическую пластичность никельхромистых сплавов и

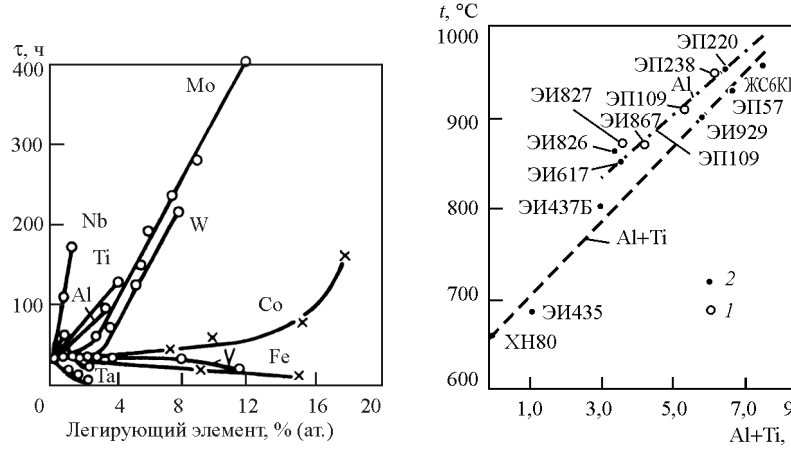


Рис. 6.12. Влияние легирующих элементов на время до разрушения сплавов типа 80% Ni + 20% Cr при испытаниях на длительную прочность при 800 °С и σ=200 МПа (М.В. Приданцев с соавторами)

Рис. 6.13. Влияние алюминия (*1*) и суммарного содержания алюминия и титана (*2*) в никелевых сплавах на температуру, соответствующую σ_{100} = 200 МПа (Ф.Ф. Химушин)

при содержаниях более 3...4% Al возникают существенные затруднения при обработке давлением.

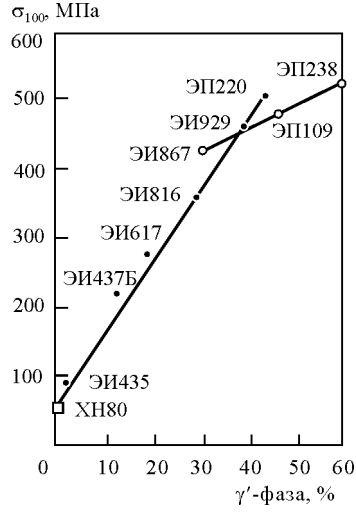


Рис. 6.14. Влияние количества γ′-фазы на 100-ч длительную прочность никелевых сплавов (Ф.Ф. Химушин)

Легирование никельхромовых сплавов (2,5...3,0%)Ti способствует образованию тонкодисперсных выделений интерметаллида Ni_3Ti, что вызывает повышение длительной прочности (см. рис. 6.12). Однако предельные рабочие температуры в этом случае не столь велики, как при легировании алюминием, поскольку несоответствие параметров решетки упрочняющей фазы и матрицы для Ni_3Ti больше, чем для Ni_3Al, что вызывает более интенсивную коагуляцию частиц Ni_3Ti при высоких температурах по сравнению с Ni_3Al.

При одновременном легировании никельхромовых сплавов алюминием и титаном жаропрочные свойства обычно несколько

ниже, чем при легировании одним алюминием в той же концентрации, что и суммарное содержание алюминия и титана (см. рис. 6.13). Жаропрочность некоторых многокомпонентных сплавов, легированных алюминием и титаном одновременно, примерно такая же, как и у сплавов, легированных одним алюминием, что наблюдается в том случае, когда содержание компонентов подобрано таким образом, что их распределение между γ- и γ′-фазами обеспечивает почти нулевой параметр несоответствия решеток.

В сплавах на никелевой основе всегда есть железо, хотя оно и не является основным легирующим элементом. Железо допускается в этих сплавах в связи с возможностью использования для легирования вместо хрома более дешевого феррохрома. В сплавах, предназначенных для работы при температурах 700...750 °С, содержание железа ограничивается до 5...8%, поскольку до этих концентраций оно практически не влияет на жаропрочность и технологичность сплавов. В сложнолегированных сплавах с высокой рабочей температурой железо ухудшает жаропрочность и его содержание не должно превышать 1...2%.

Кобальт входит в состав γ′-фазы, замещая никель, но основная его доля растворяется в γ-фазе. Он повышает температуру полного растворения γ′-фазы в матрице, что способствует увеличению жаропрочности никелевых сплавов. Благоприятное влияние кобальта состоит также в повышении пластичности и вязкости. Поэтому в деформируемые никелевые сплавы вводят до 15...20% (по массе) Со. В литейных сплавах содержание кобальта не превышает 10%.

Ванадий, ниобий и тантал вводят в никелевые сплавы для легирования γ′-фазы, упрочнения γ-твердого раствора и формирования карбидов. Ванадий примерно поровну распределяется между γ- и γ′-фазами и стабилизирует структуру сплава. Его действие подобно бору, но бор стабилизирует границы зерен, а ванадий оказывает такое же действие по всему объему зерна. С увеличением содержания элементов VA группы в никельхромовых сплавах, легированных алюминием и титаном, жаропрочность повышается.

Хром, растворяющийся преимущественно в γ-фазе, увеличивает длительную прочность сложнолегированных сплавов при температурах 700...750 °С. Однако хром существенно снижает температуру солидус сплавов, так что при очень высоких рабочих температурах большое содержание хрома отрицательно сказывается на длительной прочности (см. рис. 6.1) из-за ускорения диффузионных процессов.

Вольфрам, примерно поровну распределяясь между γ- и γ′-фазами, тормозит развитие в них диффузионных процессов и поэтому повышает жаропрочность никелевых сплавов. Молибден тоже растворяется в γ′-фазе, но бóльшая его часть входит в состав γ-твердого раствора, в связи с чем молибден оказывает эффективное растворное упрочнение. Однако при высоких содержаниях молибдена возраста-

ет склонность жаропрочных никелевых сплавов к внутреннему окислению, особенно при высоких температурах и длительных выдержках. Поэтому в наиболее жаропрочных сплавах (ЖС6Ф, ЖС6ФУ) содержание молибдена ограничивают 1...2%.

Содержание элементов VIA группы (Cr, Mo, W), а также алюминия и титана не должно быть чрезмерно большим, так как в структуре сплавов появляются нежелательные σ- и α-фазы, ухудшающие их жаропрочность и технологичность.

В никелевых сплавах всегда есть углерод, в связи с чем в них образуются карбиды, а в присутствии азота и карбонитриды. Карбиды и карбонитриды могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние в зависимости от их количества и распределения. В большинстве сплавов содержание углерода не должно превышать 0,12% из-за ухудшения пластичности. Вместе с тем снижение содержания углерода до концентраций меньше 0,03% также нежелательно, так как снижается долговечность сплавов и их длительная прочность. Необходимо стремиться к тому, чтобы карбиды выделялись преимущественно по границам зерен, упрочняя их. Для того чтобы получить сочетание высокой жаропрочности и приемлемой пластичности, необходимо обеспечить выделение определенных карбидов в наиболее благоприятной форме. Наиболее желательны карбиды типа *Me*C и Me_6C простой формы; резко отрицательное влияние на пластические свойства никелевых сплавов оказывают карбиды ячеистой структуры, а также видманштеттова строения. Легирование никелевых сплавов ниобием и танталом способствует стабилизации карбидов типа *Me*C, а повышенные содержания хрома облегчают выделение карбидов типа $Me_{23}C_6$ нежелательной морфологии.

Легкоплавкие элементы – свинец, сурьма, висмут, сера, скапливающиеся при кристаллизации на границах зерен, резко снижают жаропрочность сплавов, их пластические свойства и сильно увеличивают разброс свойств даже в полуфабрикатах одной плавки. Поэтому при выплавке слитков жаропрочных никелевых сплавов принимают все меры, чтобы свести содержание этих вредных примесей до минимума.

К вредным относят также газовые примеси (кислород, азот, водород). Кислород и азот образуют неметаллические включения, которые являются потенциальными очагами разрушения, а водород, при содержаниях больше критических, может вызывать водородную хрупкость.

Наиболее высокие жаропрочные свойства достигаются при комплексном легировании никелевых сплавов. Усложнение химического состава никелевого твердого раствора легированием одновременно несколькими элементами, такими как хром, молибден, вольфрам, кобальт, ниобий, увеличение содержания упрочняющей γ′-фазы, обусловленное увеличением содержания γ′-стабилизаторов (алюми-

ния, титана, ниобия, гафния и др.), микролегирование бором, цирконием, церием приводят к увеличению длительной прочности никелевых сплавов и к повышению их предельных рабочих температур.

6.9. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Электронная теория металлов используется при разработке состава жаропрочных никелевых сплавов с целью исключения образования σ-фазы.

Выделение σ-фазы приводит к катастрофическому снижению характеристик длительной прочности при повышенных температурах, а также к уменьшению характеристик пластичности жаропрочных сплавов.

В жаропрочных никелевых сплавах σ-фаза имеет химический состав, описываемый формулой $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$, где x и y могут изменяться в пределах от 1 до 7. Кристаллическая структура σ-фазы относится к тетрагональной системе со сложной элементарной ячейкой, содержащей 30 атомов. Структура σ-фазы близка к структуре карбида $Me_{23}C_6$. Кристаллические решетки σ-фазы и карбида $Me_{23}C_6$ когерентны, так что σ-фаза часто зарождается на выделениях карбида $Me_{23}C_6$.

Есть веские основания считать σ-фазу электронным соединением, которое образуется при определенной электронной концентрации: 210 электронов в ячейке / 30 атомов в ячейке = 7 эл/атом. Действительно, σ-фаза (FeCr) имеет электронную концентрацию 7 эл/атом. В более поздних работах было показано, что средний состав известных σ-фаз соответствует электронной концентрации 6,93 эл/атом.

В основу электронной теории легирования жаропрочных никелевых сплавов положена не электронная концентрация, а обратная величина – число электронных дырок (число незаполненных электронных состояний). Основные идеи этой теории связаны с работами Полинга. В 30-х годах XX века Полинг высказал предположение, что внешние электроны переходных металлов можно разделить на две группы: связующие и несвязующие (атомные). Связующие электроны обеспечивают силы связи, а атомные – ферромагнитные свойства (при прочих благоприятных условиях). По Полингу, число *spd*-электронов связи растет линейно от 1 до 5 эл/атом для элементов I–V группы; оно равно 5,78 эл/атом для хрома, молибдена и вольфрама; для последующих элементов остается неизменным, равным 5,78 эл/атом. Число атомных электронов составляет 0,22; 1,22; 2,22; 3,22 и 4,22 эл/атом для Cr, Mn, Fe, Co и Ni соответственно.

Полинг предположил, что эти электронные концентрации сохраняются такими же для переходных элементов второго и третьего длинного периодов.

Анализ ферромагнитных свойств железа, кобальта и никеля привел Паули к заключению, что из 5*d*-орбиталей 2,56 являются связующими, а 2,44 – несвязующими. У хрома 6 внешних электронов на атом; из них 5,78 эл/атом участвуют в связи, а оставшиеся 0,22 эл/атом занимают состояния в зоне несвязующих электронов. В итоге в этой зоне оказываются свободными (2,44 – 0,22) = 2,22 состояния с одним спином и 2,44 – с противоположным. Общее число незанятых состояний (электронных дырок) оказывается равным 2,22 + + 2,44 = 4,66 дырки/атом. При переходе от хрома к никелю происходит заполнение *d*-орбиталей и уменьшается количество электронных дырок (рис. 6.15). Расчетные значения были приняты действительными для переходных элементов VIA, VIIA и VIIIA подгрупп, но для железа, кобальта и никеля действительные концентрации были уточнены на основе анализа результатов измерения магнитного последствия (табл. 6.3).

Если считать, что концентрация электронных дырок в аустенитной матрице сплава является аддитивным свойством, то среднее число электронных дырок в расчете на атом матрицы N_v будет равно

$$N_v = 4{,}66(\mathrm{Cr}+\mathrm{Mo}+\mathrm{W}) + 3{,}66(\mathrm{Mn}+\mathrm{Re}) + 2{,}22(\mathrm{Fe}) + \\ + 1{,}71(\mathrm{Co}) + 0{,}61(\mathrm{Ni}). \qquad (6.5)$$

В уравнении (6.5) в скобках – содержание легирующих элементов в твердом растворе (матрице), из которого может выделиться σ-фаза. Концентрации элементов выражены в атомных долях.

Процедура вычисления концентрации электронных дырок включает в себя следующие операции.

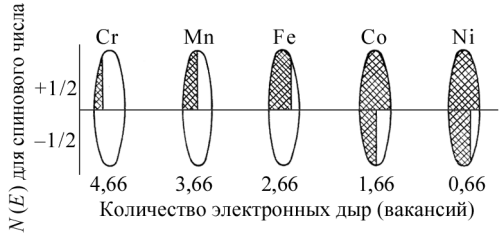


Рис. 6.15. Схема распределения электронов на атомных орбиталях и число электронных дырок

Т а б л и ц а 6.3. Вероятные средние концентрации электронных дырок

Период	Группа VIA	Группа VIIA	Группа VIIIA		
I длинный	Cr (4,66)	Mn (3,66)	Fe (2,22)	Co (1,71)	Ni (0,61)
II длинный	Mo (4,66)	Tc (3,66)	Ru (0,66)	Rh (1,66)	Pd (0,66)
III длинный	W (4,66)	Re (3,66)	Os (2,66)	Ir (1,66)	Pt (0,66)

1. Содержание легирующих элементов в сплаве переводят из % (по массе) в % (ат.). Концентрацию какого-либо элемента в % (ат.) α_i вычисляют по соотношению

$$\alpha_i = (x_i/A_i)/\sum_{i=1}^{n} x_i/A_i, \tag{6.6}$$

где x_i – концентрация элементов (по массе); A_i – атомная масса элементов; n – общее число легирующих элементов + никель.

2. Оценивают количество легирующих элементов в карбидах, при этом половину углерода считают связанным в монокарбиды (TaC, NbC, VC, ZrC и TiC), а остальной углерод в соединения $Cr_{23}C_6$ или $Cr_{21}(Mo, W)_2C_6$, если в сплаве содержатся молибден и вольфрам.

3. Оценивают количество легирующих элементов, входящих в состав боридов, которые описывают формулой $(Mo_{0,5}Ti_{0,15}Cr_{0,25}Ni_{0,10})B_2$. Количество какого-либо элемента, связанного в бориде, равно $\alpha_{i\text{б}}$=%B·1/2 $C_{\text{Б}}^{i}$, где B – концентрация бора по отношению ко всему сплаву, а $C_{\text{Б}}^{i}$ – концентрация легирующего элемента в бориде (в атомных долях).

4. Оценивают количество никеля, идущее на образование γ′-фазы, которой приписывают формулу $Ni_3(Al, Nb, Ti, Cr)$. С этой целью полное содержание Al, а также концентрации Ti и Nb, оставшиеся после выделения карбидов и боридов, а также 3% от исходного содержания Cr, умножают на три.

5. Определяют состав аустенита (γ-фазы); с этой целью из исходного содержания данного легирующего элемента α_i вычисляют те его количества, которые пошли на образование карбидов, боридов и γ′-фазы:

$$\alpha_i^{\text{А}} = \alpha_i - \alpha_{i\text{К}} - \alpha_{i\text{б}} - \alpha_{i\gamma'}. \tag{6.7}$$

Суммарное содержание элементов принимают за 100% и по отношению к этой сумме находят содержание каждого элемента в аустените в % (ат.).

6. Находят концентрацию электронных дырок в аустенитной матрице (γ-фазе) по формуле

$$N_v = \sum_{\text{i}=1}^{a} m_i(N_v)_i, \tag{6.8}$$

где m_i и N_v – атомная доля и концентрация электронных дырок для каждого конкретного элемента соответственно, а n – число компонентов в аустенитной матрице.

Анализ экспериментальных данных показал, что σ-фаза образуется, если $N_v \geq (2{,}45...2{,}50)$ дырок/атом.

Описанная выше процедура оценки концентрации электронных дырок была положена в основу расчетов фазового состава жаропрочных никелевых сплавов с применением ЭВМ. Первый промышленный метод оценки концентрации электронных дырок получил название ФАКОМП. Этот метод внедрен на всех американских металлургических заводах, выплавляющих суперсплавы. «Число ФАКОМП» стало такой же неотъемлемой характеристикой каждой плавки сплава, как и его химический состав, и его механические свойства. Расчетная система ФАКОМП в настоящее время компьютеризирована. Эта программа применяется при составлении рекомендаций по производству, эксплуатации и паспортизации суперсплавов.

6.10. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

В никелевых сплавах оптимальное сочетание количества, формы, размеров и распределения упрочняющей фазы достигается упрочняющей термической обработкой, состоящей из закалки и старения. Температура нагрева под закалку должна быть достаточно высокой для наиболее полного растворения γ'-фазы. Она обычно изменяется от 1080 до 1220 °С в зависимости от состава сплава. Чем выше температуры полного растворения γ'-фазы, тем больше жаропрочные характеристики сплава. Закалку никелевых сплавов обычно осуществляют охлаждением на воздухе.

В ряде случаев применяют двойную закалку, состоящую из охлаждения на воздухе с температур выше сольвуса и повторной закалки с более низких температур (1000...1050 °С). Цель первой ступени закалки состоит в переводе в пересыщенный γ-раствор возможно большего количества упрочняющих фаз. При нагреве под повторную закалку выделяются и коагулируют карбиды, а выделения γ'-фазы при выбираемых длительностях нагрева не происходит, так как эти температуры близки к сольвусу для γ'-фазы, в связи с чем термодинамический стимул распада по схеме $\gamma \rightarrow \gamma'$ мал. В сплавах с большим количеством γ'-фазы (45...50%) при нагреве под повторную закалку по границам зерен γ-фазы, помимо карбидов, выделяются также крупные частицы γ'-фазы, что затрудняет зернограничную ползучесть и повышает жаропрочность после окончательной упрочняющей обработки. Двойная закалка обеспечивает более высокие пластические свойства состаренных сплавов по сравнению с одинарной закалкой. Карбиды, выделяющиеся при 1000...1050 °С, равномерно распределяются по объему. Если повторную закалку не делать и проводить старение после высокотемпературной закалки, то карбиды образуют сплошную сетку по границам зерен, снижающую пластичность.

Закаленный γ-твердый раствор неоднороден, в процессе охлаждения на воздухе в нем происходит перераспределение легирующих элементов и образуются обогащенные алюминием и титаном области размером от 8 до 100 нм. В сложнолегированных сплавах, а также в сплавах с высоким содержанием алюминия даже при охлаждении в воде происходит частичный распад пересыщенного γ-твердого раствора по схеме $\gamma \rightarrow \gamma'$ с выделением тонкодисперсных частиц упрочняющей фазы.

Последующее старение проводят при температуре выше ожидаемых в условиях эксплуатации или, по крайней мере, равной рабочей температуре. Температура старения составляет от 700 до 950 °С в зависимости от состава сплава. В процессе старения из пересыщенного γ-твердого раствора выделяется γ′-фаза. Если частичный распад $\gamma \rightarrow \gamma'$ прошел уже на стадии охлаждения, то выделившиеся ранее частицы укрупняются и, кроме этого, образуются новые частицы.

Жаропрочные никелевые сплавы часто подвергают ступенчатому старению, причем температура второй ступени несколько ниже, чем первой. Цель ступенчатого старения – обеспечение возможно более полного выделения γ′-фазы. Увеличение количества γ′-фазы при второй ступени старения происходит в результате подрастания частиц, образовавшихся на первой ступени старения. В результате более полного выделения γ′-фазы ступенчатое старение обеспечивает более высокие прочностные и жаропрочные характеристики по сравнению с одинарным старением.

За формирование дисперсной структуры высоколегированных жаропрочных никелевых сплавов ответственны все этапы термической обработки. На рис. 6.16 приведена для примера структура сплава ЭИ698 после двойной закалки и ступенчатого старения. Она представлена γ-твердым раствором, небольшим количеством сравнительно крупных частиц γ′-фазы сферической формы, формирующихся во время нагрева под вторую закалку, и ультрамелкими частицами γ′-фазы, образующимися при старении. Такая смешанная дисперсная структура, состоящая из мелких и крупных частиц γ′-фазы, обеспечивает высокое дисперсионное упрочнение одновременно по механизмам обхода, переползания и перерезания.

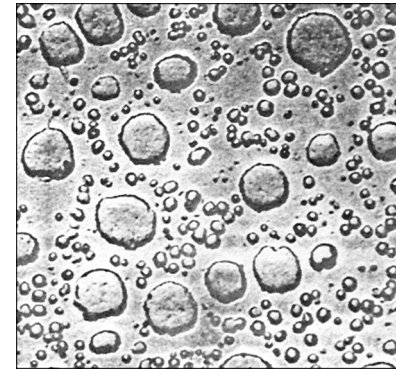


Рис. 6.16. Микроструктура сплава ЭИ698ВД после двойной закалки (1110 °С, 8 ч, воздух + 1000 °С, 4 ч, воздух) и ступенчатого старения (775 °С, 16 ч + 700 °С, 24 ч, воздух). × 10000 (В.П. Горохов)

В последнее время для высоколегированных жаропрочных никелевых сплавов получены положительные результаты по выбору режимов термической обработки, обеспечивающей упрочнение по четырем механизмам, обусловленным: а) гетерогенной сеткой эвтектических фаз по границам зерен; б) механизмом обхода крупных частиц γ′-фазы (механизм Орована); в) перерезанием дислокациями мелких частиц γ′-фаз; г) растворным упрочнением γ-фазы. Естественно, что все эти четыре механизма упрочнения можно обеспечить лишь в сплавах, в которых при кристаллизации образуется по границам зерен хотя бы неравновесная эвтектика.

Структура и механические свойства жаропрочных деформируемых никелевых сплавов во многом зависят от определенного сочетания режимов обработки давлением и термической обработки. Для жаропрочных никелевых деформируемых сплавов наибольший интерес представляют два варианта технологических процессов, которые включают в себя взаимосвязанные деформационные механизмы и структурные (фазовые) превращения.

Первый вариант начинается с предварительной горячей деформации, сопровождающейся динамической рекристаллизацией, что приводит к мелкозернистой структуре, позволяющей вести дальнейшую обработку давлением в условиях сверхпластичности. На заключительной стадии производства полуфабрикатов проводят рекристаллизационный отжиг по режимам, обеспечивающим оптимальный размер зерна, соответствующий максимальной жаропрочности, а также закалку и старение.

Второй вариант обработки осуществляют в условиях, когда в процессе деформации происходит избирательная динамическая рекристаллизация по границам зерен с формированием дуплексной частично рекристаллизованной структуры типа «ожерелье» (рис. 6.17). Такая структура представлена крупными исходными нерекристаллизованными нагартованными зернами γ-фазы ($d_{ср}$≈0,05...0,1 мм), окаймленными сеткой мелких рекристаллизованных зерен той же γ-фазы ($d_{ср}$≈0,005...0,015 мм). При такой структуре сверхпластичность не проявляется. Последующая термическая обработка включает в себя неполную закалку с температур, исключающих полную рекристаллизацию, и одно- или многоступенчатое старение.

Формирование структуры того или иного типа зависит от соотношения температур полного растворения γ′-фазы и температуры динамической рекристаллизации. Если температура сольвуса γ′-фазы совпадает или ниже температуры динамической рекристаллизации, то создаются условия формирования структуры типа «ожерелье»; в противном случае образование такой структуры исключено.

При деформации в условиях полного или почти полного растворения γ′-фазы эффективными препятствиями скольжению дислокаций служат границы γ-зерен и скопления карбидных выделений по этим

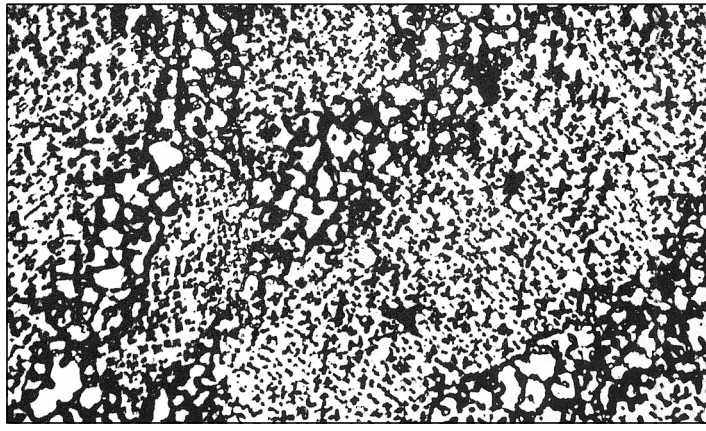


Рис. 6.17. Микроструктура типа «ожерелье» в жаропрочных никелевых сплавах (В.П. Горохов)

границам. В итоге зародыши динамически рекристаллизованной структуры возникают на границах γ-зерен, а не в их объеме. Если температура деформации не слишком высока, то динамическая рекристаллизация не распространяется по всему объему зерен и возникает структура типа «ожерелье». После закалки и старения такая структура обеспечивает сочетание высокой прочности, высоких характеристик жаропрочности (сопротивления ползучести и длительной прочности) и повышенного сопротивления малоцикловой усталости. Повышение характеристик жаропрочности по сравнению с другими способами обработки обусловлено деформированными крупными γ-зернами оптимальных размеров с развитой полигонизованной структурой, а повышенное сопротивление малоцикловой усталости связано с окантовкой крупных зерен мелкими рекристаллизованными зернами.

Если температура полного растворения γ′-фазы выше температуры динамической рекристаллизации, то пластическая деформация происходит в гетерогенной системе с большим количеством дисперсных фаз в объеме зерна. В этом случае скопления дислокаций образуются как на границах зерен, так и на межфазных границах внутри зерна, что приводит к мелкозернистой рекристаллизованной структуре. При такой структуре сплав обладает сверхпластичностью, но характеристики жаропрочности невысоки. Хотя жаропрочность можно повысить рекристаллизационным отжигом, приводящим к росту зерна до оптимальных размеров, ее уровень все же ниже, чем при структуре типа «ожерелье».

Для снятия остаточных напряжений после механической обработки применяют отжиг при температурах ниже температур нагрева под закалку, но выше температур старения, а затем для восстановле-

ния жаропрочных свойств готовые изделия подвергают дополнительному старению.

Литейные жаропрочные никелевые сплавы подвергаются, как правило, только гомогенизационному отжигу или гомогенизации с последующим «низкотемпературным» старением. Температуру гомогенизации выбирают в пределах «окна» термообработки $\Delta T_{то}$:

$$\Delta T_{то} = T_{лп} - T_{пр},$$

где $T_{лп}$ – температура локального плавления, при которой плавится неравновесная эвтектика; $T_{пр}$ – температура полного растворения γ'-фазы (сольвус γ'-фазы).

Продолжительность гомогенизации определяется химическим составом сплавов, расстоянием между осями дендритов первого порядка и другими структурными характеристиками сплава.

Гомогенизации подвергают также слитки деформируемых сплавов для сведения к минимуму внутридендритной ликвации. Температура гомогенизации должна быть ниже неравновесного солидуса ($T_{лп}$) и обычно составляет 1170...1220 °С, 8...10 ч.

Для сплавов направленной кристаллизации с большим температурным градиентом и, как следствие, с тонкой структурой, требуется небольшая продолжительность гомогенизации (~ 2 ч). Для сплавов, полученных в установках со сравнительно небольшим температурным градиентом, длительность гомогенизации должна составлять 4...6 ч из-за более грубой структуры. Очень большая длительность гомогенизационного отжига требуется для устранения ликвационной неоднородности распределения вольфрама и рения из-за малой скорости диффузии атомов этих элементов.

Литейные сплавы с монокристаллической структурой подвергаются довольно сложной термической обработке. Она состоит из нескольких стадий, которые включают гомогенизацию в течение 4...6 ч в интервале температур от $T_{пр}$ до $T_{с}$ (температура солидус) и двухступенчатое «низкотемпературное» старение. После гомогенизации монокристальные отливки охлаждают со скоростью не менее 100 °С/мин для предотвращения коагуляции γ'-частиц. Первое старение проводится при температурах 980...1080 °С в течение 4...10 ч, а второе – при 850...900 °С в течение 20...48 ч, что обеспечивает формирование совершенной кубовидной формы γ'-частиц.

6.11. ЖАРОПРОЧНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ

Жаропрочные никелевые сплавы были разработаны в середине XX века на основе довольно простой идеи. В высокожаростойкие никельхромовые сплавы (80% Ni + 20% Cr) со структурой твердого рас-

твора были введены элементы (алюминий и титан), которые образуют ограниченные твердые растворы с переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимостью, что позволило методами упрочняющей термической обработки ввести в жаростойкую матрицу дисперсные частицы.

Состав этих сплавов, получивших название нимоников, оказался столь удачным, что они привели к созданию нового класса высокожаропрочных материалов, до настоящего времени применяющихся в самых ответственных изделиях авиационной и ракетно-космической техники.

В нашей стране первым промышленным жаропрочным никелевым сплавом стал сплав ЭИ437 (ХН77ТЮ), легированный 20% Cr, 2,5% Ti и 0,75% Al. Впоследствии были разработаны более совершенные сплавы этого типа ЭИ437А, ЭИ437Б, ЭИ437БУ (см. табл. 6.1). Сплав ЭИ437А отличается от ЭИ437 более узкими пределами химического состава, а сплав ЭИ437Б (ХН77ТЮР) – микролегированием бором в количестве 0,005...0,008%. В сплаве ЭИ437БУ допускаются меньшие интервалы в содержании легирующих элементов по сравнению со сплавом ЭИ437Б. В том случае, если этот сплав выплавляют в вакуумно-дуговых печах, его маркируют ЭИ437БУВД.

Сплавы типа ЭИ437 в закаленном состоянии отличаются невысокими прочностными характеристиками, большой пластичностью и ударной вязкостью. Высокая пластичность позволяет проводить обработку давлением с высокими степенями деформации. После закалки с 1080...1120 °С на воздухе или струей воздуха сплавы подвергают старению при 700 ± 10 °С (ЭИ437А, ЭИ437Б) или 750...790 °С (ЭИ437БУ, ЭИ437БУВД) в течение 16 ч.

Рис. 6.18 иллюстрирует фазовые превращения в сплаве ЭИ437Б в процессе старения при разных температурах после закалки с температур выше линии *ДЕ*. Распад пересыщенного γ-раствора начинается с формирования областей, обогащенных легирующими элементами, которые затем переходят в предвыделения γ′-фазы. При достаточно длительных выдержках предвыделения сменяются γ′-фазой. В процессе старения когерентность между γ′-фазой и γ-раствором постепенно нарушается и частицы γ′-фазы начинают коагулировать. Распад пересыщенного γ-раствора начинается с границ зерен. На рис. 6.18 линия *АБ* характеризует начало появления в приграничных областях предвыделений γ′-фазы, видимых при увеличении в 18000 раз, линия *ВГ* определяет начало появления некогерентных с матричным раствором, обособленных частиц γ′-фазы. При очень длительных выдержках (более 1000 ч при 800 °С) начинает выделяться η-фаза (Ni_3Ti) пластинчатой формы, а при очень высоких температурах образуется также карбид хрома Cr_7C_3. При пониженных температурах выделяются карбид $Cr_{23}C_6$ и карбонитрид титана Ti(C, N). После старения по оптимальному режиму количество γ′-фазы в сплавах типа ЭИ437 составляет около 10%.

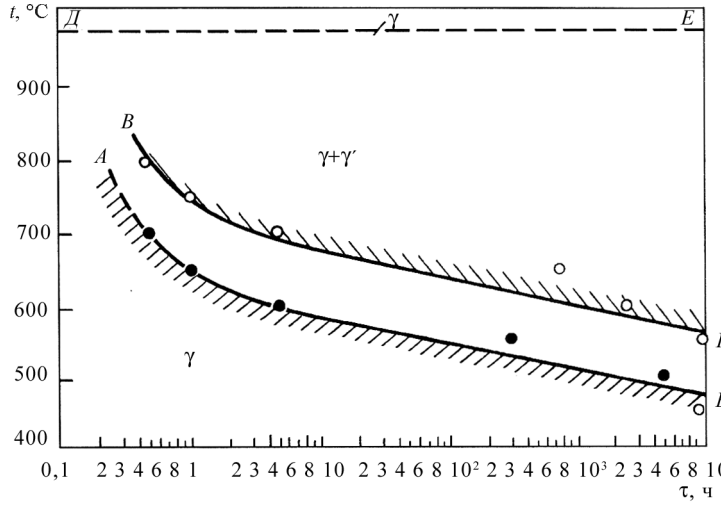


Рис. 6.18. Диаграмма изотермического распада γ-твердого раствора в сплаве ЭИ437Б при старении после закалки (*ДЕ* – температура полного растворения γ′-фазы)

Сплав ЭИ437Б отличается от ЭИ437 более высокой жаропрочностью (рис. 6.19) и пластичностью при повышенных температурах, что обусловлено благоприятным влиянием бора. Он обладает хорошей выносливостью при циклических нагрузках и высоким сопротивлением окислению, по крайней мере, до 900 °С. Разнозернистость сильно ухудшает механические свойства сплавов типа ЭИ437 при комнатной и повышенной температурах, так что технология производства полуфабрикатов должна обеспечивать достаточно равномерную микроструктуру. Сплав ЭИ437Б хорошо сваривается методом электрошлаковой сварки.

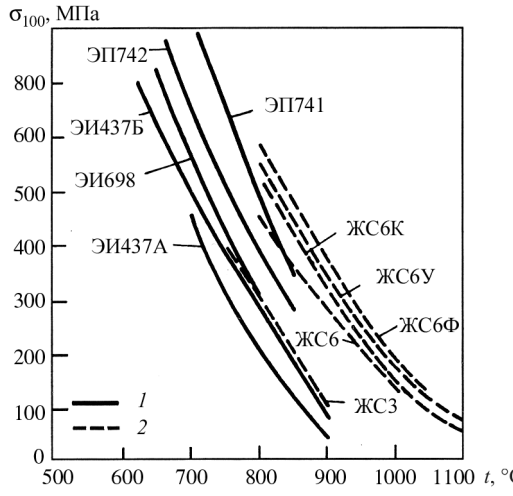


Рис. 6.19. Влияние температуры на 100-ч длительную прочность жаропрочных никелевых сплавов (Ф.Ф. Химушин): *1* – деформируемые; *2* – литейные

Совершенствование жаропрочных никелевых сплавов развивалось по пути усложнения состава γ-твердого раствора, увеличения количества уп-

рочняющей γ′-фазы и микролегирования. Поскольку с увеличением степени легирования технологические свойства сплавов ухудшаются, одновременно приходилось разрабатывать более совершенные методы выплавки слитков с целью понижения содержания в них вредных примесей, а также совершенствовать технологию обработки давлением.

Успехи в разработке жаропрочных никелевых сплавов иллюстрирует рис. 6.20, на котором указаны предельные рабочие температуры изготовленных из них лопаток и дисков турбин авиационных двигателей при 100-ч длительной прочности 200 МПа. Дополнительное легирование сплавов типа ЭИ437Б молибденом и вольфрамом послужило основой разработки сплава ЭИ617 с еще более высокой жаропрочностью. Сплав ЭИ617 отличается от ЭИ437Б не только более сложнолегированным γ-твердым раствором, но и большим суммарным содержанием алюминия и титана, в связи с чем количество γ′-фазы увеличилось до 16...20 %. Дальнейшее увеличение содержания алюминия в сплаве ЭИ617 до 2,7% вместо 2% (при неизменном содержании остальных легирующих элементов) привело к разработке сплава ЭИ826 с еще бóльшим количеством γ′-фазы (25...30%), что вызвало дальнейшее повышение жаропрочности (см. рис. 6.20).

Для изготовления дисков газотурбинных двигателей довольно широко применяют сплав ЭИ698, отличающийся от сплава ЭИ437Б дополнительным легированием молибденом и ниобием при несколько бóльшем суммарном содержании алюминия и титана, в связи с чем содержание γ′-фазы составляет примерно 20%. Все это обусловливает его бóльшую жаропрочность по сравнению со сплавом ЭИ437Б (см. рис. 6.19).

При разработке высокожаропрочных сплавов необходимо учитывать, что некоторые легирующие элементы сильно понижают температуру солидус. Такие элементы, существенно повышающие жаропрочные свойства при умеренных температурах, нежелательны, если необходимо обеспечить достаточную жаропрочность при более высо-

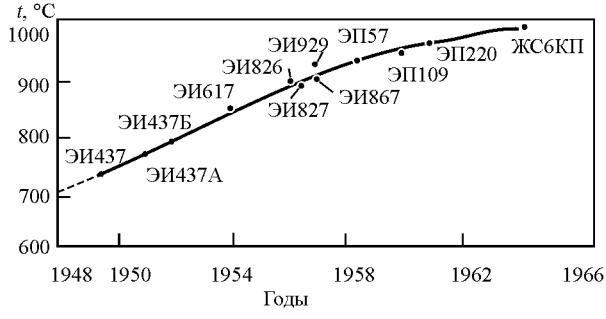


Рис. 6.20. Предельные рабочие температуры отечественных жаропрочных сталей и сплавов для лопаток газотурбинных двигателей (Ф.Ф. Химушин)

ких температурах. К их числу относится хром (см. рис. 6.1). Поэтому в сплавах ЭИ929 и ЭИ867, предназначенных для эксплуатации при температурах до 900...950 °С, содержание хрома снижено до 10%. Высокие жаропрочные характеристики этих сплавов обеспечиваются легированием кобальтом, который одновременно повышает пластические свойства сплавов. Кобальт относится к тем немногим элементам, которые не только не понижают температуру солидус никеля, а даже несколько ее повышают, по крайней мере, в системе Ni–Co.

Жаропрочные свойства сплавов ЭИ929 и ЭИ867 обусловлены не только легированием γ-твердого раствора кобальтом, но и большим количеством γ′-фазы, а также благоприятным влиянием бора и карбида TiC. В сплаве ЭИ929 после старения количество упрочняющей γ′-фазы [Ni_3Al или $(Ni, Co)_3$ (Al, Ti)] достигает 36...38%.

В сплаве ЭИ867, не содержащем титан, дисперсионное упрочнение обеспечивает фаза γ′ (Ni_3Al), обладающая, как отмечалось выше, очень небольшим параметром несоответствия с матрицей и поэтому мало склонной к коагуляции. После закалки и старения при 950 °С в течение 8 ч количество γ′-фазы в этом сплаве составляет 34%.

Еще более высокой жаропрочностью отличаются сплавы ЭП742, ЭК79, ЭП741 и ЭП975, в которых количество γ′-фазы составляет 40, 45, 50 и 60% соответственно. В сплаве ЭП741 карбиды имеют состав *Me*C, который обеспечивает наилучшее сочетание жаропрочных и пластических свойств. Преимущественное образование карбида *Me*C в сплаве ЭП741 объясняется сравнительно низким содержанием углерода и вольфрама и легированием ниобием, который стабилизирует карбид NbC. Пониженное содержание вольфрама уменьшает склонность к образованию карбидов типа Me_6C, менее благоприятных, чем *Me*C.

Содержание углерода в жаропрочных никелевых сплавах должно находиться в определенных пределах. При слишком малом содержании углерода на границах зерен образуются оксидные пленки из-за недостаточного раскисления сплавов. С увеличением содержания углерода склонность к образованию оксидных пленок уменьшается, и вместе с тем повышаются характеристики жаропрочности из-за упрочняющего действия дисперсных выделений карбидов. Однако при слишком большом содержании углерода сплавы теряют пластичность и технологичность. Так, в сплаве ЭП741 наилучшее сочетание механических и технологических свойств обеспечивается при содержании углерода в пределах 0,02...0,06%.

Жаропрочные никелевые сплавы с большим количеством γ′-фазы обладают низкими технологическими свойствами и получение из них деформированных полуфабрикатов из слитка представляет довольно сложную проблему. Поэтому при производстве этих сплавов довольно широко применяют методы порошковой и гранульной технологии (в этом случае в конце марки сплава указывают букву П). Порошковая и гранульная технологии позволяют преодолеть многие технологические

трудности производства сложных деталей из жаропрочных сплавов, например интегральных роторов из новых сверхлегированных сплавов, из которых нельзя изготовить детали традиционными способами.

6.12. ЖАРОПРОЧНЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ

Жаропрочные литейные никелевые сплавы отличаются от деформируемых следующими преимуществами:

1) более высокими жаропрочными свойствами при высоких температурах в связи с возможностью введения в сплавы легирующих элементов в больших концентрациях, поскольку высокая технологическая пластичность не требуется при получении фасонных отливок;

2) более высоким коэффициентом использования металла (0,8...0,95 вместо 0,15...0,25 для деформируемых сплавов);

3) меньшей трудоемкостью изготовления типовых для этих сплавов деталей (при изготовлении лопаток турбин трудоемкость меньше в 3–4 раза);

4) возможностью получения пустотелых водоохлаждаемых лопаток;

5) возможностью получения направленно закристаллизованных и монокристаллических структур.

Основной недостаток литейных сплавов – пониженная пластичность, особенно в интервале рабочих температур.

По химическому составу жаропрочные литейные сплавы близки к высокожаропрочным деформируемым сплавам: те и другие сплавы содержат одни и те же преимущественные легирующие элементы: Cr, Al, Ti, Mo, W и в некоторых случаях Co и V (см. табл. 6.2).

Структура литейных сплавов представлена γ-твердым раствором, γ′-фазой, количество которой может доходить до 50...60%, карбидами, карбонитридами и боридами. Из-за ликвации легирующие элементы неоднородно распределяются по объему зерна. При высокотемпературном нагреве под закалку последствия дендритной ликвации частично устраняются, что способствует более равномерному распределению γ′-фазы, выделяющейся при последующем старении.

В зависимости от легирования и режимов термической обработки в литейных сплавах формируются различные карбиды. Титан образует с углеродом малорастворимые карбиды типа TiC, а в присутствии азота – карбонитриды Ti(C, N). Карбиды титана образуют с никелем эвтектику, которая располагается в междендритных пространствах. Помимо TiC встречаются и сложные карбиды других металлов.

Боридные фазы типа Cr_3B_2, а также более сложные бориды (Mo, W)$_n$Cr$_m$B$_2$ или (Mo, W, Cr)$_3$B$_2$ скапливаются на границах зерен.

Наиболее известны жаропрочные литейные сплавы серии ЖС: ЖС3, ЖС6, ЖС6К, ЖС6У, ЖС6Ф (см. табл. 6.2). Сплавы серии ЖС легированы γ′-образующими элементами (Al, Ti, Nb, V), с которыми связано

формирование γ′-фазы, и γ-стабилизирующими элементами (Cr, Mo, W), растворяющимися преимущественно в γ-твердом растворе. На первом этапе разработки этих сплавов содержание легирующих элементов выбиралось таким образом, чтобы при нагреве под закалку происходило полное растворение γ′-фазы. В настоящее время в наиболее сильно легированных сплавах серии ЖС допускается некоторое количество эвтектики γ + γ′ + карбиды *Me*C, а также первичных кристаллов γ′-фазы.

Первым в этой серии был разработан сплав ЖС3. Сплав ЖС6 отличается от ЖС3 меньшим содержанием хрома и большим содержанием всех остальных легирующих элементов; сплав ЖС6К в дополнение к этому легирован кобальтом. Сплав ЖС6У отличается повышенным содержанием вольфрама (9...11%) и пониженным содержанием молибдена (1,2...2,4%).

Сплав ЖС6К предназначен для изготовления деталей, работающих при температурах газа 800...1050 °С (см. рис. 6.19). Сплав подвергают гомогенизации при температурах 1210...1230 °С, а затем подвергают старению при 950 °С в течение 2 ч. В большинстве случаев ограничиваются только нагревом при высоких температурах с последующим охлаждением на воздухе, так как уже в процессе охлаждения на воздухе образуются дисперсные выделения γ′-фазы.

Микроструктура сплава ЖС6К после закалки и старения представлена γ-фазой, сравнительно крупными частицами γ′-фазы, образовавшимися при кристаллизации и не полностью растворившимися при нагреве под гомогенизацию, и более мелкими, почти кубической формы, выделениями γ′-фазы, сформировавшимися при охлаждении. Общее содержание γ′-фазы составляет около 45%. В результате улучшения технологии выплавки удалось существенно повысить технологическую пластичность сплава ЖС6К, так что из него стали изготовлять деформированные полуфабрикаты (в этом случае его маркируют ЖС6КП).

Еще выше жаропрочность у сплава ЖС6У (см. рис. 6.19), который может иметь равноосную или направленную структуру, полученную методом направленной кристаллизации; в последнем случае его маркируют как ЖС6УН. Сточасовая длительная прочность сплава ЖС6У с равноосной структурой при температурах до 1100 °С на 20...30 МПа больше длительной прочности сплава ЖС6К. Методом направленной кристаллизации можно дополнительно повысить длительную прочность еще на 20...30 МПа. Пластичность сплава ЖС6У низка, особенно при высоких температурах, его относительное удлинение составляет 5% при 20 °С и 2% при 900 °С.

Более высокая длительная прочность сплава ЖС6У по сравнению с ЖС6К обусловлена большим суммарным содержанием легирующих элементов, что приводит к упрочнению γ-твердого раствора и стабилизации γ′-фазы. Большое и примерно одинаковое содержание вольфрама в γ- и γ′-фазах замедляет диффузионные процессы, способствуя повышению жаропрочности. Наиболее высоким комплек-

сом свойств сплав ЖС6У обладает в литом и гомогенизированном состоянии. Гомогенизацию проводят при 1200 °С в течение 4 ч, далее следует охлаждение со скоростью 30...60 °С/мин до 900 °С и затем на воздухе. Для снятия напряжений после механической обработки детали отжигают при 950 °С в течение 2 ч.

Сплав ВЖЛ12У предназначен для работы при температурах 800...1000 °С. Основное требование, которое выдвигалось при разработке этого сплава, – высокая удельная жаропрочность. В связи с этим содержание тяжелого вольфрама в нем было сведено до минимума, а содержание легких элементов (алюминия и титана) увеличено до 10% (в сумме). Для обеспечения повышенной пластичности сплав легирован 12...15% кобальта. Дополнительное увеличение жаропрочности достигнуто легированием 0,5...1,5% V. Благодаря легированию сравнительно легкими элементами сплав ВЖЛ12У по удельной жаропрочности превосходит сплав ЖС6К во всем диапазоне рабочих температур, а сплав ЖС6У до 940 °С. Выше 1000 °С γ'-фаза в сплаве ВЖЛ12У быстро коагулирует, поскольку содержание вольфрама в нем недостаточно, чтобы поддержать небольшую диффузионную подвижность при столь высоких температурах.

Новое направление повышения жаропрочных характеристик литейных никелевых сплавов состоит в получении методом направленной кристаллизации монокристаллических лопаток с заданной кристаллографической ориентацией. Разупрочнение материалов в процессе ползучести связано, в первую очередь, со стоком вакансий и дислокаций на границы зерен, ориентированных перпендикулярно оси действующих напряжений. Диффузионная подвижность атомов вдоль границ зерен на несколько порядков выше, чем в объеме зерна. В лопатках с монокристаллической структурой отсутствуют поперечные границы зерен, по которым происходит высокотемпературное разрушение, что и обусловливает их более высокую жаропрочность.

Жаропрочные литейные сплавы, предназначенные для стандартной технологии литья, специально легируют углеродом для формирования карбидов, упрочняющих границы зерен. С этой же целью вводят некоторые другие легирующие элементы (цирконий, бор). Для монокристаллического материала эти легирующие элементы не нужны; более того, иногда вредны, так как создают нежелательную гетерогенность, которая может служить источником разрушения. Поэтому для монокристаллического литья были разработаны специальные сплавы (см. табл. 6.2), практически не содержащие углерод, и легирующие элементы, упрочняющие границы зерен (ЖС36, ЖС40, ЖС30М, ЖС32М).

Монокристаллическую структуру лопаток можно получить двумя способами. В первом способе (способе отбора) монокристальная лопатка кристаллизуется от одного столбчатого кристалла, выбранного из множества столбчатых кристаллов с помощью кристаллоотборника специальной конструкции. Поскольку столбчатые кристаллы в ме-

Таблица 6.4. Механические свойства монокристаллических образцов разной ориентации из сплава типа ЖС6 (А.А. Буханова и В.Н. Толорайя)

Кристаллографическая ориентация образцов	Механические свойства				
	$\sigma_в$ при 20 °С, МПа	δ при 200 °С, %	σ_{40}^{975}, МПа	E при 20 °С, ГПа	E при 900 °С, ГПа
[001]	950	9,0	275	132	92
[111]	1175	4,5	350	278	214
[112]	1050	7,5	285	230	172
[011]	775	17,5	265	172	161

таллах с ГЦК структурой растут в направлениях <001> (это направления наибольшей скорости роста), в лопатках, полученных этим методом, направления <001> ориентированы вдоль ее длины. Это направление не обеспечивает наивысшей жаропрочности (табл. 6.4).

Во втором способе монокристалл растет от затравки с заданной кристаллографической ориентацией. С помощью затравки можно получить отливки с любой ориентацией, в том числе и с ориентацией <111>, которая соответствует направлению наибольшей прочности в ГЦК решетке. Так, в частности, модули Юнга при 20 °С для монокристаллов из жаропрочных никелевых сплавов в направлениях <001>, <110> и <111> равны 140, 220 и 305 ГПа соответственно. Длительная прочность и сопротивление усталости монокристаллов в направлении <111> также наибольшие (см. табл. 6.4).

Тем не менее наибольшую работоспособность охлаждаемых лопаток обеспечивает ориентация <001>. Это связано с тем, что в лопатке действуют не только напряжения от внешней нагрузки, но и термические напряжения σ_{xx}, которые пропорциональны упругим модулям в направлении градиента температур ($\sigma_{xx} \sim E_{xx} \cdot \Delta T$). В итоге при больших температурных градиентах вдоль охлаждаемой лопатки суммарные напряжения при ориентации <001> могут быть меньше, чем при ориентации <111>, поскольку E_{001} в 2,2 раза меньше E_{111}. В неохлаждаемых лопатках температурные напряжения сравнительно невелики, так что наибольшую работоспособность обеспечивает ориентация <111>.

Для получения наиболее совершенной монокристаллической структуры и, как следствие, обеспечения наиболее высоких жаропрочных свойств кристаллизацию следует вести с возможно наибольшим градиентом температур на фронте кристаллизации.

6.13. ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ СПЛАВЫ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Дисперсноупрочненные сплавы (к ним относятся ВДУ-1, ВДУ-2 и ВДУ-3) получают методами порошковой металлургии. Их структура представлена металлической матрицей и дисперсными оксидами.

Металлической матрицей в сплавах ВДУ-1 и ВДУ-2 служит никель, а в сплаве ВДУ-3 – никелехромовый твердый раствор. Дисперсное упрочнение сплава ВДУ-1 обеспечивает оксид тория, поэтому сплав обладает токсичностью. Сплавы ВДУ-2 и ВДУ-3 упрочнены нетоксичным диоксидом гафния.

Дисперсноупрочненные никелевые сплавы отличаются от деформируемых, по крайней мере, тремя особенностями:

а) объемная доля упрочняющей дисперсной фазы редко превышает 5% (в деформируемых достигает 40...50%);

б) γ'-фаза когерентна по отношению к матрице (γ-фазе), а частицы оксидов некогерентны;

в) γ'-фаза активно взаимодействует с матрицей, а частицы тугоплавких оксидов инертны по отношению к матрице.

Полуфабрикаты из дисперсноупрочненных сплавов получают по известным схемам порошковой металлургии, включающим: а) формование заготовки из порошка; б) спекание заготовки; в) экструзию; г) теплую деформацию; д) холодную деформацию и е) отжиг. Сплавы ВДУ-1 и ВДУ-2 способны к холодной пластической деформации с большими степенями деформации, в то время как для сплава ВДУ-3 допустима холодная деформация лишь с малыми обжатиями ($\leq 10\%$).

Выбор оптимальных режимов обработки давлением и термической обработки дисперсноупрочненных сплавов играет решающую роль в обеспечении высокой жаропрочности, поскольку жаропрочные свойства этих материалов зависят не только от количества и размеров оксидных частиц, но и от размеров, формы и строения зерен и субзеренных ячеек.

Структура полуфабрикатов представлена ориентированными в направлении деформации рекристаллизованными зернами размерами 300...500 мкм в поперечнике. Зерна пронизаны мелкими двойниками отжига, расположенными преимущественно под углом 45° к направлению деформации.

По прочностным характеристикам при комнатной и умеренных температурах дисперсноупрочненные сплавы уступают стареющим деформируемым сплавам. При комнатной температуре временное сопротивление разрыву отожженных сплавов ВДУ-1 и ВДУ-2 составляет 500...550 МПа, а сплава ВДУ-3 – 850...950 МПа. Большая прочность сплава ВДУ-3 по сравнению с первыми двумя обусловлена его легированием хромом. При высоких темпера-

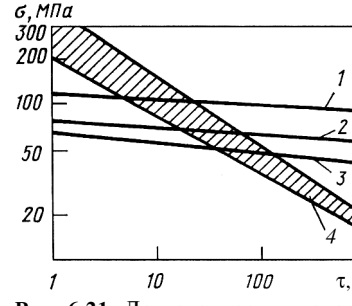


Рис. 6.21. Долговечность дисперсноупрочненных (*1* – ВДУ-1; *2* – ВДУ-2; *3* – ВДУ-3) и дисперсионнотвердеющих (*4*) сплавов при температуре 1100 °С (А.Т. Туманов, К.И. Портной, Б.Н. Бабич и др.)

турах дисперсноупрочненные сплавы превосходят по жаропрочности дисперсионнотвердеющие (рис. 6.21). Меньшая жаропрочность сплавов ВДУ-2 и ВДУ-3 по сравнению с ВДУ-1 обусловлена меньшим размером частиц оксида тория по сравнению с оксидом гафния. Сплавы первой группы удачно дополняют сплавы второй группы. Стареющие сплавы наиболее целесообразно применять при рабочих температурах 800...1050 °С, а дисперсноупрочненные – при 1100...1200 °С.

6.14. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Никель применяют как коррозионностойкий материал в химической, пищевой и медицинской промышленности, в приборостроении, а также в электровакуумной технике. Последняя область применения обусловлена малой упругостью паров никеля. В электровакуумной промышленности применяют также кремнистый и марганцевый никель. Из марганцевого никеля изготовляют электроды свечей в двигателях внутреннего сгорания.

Жаростойкие никелевые сплавы предназначены для изготовления газопроводов, камер сгорания, форсажных камер и других узлов и деталей авиационных двигателей, т.е. таких деталей, от которых требуется высокая окалиностойкость и сопротивление газовой эрозии, а не высокая жаропрочность. Эти сплавы применяют также для изготовления арматуры и приспособлений нагревательных печей.

Сплавы высокого электрического сопротивления предназначены для применения в качестве нагревательных элементов, в реостатах и приборах. Сплавы с малым температурным коэффициентом электросопротивления (константан, манганин) используют для изготовления точных электроизмерительных приборов.

В газотурбинных двигателях из жаропрочных никелевых сплавов делают рабочие лопатки и диски турбины, направляющие лопатки, камеры сгорания, детали крепления, жаровые трубы, корпуса двигателей. В современных авиационных двигателях на жаропрочные сплавы приходится до 70% массы двигателя. Широкое использование сплавов на основе никеля позволило поднять температуру газов на входе в турбину с 800 до 1100 °С, что привело к значительному повышению мощности двигателей, уменьшению удельного расхода топлива, увеличению ресурса.

Жаропрочные никелевые сплавы применяют также для изготовления ряда деталей турбин промышленных наземных установок, а также двигателей наземного транспорта, что позволяет существенно улучшить их рабочие характеристики и повысить ресурс.

Жаропрочные никелевые сплавы используются при изготовлении матриц и прессового инструмента для горячей обработки металлов давлением.

Глава **7**

ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В данной главе к тугоплавким отнесены металлы, температура плавления которых равна температуре плавления хрома (1875 °С) или выше ее. Таким образом, тугоплавкие металлы по возрастанию температур плавления располагаются в следующем порядке: хром, ванадий, родий, гафний, рутений, ниобий, иридий, молибден, тантал, осмий, рений, вольфрам. До Второй мировой войны применяли лишь три металла из перечисленных: молибден, тантал и вольфрам, и то в очень ограниченных количествах (в электротехнике). Положение резко изменилось в послевоенный период, когда для развития сверхзвуковой авиации и ракетной техники потребовались материалы, обладающие высокой прочностью при температурах выше 1100 °С. Из металлических материалов для этой цели пригодны лишь тугоплавкие металлы и сплавы на их основе.

В природе имеются достаточные запасы руд лишь пяти из этих элементов: хрома, ниобия, молибдена, ванадия и вольфрама. Годовое производство этих металлов (без СССР) в 70-е годы XX века составляло, тыс.т: хрома – более 600; молибдена – 80...100; вольфрама – 40...60; ванадия и ниобия – 10...15 (каждого). В 1991 г. было получено 112 тыс.т молибдена и около 38 тыс.т вольфрама, а в 1994 г. – 80 тыс.т молибдена и 42 тыс.т вольфрама. Менее доступен тантал, производство которого в настоящее время составляет примерно 1000 т в год. Остальные металлы относятся к рассеянным элементам, их общее годовое производство составляет около 1,5...3 т. В связи с вышеуказанным, в послевоенных исследованиях наибольшее внимание было уделено металлам VA и VIA подгрупп: ванадию, ниобию, танталу, хрому, молибдену и вольфраму.

К недостаткам тугоплавких металлов следует отнести их высокую склонность к хладноломкости, особенно ярко выраженную у хрома, молибдена и вольфрама. У этих трех металлов технической чистоты температура перехода от вязкого состояния к хрупкому выше комнатной, что создает трудности в их производстве и применении. Существенный недостаток тугоплавких металлов заключается в их высокой склонности к окислению, в связи с чем возникает необходимость нанесения защитных покрытий на изделия при работе в условиях высоких температур.

Наиболее распространен в природе хром. Однако он имеет наименьшую из всех тугоплавких металлов температуру плавления. К тому же хром обладает высокой хрупкостью при температурах ниже 350 °С. Хотя ванадия и много в природе, но у него сравнительно низкая точка плавления (1900 °С). Рабочие температуры сплавов на ос-

нове хрома и ванадия существенно не превышают рабочие температуры лучших жаропрочных никелевых сплавов, так как у них в отличие от никеля неплотноупакованная ОЦК решетка. Интерес к танталу в последнее время упал, поскольку в ряде применений в авиационной и ракетной технике его можно заменить более дешевым и распространенным металлом – молибденом. К тому же у тантала значительно бóльшая плотность, чем у молибдена. Вольфрам относится к числу самых тяжелых металлов, он очень склонен к хладноломкости и переходит в хрупкое состояние ниже 300 °С. Ниобий обладает сравнительно небольшой плотностью, высокой пластичностью, довольно тугоплавок. В связи с вышеуказанным, наиболее перспективными тугоплавкими металлами в аэрокосмической технике считают ниобий и молибден и в меньшей степени вольфрам. Вместе с тем ванадий, ниобий, молибден и их сплавы перспективны для применения в термоядерных и ядерных реакторах. Тугоплавкие металлы представляют также интерес как коррозионностойкие материалы.

В последнее время большое внимание уделяется получению монокристаллов из тугоплавких металлов и их сплавов. Чистейшие монокристаллы тугоплавких металлов, в частности, молибдена, обладают высокими пластическими свойствами вплоть до гелиевых температур. Из монокристаллов тугоплавких металлов получают различные полуфабрикаты для изготовления деталей приборов электронной техники, где особенно необходимы материалы высокой степени чистоты. В ряде стран разрабатываются методы получения монокристаллических полуфабрикатов для работы при высоких температурах, например лопаток турбин. Монокристаллические материалы из-за отсутствия границ зерен обладают значительно большей жаропрочностью, чем поликристаллические материалы.

7.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Все тугоплавкие металлы относятся к переходным элементам, они расположены в первом, втором и третьем длинных периодах таблицы Д.И. Менделеева. Металлы, представляющие наибольший практический интерес, относятся к подгруппам VA (ванадий, ниобий, тантал) и VIA (хром, молибден и вольфрам). Все тугоплавкие металлы подгрупп VA и VIA имеют объемноцентрированную кубическую решетку во всем температурном интервале существования твердой фазы.

Многие физические свойства тугоплавких металлов связаны с их положением в периодической системе Д.И. Менделеева. На рис. 7.1 для примера показано изменение температуры плавления, атомного радиуса и модуля Юнга металлов трех длинных периодов в зависимости от номера группы. Указанные свойства в каждом периоде возрас-

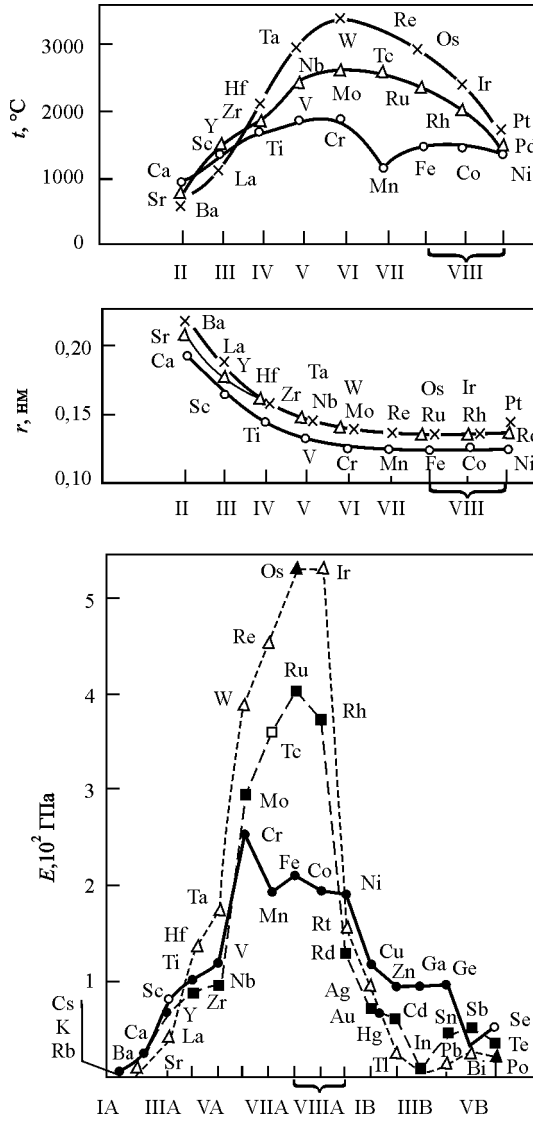


Рис. 7.1. Изменение температуры плавления *t*, атомного радиуса *r* и модуля Юнга *E* металлов трех длинных периодов в зависимости от номера группы

тают с увеличением номера групп, к которой относятся металлы, достигают максимальных значений для металлов, расположенных в середине каждого длинного периода, и с дальнейшим увеличением порядкового номера элементов уменьшаются.

Многие физические свойства металлов, в частности, температуры плавления и модули упругости, определяются силами межатомной связи. В переходных металлах действуют в основном силы связи двух типов: металлическая и ковалентная. Ковалентная связь обеспечивает более сильное взаимодействие атомов по сравнению с металлической. Поэтому увеличение доли ковалентной связи в общем взаимодействии должно приводить к более высоким температурам плавления и модулям упругости по сравнению со свойствами, ожидаемыми из модели чисто металлической связи.

Есть все основания полагать, что доля ковалентной связи в переходных металлах наибольшая при числе внешних (s+d)-электронов, равном шести, и, кроме того, она возрастает при переходе от элементов первого длинного периода к третьему. В соответствии с этим повышаются температуры плавления в ряду элементов Ti→Zr→Hf, V→Nb→Ta, Cr→Mo→W и т.п.

Основные физические свойства тугоплавких металлов приведены в табл. 7.1. У тугоплавких металлов малый коэффициент линей-

Таблица 7.1. Физические свойства тугоплавких металлов

Свойство	Металл					
	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W
Атомный номер	23	24	41	42	73	74
Атомная масса	50,942	51,996	92,906	95,94	180,948	183,85
Параметры элементарной ячейки, нм	0,30282	0,28849	0,33010	0,31470	0,3307	0,31589
Атомный диаметр, нм	0,268	0,256	0,294	0,278	0,292	0,274
Плотность, г/см^3	6,11	7,16	8,57	10,2	16,6	19,3
Температура плавления, °С	1917	1877	2468	2620	2997	3380
Температура кипения, °С	3392	2200	4842	4630	5287	5900
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/г·град	0,499	0,474	0,272	0,248	0,142	0,136
Теплопроводность при 20 °С, Вт/см·град	0,31	0,670	0,545	1,38	0,518	1,54
Электросопротивление при 20 °С, мкОм·см	22	15,0	15,0	5,70	15,0	5,56
Коэффициент линейного расширения при 20 °С, 10^{-6} 1/°С	8,3	4,4	7,07	4,9	6,65	4,3
Модуль Юнга при 20 °С, ГПа	135,2	288,1	110	329,3	188,3	398,8
Модуль сдвига при 20 °С, ГПа	47,3	90,0	37,5	122,0	70,0	151,0
Коэффициент Пуассона	0,35	0,30	0,38	0,30	0,35	0,29

Т а б л и ц а 7.2. Механические свойства тугоплавких металлов (отожженное состояние)

Металл	Металлы высокой чистоты				Металлы технической чистоты	
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %
V	200	110	40	75	260...450	25...40
Nb	250	190	60	80	300...450	20...50
Ta	200	190	50	90	380...500	25...50
Cr	420	370	44	78	500...900	0
Mo	480	390	42	38	800...900	0...15
W	500...600	–	13,5	–	800...1100	0

ного расширения, низкая теплопроводность, небольшая упругость паров. Исключение составляет хром, для которого характерны высокие значения давления пара и, следовательно, повышенная летучесть. Переходные металлы отличаются довольно высоким электросопротивлением, убывающим с увеличением порядкового номера элемента в периоде. Тугоплавкие металлы обладают сверхпроводимостью; температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет, К: ниобия – 9,17; ванадия – 5,10; тантала – 4,40; молибдена – 0,9...0,98; вольфрама – 0,05.

Вольфрам и тантал имеют довольно большие сечения захвата тепловых нейтронов, а у хрома и ванадия эта характеристика того же порядка, что и у сталей. Наименьшим сечением захвата тепловых нейтронов обладают молибден и ниобий.

Все тугоплавкие металлы высокой чистоты отличаются большей пластичностью при комнатной температуре (табл. 7.2). Прочностные характеристики металлов подгруппы VIA заметно выше, чем у металлов подгруппы VA. В известной мере эту закономерность можно объяснить тем, что сопротивление металлов пластической деформации косвенно связано с их электронной структурой, а следовательно, и с силами межатомного взаимодействия, которые достигают максимума для металлов VIA группы.

7.3. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Тугоплавкие металлы отличаются достаточно высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Сопротивление коррозии металлов подгруппы VA возрастает от ванадия к танталу. При комнатной температуре ванадий растворяется в царской водке и в азотной кислоте, а ниобий и тантал не взаимодействуют с этими кислотами. Плавиковая кислота растворяет ванадий, особенно при нагреве, медленно действует на ниобий и практически не взаимодействует с танталом, который по химической стойкости в агрессивных средах приближается к платине.

Как и в металлах VA подгруппы, коррозионная стойкость металлов VIA подгруппы возрастает при переходе от хрома к вольфраму. Так, разбавленные и концентрированные соляная и серная кислоты растворяют хром, а молибден при комнатной температуре не взаимодействует с концентрированными соляной и серной кислотами.

Все рассматриваемые тугоплавкие металлы активно взаимодействуют с газами. Ванадий, ниобий и тантал с активированной вакуумным отжигом поверхностью начинают в заметной степени поглощать водород при температурах выше 300, 250 и 500 °С соответственно. Если поверхность металла не активирована, то абсорбция водорода начинается со значительно более высоких температур. Растворимость водорода в ванадии, ниобии и тантале при комнатной температуре очень велика и достигает 15000, 10400 и 5000 $см^3$/100 г соответственно. С повышением температуры растворимость водорода в этих металлах уменьшается и его можно практически полностью удалить из металла вакуумным отжигом при достаточно высоких температурах. Водород в этих металлах – вредная примесь, так как он вызывает водородную хрупкость.

Металлы подгруппы VIA значительно менее активно взаимодействуют с водородом, чем металлы подгруппы VA. Растворимость водорода в хроме и молибдене при 400 °С составляет 0,4 $см^3$/100 г.

Из рассматриваемых в данной главе металлов лишь хром обладает высоким сопротивлением окислению. Высокая стойкость хрома против окисления обусловлена образованием на его поверхности плотной тугоплавкой пленки из оксида Cr_2O_3. Окисление хрома в заметной степени начинается лишь при температурах выше 700 °С. Все остальные тугоплавкие металлы окисляются при температурах выше 300...600 °С.

Высокая склонность тугоплавких металлов к окислению затрудняет их использование в качестве высокожаропрочных материалов, так как их приходится специально защищать специальными покрытиями. Хотя хром и обладает высоким сопротивлением окислению, он начинает взаимодействовать с азотом при сравнительно низких температурах, что вызывает его охрупчивание, в связи с чем хром и его сплавы также требуют защитных покрытий.

7.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

Тугоплавкие металлы часто легируют тугоплавкими же металлами. Эти элементы располагаются близко в периодической системе Д.И. Менделеева и поэтому преимущественно образуют между собой непрерывные твердые растворы или ограниченные растворы большой протяженности. Ванадий образует твердые растворы с

α-модификацией железа, β-модификацией титана, ниобием, танталом, хромом, молибденом и вольфрамом. Ниобий и тантал неограниченно растворяются друг в друге и образуют непрерывные ряды твердых растворов с β-модификациями титана, циркония и гафния и ограниченные с их α-модификациями. Непрерывная растворимость в твердом состоянии во всем интервале температур обнаружена в системах Nb–V; Nb–W; Nb–Mo; Nb–Ta, Ta–V; Ta–Mo и Ta–W.

Хром образует непрерывные твердые растворы с α-модификацией железа, β-модификацией титана, молибденом, вольфрамом и ванадием. Молибден и вольфрам неограниченно растворяются друг в друге и образуют непрерывные твердые растворы с ванадием, ниобием, танталом, хромом, а также с β-модификацией титана.

Рений с рассматриваемыми тугоплавкими металлами не образует непрерывных растворов, так как у него в отличие от них гексагональная плотноупакованная решетка. В этих системах при достаточно большой концентрации легирующих элементов образуются σ- и χ-фазы (типа α-Mn). Однако растворимость рения в тугоплавких металлах очень велика и составляет при 1000 °С, % (по массе): в ванадии 65; ниобии 55; тантале 50; хроме 65; молибдене 50 и вольфраме 32. С понижением температуры растворимость рения в тугоплавких металлах меняется мало и его большая в них растворимость сохраняется до комнатной температуры (рис. 7.2).

Водород, углерод, азот и кислород образуют с тугоплавкими металлами твердые растворы внедрения. Растворимость этих элементов в тугоплавких металлах с понижением температуры уменьшается, причем в ванадии, ниобии и тантале она довольно велика, а в хроме, молибдене и вольфраме ниже 1000...1500 °С ничтожно мала. Так, растворимость кислорода при 1400 °С составляет 0,26; 0,6 и 1,0 % (по массе) для тантала, ниобия и ванадия и 0,004 и 0,0001% для молибдена и вольфрама соответственно.

Ничтожно малая растворимость примесей внедрения в металлах группы VIA обусловлена небольшими межатомными расстояниями из-за больших сил связи. Малая растворимость примесей внедрения в этих металлах связана с их электронным строением. В переходных ме-

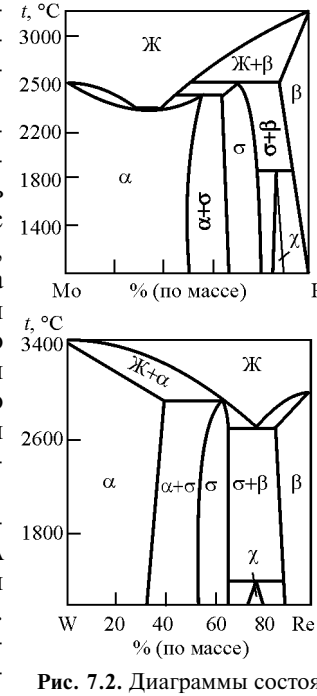


Рис. 7.2. Диаграммы состояния систем Mo–Re и W–Re

таллах растворимость примесей внедрения минимальна при электронной концентрации 5,8...6,0 электронов на атом.

Водород, углерод и азот образуют с тугоплавкими металлами фазы внедрения с простой кристаллической структурой. В карбидах, нитридах и гидридах металлические атомы образуют кубическую гранецентрированную (К.12), кубическую объемноцентрированную (К.8), гексагональную простую (Г.8) решетки. Атомы неметалла располагаются или в октаэдрических, или в тетраэдрических пустотах. В зависимости от расположения атомов неметалла по этим пустотам получаются следующие простые формулы фаз внедрения: Me_4X; Me_2X; MeX.

Все фазы внедрения, кроме гидридов, отличаются высокими температурами плавления, большой твердостью и прочностью (табл. 7.3) и поэтому представляют интерес как фазы-упрочнители тугоплавких металлов. Гидриды, наоборот, характеризуются очень небольшой твердостью и прочностью, плохо сцеплены с металлом и являются, по существу, готовыми надрезами в металле. Для дисперсионного упрочнения тугоплавких металлов могут быть также использованы бориды, обладающие высоким комплексом физико-механических свойств.

Наиболее устойчивые фазы внедрения образуют вовсе не самые тугоплавкие металлы, а металлы IVA подгруппы (Ti, Zr, Hf). Фазы внедрения обладают небольшой, но заметной растворимостью в тугоплавких металлах. С понижением температуры растворимость фаз внедрения в этих металлах существенно уменьшается, что создает возможности их упрочнения закалкой и старением.

На рис. 7.3 приведены для примера изотермические сечения диаграммы состояния системы Mo–Zr–C. Эта система характеризуется квазибинарным разрезом Mo–ZrC и переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимостью карбидов в молибдене. Аналогичное строение имеет система Mo–Ti–C.

Таблица 7.3. Свойства фаз внедрения

Металл	Температура плавления, °С			Твердость по Виккерсу, ГПа			Модуль сдвига, ГПа		
	Карбид *Me*C	Нитрид *Me*N	Борид MeB_2	Карбид *Me*C	Нитрид *Me*N	Борид MeB_2	Карбид *Me*C	Нитрид *Me*N	Борид MeB_2
Ti	3073	3290	3225	32...38	15...20	25...34	198	170	237
Zr	3490	2980	3245	22...25	15...20	18...30	165	166	221
Hf	3935	3387	3370	27	15,7	25...27	193	200	228
V	2646	2340	2750	20...22	10...12	26,7	160	–	–
Nb	3608	2250*	3000	15...25	14...17	18...19	190	110	–
Ta	3990	Н	3050	14...18	23,7	27,0	220	–	–
Mo	2600*	Н	2375	14,7	–	–	–	–	–
W	2785*	600*	–	16,7	–	–	300	–	–

* Температура разложения
Н – нитриды неустойчивы.

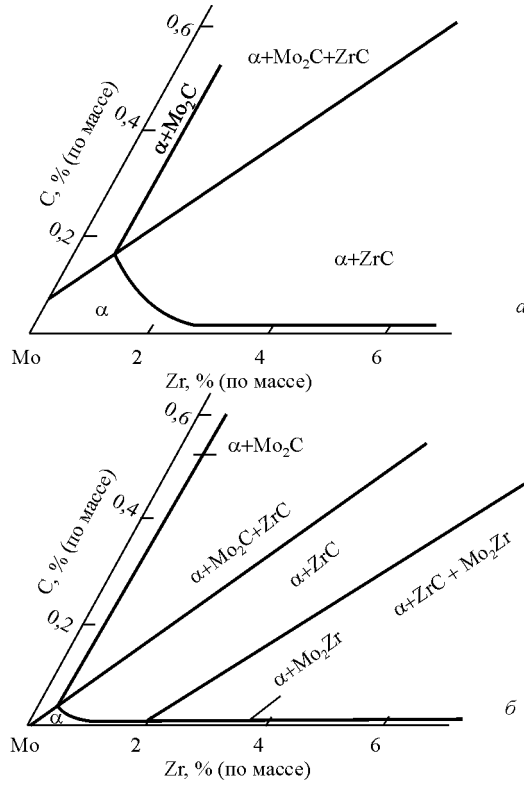


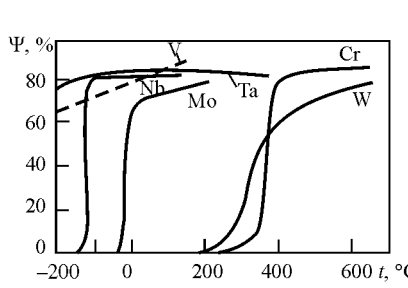
Рис. 7.3. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Mo–Zr–C при 2100 (*а*) и 1200 °С (*б*) (А.М. Захаров, И.И. Новиков и В.Г. Паршиков)

7.5. ХЛАДНОЛОМКОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Применение тугоплавких металлов затруднено их большой склонностью к хладноломкости. При понижении температуры ниже определенного предела резко уменьшается пластичность, металл из вязкого состояния переходит в хрупкое. При испытании на растяжение гладких ненадрезанных образцов температура перехода металла из пластичного состояния в хрупкое равна, °С: для ванадия и тантала ниже −196, для ниобия −120, для молибдена −20, вольфрама +330 и хрома +370 (рис. 7.4)[1] .

Условия перехода металла из пластичного состояния в хрупкое впервые в общей форме были сформулированы А.Ф. Иоффе, который обратил внимание на то, что сопротивление разрушению отры-

[1]За порог хладноломкости принята температура, при которой поперечное сужение снижается вдвое.



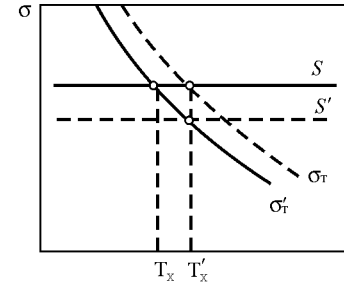


Рис. 7.4. Влияние температуры на поперечное сужение тугоплавких металлов технической чистоты в рекристаллизованном состоянии (Т. Титц, Дж. Уилсон)

Рис. 7.5. Схема изменения сопротивления началу пластической деформации (предела текучести $\sigma_т$) и сопротивления отрыву (S) в зависимости от температуры (по А.Ф. Иоффе)

вом S изменяется с температурой по иному закону, чем сопротивление началу пластической деформации $\sigma_т$ (рис. 7.5). При высоких температурах сопротивление пластической деформации значительно меньше сопротивления отрыву, и поэтому прежде чем наступит хрупкое разрушение, начнется пластическая деформация. При низких температурах, наоборот, сопротивление отрыву меньше, чем сопротивление срезу, и поэтому хрупкое разрушение наступает раньше, чем пластическое течение. Из приведенной схемы видно, что температура перехода из пластичного состояния в хрупкое повышается с увеличением предела текучести и с уменьшением сопротивления отрыву.

Хладноломкость тугоплавких металлов в конечном итоге обусловлена примесями внедрения. Все металлы с кубической, в том числе и с объемноцентрированной структурой, сами по себе не склонны к хладноломкости, хладноломкими их делают примеси внедрения. Особо чистый молибден (99,995%) сохраняет высокую пластичность до температуры жидкого азота. Ниобий повышенной чистоты (< 0,0008% O; 0,002% N; 0,0001% H; 0,006% C; 0,025% Fe; 0,015% Ti) сохраняет высокую пластичность (δ = 8...10%; ψ = = 50...60%) даже вблизи абсолютного нуля, при 1,4 K.

Хладноломкость прежде всего может развиваться из-за взаимодействия растворенных атомов внедрения с дислокациями. Если температура металла ниже некоторой критической, то примеси, образуя атмосферы, блокируют дислокации и затрудняют пластическую деформацию в вершине растущей трещины, которая распространяется беспрепятственно и приводит к хрупкому разрушению. С понижением температуры торможение дислокаций блокирующими атмосферами возрастает, и склонность к хрупкости увели-

чивается. При температурах свыше некоторого критического значения примесные атмосферы разрушаются, и пластичность восстанавливается.

Вторая причина хладноломкости – структурная, обусловленная (для поликристаллов) слабостью межзеренных границ по двум причинам: а) образования в приграничных объемах сегрегаций из примесных атомов; б) выделения вторых фаз на границах зерен.

Весьма существенно, что если какими-либо методами, такими как легирование или термическая обработка, удается нарушить сплошность неметаллических прослоек по границам зерен, то склонность металлов к хрупкости уменьшается. Если, например, длительным отжигом перевести неметаллические пленки в компактные выделения, дискретно распределенные вдоль границ зерен, то склонность металла к хладноломкости существенно снизится.

Образование сплошных неметаллических пленок по границам зерен – сравнительно редкое явление. Значительно чаще хладноломкость развивается из-за сегрегации примесей внедрения в приграничных объемах без формирования границ раздела, причем содержание примесей внедрения в этих объемах может превышать предел растворимости. По данным авторадиографии, концентрация углерода в хроме по границам зерен превосходит объемную концентрацию более чем в 200 раз. Действительная степень сегрегации примесей внедрения в приграничных слоях может быть еще больше. Хрупкое разрушение в этом случае обусловлено снижением истинной поверхностной и эффективной поверхностной энергии в приграничных объемах из-за сегрегационных эффектов, а также вследствие затруднения релаксационных процессов при зарождении трещины на границе зерен.

Металлы подгруппы VIA в большей степени склонны к хладноломкости, чем металлы подгруппы VA, по следующим причинам:

1) растворимость примесей внедрения в металлах VIA подгруппы на несколько порядков меньше, чем в металлах VA подгруппы;

2) склонность примесей внедрения к сегрегации в приграничных слоях в наибольшей степени выражена в металлах VIA подгруппы;

3) энергия взаимодействия примесей внедрения с дислокациями в металлах подгруппы VIA больше, чем в металлах подгруппы VA;

4) напряжения течения металлов подгруппы VIA с понижением температуры возрастают более сильно, чем для металлов подгруппы VA.

Температура перехода тугоплавких металлов из вязкого состояния в хрупкое повышается с увеличением концентрации примесей внедрения (рис. 7.6). В металлах подгруппы VA наиболее резко повышает температуру хладноломкости водород, менее интенсивно влияют кислород и азот и наименее вреден углерод. В молибдене наиболее вредны кислород и углерод, в хроме – азот, в вольфраме – углерод.

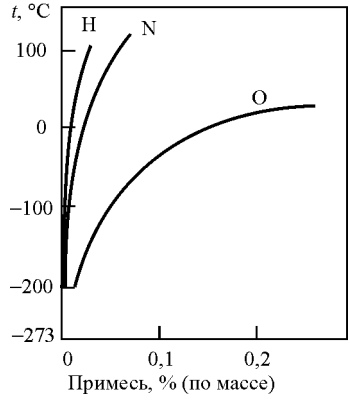


Рис. 7.6. Влияние примесей внедрения на температуру хладноломкости ниобия

Универсальный метод борьбы с хладноломкостью тугоплавких металлов заключается в их глубокой очистке от примесей внедрения. Наименьшее количество примесей содержится в металле, полученном электроннолучевой плавкой, и наибольшее в заготовках, полученных методами порошковой металлургии. Важно не только получить исходный металл высокой степени чистоты, но и предотвратить его загрязнение примесями внедрения при последующих технологических операциях.

Температуру хладноломкости тугоплавких металлов можно также понизить рациональным легированием, правильно подобранной технологией обработки давлением и термической обработки. Так, рекристаллизация повышает температуру перехода в хрупкое состояние хрома, вольфрама и молибдена, и поэтому при их обработке целесообразно стремиться к получению нерекристаллизованной структуры. Склонность тугоплавких металлов к хладноломкости существенно снижается с уменьшением величины зерна и субзерен.

7.6. ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ

Механические свойства тугоплавких металлов технической чистоты при комнатной температуре при испытании на растяжение приведены в табл. 7.2. Хром и вольфрам обладают очень низкой пластичностью при комнатной температуре, в то время как ванадий, ниобий и тантал отличаются высокой пластичностью.

На рис. 7.7 приведена зависимость временного сопротивления разрыву тугоплавких металлов от температуры при испытаниях на растяжение в вакууме. Наибольшей прочностью обладает вольфрам и наименьшей – ванадий. Прочностные свойства металлов существенно уменьшаются с повышением температуры, хотя в некотором температурном интервале (0,2...0,3 $T_{пл}$) может быть упрочнение, обусловленное деформационным старением.

Прочность металлов, полученных дуговой, и особенно электроннолучевой плавкой, ниже прочности образцов, изготовленных методами порошковой металлургии, что объясняется высоким содержанием примесей внедрения в порошковых материалах. При высоких

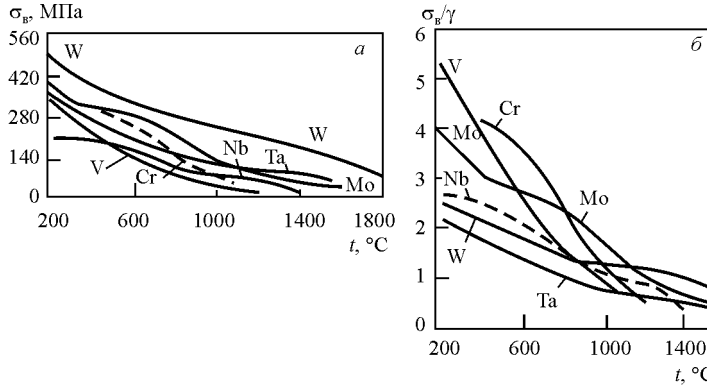


Рис. 7.7. Влияние температуры на временное сопротивление разрыву (*а*) и удельную прочность (*б*) тугоплавких металлов промышленной чистоты в рекристаллизованном состоянии (Т. Титц и Дж. Уилсон)

температурах испытания снижается не только прочность, но и пластичность порошковых материалов.

Полагают, что жаропрочные характеристики чистых металлов должны быть тем больше, чем выше температуры их плавления. Однако наблюдаются определенные отклонения от этой закономерности: металлы подгруппы VIA жаропрочнее сопоставимых металлов подгруппы VA (табл. 7.4). Так, в частности, молибден, более легкоплавкий, чем тантал, обладает более высокими по сравнению с ним жаропрочными характеристиками. Хром жаропрочнее ванадия, хотя у первого металла температура плавления ниже, чем у второго. Эти отклонения обусловлены тем, что жаропрочные свойства чистых металлов в конечном итоге определяются не температурами плавления, а силами связи, которые, как уже отмечалось, максимальны у металлов VIA подгруппы из-за большого вклада ковалентной составляющей.

Для применения в авиации и в ракетной технике особый интерес представляет удельная прочность. Из данных, приведенных на

Т а б л и ц а 7.4. Характеристики чистых металлов при повышенных температурах

Металл	$t_{пл}$, °C	Подгруппа	$\sigma_в^{1095}$, МПа	σ_{100}^{1095}, МПа	$\sigma_{1/24}^{1000}$, МПа	Рабочие температуры сплавов, °C
W	3380	VIA	239	155	95	1650...2200
Ta	2997	VA	119	35	47...60	1300...1650
Mo	2620	VIA	176	84	80	1200...1400
Nb	2468	VA	77	30	43	1100...1300
V	1900	VA	50	–	5...35	650...1100
Cr	1877	VIA	70	27	32...47	700...1150

Примечание: $\sigma_в^{1095}$ – временное сопротивление разрыву при 1095 °C; σ_{100}^{1095} – длительная прочность за 100 ч при 1095 °C; $\sigma_{1/24}^{1000}$ – предел ползучести при испытаниях на сжатие при 1000 °C; допустимая деформация 1% за 24 ч.

рис. 7.7, *б*, следует, что при температурах ниже 1000 °С хром и молибден имеют значительно более высокую удельную прочность по сравнению с вольфрамом и танталом. Выше 1100 °С из нелегированных металлов самая высокая удельная прочность наблюдается у вольфрама.

После холодной прокатки прочностные свойства тугоплавких металлов и сплавов на их основе возрастают, а пластичность снижается с увеличением степени деформации. После теплой прокатки для молибденовых сплавов обнаруживаются необычные зависимости: с увеличением степени деформации повышаются и прочностные, и пластические свойства. Высокий комплекс механических свойств молибденовых сплавов обусловлен формированием при теплой деформации ячеистой (или полигонизованной) структуры.

В тугоплавких металлах упрочнение от нагартовки существенно уменьшается уже на стадии возврата, так что упрочнение, обусловленное деформацией, сохраняется до температур примерно $0{,}35T_{\text{пл}}$ (рис. 7.8). Температура начала рекристаллизации тугоплавких металлов сравнимой чистоты при больших степенях деформации составляет, °С:

Ванадий	800	Хром	950
Ниобий	940	Молибден	1050
Тантал	1250	Вольфрам	1250

Приведенные значения температур рекристаллизации достаточно хорошо соответствуют правилу А.А. Бочвара, по которому температура рекристаллизации (К) равна примерно 0,4 от температуры плавления металла. Критическая степень деформации, соответствующая наибольшему рекристаллизованному зерну, составляет 5...20%.

Рекристаллизационный отжиг ванадия, ниобия и тантала приводит к понижению их прочностных характеристик и повышению пла-

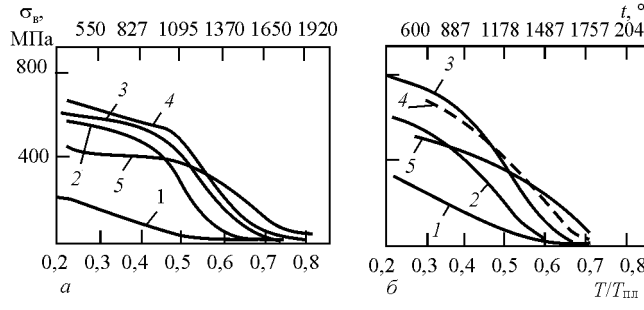


Рис. 7.8. Температурная зависимость временного сопротивления разрыву при различных механизмах упрочнения ниобия (*а*) и молибдена (*б*): *1* – уровень прочности тугоплавких металлов технической чистоты; *2* – деформационный механизм упрочнения; *3* – растворное упрочнение; *4* – дисперсионное твердение; *5* – дисперсное упрочнение (В.И. Трефилов и В.Ф. Моисеев)

стичности, если температура отжига не слишком высока и роста зерна не было. Рекристаллизационный отжиг хрома, молибдена и вольфрама технической чистоты усиливает их склонность к хладноломкости, и в рекристаллизованном состоянии они при комнатной температуре имеют нулевое относительное удлинение и поперечное сужение.

7.7. ПРИНЦИПЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Тугоплавкие металлы легируют в двух целях: а) для уменьшения их склонности к хрупкому разрушению при пониженных температурах; б) для повышения прочностных и жаропрочных характеристик.

Уменьшению склонности тугоплавких металлов к хладноломкости способствуют следующие факторы:

а) повышение растворимости примесей внедрения в основном металле;

б) предотвращение сегрегации примесей в приграничных объемах и образования сплошной межзеренной пленки;

в) формирование соединений легирующего металла с примесями внедрения, более стойких по сравнению с соединениями основного металла;

г) измельчение зерна модифицированием или термомеханической обработкой;

д) стабилизация полигонизованной структуры;

е) уменьшение напряжений течения и резкости повышения предела текучести с понижением температуры (растворное разупрочнение).

Легированием можно существенно повысить растворимость примесей внедрения в хроме, молибдене и вольфраме. Примеси внедрения обладают наименьшей растворимостью при электронной концентрации 5,8...6 эл/атом. Легирование металлов VIA подгруппы элементами VIIA и VIIIA групп, увеличивая электронную концентрацию, повышает растворимость в них примесей внедрения и уменьшает их склонность к хладноломкости.

Пластичность молибдена можно также увеличить, легируя его небольшими количествами циркония, ниобия, лантана и элементов подгруппы VIIIA (никелем, железом, осмием, рутением и др.). Эти элементы предотвращают сегрегацию примесей внедрения на границах зерен, что приводит к повышению пластичности сплавов и к понижению порога хладноломкости.

Пластичность металлов, склонных к хладноломкости, можно также повысить, легируя их элементами, которые образуют с примесями внедрения более стойкие соединения, чем основной металл. В результате такого легирования матрица сплава освобождается от вред-

ных примесей, растворенных в ней. Так, легирование тугоплавких металлов небольшими количествами циркония, титана, лантана, церия, иттрия приводит к понижению температуры хладноломкости. Это – результат рафинирующего действия указанных элементов (геттерный эффект).

Еще один способ повышения пластичности – получение очень мелкозернистых структур, для чего могут быть использованы все возможные способы модифицирования литого металла, а также рациональные режимы и виды термомеханической обработки металлов.

Благоприятное влияние легирования на пластичность тугоплавких металлов наиболее сильно проявляется в сплавах хрома, молибдена и вольфрама с рением. Легирование молибдена и вольфрама 25...35% Re приводит к очень высокой пластичности, не характерной для этих металлов, а также к сильному снижению температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому (рис. 7.9). Это явление получило название «рениевого эффекта». Рений повышает не только пластичность, но и прочность и жаропрочные характеристики металлов подгруппы VIA.

Высокую пластичность указанных сплавов объясняют следующими причинами.

1. В сплавах молибдена и вольфрама с 25...35% (ат.) Re, в отличие от чистых металлов, интенсивно развивается двойникование, которое происходит при сравнительно низких напряжениях. Двойникование само по себе повышает пластичность сплавов. Кроме того, оно изменяет ориентировку кристаллов, вследствие чего плоскости и направления скольжения, уже «исчерпанные» в результате деформации скольжением, попадают в положения, благоприятные для дальнейшего дислокационного скольжения.

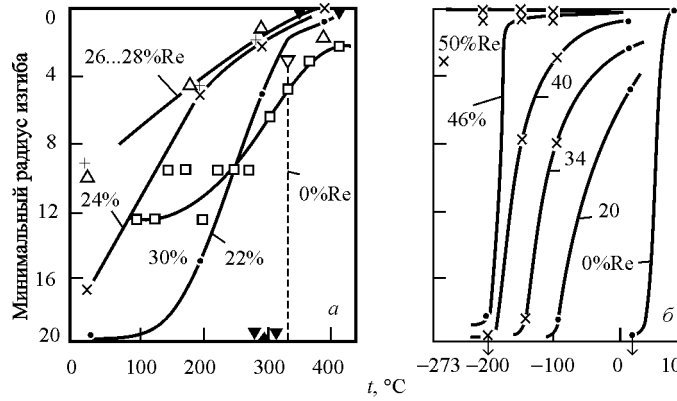


Рис. 7.9. Влияние рения на склонность к хладноломкости вольфрама (*а*) и молибдена (*б*) в рекристаллизованном состоянии (Р.И. Джаффи и К.Т. Симс)

2. При легировании рением границы зерен очищаются от оксидов. В металлах подгруппы VIA жидкость эвтектического состава металл–оксид хорошо смачивает границы зерен, и оксиды располагаются по границам зерен в виде тонкой пленки. В сплавах с рением образуются сложные оксиды, плохо смачивающие границы зерен. По этой причине оксидные фазы в сплавах, легированных рением, располагаются по границам зерен и внутри них в виде глобулей. В этой благоприятной форме в сплаве Mo–35% (ат.) Re может быть связано в 200 раз больше кислорода, чем в молибдене, без какого-либо заметного ухудшения пластичности сплава.

3. Рений повышает растворимость примесей внедрения (углерода, кислорода, азота) в металлах подгруппы VIA, так как увеличивает электронную концентрацию до значений свыше шести.

4. Рений изменяет электронное строение металлов VIA подгруппы таким образом, что уменьшается доля ковалентной составляющей связи и возрастает доля металлической связи.

Для повышения прочности и жаропрочности тугоплавких металлов используют деформационное, растворное, дисперсионное и дисперсное упрочнение. Из-за того, что рекристаллизационный отжиг в ряде случаев приводит к хрупкости, тугоплавкие металлы и сплавы на их основе часто применяют в состоянии поставки без какой-либо термической обработки или после отжига для уменьшения остаточных напряжений. В этих случаях деформационное упрочнение используется автоматически, поскольку обычно в состоянии поставки листы, прутки и другие деформируемые полуфабрикаты находятся в полностью или частично нагартованном состоянии, полученном в результате холодной или теплой прокатки при температурах несколько ниже температуры рекристаллизации. Деформационное упрочнение сохраняется до температур рекристаллизации, составляющих $(0{,}35...0{,}5)\,T_{пл}$ для сплавов на основе тугоплавких металлов.

Упрочнение растворов внедрения на основе тугоплавких металлов обусловлено в основном несимметричными искажениями решетки из-за внедрения атомов примеси и блокировкой дислокаций примесными атомами. Это упрочнение при низких температурах очень велико: введение 0,02% (по массе) кислорода, углерода и азота повышает напряжение течения тантала при 77 K на 45, 80 и 105 МПа соответственно. Однако растворное упрочнение, обусловленное примесями внедрения, сохраняется лишь до $(0{,}1...0{,}2)\,T_{пл}$ и этот эффект не может быть использован для создания жаропрочных сплавов.

Растворное упрочнение в растворах замещения сохраняется до температур порядка $(0{,}5...0{,}6)\,T_{пл}$, т.е. это более эффективный способ повышения жаропрочных свойств металлов, чем нагартовка. Этот способ широко применяют для тугоплавких металлов, так как значительное число элементов образуют с тугоплавкими металлами непре-

рывные твердые растворы или растворяются в них в большом количестве.

Растворное упрочнение сопровождается повышением температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому (исключение составляет легирование рением). Поэтому содержание легирующих элементов в твердом растворе не должно быть чрезмерно большим, чтобы сплавы не потеряли технологичность и пластичность. Запас пластичности у металлов VA подгруппы довольно велик и возможности растворного их упрочнения значительны (в отличие от металлов подгруппы VIA).

При температурах ниже примерно $0{,}5T_{пл}$ растворное упрочнение тугоплавких металлов обусловлено совместным действием параметров несоответствия размеров атомов (размерным фактором) и модулей сдвига взаимодействующих компонентов. Определенный вклад в растворное упрочнение может вносить также ближний порядок. При температурах выше $0{,}5T_{пл}$ размерный фактор и ближний порядок не определяют прочностные свойства, и особенно характеристики жаропрочности.

На рис. 7.10 приведены данные о влиянии легирующих элементов на время до разрушения ниобия при испытаниях на длительную прочность при 1200 °С (около $0{,}55T_{пл}$) и σ=140 МПа, причем за начало отсчета приняты данные для достаточно чистого ниобия с таким малым содержанием примесей внедрения, чтобы образование фаз внедрения было исключено. Легирующие элементы, расположенные выше нулевой линии (хром, тантал, рутений, молибден, рений, иридий, осмий и вольфрам), увеличивают время до разрушения, а ниже ее (гафний, ванадий, цирконий, титан) – уменьшают. На том же рисунке указано несоответствие размеров атомов легирующих элементов и ниобия, из которых следует, что размерный фактор не определяет жаропрочность ниобия при 1200 °С. Наиболее интенсивно повышают жаропрочность ниобия элементы с более высокой прочностью межатомной связи, для которых характерны высокие температуры плавления и модули упругости. Заметим, что молибден и вольфрам повышают температуру солидус в двойных системах Nb–Mo; Nb–W.

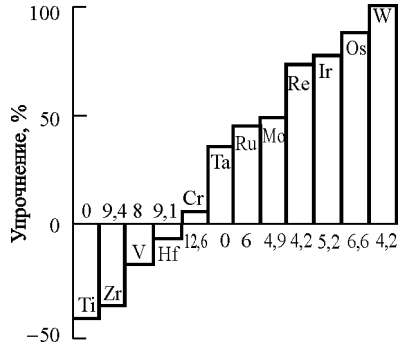


Рис. 7.10. Изменение времени до разрушения ниобия при его легировании 1% (ат.) различными элементами при испытаниях на длительную прочность при 1200 °С и σ = 140 МПа (Д. Мак Адам). Упрочнение, обусловленное вольфрамом, принято за 100%; цифры у колонок – размерный фактор

Если сопоставить элементы одной подгруппы, например VIA (хром, молибден, вольфрам), то жаропрочность ниобия однозначно увеличивается с повышением температуры плавления легирующего элемента. Однако температуры плавления все же дают лишь приближенное представление об изменении сил связи при легировании. Есть основание полагать, что расположение легирующих элементов в ряд по эффективности повышения жаропрочности Cr → Ta → Ru → Mo → Re → Yr → Os → W точно соответствует усилению доли ковалентной связи в общей связи ниобия при его легировании указанными элементами. Так, хром плавится при более низкой температуре, чем ниобий, но он имеет бóльшую электронную концентрацию и увеличивает количество ($s + d$)-электронов, приближая их число к шести и тем самым усиливая ковалентную составляющую. Поэтому он повышает жаропрочность ниобия, несмотря на более низкую точку плавления. Рутений и иридий, обладающие более низкой точкой плавления по сравнению с ниобием, также увеличивают число ($s + d$)-электронов, способствуя формированию направленных связей. Молибден более интенсивно, чем тантал, упрочняет ниобий, хотя его точка плавления ниже температуры плавления тантала. Это, по-видимому, обусловлено тем, что тантал находится в одной группе (VA) с ниобием и не изменяет его электронной концентрации, а молибден относится к VI группе и увеличивает число ($s + d$)-электронов. Таким образом, при оценке эффективности повышения жаропрочности при легировании необходимо учитывать не только температуры плавления электронов, но и число ($s + d$)-электронов.

Возможности повышения жаропрочности сплавов на основе молибдена путем увеличения доли ковалентной составляющей в результате легирования весьма ограничены, так как у молибдена число ($s + d$)-электронов, равное шести, соответствует максимальному вкладу ковалентной составляющей в общую связь в каждом длинном периоде. Лишь легирование молибдена вольфрамом приводит к увеличению ковалентной составляющей и повышению его жаропрочности по этой причине. Для вольфрама этот механизм повышения жаропрочности вовсе исключен, так как у него максимально возможная доля ковалентной составляющей и, как следствие, наивысшие температуры плавления и кипения.

Увеличение сил связи приводит к уменьшению диффузионной подвижности атомов и именно через этот параметр влияет на характеристики жаропрочности. Все легирующие элементы, обладающие пониженной диффузионной подвижностью, а это, как правило, более тугоплавкие элементы по сравнению с металлом-растворителем, повышают жаропрочность сплавов.

Элементы, расположенные на рис. 7.10 ниже нулевой линии (титан, цирконий, ванадий, гафний), снижают электронную концентрацию ниобия, уменьшают долю ковалентной связи, понижают

температуру солидус, обладают повышенной диффузионной подвижностью и поэтому уменьшают его жаропрочность.

Упрочнение тугоплавких металлов, достигаемое старением или методами порошковой металлургии, обычно обеспечивается карбидами, нитридами, оксидами или сложными соединениями (оксикарбидами, оксинитридами или оксикарбонитридами). У большинства тугоплавких металлов карбидная фаза более эффективно повышает жаропрочность, чем оксиды или нитриды. Наиболее высокие жаропрочные свойства обеспечивают не собственные фазы внедрения (не карбиды ниобия в ниобии, не карбиды молибдена в молибдене и т.п.), а фазы, образованные отличным от основы металлом и элементом внедрения («специальные» фазы внедрения). Эта закономерность объясняется тем, что для коагуляции собственной фазы внедрения требуется диффузия лишь атомов внедрения, а для коагуляции «специальной» фазы внедрения – одновременная диффузия и легирующего элемента, и атомов внедрения.

Рис. 7.11 иллюстрирует влияние карбидов различных элементов на временное сопротивление разрыву кованого молибдена при 1315 °С. Упрочняющее действие карбидов увеличивается в ряду TiC, NbC, ZrC, HfC, т.е. в том же самом порядке, в каком возрастает термодинамическая устойчивость карбидов. Эта же закономерность характерна и для сплавов ниобия: по эффекту повышения жаропрочности сплава Nb + 20% W фазы внедрения располагаются в ряд VC, ZrB_2, TiC, ZrC, HfC. Таким образом, наиболее целесообразно упрочнять ниобий и молибден карбидами HfC, ZrC, а также совместно карбидами ZrC и TiC (см. рис. 7.11).

В сплавах молибдена, упрочненных карбидами, максимальная жаропрочность достигается, когда содержание легирующего металла и углерода точно соответствуют стехиометрическому составу фазы внедрения. Как избыток легирующего элемента, так и избыток углерода приводят к снижению жаропрочности. В сплавах систем W–4Re–Hf–C и W–HfC–C наименьшая скорость ползучести и наинизшая температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому соответствуют небольшому избытку гафния (рис. 7.12). Избыток гафния, по-видимому, обеспечивает геттерный эффект, очищая матрицу сплава и границы зерен от примесей внедрения и тем самым снижая склонность металла к хладноломкости.

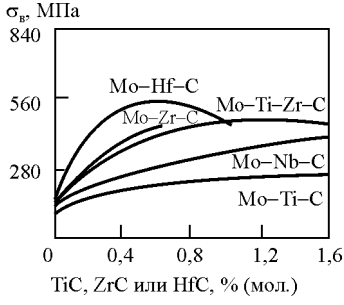


Рис. 7.11. Влияние содержания карбидов различных элементов на временное сопротивление разрыву молибдена при 1315 °С в деформированном состоянии (У. Клопп)

Метод дисперсного упрочнения позволяет обеспечить высокую жаропрочность в сочетании со сравнительно малой склонностью к хладноломкости. Для этого матрица сплава и границы зерен должны быть очищены геттерными элементами от примесей внедрения. По крайней мере, при легировании молибдена карбидами TiC, ZrC, NbC, HfC сохраняется вполне удовлетворительная пластичность.

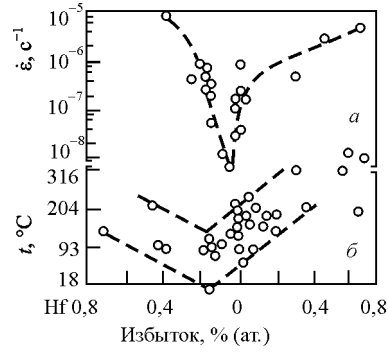


Рис. 7.12. Влияние избытка гафния и углерода на скорость ползучести при 1925 °С (*а*) и температуру хладноломкости (*б*) вольфрама в деформированном состоянии (У. Клопп)

Используя дисперсный механизм упрочнения, на основе тугоплавких металлов можно разработать жаропрочные сплавы с рабочей температурой до $(0{,}6...0{,}7)\,T_{пл}$. Эти предельные температуры составляют для вольфрама 1900...2300 °С; для тантала 1700...2000 °С; для молибдена 1450...1750 °С и для ниобия 1300...1600 °С. Максимальной стабильностью против термического разупрочнения обладают дисперсноупрочненные сплавы, полученные методом порошковой металлургии, хотя при сравнительно невысоких температурах они уступают по прочности сплавам с деформационным, растворным упрочнением и дисперсионным твердением (см. рис. 7.8).

Еще один способ повышения жаропрочности – создание гетерогенных литых структур с жаропрочным эвтектическим каркасом, окружающим первичные зерна, – для тугоплавких металлов пока не применяется.

7.8. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Наиболее распространенный вид термической обработки тугоплавких металлов и их сплавов – отжиг различного назначения: отжиг для снятия напряжений, полигонизационный, рекристаллизационный и иногда гомогенизационный отжиг.

Гомогенизационный отжиг предназначен для устранения последствий внутрикристаллической ликвации с целью повышения технологичности металла для последующей обработки давлением. При гомогенизации выравнивается распределение легирующих элементов и примесей по объему зерна, а также происходит сфероидизация и укрупнение избыточных фаз, в частности карбидов, по границам зерен, что и вызывает повышение пластичности.

Рекристаллизационный отжиг резко повышает температуру хладноломкости металлов VIA подгруппы и сплавов на их основе из-за образования сильных сегрегаций примесей внедрения в приграничных объемах или из-за формирования неметаллических прослоек по границам зерен. Поэтому рекристаллизационный отжиг как окончательную термическую обработку для этих материалов не применяют, если в условиях их работы может развиваться хладноломкость. Если же необходимо снять нагартовку перед последующей горячей обработкой давлением, то рекристаллизационный отжиг при условии, что он обеспечивает мелкое зерно, желателен, так как при достаточно высоких температурах, выше температуры хладноломкости, рекристаллизованные металлы подгруппы VIA и их сплавы обладают более высокой пластичностью и технологичностью по сравнению с деформированным состоянием.

Металлы подгруппы VA, многие сплавы на их основе, а также молибденовые сплавы систем Mo–Re и Mo–W–Re не охрупчиваются в результате рекристаллизационного отжига при не слишком высоких температурах. Эти материалы теряют пластичность лишь после собирательной или вторичной рекристаллизации, когда сильно увеличиваются размеры зерна. В результате роста зерна удельная концентрация примесей на границах зерен увеличивается, что и является причиной падения характеристик пластичности.

Отжиг для снятия напряжений – довольно распространенный вид термической обработки тугоплавких металлов VA подгруппы и сплавов на их основе. Остаточные напряжения в тантале снимаются при температурах 600...800 °С, что составляет (0,27...0,33) $T_{пл}$. Отжиг ниобия и его сплавов для снятия остаточных напряжений проводят при 1000...1200 °С (0,46...0,54 $T_{пл}$). При этих температурах может развиваться полигонизация, но они не достаточны для прохождения рекристаллизации в техническом ниобии и его сплавах. По существу это дорекристаллизационный отжиг.

Формирование полигонизованной структуры – эффективный способ обеспечения оптимального комплекса свойств тугоплавких металлов и сплавов на их основе. Полигонизационный отжиг приводит к повышению прочности, жаропрочности, пластичности и понижению температуры хладноломкости тугоплавких металлов. Наиболее сильно в результате полигонизационного отжига повышается предел упругости металлов.

Упрочняющая термическая обработка сплавов на основе тугоплавких металлов основана на переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимости легирующих элементов в матрице сплава. Непременным легирующим элементом термически упрочняемых промышленных сплавов тугоплавких металлов является углерод, так что эффекты термического упрочнения связаны с растворением при нагреве под закалку карбидов, фиксацией пере-

сыщенного твердого раствора при охлаждении и выделением при старении из пересыщенного раствора карбидов в более дисперсной форме.

Процессы, происходящие при упрочняющей термической обработке сплавов на основе тугоплавких металлов, можно проиллюстрировать на примере системы Mo–Zr–C. Прежде всего, отметим, что в сплавах на основе тугоплавких металлов пересыщенные твердые растворы образуются даже при охлаждении с печью. После рекристаллизационного отжига при 2100 °С в вакууме скорость охлаждения образцов сплава Mo + 0,5% Zr + 0,06% C (ЦМ5) сразу после отключения нагревателя печи составляет около 800 °С/мин, что оказывается достаточным для фиксации пересыщенных растворов на основе молибдена. В процессе охлаждения в вакуумной печи в некоторых сплавах может произойти частичный распад пересыщенного твердого раствора, в связи с чем закалку в этом случае называют неполной.

Структура сплавов системы Mo–Zr–C после охлаждения в отключенной вакуумной печи представлена пересыщенным твердым раствором и карбидом молибдена Mo_2C. При старении частично растворяется карбид Mo_2C, а из твердого раствора выделяется карбид ZrC. Эта смена карбидов обусловлена тем, что Mo_2C в отличие от ZrC является метастабильной фазой и выделяется при неполной закалке по кинетическим причинам: молибден составляет матрицу сплава и для образования карбида Mo_2C достаточно лишь обогащения по углероду, в то время как для образования карбида ZrC необходимо локальное обогащение и по цирконию, и по углероду, концентрации которых в растворе сравнительно невелики. При достаточно длительном старении образование фаз определяется не кинетическими, а термодинамическими факторами, что и вызывает смену карбида Mo_2C карбидом ZrC, который обеспечивает при старении значительно большее упрочнение, чем карбид Mo_2C.

Кинетика старения сплавов системы Mo–Zr–C представлена рис. 7.13, на котором приведено изменение твердости сплава Mo+0,5%Zr+0,06%C (ЦМ5), закаленного с 2100 °С, после старения при разных температурах. С повышением температуры процесс распада пересыщенного твердого раствора ускоряется и упрочнение сплавов возрастает. При слишком высоких температурах старения эффект тер-

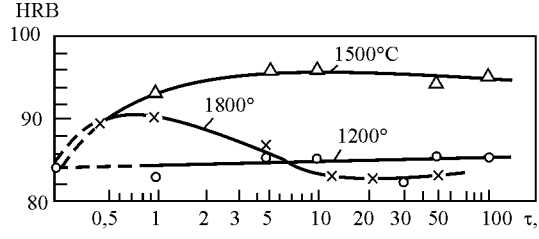


Рис. 7.13. Зависимость твердости (HRB) сплава ЦМ5 (Mo–0,4Zr–0,05C) от длительности старения при 1200, 1500 и 1800 °С после закалки с 2100 °С, 1 ч (Н.Н. Моргунова и Л.Н. Демина)

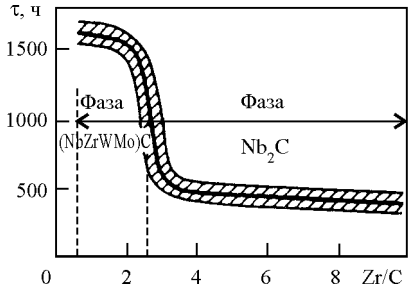


Рис. 7.14. Влияние соотношения циркония и углерода, % (ат.), на фазовый состав и время до разрушения при испытаниях на длительную прочность (1100 °С; σ = 250 МПа) сплавов системы Nb–W–Mo–Zr–C (Е.М. Савицкий и О.Б. Дашевская)

мического упрочнения уменьшается не только из-за коагуляции упрочняющих фаз, но и в связи со сменой фазы ZrC фазой Mo_2C, что наблюдается в сплавах с малым содержанием циркония (см. рис. 7.3). Наибольшее упрочнение сплава ЦМ5 достигается в результате старения при температуре 1500 °С. На начальных стадиях старения в сплаве ЦМ5 зарождаются когерентные частицы карбидной фазы, постепенно увеличиваются их размеры и количество, вместе с тем возрастает твердость сплава. Как только частицы теряют когерентность по отношению к матрице и начинается их коагуляция, твердость сплава уменьшается.

Большой эффект термического упрочнения обнаружен в сплавах системы Nb–W–Mo–Zr–C. При содержаниях до 0,05% С в этой системе образуется карбид ниобия Nb_2C, а при содержаниях 0,09...0,15% С (по массе) – сложная упрочняющая карбидная фаза типа (Nb, Zr, W, Mo)C, отличающаяся переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимостью в матрице сплава. Содержание вольфрама и молибдена в этой фазе невелико [порядка 0,007% (по массе)] и поэтому ее также описывают формулой (Nb, Zr)C. Выделение этих фаз при старении приводит к сильному повышению жаропрочности сплавов. Оптимальный режим термической обработки – закалка с 1700 °С и старение при 1100 °С в течение 5 ч.

Наибольшее время до разрушения отмечено у сплавов, упрочнение которых обусловлено сложной карбидной фазой (Nb, Zr)C (рис. 7.14). Фаза (Nb, Zr)C образуется при отношении числа атомов циркония к числу атомов углерода, равном 1...2, что при содержании в сплаве 1,25% (по массе)Zr соответствует концентрации в нем 0,09...0,17% С. Для обеспечения наибольшего эффекта дисперсионного твердения необходимо свести к минимуму содержание азота и кислорода, которые затрудняют образование карбида (Nb, Zr)C.

7.9. НИОБИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Ниобий отличается высокой температурой плавления, технологичностью, свариваемостью, коррозионной стойкостью и малым сечением захвата тепловых нейтронов, сравнительно небольшой плотно-

стью по сравнению с танталом и вольфрамом (см. табл. 7.1). Он мало чувствителен к примесям внедрения и сохраняет высокую пластичность при введении в него легирующих элементов в довольно больших концентрациях. Ниобия сравнительно много в природе. Недостатки ниобия и его сплавов – малый модуль Юнга и большая склонность к окислению при повышенных температурах.

Временное сопротивление разрыву отожженного технического ниобия марки ВН1 (чистотой 99,8%) при комнатной температуре составляет 450...550 МПа при относительном удлинении 20...30%, поперечном сужении около 80% и ударной вязкости 3,7 МДж/м^2. Его высокая пластичность сохраняется до температуры жидкого азота ($\sigma_в$ = = 900...1000 МПа; δ = 15...20%; ψ = 30...50%; KCU = 2,0...2,5 МДж/м^2). Ниобий сильно упрочняют азот и кислород, углерод влияет мало. Температура перехода в хрупкое состояние для ниобия высокой и средней чистоты ниже –196 °С.

При повышенных температурах ниобий наиболее интенсивно упрочняют цирконий, гафний, вольфрам, молибден и ванадий, а также небольшие добавки алюминия и хрома (рис. 7.15). Длительную прочность ниобия повышают тантал, рутений, молибден, рений, иридий, осмий, вольфрам (см. рис. 7.10). Растворное упрочнение, обусловленное молибденом и вольфрамом, более тугоплавкими, чем ниобий, сохраняется до температур 1600...2000 °С, при которых действие остальных легирующих элементов утрачивается.

Учитывая распространенность элементов в природе, следует отдать предпочтение молибдену и вольфраму как перспективным легирующим элементам в ниобии. К тому же эти элементы позволяют, хотя бы частично, устранить один из недостатков ниобия – его небольшие модули упругости. К сожалению, и молибден, и вольфрам сильно повышают температуру перехода ниобия из пластичного состояния в хрупкое, так что содержание этих элементов не должно быть чрезмерно большим. На технологическую пластичность ниобиевых сплавов благоприятно влияет титан. Сплавы ниобия, содержащие более 10...15% молибдена или вольфрама, трудно деформируются. Те же сплавы с 5...10% титана пластичны.

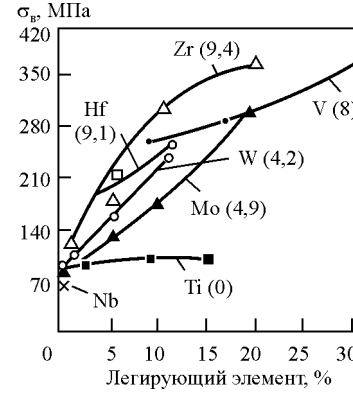


Рис. 7.15. Влияние легирующих элементов на механические свойства ниобия при 1090 °С. Цифры в скобках – несоответствие размеров атомов, % (Р. Бегли и Дж. Бехтольд)

Содержание углерода в сплавах (~ 0,08%) всегда больше предела растворимости и он образует карбиды

или с ниобием, или с легирующими элементами, если они имеют к нему большее, чем основной металл, химическое сродство. Углерод, образуя карбиды, мало влияет на прочностные свойства ниобия и его сплавов при комнатной температуре, не приводит к хладноломкости и в то же время существенно повышает их жаропрочность при высоких температурах.

Почти все промышленные сплавы легированы небольшими количествами циркония, который улучшает их технологичность, а в сочетании с углеродом, образуя карбиды, обеспечивает дисперсионное упрочнение. Содержание углерода в сплавах не превышает 0,4%, так как он сильно ухудшает технологическую пластичность.

По назначению ниобиевые сплавы разделяют на конструкционные (жаропрочные), коррозионностойкие и прецизионные (с особыми физическими свойствами). Условно различают конструкционные (жаропрочные) сплавы низкой, средней и высокой прочности. Химический состав и механические свойства ниобиевых сплавов приведены в табл. 7.5 и 7.6.

Сплавы ВН-2А, ВН-2АЭ и 5ВНЦ помимо металлов подгруппы VIA содержат тугоплавкие легирующие элементы (молибден, вольфрам). Жаропрочные свойства сплавов этой группы хотя и выше, чем у нелегированного ниобия, но сравнительно невысоки для сплавов на основе тугоплавких металлов (рис. 7.16). Основные достоинства сплавов рассматриваемой группы – повышенная пластичность при комнатной температуре, почти такая, как у нелегированного ниобия, хорошая свариваемость, высокая технологичность при обработке давлением.

Сплав ВН-2А, отличающийся от ВН-2 легированием цирконием, характеризуется более высокими кратковременными жаропрочными свойствами, чем сплав ВН-2. При введении в сплавы системы Nb–Mo циркония возрастает их технологичность, пластичность и ударная вязкость. Сплав ВН-2А сохраняет высокую ударную вязкость до температур жидкого азота. Таким образом, сплав ВН-2А может работать в большом интервале температур от –196 °С до 1200 °С. Сплав ВН-2АЭ отличается от ВН-2А более жесткими ограничениями по содержанию примесей внедрения.

Высокожаропрочные ниобиевые сплавы (ВН-4, ВН-6, РН-5 и ЛН-1) отличаются более высоким содержанием таких тугоплавких металлов, как вольфрам и молибден (см. табл. 7.5). Помимо этого, они содержат повышенные концентрации углерода, в связи с чем их высокая жаропрочность обусловлена не только растворным механизмом, но и дисперсионным упрочнением. Наиболее высокими показателями жаропрочности обладает сплав ВН-6 (см. табл. 7.6 и рис. 7.16).

Высокими жаропрочными свойствами отличаются сплавы системы Nb–W–Mo–Zr. В этой системе ниобий, вольфрам и молибден

Таблица 7.5. Химический состав ниобиевых сплавов

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, % (по массе)				
	Mo	W	Zr	C	прочие
ВН-2	3,8...5,5	–	–	–	–
ВН-2А	3,5...4,7	–	0,5...0,9	0,08	–
ВН-2АЭМ*	6,0...8,0	–	0,5...0,9	0,05...0,09	–
ВН-3	4,0...5,2	–	0,8...2,0	0,08...0,16	–
ВН-4	8,5...10,5	–	1,0...2,0	0,25...0,40	–
ВН-5А	5,0...7,0	–	0,5...0,95	0,08...0,15	–
ВН-6	8,5...10,5	–	2,5...3,5	0,10...0,20	–
ВН-7	–	–	–	0,05	41Ti; 5Al
ВН-8	5,0...7,0	–	0,7...1,4	0,02...0,06	22Ti
ВН-9	2,5...5,0	10,0...15,0	0,8...1,0	0,04	–
ВН-10	–	–	0,5...2,5	0,08	4V; 31Ti; 7Al
РН-2	–	7,0...10,0	–	0,04	–
РН-3	–	4,5...6,0	1,0...1,5	0,02	–
РН-5	–	9,0...11,0	1,0...1,5	0,03	–
РН-6	4,5...6,0	4,5...6,0	1,0...1,5	0,025	–
РН-6б	4,5...6,0	4,5...6,0	1,0...1,5	–	–
РН-111	9,0...11,0	–	–	–	(1...1,5)Ti
ЛН-1	3,0...5,0	8,0...10,0	1,0...1,5	0,25...0,40	–
5ВНЦ	1,7...2,3	4,9...5,5	0,7...1,2	–	–
10ВНЦ	1,7...2,5	9,8...10,5	0,8...1,2	–	–

*«Э» обозначает, что сплав выплавляют электроннолучевым методом.

Таблица 7.6. Механические свойства ниобиевых сплавов

Марка сплава	Полуфабрикат, состояние	Свойства при 20 °С		Длительная прочность	
		$\sigma_в$, МПа	δ,%	t, °С	σ_{100}, МПа
ВН-2А	Лист нагартованный	800...900	4...5	1100	130
ВН-2АЭ	Лист нагартованный	750	6	–	–
ВН-3	Пруток прессованный	750...800	16...20	1100	160
ВН-4	Пруток отожженный	810	16	1100	280
ВН-5А	Лист рекристаллизованный	580...610	25...29	1100	160
ВН-6	Пруток отожженный	900	14	1100	340
ВН-8	Лист рекристаллизованный	600...640	19...22	1100	15*
ВН-9	Пруток рекристаллизованный	630	27	1200	140
ВН-10	Пруток отожженный	1175	14,5	700	280
РН-2	Пруток прессованный	850	–	–	–
РН-5	Пруток прессованный	920	–	1000	270
РН-6	Пруток прессованный	890	–	1200	110
ЛН-1	Пруток рекристаллизованный	820	28	1100	250
5ВНЦ	Лист рекристаллизованный	440...470	25...28	1100	70
РН-111	Пруток прессованный	887	–	–	–

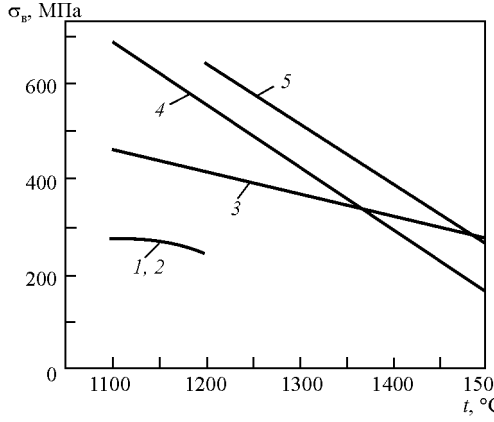


Рис. 7.16. Влияние температуры на временное сопротивление отожженных прутков из титановых сплавов ВН-2А (*1*), ВН-3 (*2*), ЛН-1 (*3*), ВН-4(*4*) и ВН-6(*5*)

образуют непрерывные ряды твердых растворов, а цирконий образует соединения W_2Zr и Mo_2Zr. Эти соединения растворяются между собой и образуют твердый раствор $(WMo)_2Zr$. На рис. 7.17 приведено сечение тетраэдра Nb–W–Mo–Zr при 1500 °С. На этом сечении указаны также линии равной (часовой) твердости при 1500 °С. Приведенные данные показывают, что в системе Nb–W–Mo–Zr есть две серии сплавов с высокой твердостью при 1500 °С. Одна группа сплавов примыкает к стороне Nb–W–Mo, а вторая – к стороне Nb–Mo–Zr.

Основной недостаток высокожаропрочных ниобиевых сплавов заключается в их пониженной пластичности при комнатной температуре и низкой технологичности при обработке давлением, что вызывает трудности в производстве из них деформируемых полуфабрикатов.

Наиболее распространенный вид термической обработки ниобия и его сплавов – отжиг. Закалка и старение ниобиевых сплавов

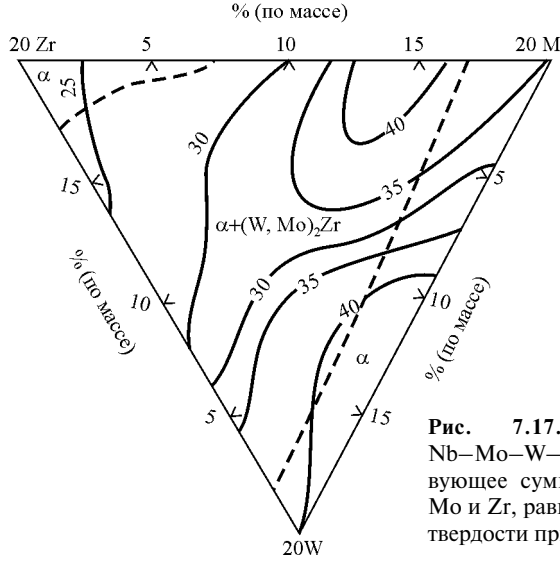


Рис. 7.17. Сечение тетраэдра Nb–Mo–W–Zr при 1500 °С, соответствующее суммарному содержанию W, Mo и Zr, равному 20%, и линии равной твердости при этой температуре

до настоящего времени не получили широкого применения. Гомогенизационный отжиг слитков проводят при температурах 1800...2000 °С в течение 5...10 ч; отжиг для снятия напряжений – при 900...1250 °С, 30...60 мин; рекристаллизационный отжиг – при 1150...1500 °С, 1...2 ч. Термическую обработку ниобиевых сплавов выполняют в вакууме.

Коррозионностойкие сплавы обычно легируют танталом, молибденом, титаном. Прецизионные сплавы с особыми физическими свойствами (сверхпроводимостью, с заданными коэффициентами линейного расширения и т.п.) в настоящем учебнике не рассматриваются.

7.10. МОЛИБДЕН И ЕГО СПЛАВЫ

Молибден и сплавы на его основе представляют значительный интерес для авиационной и ракетной техники. У молибдена высокая точка плавления, а следовательно, и жаропрочность. Поскольку плотность молибдена (10,2 г/см^3) почти в два раза меньше плотности вольфрама (19,3 г/см^3), то сплавы на основе молибдена обладают значительно большей удельной прочностью, чем вольфрамовые сплавы. Лишь при температурах выше 1370 °С молибденовые сплавы уступают по удельным характеристикам вольфрамовым. Молибден и его сплавы отличаются также высоким модулем упругости, малым температурным коэффициентом расширения, хорошей термостойкостью, малым сечением захвата тепловых нейтронов.

Основные недостатки молибдена и его сплавов – небольшая окалиностойкость, высокая хрупкость сварных швов, малая пластичность при низких температурах. В зависимости от содержания примесей, технологии обработки, состояния поверхности образцов и условий испытаний температура хладноломкости молибдена колеблется от –196 до +480 °С. У литого нераскисленного молибдена технической чистоты температура хладноломкости составляет 50...150 °С. Введение в молибден и в его сплавы, % (по массе): 0,0001...0,0002 B; 0,2...0,3 Al; 0,01...0,5 (Ce + La); 0,03...0,1 Ni; 0,8...2,0 Ta приводит к понижению температуры хладноломкости.

Легирующие элементы увеличивают кратковременную прочность молибдена в тем большей степени, чем больше несоответствие в размерах атомов молибдена и растворенного металла (рис. 7.18). Сильно повышают кратковременную прочность молибдена при относительно низких температурах (< 900 °С) никель, кобальт, цирконий, менее интенсивно хром, титан, ниобий, слабо упрочняют ванадий, алюминий, вольфрам. При более высоких температурах (1200...2000 °С) наиболее сильное упрочняющее действие оказывает вольфрам в больших концентрациях.

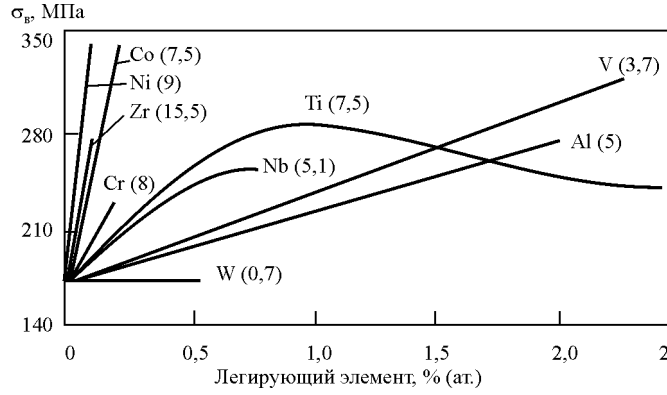


Рис. 7.18. Влияние легирующих элементов на кратковременную прочность молибдена при 870 °С (рекристаллизованный материал). Цифры в скобках – параметр несоответствия размеров атомов (В. Чанг)

Длительную прочность молибдена наиболее эффективно повышают элементы IVA подгруппы (цирконий, титан, гафний), VA подгруппы (ниобий, ванадий). Положительное влияние вольфрама на длительную прочность молибдена проявляется лишь при достаточно высоких температурах и определяется не параметром несоответствия размеров атомов, а силами межатомной связи.

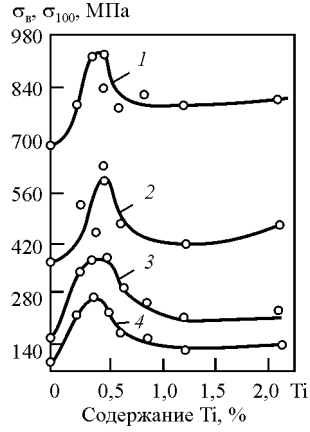


Рис. 7.19. Влияние титана на временное сопротивление разрыву при 24 (*1*) и 870 °С (*2*) и 100-ч прочность при 870 (*3*) и 1090 °С (*4*) прутков из сплавов Mo–Ti после отжига для снятия напряжений (М. Семчишен)

Легирование молибдена небольшими количествами циркония, титана, гафния приводит к значительному упрочнению как при комнатной, так и при высоких температурах не из-за растворного эффекта, а в результате образования дисперсных фаз внедрения. Максимум упрочнения наблюдается при небольшом содержании этих элементов, когда они полностью связаны в фазы внедрения. Растворение этих элементов в матрице сплава приводит к снижению длительной прочности при высоких температурах. Так, в частности, сплавы системы Mo–Ti имеют наилучшие свойства при введении 0,5% Ti (рис. 7.19).

Упрочнение молибдена, обусловленное растворным механизмом, ограничено сильным повышением температуры хладноломкости при леги-

ровании и ухудшением технологической пластичности молибдена, и без того недостаточно высокой. Поэтому большинство легирующих элементов можно вводить в молибден в небольших количествах, обычно не более 1...1,5% (по массе) в сумме. Исключение составляют вольфрам, тантал и рений.

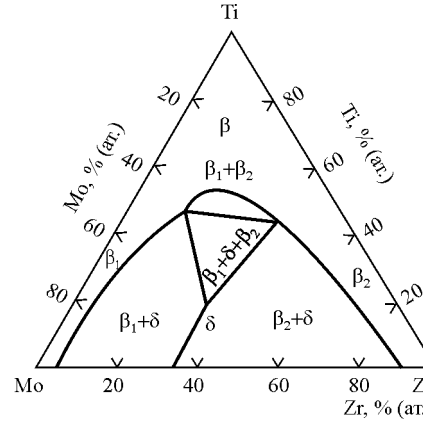


Рис. 7.20. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mo–Ti–Zr при 900 °C (Е.М. Савицкий и А.М. Захаров)

Большой интерес представляют сплавы молибдена с небольшими добавками титана и циркония (до 1%). На рис. 7.20 приведено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mo–Ti–Zr при 900 °C. В этой системе имеется обширная область растворов на основе β-титана, которые при приближении состава к стороне Mo–Zr расслаиваются на два твердых β-раствора разной концентрации β_1 и β_2. Эти растворы образуют с δ-фазой ($ZrMo_2$) трехфазное ($\delta+\beta_1+\beta_2$) и двухфазные ($\beta_1+\delta$) и ($\beta_2+\delta$) равновесия.

При тех содержаниях титана и циркония, которые представляют практический интерес, структура сплавов на основе молибдена в соответствии с диаграммой состояния должна быть однофазной. Однако в действительности эти элементы реагируют с углеродом, который всегда присутствует в молибдене как примесь и образует карбиды TiC и ZrC, помимо Mo_2C. В ряде случаев углерод в небольших количествах специально вводят как легирующий элемент. Дисперсные выделения карбидов *Me*C эффективно повышают жаропрочность молибдена. Растворимость карбидов молибдена, титана и циркония в твердом растворе уменьшается с понижением температуры (см. рис. 7.3), и поэтому сплавы, легированные титаном, цирконием и углеродом, существенно упрочняются при термической обработке, включающей закалку и старение.

Карбид Mo_2C оказывает вредное влияние на механические свойства молибдена и его сплавов. Этот карбид располагается по границам зерен молибденового твердого раствора, что вызывает снижение пластичности не только при комнатной, но и при высоких температурах. Карбиды TiC, ZrC, (Ti, Zr)C выделяются в более благоприятной форме и не вызывают подобного охрупчивания.

На рис. 7.3 были приведены изотермические сечения диаграммы состояния Mo–Zr–C, из которых следует, что с понижением температуры область $\alpha + Mo_2C + ZrC$ расширяется, так что ее правая гра-

ница стремится к квазибинарному разрезу Mo + ZrC. Чтобы исключить образование карбида Mo_2C при любой температуре, состав сплавов должен лежать на этих квазибинарных разрезах или правее них. Таким образом, во избежание образования карбида Mo_2C в молибденовых сплавах системы Mo–Zr–C содержание элементов должно быть подобрано так, чтобы выполнялось соотношение $Zr/C \geq \geq 7{,}6$. В сплавах систем Mo–Ti–C, Mo–Ti–Zr–C карбид Mo_2C не образуется, если $Ti/C \geq 4$ и $(Ti + Zr)/C \geq 10$.

Упрочнение в сплавах системы Mo–Zr–Ni–C обусловлено карбидом циркония и в меньшей степени молибдена, а роль никеля состоит в повышении низкотемпературной пластичности и уменьшении склонности к хладноломкости. В этих сплавах никель концентрируется главным образом по границам зерен и препятствует формированию пограничных сегрегаций атомов внедрения. К тому же никель увеличивает растворимость углерода в молибдене. В итоге сплавы системы Mo–Zr–Ni–C сохраняют достаточную пластичность в рекристаллизованном состоянии с мелким зерном.

Жаропрочные материалы на основе молибдена (табл. 7.7 и 7.8) можно разделить на четыре группы:

1) практически чистый молибден;
2) низколегированные малоуглеродистые сплавы;
3) низколегированные высокоуглеродистые сплавы;
4) высоколегированные сплавы.

К первой группе относят молибден вакуумной выплавки без легирования (МЧВП, ЦМ1) или с микролегированием никелем, повышающим пластичность металла при низких температурах (ТСМ3). Содержание углерода в этих материалах следует поддерживать на нижнем пределе, чтобы сохранить достаточную пластичность.

Таблица 7.7. Химический состав сплавов на основе молибдена

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, % (по массе)			
	Ti	Zr	C	прочие
МЧВП, ЦМ1	–	–	0,02...0,06	–
ТСМ3	–	–	0,06...0,10	(0,03...0,1)Ni
ТСМ4	–	0,15...0,25	0,02...0,04	(0,05...0,1)Ni
ЦМ3	–	0,25...0,35	0,025...0,04	–
ЦМ5	–	0,4...0,6	0,04...0,07	–
ЦМ6	–	0,1...0,2	≤ 0,004	0,002B
ЦМ-2А	0,07...0,3	0,07...0,15	≤ 0,004	–
ВМ-1	< 0,4	0,08...0,25	≤ 0,01	–
ВМ-3*	0,8...1,3	0,3...0,6	0,25...0,50	(1...1,8)Nb
ВМ-6	≤ 0,2	0,35...0,50	0,035...0,05	0,015Ta
ВМВ-36	0,05...0,02	–	0,03...0,2	34W
ЦМВ30	0,01...0,05	–	–	(26...33)W; 0,05Al; 0,002B
ЦМВ50	–	–	–	50W; 0,05Al; 0,002B
МР47ВП	–	–	–	47Re

* Рекристаллизованное состояние.

Таблица 7.8. Механические свойства сплавов на основе молибдена

Марка сплава	Полуфабрикат, состояние	Свойства при 20 °С		Длительная прочность	
		$\sigma_в$, МПа	δ, %	t, °С	σ_{100}, МПа
ТСМ3	Пруток отожженный	670	12	–	–
ТСМ4	Пруток отожженный	750	28	–	–
ЦМ1	Лист рекристаллизованный	–	–	1200	40
ЦМ-2А	Пруток деформированный	720	23	1200	100
ЦМ3	Пруток рекристаллизованный	–	–	1200	190
ЦМ5	Пруток рекристаллизованный	–	–	1200	280
ЦМ6	Пруток деформированный	800	45	1200	130
ВМ-1	Лист деформированный	800	10	1200	90
ВМ-2	Пруток деформированный	750	10	1200	160
ВМ-3	Лист рекристаллизованный	430...600	2...8	1400	160
ВМ-6	Пруток деформированный	750...800	15	1200	200
ЦМВ30	Пруток отожженный	600	–	1800	50
МР47ВП	Лист отожженный	1350	4,0	1000	250

Во вторую группу входят сплавы ЦМ3, ЦМ5, ЦМ6, ЦМ-2А, ВМ-1, ТСМ4 (см. табл. 7.7) с типичным содержанием 0,004...0,05% (по массе) С. Сплавы ЦМ5 и ЦМ6 относятся к системе Mo–Zr, а сплавы ЦМ-2А, ВМ-1 легированы одновременно небольшими добавками титана и циркония. Сплав ТСМ4, помимо циркония, содержит небольшие концентрации никеля и углерода, это сплав системы Mo–Zr–Ni–C.

Наиболее широко распространен малолегированный сплав ЦМ-2А, отличающийся достаточной технологичностью и более высокой жаропрочностью по сравнению с молибденом (рис. 7.21). Из этого сплава изготовляют не только прутки, но и листы. Сплав ЦМ-2А наименее склонен к хладноломкости после деформации. Рекристаллизация повышает его склонность к хрупкости. Сплав ВМ-1 по составу и свойствам близок к сплаву ЦМ-2А.

Сплав ЦМ5 предназначен для изготовления прутков. Он более жаропрочен, чем ЦМ-2А (см. рис. 7.21). Сплав ЦМ6 с меньшим содержанием циркония и углерода уступает

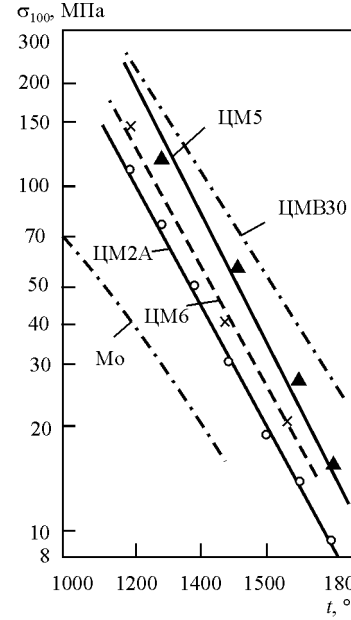


Рис. 7.21. Длительная 100-ч прочность молибденовых сплавов (Н.Н. Моргунова и др.)

сплаву ЦМ5 по жаропрочности, но он более технологичен, менее склонен к хладноломкости в рекристаллизованном состоянии, хорошо сваривается.

Из сплавов, приведенных в табл. 7.7, в группу низколегированных высокоуглеродистых сплавов входит ВМ-3 с повышенным содержанием углерода, доходящим до 0,25...0,50% (по массе). Чтобы связать весь углерод в карбиды, этот сплав легирован большим количеством титана и циркония; дополнительное упрочнение обеспечивает ниобий. ВМ-3 отличается от сплавов второй группы более интенсивным дисперсионным упрочнением, что обусловливает его большую жаропрочность. Однако сплав ВМ-3 мало технологичен и получение из него деформированных полуфабрикатов является сложной задачей.

К высоколегированным относятся сплавы ЦМВ30, ЦМВ50 и МР47ВП. Для сплавов ЦМВ30 и ЦМВ50 характерна высокая жаропрочность, обусловленная их легированием большими количествами вольфрама, а сплав МР47ВП системы Mo–Re отличается высокими прочностными свойствами при умеренных температурах и большой технологичностью. Жаропрочность последнего сплава может быть существенно повышена введением карбидов ZrC и TaC.

7.11. ВОЛЬФРАМ И ЕГО СПЛАВЫ

Вольфрам – самый тугоплавкий элемент, и поэтому он является потенциальной основой наиболее жаропрочных сплавов на металлической основе. Вместе с тем вольфрам отличается большой плотностью, высокой склонностью к хладноломкости, малым сопротивлением окислению даже при не слишком высоких температурах. Эти недостатки ограничивают возможные области применения вольфрама.

В зависимости от чистоты и структурного состояния временное сопротивление разрыву вольфрама при комнатной температуре колеблется от 500 до 1000 МПа при практически нулевых относительном удлинении и поперечном сужении. Температура хладноломкости вольфрама выше комнатной, его технологическая пластичность очень невелика. Прочность нагартованной металлокерамической вольфрамовой проволоки очень высока. С уменьшением ее диаметра от 0,635 до 0,025 мм временное сопротивление разрыву вольфрама увеличивается от 1575 до 4270 МПа, а у листа толщиной 0,25 мм составляет 2100 МПа.

При повышении температуры пластические свойства вольфрама повышаются, но прочность остается довольно высокой. При температуре 1370 °С длительная 110-ч прочность вольфрама равна 70 МПа, т.е. он более жаропрочен, чем лучшие сплавы на основе ниобия. Поэтому нелегированный вольфрам широко используют как жаропрочный материал. Обычно его применяют в нагартованном состоянии

или после отжига для снятия напряжений (1000 °С, 1 ч). Прочность нагартованных листов и прутков начинает снижаться после отжига при температурах выше 1200 °С, а полное разупрочнение происходит при температурах выше 1600...1800 °С. Рекристаллизационный отжиг резко ухудшает пластичность вольфрама и повышает температуру перехода из вязкого состояния в хрупкое.

Эффективность растворного упрочнения вольфрама при легировании, по крайней мере, при 1650 °С, возрастает в том же порядке, в котором увеличивается различие в атомных диаметрах вольфрама и легирующего элемента, нм: молибден – 0,002; рений – 0,002; тантал – 0,012; ниобий – 0,012; гафний – 0,036; цирконий – 0,039. Определенный вклад в растворное упрочнение вносит и различие в модулях сдвига матрицы и легирующего элемента. Это различие больше для ниобия, чем для тантала, и поэтому ниобий оказывает большее растворное упрочнение. Сильное упрочнение при легировании вольфрама гафнием и цирконием, по-видимому, обусловлено не только растворным эффектом, но и образованием карбидов, поскольку вольфрам всегда содержит углерод как примесь.

С повышением температуры эффективность растворного упрочнения вольфрама различными элементами сближается (рис. 7.22), а при температурах выше примерно 2000 °С сплавы становятся менее прочными, чем вольфрам.

Растворное упрочнение сопровождается сильным повышением температуры хладноломкости, уменьшением пластичности и технологичности. Лишь легирование вольфрама рением, осмием и рутением приводит к повышению пластичности и снижению температуры хладноломкости. Благоприятное влияние осмия и рутения на пластичность вольфрама сходно с рениевым эффектом.

К настоящему времени предложены две наиболее перспективные композиции сплавов с высокими пластическими и технологическими свойствами: W + 27% Re и W + 15% Mo. Легирование вольфрама рением приводит

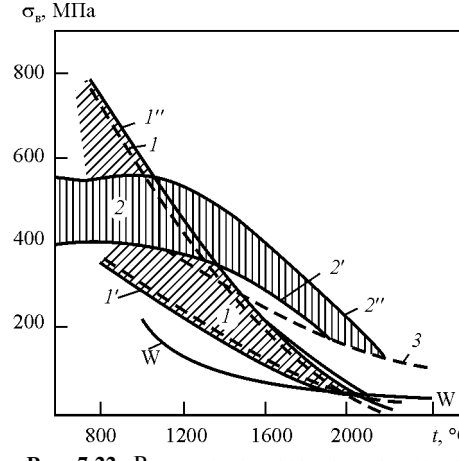


Рис. 7.22. Влияние температуры на кратковременную прочность вольфрама и его сплавов, упрочненных по разным механизмам: *1* – растворное упрочнение *1′* – [(3...5%) Mo, Re]; *1″* – [(15...30%)Mo, Re]; *2* – дисперсионное упрочнение (*2′* – [0,1...0,25%)HfC; ZrC]; *2″* – [(0,3...0,5%) HfC; ZrC]; *3* – дисперсное упрочнение (1...2%)ThO_2

к сильному упрочнению: временное сопротивление разрыву нагартованного сплава вольфрама с 25% Re при комнатной температуре составляет 2710 МПа, а после отжига 1190 МПа. Рений повышает температуру рекристаллизации вольфрама и его жаропрочные свойства. При температуре 1600 °С длительная 100-ч прочность сплава W + 25% Re равна 42 МПа. Однако выше 2000 °С сплавы W–Re теряют свое преимущество перед вольфрамом по жаропрочности.

Молибден образует с вольфрамом непрерывные ряды твердых растворов и упрочняет его по растворному механизму. Наибольшей жаропрочностью отличаются сплавы, содержащие около 15% Mo. Более высокая прочность сплавов системы W–Mo по сравнению с вольфрамом сохраняется до температуры примерно 2000 °С (см. рис. 7.22). При более высоких температурах прочность сплавов W–Mo меньше, чем нелегированного вольфрама, поскольку молибден снижает температуру плавления сплавов и увеличивает диффузионную подвижность атомов.

Высокими свойствами обладают некоторые сложнолегированные сплавы со структурой, представленной твердыми растворами. К таким сплавам относятся сплавы системы W–Mo–Re, содержащие 15...34% Mo и 25...40% Re. У этих сплавов отмечаются высокие механические свойства до температур примерно 1800 °С и хорошая пластичность в рекристаллизованном состоянии при комнатной температуре.

Для вольфрама используют также дисперсионное упрочнение. Дисперсионное упрочнение вольфрама достигается легированием элементами IVA и VA подгрупп и небольшими количествами углерода. Наиболее сильное дисперсионное упрочнение оказывает карбид гафния. Максимальная прочность достигается при введении 0,35% (мол.) HfC при небольшом избытке гафния [0,05...0,1% (по массе)]. Однако сплавы системы W–Hf–C отличаются высокой склонностью к хладноломкости. Более благоприятным сочетанием свойств обладают сплавы системы W–Re–Hf–C, легирование которых рением не только повышает жаропрочность, но и улучшает их низкотемпературную пластичность и уменьшает склонность к хладноломкости. Высокими прочностными характеристиками отличаются сплавы вольфрама с 1...2% ThO_2 (см. рис. 7.22), получаемые методами порошковой металлургии. К эффективным добавкам, повышающим жаропрочность порошкового вольфрама, относят также оксиды Zr_2O_3, Y_2O_3 и карбиды TiC, NbC, ZrC.

В промышленном масштабе применяют в основном нелегированный вольфрам, а число промышленных и полупромышленных сплавов на его основе весьма ограничено. Разработанный в Институте металлургии им. А.А.Байкова сплав МВР27ВП относится к системе W–Mo–Re. Чтобы сплавы системы W–Mo–Re были технологичными, их составы должны лежать в области твердых растворов на основе системы W–Mo. В то же время содержание рения в них должно быть

достаточным, чтобы при деформации развивалось двойникование (рис. 7.23).

При температурах 1200...2000 °С многие сплавы более жаропрочны, чем вольфрам (см. рис. 7.22), но выше 2000 °С (~0,6$T_{пл}$) значительным преимуществом перед вольфрамом обладают лишь сплавы с оксидом тория и карбидом гафния, эффект растворного упрочнения уже не сохраняется. Полагают, что дисперсное упрочнение обеспечивает достаточно эффективное повышение жаропрочности до 2500 °С (0,75$T_{пл}$). При более высоких температурах у сплавов нет преимуществ по сравнению с нелегированным вольфрамом.

Рис. 7.23. Изотермические сечения диаграммы состояния W–Mo–Re при 1000 и 1700 °С (Е.М. Савицкий и др.); область составов сплавов с оптимальным сочетанием механических и технологических свойств заштрихована

7.12. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Тугоплавкие металлы применяют во многих областях техники. Так, в частности, из вольфрама изготавливают нити накала электроламп, детали радиоламп и выпрямителей, катоды рентгеновских трубок, экранирующие сетки катодных ламп, электрические контакты, термопары, нагреватели вакуумных печей и другие изделия.

Молибден, ниобий, тантал и их сплавы – перспективные материалы для оборудования, работающего в среде минеральных кислот. В связи с высокой стойкостью молибдена и вольфрама в расплавленном стекле их все шире используют в стекольной промышленности, в частности, для изготовления электродов для плавки стекла. В настоящее время из молибденовых сплавов изготовляют пресс-формы и стержни машин для литья под давлением алюминиевых, цинковых и медных сплавов. Высокая прочность и твердость сплавов молибдена при повышенных температурах обусловили их применение в качестве инструмента при горячей обработке сталей и сплавов давлением (оправки прошивных станов, матрицы, пресс-штемпели).

Для изготовления сварочных электродов широкое применение нашли сплавы системы W–ThO_2 и сплавы на основе молибдена, легированные титаном, хромом и углеродом, содержащие дисперсные частицы оксидов Zr, Y, La и Ce.

Новые области применения тугоплавких металлов связаны с развитием авиации, ракетной техники и ядерной энергетики. Температура на ведущих кромках планера реактивных самолетов при скорости 7*M* достигает 1000...1500 °С. Очень высокие температуры развиваются в головной части ракет при входе в плотные слои атмосферы. В зависимости от траектории спуска температура достигает 1500...6000 °С.

Для изготовления обшивки головных частей ракет и самолетов тугоплавкие металлы и сплавы на их основе используют в двух вариантах. В одном из вариантов эти металлы служат лишь тепловыми экранами, которые отделены от основного конструкционного материала теплоизоляцией. В этом случае в экране нет больших напряжений, и проблема его жаропрочности отпадает. Во втором случае тугоплавкие металлы и их сплавы служат основным конструкционным материалом. При этом требуется не только высокая окалиностойкость, но и жаропрочность.

Для изготовления обшивки и элементов каркаса ракет и сверхзвуковых самолетов наиболее перспективны молибден, ниобий и их сплавы, обладающие большей удельной прочностью до 1370 °С по сравнению с танталом и вольфрамом и сплавами на их основе. В настоящее время из ниобия и его сплавов изготовляют сотовые панели космических летательных аппаратов, теплообменники, оболочки возвращающихся на Землю ракет и капсул, тепловые экраны, обшивки кромок крыльев и стабилизаторов в сверхзвуковых самолетах. В тех же целях используют также молибден и его сплавы.

В очень тяжелых условиях работают некоторые детали прямоточных ракетных двигателей, турбореактивной турбины и форсажной камеры (лопатки турбин, хвостовые юбки, заслонки форсунок, сопла ракетных двигателей, поверхности управления в ракетах с твердым топливом). В этом случае от материала требуется не только высокое сопротивление окислению и газовой эрозии, но и высокая длительная прочность и сопротивление удару. Для изготовления этих деталей, работающих при температурах до 1370 °С, используют молибден и ниобий и их сплавы, но при более высоких температурах пригоден лишь вольфрам.

Новые области применения тугоплавких металлов не ограничиваются сверхзвуковой авиацией и ракетной техникой. Ванадий и ниобий благодаря малому поперечному сечению захвата тепловых нейтронов с успехом применяют в ядерной энергетике. Из ванадия и ниобия изготовляют тонкостенные оболочки тепловыделяющих элементов, так как они не сплавляются с ураном и имеют хорошую теплопроводность и достаточную коррозионную стойкость.

Непрерывное улучшение свойств сплавов на основе тугоплавких металлов, совершенствование технологии их производства, расширение сортамента производимой из них продукции, несомненно, приведут к более широкому их применению в современной технике.

Глава **8**

СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Интерметаллиды уже давно применяют в технике для различных назначений. Хорошо известно применение алюминидов и силицидов в качестве защитных покрытий при горячем деформировании и термической обработке химически активных металлов. Интерметаллиды составляют основу сплавов-накопителей водорода, легко поглощающих большие количества водорода при температурах, близких к комнатной, и отдающих его при невысоком нагреве при понижении его давления. Интерметаллиды, в частности, $SmCo_5$, Sm_2Co_{17}, $Fe_{14}NdB$, используют как магнитно-жесткие материалы с высокими магнитными характеристиками. Ряд интерметаллидов (Nb_3Sn, Nb_3Al, Nb_3Ge и др.) относятся к весьма перспективным сверхпроводящим материалам.

Несколько позднее на интерметаллиды обратили внимание как на перспективные в ряде применений конструкционные материалы. Первым объектом обстоятельных исследований в этом направлении стали алюминиды титана. Еще в 1961 г. С.Г. Глазунов с Ю.Ф. Алтуниным обратили внимание на то, что алюминиды титана TiAl и Ti_3Al могут быть полезными конструкционными материалами в авиационной технике, так как они обладают малой плотностью, высокой жаростойкостью и жаропрочностью, хорошими литейными свойствами. Практическая реализация этой идеи затянулась на многие годы из-за хрупкости этих интерметаллидов при комнатной и повышенных температурах. Тем не менее в настоящее время разработан ряд сплавов на основе алюминидов Ti_3Al и TiAl с механическими и технологическими свойствами, обеспечившими их практическое применение.

Успех в разработке сплавов на основе алюминидов титана стимулировал исследования по изысканию перспективных жаропрочных материалов на основе алюминидов других металлов, в первую очередь никеля (Ni_3Al, NiAl). Несколько позднее была показана возможность разработки конструкционных материалов на основе алюминидов других металлов и интерметаллидов, не содержащих алюминий.

Особый класс сплавов составляют материалы с эффектом запоминания формы. Как и в случае конструкционных материалов на основе интерметаллидов, интенсивные исследования в этом направлении начались с одного из интерметаллидов титана – никелида титана (TiNi). Именно на примере никелида титана была обнаружена способность некоторых металлических материалов запоминать свою форму, предшествующую деформации, и восстанавливать ее после определенного теплового воздействия.

В настоящем учебнике из множества сплавов на основе интерметаллидов различного назначения рассмотрены лишь жаропрочные материалы и сплавы с эффектом запоминания формы.

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Интерметаллическими соединениями, или *интерметаллидами*, называют соединения металлов между собой, причем к компонентам интерметаллидов относят также и полуметаллы – кремний и германий. Самая общая классификация интерметаллидов включает в себя дальтониды, бертоллиды и фазы Курнакова. Понятие о дальтонидах и бертоллидах было введено Н.С. Курнаковым в начале XX столетия. Под дальтонидами понимают фазы на основе интерметаллидов постоянного (определенного) химического состава, которым на кривых состав–свойство соответствует сингулярная, особая точка *С* на рис. 8.1, *а*, положение которой не зависит от температуры измерения свойств. Бертоллиды – это фазы на основе интерметаллидов переменного химического состава, для которых на кривых состав–свойства нет сингулярных точек (рис. 8.1, *б*, *в*). На диаграммах состав–свойства бертоллидных фаз могут наблюдаться максимумы или минимумы свойств, но они не носят сингулярного характера и их положение зависит от температуры и давления. Бертоллиды представляют собой соединения в состоянии диссоциации (рис. 8.1, *б*) или твердые растворы на основе мнимых интерметаллидов (рис. 8.1, *в*).

Под фазами Курнакова понимают непрерывные твердые растворы между дальтонидами и бертоллидами. Подобные фазы, а они довольно редки, пока еще не были предметом изучения ни как конструкционные, ни как функциональные материалы.

В ходе изучения механических свойств интерметаллидов возникла необходимость выделения в самостоятельный класс сверхструктур Н.С. Курнакова. Сверхструктуры Курнакова образуются в результате упорядочения атомов неупорядоченных твердых растворов при понижении температуры (рис. 8.1, *г*). Впервые такие фазы были обнаружены Н.С. Курнаковым с сотр. в 1912 г. в сплавах системы Cu–Au (Cu_3Au, CuAu). Сам Н.С. Курнаков и его последователи относили такие сверхструктуры к дальтонидам, поскольку на кривых состав–свойство им соответствуют сингулярные точки. Выделение сверхструктур Курнакова в самостоятельный класс интерметаллидов вполне оправдано, так как многие из них, в отличие от обычных дальтонидов, обладают довольно высокими пластическими свойствами. Таким образом, терминам «фазы Курнакова» и «сверхструктуры Курнакова» придается разный смысл.

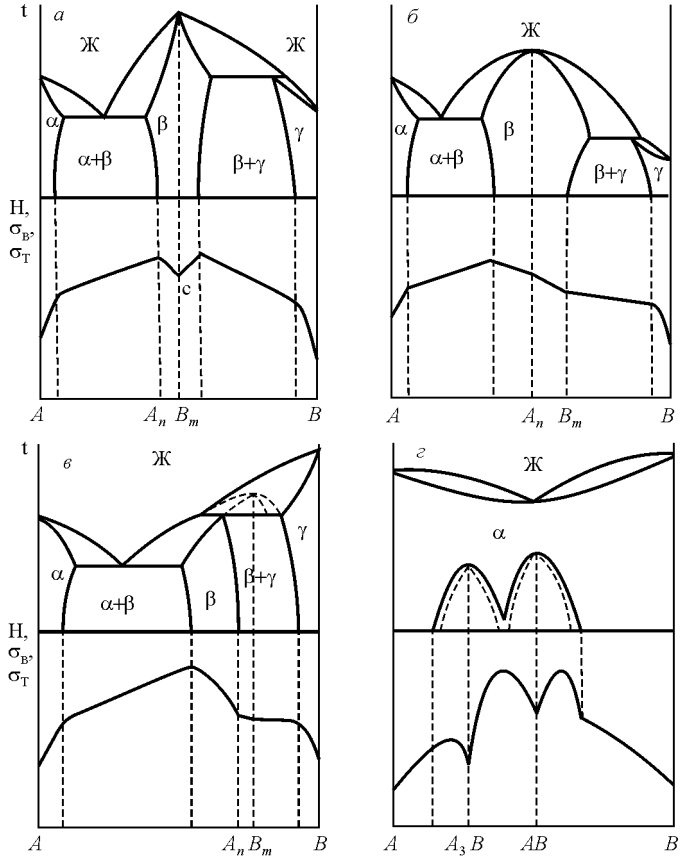


Рис. 8.1. Схемы зависимостей прочностных свойств сплавов от состава для систем с дальтонидом (*а*), бертоллидом (*б*, *в*) и сверхструктурами Н.С. Курнакова (*г*)

К настоящему времени обнаружено и описано более 1500 интерметаллических соединений, которые образуют около 200 различных типов кристаллических структур. К перспективным конструкционным материалам относят следующие типы интерметаллидов (рис. 8.2):

1) фазы типа A_3B с кубической кристаллической решеткой $L1_2$ (Ni_3Al, Ni_3Si, Ni_3Fe, Ni_3Mn, Zr_3Al);

2) фазы типа A_3B с гексагональной решеткой DO_{19} (Ti_3Al, Ti_3Sn);

3) алюминиды типа Me_3Al (A_3B) со структурой, отличной от $L1_2$ и DO_{19} ($Fe_3Al - DO_3$; $Nb_3Al - O_h^3$);

4) алюминиды типа $MeAl_3$ ($NbAl_3$, $NiAl_3$, $TaAl_3$, $TiAl_3$, $ZrAl_3$); их кристаллические структуры различны;

5) фазы типа AB с кристаллической решеткой $L1_0$ (TiAl, CuAu);

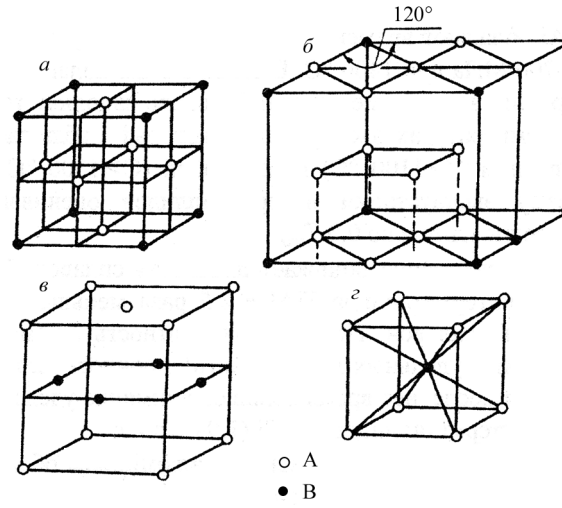


Рис. 8.2. Элементарные ячейки интерметаллидов типа A_3B (*а*, *б*) и AB (*в*, *г*) с кристаллической структурой $L1_2$ (*а*), DO_{19} (*б*), $L1_0$ (*в*) и $B2$ (*г*)

6) фазы типа AB с кристаллической структурой $B2$ (NiAl, CoTi, CoZr, NiBe, FeAl, FeCo, TiNi);

7) тройные алюминиды со структурой $L1_2$: $Al_{1-x-y}Ti_xMe_y$ (Me = Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni; $x = 0{,}24...0{,}28$; $y = 0{,}08...0{,}14$);

8) тройные фазы Лавеса ($TiCr_{1,5}Si_{0,5}$; TaFeAl; TaNiAl; NbNiAl);

9) силициды ($MoSi_2$; $NbSi_2$; Ni_3Si; $TiSi_2$; Ti_5Si_3; Mg_2Si; $CoSi_2$).

Эти фазы могут относиться к сверхструктурам Курнакова, бертоллидам и дальтонидам, независимо от их кристаллической структуры. Так, в частности, к сверхструктурам Курнакова принадлежат интерметаллиды Ti_3Al, Fe_3Al, Ni_3Fe, Ni_3Mn, FeCo; к бертоллидам – TiAl, Ni_3Al, Ni_3Si, FeAl, Nb_3Al, Co_3Ti, к дальтонидам – $NiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$, $TiAl_3$, Ti_3Sn, NiAl, CoTi, CoZr, NiBe, $ZrAl_3$, Zr_3Al; силициды.

Высокотемпературные интерметаллидные сплавы должны обладать следующими свойствами: высокими прочностными и жаропрочными удельными характеристиками, достаточным сопротивлением усталости, приемлемой пластичностью и технологичностью, высоким сопротивлением коррозии и окислению.

Наибольший практический интерес представляют алюминиды и сплавы на их основе, что обусловлено следующими причинами:

а) алюминиды и сплавы на их основе обладают высокими прочностными и жаропрочными характеристиками при рабочих температурах, свойственных никелевым сплавам, и выше них (при меньшей плотности). Особый интерес вызывают интерметаллиды с высокой температурой плавления: Nb_3Al (1960 °С), $MoSi_2$ (2030 °С), предназначенные для работы при температурах выше 1200 °С. Быстрозакри-

сталлизованные ленты из сплава Nb_3Al обладают временным сопротивлением разрыву 900 МПа при 1300 °С и 700 МПа при 1400 °С. В связи с этим полагают, что жаропрочные материалы на интерметаллидной основе заполнят тот пробел в рациональных температурах эксплуатации, который наблюдается между никелевыми сплавами (~1100 °С) и керамикой (>1300 °С). Предельную температуру эксплуатации интерметаллидов оценивают равной (0,5...0,7) $T_{пл}$ (предпочтительно 0,5 $T_{пл}$);

б) алюминий существенно понижает плотность сплавов. Так, в частности, плотность интерметаллида TiAl в 2,5 раза меньше, чем у жаропрочных никелевых сплавов. Пониженная плотность алюминидов способствует повышению удельных характеристик прочности и жаропрочности. Заметим, что в последнее время большое внимание уделяется одному из самых легких интерметаллидов Mg_2Si (1,94 г/м^3);

в) по сравнению с другими материалами алюминиды обладают высоким сопротивлением окислению. Одним из лучших материалов в этом отношении является интерметаллид Fe_3Al, обладающий к тому же и высокой коррозионной стойкостью. Высокой жаростойкостью обладают также силициды, но для них труднее решается проблема устранения их хрупкости;

г) алюминий относится к сравнительно недорогим, недифицитным легирующим элементам.

Основные факторы, затрудняющие применение интерметаллидов и сплавов на их основе как конструкционных материалов, сводятся к следующим: свойственная интерметаллидам хрупкость, особенно при комнатной температуре; недостаточное в некоторых случаях сопротивление окислению; ненадежность методов проектирования и предсказания длительности эксплуатации изделий из интерметаллидов; отсутствие поставщиков качественной продукции из интерметаллидов; высокая стоимость изделий.

Высокая хрупкость интерметаллидов может быть вызвана сегрегацией примесей на границах зерен. Вместе с тем хрупкость некоторых поликристаллических интерметаллидов (например, Ni_3Al), и даже монокристаллических (например, TiAl), является их природным свойством. В последнем случае даже самая глубокая очистка интерметаллида от примесей не приводит к устранению хрупкости. Природная хрупкость интерметаллидов обусловлена большим вкладом ковалентной (или ионной) связи в общую связь. Это приводит к глубоким барьерам Пайерлса в определенных направлениях, что вызывает блокировку сверхдислокаций в результате их превращения из плоских скользящих конфигураций в неплоские сидячие формирования. Блокировке подвержены дислокации всех типов (винтовые, краевые, 60-градусные), что приводит к затруднению размножения дислокаций и сильному уменьшению их подвижности. Уменьшение

возможности релаксации напряжений в области зарождения трещины способствует хрупкому разрушению.

Вместе с тем сильная ковалентная связь способствует легкому межзеренному разрушению. Для интерметаллидов характерны границы зерен упорядоченного строения с большим числом разорванных связей между ближайшими соседями. Из-за большой энергии упорядочения, релаксации в расположении атомов на границах зерен не происходит, в результате чего в границах наклона вдоль оси разориентировки имеются «пустоты» в виде узких каналов, которые могут служить зародышами трещин. В таких интерметаллидах пластическая деформация у вершины трещины затруднена из-за отсутствия разупорядочения, что и вызывает хрупкое разрушение.

В сверхструктурах Курнакова границы зерен имеют разупорядоченную и малоупорядоченную структуру. Такие соединения (Cu_3Au, Cu_3Pd, Ni_3Fe, Ni_3Mn) не склонны к межзеренному разрушению и обладают достаточно высокой пластичностью при комнатной температуре (ψ=14...50%).

Обычно для пластической деформации материалов без нарушения их сплошности требуется выполнение критерия Мизеса, согласно которому должно действовать не менее пяти независимых систем скольжения. Для обеспечения достаточной пластичности поликристаллических упорядоченных сплавов требуется не только действие пяти независимых систем деформации, но и полное или частичное разупорядочение межзеренных границ. Разупорядоченные области в приграничных слоях способствуют аккомодационным процессам и распространению скольжения через границу.

Для многих интерметаллидов наблюдается аномальная температурная зависимость прочностных характеристик. С повышением температуры прочностные характеристики (сопротивление хрупкому разрушению, твердость, предел текучести) не уменьшаются, а повышаются, достигают при некоторой температуре максимума, а затем снижаются. Аномальная зависимость прочностных свойств от температуры может быть обусловлена двумя причинами: а) высокой хрупкостью интерметаллидов, в результате чего при нагружении разрушение образцов происходит при напряжениях, меньших предела текучести; б) термически активируемой трансформацией дислокационной структуры, приводящей при повышении температуры сначала к блокировке дислокаций, а затем к снятию этой блокировки; в этом случае аномальность прочностных свойств проявляется в аномальной температурной зависимости предела текучести (напряжений течения металла) и временного сопротивления разрыву.

Аномальная температурная зависимость прочностных свойств (предела текучести) наблюдалась для интерметаллидов с различны-

ми кристаллическими структурами: а) типа $L1_2$ (Ni_3Al, Ni_3Si, Cu_3Al, Co_3Ti и др.); б) типа DO_3 (Fe_3Al); в) типа $L1_0$ (TiAl); г) типа DO_{19} (Ti_3Al) и др.

Способы повышения пластичности интерметаллидов включают в себя: микролегирование, легирование, формирование оптимальной микроструктуры, повышение чистоты исходных материалов.

Введение примерно 0,02...0,1% бора в алюминид никеля Ni_3Al и практически во все сплавы на его основе устраняет зернограничное разрушение и сильно повышает их пластичность. Атомы бора сегрегируют на границах зерен, залечивая пустоты и заполняя вакансии. Бор, по-видимому, изменяет также строение границ зерен, так что облегчается передача скольжения из одного зерна в другое. Содержание бора должно быть небольшим, так как при его содержаниях больше предела растворимости образуется боридная эвтектика, служащая местом зарождения трещин. Однако бор не является универсальным микролегирующим элементом. Так, в частности, его введение в алюминиды титана Ti_3Al и TiAl не дает какого-либо пластифицирующего эффекта.

Макролегирование обычно проводится не только с целью повышения пластичности, но и улучшения всего комплекса эксплуатационных свойств. Повышение пластичности при макролегировании может быть достигнуто в результате уменьшения ковалентной составляющей связи, создания благоприятной дислокационной структуры с более высокой подвижностью дислокаций, обеспечения действия более благоприятных систем скольжения, изменения кристаллического или фазового состава и структурного состояния. Теоретически предсказать действие конкретных легирующих элементов на указанные выше факторы, определяющие комплекс эксплуатационных свойств, в настоящее время не представляется возможным. Отметим, однако, благоприятное влияние хрома на механические свойства почти всех интерметаллидов и ниобия на свойства алюминидов титана.

Легирующие элементы в интерметаллиде замещают тот или другой его компонент или оба сразу. О характере замещения основных компонентов третьим элементом можно судить по направлению протяженности областей гомогенности твердых растворов на изотермических сечениях тройных систем (рис. 8.3). Если в тройной системе $A–B–A'(B')$ с базовым интерметаллидом A_nB_m область гомогенности вытянута вдоль стороны AA', что соответствует постоянной концентрации компонента B,

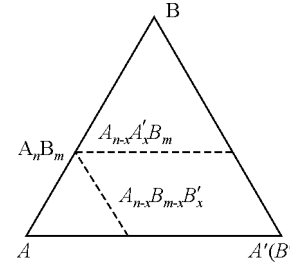


Рис. 8.3. Схема к определению типа замещения атомов компонентов интерметаллида A_nB_m третьим легирующим элементом $A'(B')$

то компонент A' замещает компонент A, приводя к сплавам типа $A_{n-x}A'_xB_m$, а если вдоль стороны BB', то к сплавам типа $A_nB_{m-x}B'_x$. При промежуточном положении области гомогенности третий элемент замещает и тот и другой компонент интерметаллида.

Для примера на рис. 8.4 приведены области гомогенности твердых растворов третьего компонента в интерметаллиде Ni_3Al при 1000 °С. Из приведенных данных следует, что в интерметаллиде Ni_3Al атомы Ga, Ge, In, Mo, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W замещают атомы алюминия, атомы Co, Cu, Pt, Sc – атомы никеля, а атомы Cr, Fe, Mn – атомы никеля и алюминия одновременно.

Максимальная растворимость третьего элемента в интерметаллиде определяется не параметрами размерного несоответствия, а положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева (по крайней мере, для алюминидов Ti_3Al, TiAl, Ni_3Al, NiAl). Наибольшей растворимостью обладают элементы, близкие к компонентам интерметаллида в таблице Д.И. Менделеева. Так, в алюминидах Ti_3Al и TiAl в наибольшей степени растворяются элементы, близкие к титану и алюминию (рис. 8.5), а по мере удаления элементов от титана и алюминия их растворимость уменьшается. Аналогичные закономерности наблюдаются и для алюминидов никеля Ni_3Al и NiAl.

Указанные закономерности несомненно связаны со сходством электронного строения соседних по таблице Менделеева элементов, что приводит в ряде случаев к изоморфным интерметаллидам. Так, в частности, Ga, Ge, Si образуют с никелем интерметаллиды Ni_3Ga, Ni_3Ge, Ni_3Si, изоморфные алюминиду Ni_3Al, с очень не-

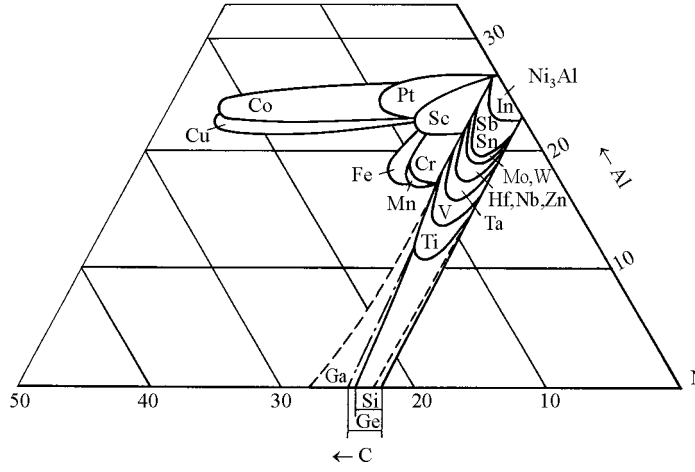


Рис. 8.4. Области гомогенности твердых растворов легирующих элементов в интерметаллиде Ni_3Al при 1000 °С (Очиа, Оя и Сузуки)

большими параметрами размерного несоответствия, что и приводит к непрерывной растворимости между Ni_3Al и указанными интерметаллидами (см. рис. 8.4).

С довольно большой вероятностью можно полагать, что приведенные выше закономерности справедливы, хотя бы частично, и для других алюминидов типа сверхструктур и даже всех сверхструктур типа A_3B и AB. Так, в частности, в интерметаллиде Ni_3Ga большой растворимостью обладают Cu, Pd, Pt, Zn – соседи никеля по периодической системе, а интерметаллиды Ni_3Ge и Ni_3Si образуют с Ni_3Ga непрерывные растворы. К сожалению, для многих интерметаллидов нет достаточно полных данных о растворимости в них третьего элемента.

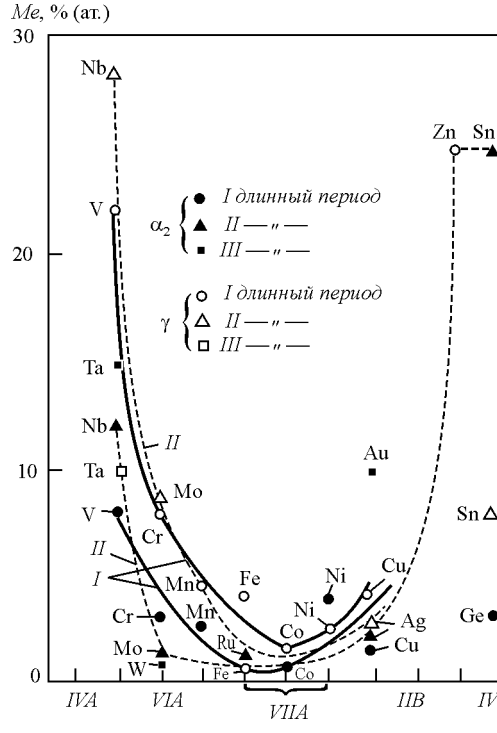


Рис. 8.5. Растворимость легирующих элементов в интерметаллидах Ti_3Al (α_2) и TiAl (γ) (Б.А. Колачев)

Все же строгой связи растворимости легирующих элементов во всех интерметаллидах типа сверхструктур с их положением в периодической системе Д.И. Менделеева вряд ли можно ожидать. В связи с этим заметим, что даже правило Юм-Розери, согласно которому при электронной концентрации 1,40 электронов/атом гранецентрированные α-растворы на основе элементов подгруппы IB сменяются β-фазой с ОЦК структурой, строго справедливо лишь для элементов, близких к подгруппе 1B. С увеличением номера подгруппы, к которой относится растворяемый элемент, указанная электронная концентрация уменьшается из-за увеличения параметра размерного несоответствия и различий в электронном строении атомов. Для сплавов на основе золота правило Юм-Розери выполняется хуже, чем для сплавов на основе меди.

К новым направлениям легирования следует отнести упрочнение интерметаллидов дисперсными частицами. При дисперсном упроч-

нении необходимо соблюдать следующие условия: подобие кристаллических решеток выделяющейся фазы и матрицы; подобие химических элементов, составляющих данные фазы; незначительное различие периодов кристаллических решеток. К подобным сплавам относятся NiAl–NbNiAl, NiAl–Ni_2AlTi, NiAl–TaNiAl, NiAl–Ni_2AlTa.

Дисперсное упрочнение, реализуемое методами порошковой металлургии, обеспечивают оксиды. К таким сплавам принадлежат, в частности, интерметаллиды FeAl, Fe_2Al, NiAl, Ni_3Al, Ti_3Al, упрочненные оксидами (Al_2O_3, Y_2O_3), карбидами (HfC), боридами (TiB_2).

Наилучший комплекс механических свойств наблюдается при определенных типах и параметрах микроструктуры. В общем случае нужно стремиться к возможно более мелкозернистой структуре. С измельчением зерна повышаются пластические и прочностные характеристики, затрудняется зернограничное разрушение, понижается температура хладноломкости, создаются условия сверхпластической деформации. Мелкозернистую структуру можно получить кристаллизацией при больших скоростях охлаждения, выбором оптимальных условий термомеханической обработки, методами порошковой металлургии. Так, в частности, при сверхбыстрой кристаллизации формируется нанокристаллическая структура, что вызывает повышение пластичности, сопротивления растрескиванию и вязкости разрушения. Вместе с тем наиболее высокий уровень характеристик жаропрочности и вязкости разрушения обеспечивает пластинчатая, превращенная структура. При комнатной температуре наилучший комплекс механических свойств, по-видимому, обеспечивает смешанная (дуплексная) структура, представленная глобулярными зернами и пластинчатой (ламельной) матрицей.

Большое значение имеет также чистота исходных материалов, особенно по легкоплавким примесям, сегрегация которых на границах зерен вызывает хрупкое межзеренное разрушение.

К новым перспективным направлениям технологии производства интерметаллидов следует отнести получение монокристаллических материалов. Монокристаллы интерметаллидов обладают сильно анизотропными свойствами. Так, монокристаллы интерметаллида Ni_3Al в некоторых направлениях обладают высокой пластичностью, в других – почти нулевой. Заметим, что поликристаллы Ni_3Al – хрупкие вещества при комнатной температуре. Наибольшая прочность монокристаллов Ni_3Al наблюдается в направлении <001>. Естественно, что в монокристаллах нет межзеренной хрупкости, характерной для многих интерметаллидов в поликристаллическом состоянии. Ориентируя монокристаллические детали в определенном направлении, можно значительно улучшить их служебные характеристики.

Наибольшие успехи в разработке конструкционных жаропрочных интерметаллидных материалов достигнуты для алюминидов титана и никеля, а в области функциональных материалов с эффектом запоминания формы – для никелида титана. Ниже эти материалы рассмотрены подробно.

8.2. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА

Из промежуточных фаз, образующихся в системе Ti–Al, наибольший практический интерес представляют алюминиды Ti_3Al и TiAl (см. рис. 4.2).

Как уже отмечалось выше, интерметаллид Ti_3Al (α_2-фаза) представляет собой сверхструктуру на основе α-фазы, в которой атомы титана и алюминия расположены упорядоченно. Интерметаллид Ti_3Al имеет ГПУ структуру типа DO_{19} с элементарной ячейкой (см. рис. 4.3), период которой a_{α_2} вдвое превышает период a_α α-фазы, а период c такой же, как и у α-фазы ($a_{\alpha_2} = 0{,}577$ нм; $c_{\alpha_2} = 0{,}462$ нм).

Пластичность интерметаллида Ti_3Al ничтожно мала, что обусловлено особенностями его дислокационного строения и свойствами дислокаций. При комнатной температуре пластическая деформация интерметаллида Ti_3Al осуществляется, в основном, скольжением спаренных сверхдислокаций с вектором Бюргерса $b = a = 1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$. Пластическая деформация Ti_3Al при комнатной температуре ограничена, так как дислокации $\bar{a} = 1/3\langle 11\bar{2}0\rangle$ способны скользить только по плоскостям $\{10\bar{1}0\}$, а остальные дислокации мало подвижны из-за блокировки. В итоге число независимых плоскостей скольжения оказывается меньше пяти, что не обеспечивает сплошности металла при деформации по критерию Мизеса. В процессе деформации в локальных объемах происходит нестабильный сдвиг, что приводит к скоплению дислокаций и зарождению микротрещины.

Механические свойства интерметаллида Ti_3Al при комнатной температуре сильно зависят от чистоты по примесям, типа и параметров микроструктуры, величины и формы микрозерна. Поэтому механические свойства интерметаллида Ti_3Al меняются в широких пределах: $\sigma_в = 220...600$ МПа, $\delta = 0...0{,}5\%$. Модули упругости в меньшей степени зависят от указанных выше факторов и составляют: $E \approx 140$ ГПа; $G \approx 52{,}5$ ГПа. Плотность алюминида Ti_3Al равна 4,20 г/см^3.

При повышении температуры временное сопротивление разрыву хрупкого малопрочного интерметаллида повышается примерно до 700 °С (рис. 8.6), а затем снижается. Временное сопротивление разрыву более качественного интерметаллида не испытывает аномальной температурной зависимости. До 600 °С разрушение носит хрупкий характер, так что разрушение происходит до достижения

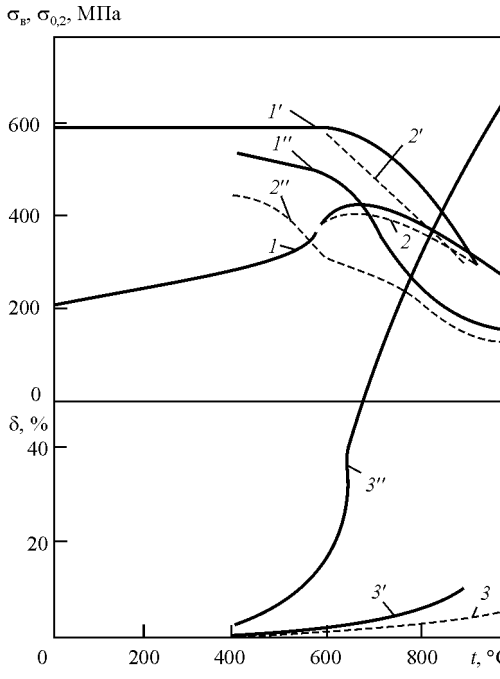


Рис. 8.6. Влияние температуры на временное сопротивление разрыву (*1*, *1′*, *1″*), предел текучести (*2*, *2′*, *2″*) и относительное удлинение (*3*, *3′*, *3″*) интерметаллида Ti_3Al по данным И.И. Корнилова, Т.Т. Нартовой и О.Н. Андреева (*1*, *2*, *3*); Липситта и Шехтмана (*1′*, *2′*, *3′*); Р.М. Имаева, Н.И. Габидуллина и Г.А. Салищева (*1″*, *2″*, *3″*) (мелкозернистая структура)

предела текучести. При температурах выше 650 °С повышается подвижность дислокаций с векторами Бюргерса $1/3<11\bar{2}0>$ и $1/6<11\bar{2}6>$, начинает развиваться поперечное скольжение и переползание дислокаций, что и обусловливает повышение пластичности интерметаллида.

Создание мелкозернистой структуры термомеханической обработкой или методами порошковой металлургии приводит к существенному повышению пластичности. В области хрупкого разрушения (при 400 °С) относительное удлинение интерметаллида Ti_3Al с мелким зерном достигает 3,2%, а при переходе к вязкому разрушению (600...650 °С) относительное удлинение возрастает с 15 до 45% (см. рис. 8.6). Интерметаллид Ti_3Al с такой структурой при малой скорости деформации ($5 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$) обнаруживает при 1000 °С признаки сверхпластичности ($\delta \approx 120\%$; $m = 0{,}46$).

Трудности повышения пластичности интерметаллида Ti_3Al вполне преодолимы, что связано со сравнительно небольшой ковалентной составляющей связи. К настоящему времени разработана технология получения из алюминида Ti_3Al фольги толщиной 0,01 мм холодной прокаткой.

Механические свойства алюминида Ti_3Al могут быть улучшены легированием Hf, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr и некоторыми другими эле-

ментами. Наилучшие результаты дает легирование алюминида Ti_3Al ниобием, так что система Ti_3Al–Nb является основополагающей при разработке сплавов на его основе.

Вертикальный разрез системы Ti_3Al–Nb приведен на рис. 8.7. Ниобий понижает температуру перехода сплавов в β-область, причем при легировании β-фазы ниобием неупорядоченный твердый раствор переходит в упорядоченное состояние с кубической решеткой *B*2. Упорядочение β-фазы по типу *B*2 структуры было обнаружено также в богатых алюминием сплавах систем Ti–Al–Mo, Ti–Al–Ta, Ti–Al–V. Полностью упорядоченная структура образуется вблизи состава Ti_2AlX. Растворимость ниобия в α_2-фазе при 900...1000 °С составляет примерно 12,5 % (ат.) или 24% (по массе). Фаза *O* представляет собой твердый раствор на основе интерметаллида Ti_2AlNb с ромбической структурой.

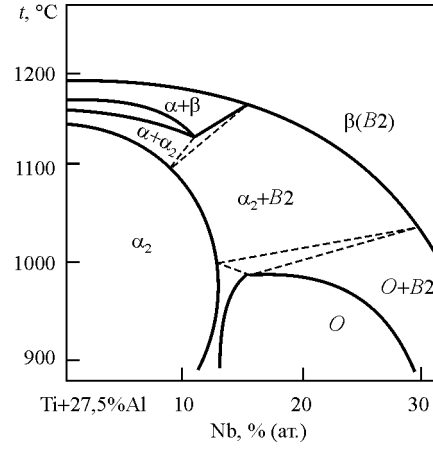


Рис. 8.7. Вертикальный разрез диаграммы состояния Ti_3Al–Nb

Ниобий существенно повышает пластичность интерметаллида Ti_3Al, несколько снижая жаропрочность. Повышение пластичности Ti_3Al при легировании ниобием объясняют некоторым уменьшением степени порядка. В сплавах Ti_3Al с Nb как при комнатной, так и при повышенных температурах действуют дополнительные системы скольжения $<11\bar{2}0>\{10\bar{1}0\}$; $<11\bar{2}0>\{0001\}$ и $<11\bar{2}6>\{11\bar{2}1\}$, что и вызывает повышение пластичности.

К системе Ti_3Al–Nb относятся зарубежные сплавы: промышленный сплав альфа-2 [Ti–24Al–11Nb, % (ат.)] или [Ti–14Al–21Nb, % (по массе)] и опытный сплав Ti–24Al–15Nb [Ti–14Al–29Nb, % (по массе)]. Комплекс механических свойств сплавов системы Ti_3Al–Nb можно повысить дополнительным легированием Hf, Mo, Si, Ta, V, W, Zr. Лучшим промышленным сплавом этого типа считают супер-альфа-2, содержащий, % (по массе): 15Al, 20Nb, 3V, 2Mo [24Al–10Nb–3V–1Mo,%(ат.)]. Этот сплав обладает более высоким комплексом свойств по сравнению с альфа-2 (табл. 8.1). Сплав можно подвергать закалке и старению. Повышение температуры старения от 650 до 850 °С после закалки сплава с (α_2 + β)-области (с ~ 1060 °С) приводит к снижению прочности с одновременным повышением характеристик пластичности (см. табл. 8.1), что объясняют увеличением количества β-фазы.

Таблица 8.1. Механические свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_3Al

Сплав	Термическая обработка (структура)	Свойства при температуре, °С				σ^*_{100}, МПа
		20		650		
		$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %	
Ti_3Al	Отжиг	220...600	0	430...600	2...3	130 (800)
Ti_3Al	Мелкозернистая структура	538	0,3	–	–	–
Альфа-2 (24-11)	Отжиг 1200 °С + + 760 °С, 8 ч	665	2,1	–	–	–
24-15	(α_2 + β)-, закалка	800	5...6	–	–	–
Супер-альфа-2	Закалка 1060 °С + старение 650 °С, 2 ч	1400	0,1	–	–	–
Супер-альфа-2	Закалка 1060 °С + старение 850 °С, 2 ч	1050	1,5	–	–	–
Супер-альфа-2	Бимодальная	1000	6...9	–	–	–
ВТИ-1	Глобулярная	1050	2,5...3	820...880	–	380 (650)
	Мелкое зерно	1100	–	–	–	–
	Крупное зерно	1020...1050	1...1,5	830...860	–	–

* В скобках – температура испытаний, °С.

Сплав супер-альфа-2 обладает наилучшими механическими свойствами при бимодальной структуре, представленной равноосными зернами первичной α_2-фазы, пластинами α_2-фазы и зернами *O*-фазы. Такую структуру получают закалкой и старением, в β-, а затем в (α_2 + β)-областях. Выделения *O*-фазы оказывают благоприятное влияние на прочность и пластичность сплава.

К этому же типу сплавов на основе интерметаллида Ti_3Al принадлежит отечественный сплав ВТИ-1: Ti–14,5Al–22Nb–1,5Zr–0,25Si, % (по массе). В литом состоянии сплав имеет трехфазную структуру, представленную крупными пластинами α_2-фазы с прослойками из упорядоченной β-фазы, внутри которой расположены мелкодисперсные частицы орторомбической фазы, выделившиеся при охлаждении. После деформации в β-области структура сплава пластинчатая, а деформация в трехфазной (α_2 + β + *O*)-области приводит к формированию равноосной мелкозернистой структуры. Сплав ВТИ-1 с мелкозернистой структурой склонен к сверхпластичности при температурах, близких к 1000 °С (m = 0,65; δ = 600% при $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\,с^{-1}$).

Интерес к сплавам на основе Ti_3Al в последнее время заметно снизился в связи с разработкой высокожаропрочных деформируемых псевдо-α-сплавов типа ВТ18У. Характеристики жаропрочности у наиболее удачно легированных псевдо-α-сплавов и их предельные рабочие температуры (до ~ 600 °С) примерно такие же, как и у сплавов на основе Ti_3Al, а технологические возможности выше.

Интерметаллид TiAl(γ) обладает упорядоченной тетрагонально искаженной гранецентрированной структурой $L1_0$, в которой плоскости {100}, заполненные атомами титана, чередуются с плоскостями, занятыми атомами алюминия (см. рис. 8.2, *в*). Область гомогенности этого интерметаллида в системе Ti–Al довольно велика (см. рис. 4.2).

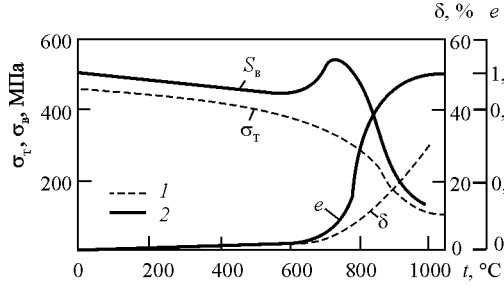


Рис. 8.8. Влияние температуры на механические свойства интерметаллида TiAl по данным Састри и Липситта (*1*); О.А. Кайбышева, Г.А. Салищева, Р.М. Имаева и др. (*2*); $S_в$ – истинное сопротивление разрушению, e – истинная деформация

Пластичность интерметаллида TiAl при температурах ниже 700 °С ничтожно мала (рис. 8.8), что обусловлено особенностями его дислокационного строения. Пластическая деформация интерметаллида TiAl может осуществляться скольжением одиночных дислокаций с вектором Бюргерса $a/2<101>$ и сверхдислокаций с векторами Бюргерса $a<101>$ и $a/2<112>$. Однако при температурах, близких к комнатной, все эти дислокации заблокированы. Блокировка одиночных дислокаций обусловлена тем, что в некоторых направлениях <110> их энергия сильно понижена. Дислокации, ориентированные в этих направлениях, малоподвижны. Блокировка одиночных дислокаций представляет собой термоактивационный процесс: тепловая энергия переводит дислокации из подвижных в неподвижные положения, так что с повышением температуры блокировка усиливается. Блокировка сверхдислокаций обусловлена их превращением из плоских скользящих в неплоские сидячие конфигурации. В конечном итоге блокировка дислокаций обусловлена сильными ковалентными связями. Поскольку в TiAl все дислокации при комнатной температуре заблокированы, даже монокристаллы этого интерметаллида разрушаются хрупко.

Выше температуры 700 °С пластичность интерметаллида резко возрастает из-за снятия блокировки дислокаций и вследствие увеличения их подвижности; помимо этого, начинается интенсивное двойникование по системам {111}<112>. Эти эффекты можно объяснить уменьшением ковалентной составляющей связи и усилением ее «металличности».

Истинное сопротивление разрушению $S_в$ с повышением температуры от комнатной до 600 °С снижается, затем повышается и после максимума при температуре примерно 750 °С вновь уменьшается (см. рис. 8.8). Аналогичная температурная зависимость предела теку-

чести $\sigma_т$ интерметаллида наблюдается при растяжении монокристаллов всех ориентировок. Предел текучести поликристалла TiAl не всегда обнаруживает аномальную температурную зависимость (см. рис. 8.8). Следует отметить, что при температурах ниже 600 °С разрушение хрупкое, так что эксперимент не позволяет определить истинное значение предела текучести. Подъем предела текучести монокристаллов TiAl при повышении температуры до ~ 700 °С объясняют различными превращениями, приводящими к блокировке одиночных дислокаций $a/2<101>$ и сверхдислокаций $a<101>$, а его спад при температурах выше пика – превращением заблокированных одиночных дислокаций и сверхдислокаций $a/2<112>$ в скользящие.

В зависимости от чистоты и микроструктуры механические свойства интерметаллида TiAl колеблются в довольно широких пределах и при комнатной температуре составляют: $\sigma_в$ = 350...580 МПа; δ = = 0,5...1,5%. Модули упругости алюминида TiAl при 20 °С составляют: E = 175 ГПа, G = 67 ГПа. Из-за высокого содержания алюминия плотность интерметаллида TiAl невелика (3,8 г/см^3).

В зависимости от технологии получения заготовок, режимов горячей деформации и последующей термической обработки можно получить три основных типа структур интерметаллида TiAl: ламельную (пластинчатую), рекристаллизованную и смешанную (дуплексную).

Ламельная (пластинчатая) структура представляет собой полностью сдвойникованные пластины γ-фазы, по границам которых расположены тонкие прослойки α_2-фазы. В зависимости от скоростей кристаллизации и охлаждения толщина γ-пластин и α_2-прослоек может колебаться от десятых долей до нескольких микрометров. Механические свойства интерметаллида TiAl с такой структурой при комнатной температуре невысоки (табл. 8.2).

Рекристаллизованная структура представлена зернами γ-фазы и выделениями α_2-фазы, сформированными в результате или динамической, или статической рекристаллизации. Регулируя технологические параметры, можно в широких пределах менять величину зерен γ-фазы, размер, форму и долю α_2-фазы, тип границ зерен. Такая структура обеспечивает более высокий комплекс механических свойств при комнатной температуре (см. табл. 8.2) по сравнению с ламельной структурой.

Т а б л и ц а 8.2. Влияние типа структуры интерметаллида TiAl на механические свойства (Б.И. Бондарев, Д.В. Елагин, А.В. Молотков и др.)

Тип структуры	Механические свойства		
	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma^{700^\circ}_{100}$, МПа
Ламельная	350...400	0,5	480
Рекристаллизованная	580	0,8	310
Дуплексная	550	1,5	380

Смешанная (дуплексная) структура состоит из областей, представленных рекристаллизованными зернами, и областей ламельного строения. Этот тип структуры можно получить в результате рекристаллизации в ($\gamma + \alpha$)-области. Интерметаллид TiAl при такой структуре обладает наилучшим комплексом механических свойств при комнатной температуре (см. табл. 8.2). Вместе с тем следует отметить, что характеристики жаропрочности наиболее высоки при ламельной структуре.

Мелкозернистый интерметаллид TiAl проявляет определенную склонность к сверхпластичности; при температуре 800 °С и скорости деформации $8{,}3 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ относительное удлинение составляет 225%.

Из двойных сплавов на основе интерметаллида TiAl наилучшей пластичностью обладают сплавы, содержащие 47...48 % (ат.) Al. Пластичность алюминида TiAl может быть повышена при легировании третьими компонентами: Be, Cr, Nb, Mo, Ni, Si, Sn, Mn, V, W, Ag, Ga. Полагают, что повышение пластичности может быть связано с уменьшением вклада ковалентной и увеличением доли металлической связи, что уменьшает степень блокировки дислокаций. Сопротивление ползучести увеличивают B, C, Cr, Nb, Ta, W. Легирование интерметаллида TiAl такими элементами, как Nb, Si, Ta, W, приво-

Таблица 8.3. Химический состав и механические свойства сплавов на основе интерметаллида TiAl (И.С. Полькин)

Условные обозначения и химический состав сплавов, % (ат.) в скобках	Технология получения. Тип микроструктуры *	Механические свойства при температуре, °С					
		20			760		
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
48-1	К + Т						
(Ti–48Al–0,3C)	Дуплексная	406	390	1,4	470	320	10,8
48-2-2	Л + ГИП + Т						
(Ti–48Al–2Cr–2Nb)	Дуплексная	413	331	2,3	430	310	–
	П + Т						
	Дуплексная	–	480	3,5	–	403	40
	П + Т						
	Почти ламельная	597	510	2,9	–	–	–
АВВ	Л + Т						
(Ti–47Al–2W–0,5Si)	Дуплексная	520	425	1,0	460	350	2,5
47ХД	Л + ГИП + Т						
(Ti–47Al–2Mn–2Nb–0,8TiB_2)	Ламельная	482	402	1,5	458	344	–
204в	Л + ГИП + Т						
(Ti–46Al–*x*Cr–*y*(Ta, Nb))	Почти ламельная	575	442	1,5	580	382	12,4
Сплав 7	П + Т						
(Ti–46Al–5Nb–1W)	Почти ламельная	717	648	1,6	692	517	–

* К – ковка, Л – литье, П – прессование, Т – термообработанный, ГИП – гидроизотермическая обработка (прессование).

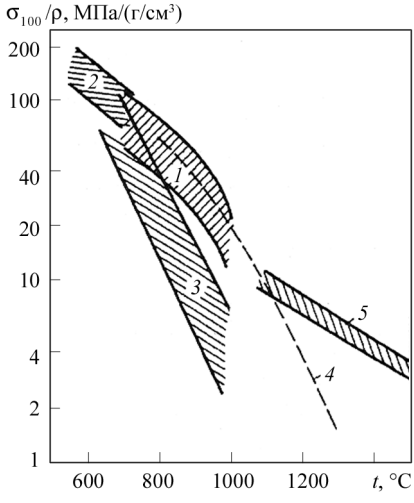


Рис. 8.9. Влияние температуры на удельную длительную прочность (σ_{100}/ρ) жаропрочных никелевых сплавов (*1*) и сплавов на основе интерметаллидов: TiAl (*2*); Ni_3Al(Hf, Zr + Cr) + B (*3*); ВКНА-1В на основе Ni_3Al (*4*); NiAl–Y_2O_3 (*5*)

дит к повышению жаростойкости, в то время как ванадий увеличивает скорость его окисления при повышенных температурах. Наилучший комплекс свойств достигается при многокомпонентном легировании. В табл. 8.3 приведены химический состав и механические свойства некоторых зарубежных сплавов.

Основой разработанных сплавов является не интерметаллид стехиометрического состава TiAl, а обедненное алюминием соединение с 46...48 % (ат.) Al, поскольку такой состав соответствует максимальной пластичности не только двойных, но и, по крайней мере, тройных сплавов. Наиболее распространенные легирующие элементы C, Cr, Mn, Nb, Si, Ta, W; их роль описана выше. Отметим лишь легирование некоторых сплавов боридом титана TiB_2, который повышает характеристики жаропрочности по механизму дисперсного упрочнения. Заметим, что все сплавы на основе TiAl обладают большей пластичностью при дуплексной структуре по сравнению с другими структурами при аналогичной технологии получения полуфабрикатов. К лучшим сплавам на основе TiAl относят Ti–48Al–2Cr–2Nb. Этот сплав обладает хорошим сочетанием пластичности и технологичности, высокими характеристиками жаропрочности, коррозионной стойкости.

Благодаря низкой плотности и достаточно высоким прочностным характеристикам интерметаллид TiAl и сплавы на его основе превосходят существующие жаропрочные сплавы на основе титана, железа и никеля по удельным значениям модулей упругости и показателям жаропрочности в широком интервале температур, вплоть до 850...850 °C (рис. 8.9).

8.3. СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

Из алюминидов никеля наибольший интерес как жаропрочные материалы представляют интерметаллиды Ni_3Al и NiAl, обладающие при сравнительно небольшой плотности достаточно высокими характеристиками жаропрочности и жаростойкости.

Алюминид никеля Ni_3Al [13,3% Al (по массе)] составляет основу фазы бертоллидного типа – γ′-фазы (см. рис. 6.2). Фаза Ni_3Al – это сверхструктура с кубической решеткой типа $L1_2$ (см. рис. 8.2). В элементарной ячейке такой решетки атомы алюминия занимают вершины куба, а атомы никеля – центры граней.

При комнатной температуре временное сопротивление разрыву литого алюминида Ni_3Al стехиометрического состава (13,3% Al) составляет 190...215 МПа при пределе текучести 85...92 МПа и относительном удлинении около 1% (табл. 8.4). Увеличение содержания алюминия до 14% приводит к некоторому повышению прочностных характеристик ($\sigma_в$ = 270...350 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 100...110 МПа) и относительного удлинения (δ = 1,2...1,7%) литого интерметаллида. Предел текучести интерметаллида Ni_3Al, полученного методами порошковой металлургии, колеблется в пределах от ~ 100 МПа при величине зерна $d \approx 1000$ мкм до ~ 900 МПа при $d \approx 3$ мкм. Относительное удли-

Таблица 8.4. Механические свойства алюминидов никеля и сплавов на их основе (Е.Н. Каблов, В.П. Бунтушкин, Хортон, Грейль)

Сплав, % (ат.)	Состояние (термическая обработка)	Свойства при температуре, °С					
		20			850...900		
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Ni_3Al	Литое	200	88	1			
Ni_3Al + B (24% Al + 0,2% B)	Отжиг в вакууме, 1050 °С, 1 ч	1300	240	53	650*	450	9,2
Ni–20Al–10Fe–0,2B	Отжиг в вакууме, 1050 °С, 1 ч	1260	370	54	600*	530	6
Ni–19Al–10Fe–0,5Mn–0,5Ti–0,2B	Отжиг, 1000 °С, 30 мин	1360	475	69	520*	506	13
Ni–19Al–10Fe–0,5Mn–0,9Ti–0,2B–0,5C	Отжиг, 1000 °С, 30 мин	1450	700	45	540*	530	17
ВКНА-1В	Литое	635	–	9	–	–	–
(ВИАМ)	Отжиг, 1200 °С, 5 ч	900	450	35	750**	550**	20**
	Монокристалл <111>	1365	–	15	775**	625**	38**
	Горячее прессование	1510	–	36	–	–	–
NiAl	Литое, гомогенизация 980 °С, 48 ч	105	–	0	90	–	25

* Механические испытания проведены в вакууме при 850 °С.
** То же, на воздухе при 900 °С.

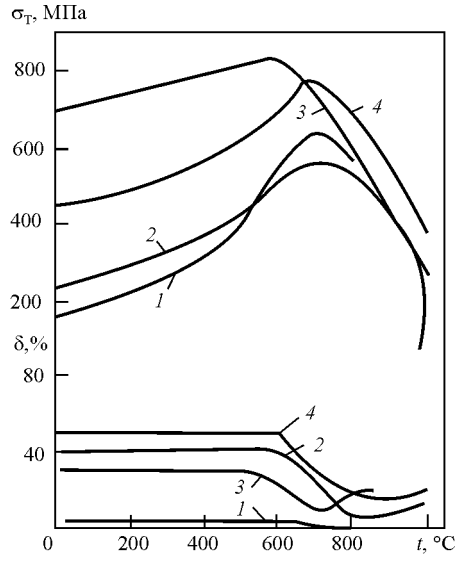


Рис. 8.10. Влияние температуры на механические свойства алюминида Ni_3Al (*1*) и сплавов Ni_3Al + 0,2 % (ат.) B (*2*); Ni_3Al + + 8 % (ат.) Cr + 0,02 % (ат.) Mo + 0,1% (ат.) B (*3*); ВКНА-1В (*4*) (Е.Н. Каблов, В.П. Бунтушкин, У.А. Хортон и др.)

нение при этом составляет 1...2,5%.

В отличие от металлов и сплавов на их основе предел текучести γ′-фазы (Ni_3Al) с повышением температуры до определенного ее значения не уменьшается, а растет (рис. 8.10). Аномальная температурная зависимость прочностных свойств (предела текучести) интерметаллида Ni_3Al связана с особым механизмом движения дислокаций.

Пластическая деформация интерметаллида Ni_3Al осуществляется скольжением в плоскости октаэдра {111} сверхдислокаций с вектором Бюргерса a<110>, которые состоят из двух дислокаций типа $a/2$<110> одного знака с антифазной границей между ними. Скольжение первой дислокации $a/2$<110> приводит к разупорядочению в расположении атомов сверхструктуры вдоль плоскости {111}, а скольжение второй такой же дислокации восстанавливает упорядоченное расположение атомов в плоскости скольжения. В итоге сверхдислокация, состоящая из двух дислокаций, движущаяся в полностью упорядоченном твердом растворе вдоль плоскостей {111}, не должна испытывать никакого сопротивления скольжению (в первом приближении) со стороны твердого раствора. Поэтому копланарное движение сверхдислокаций происходит при небольших напряжениях.

Положение осложняется тем, что при расщеплении сверхдислокации a<110> на две дислокации $a/2$<110> одна из них покидает октаэдрическую плоскость скольжения {111} и переходит в плоскость куба {100}. Дислокация, оставшаяся в плоскости скольжения {111}, для своего скольжения должна вновь образовать антифазную границу, что требует повышения напряжений. Участок сверхдислокации, вышедшей на новую плоскость скольжения, и дислокация, оставшаяся на прежней плоскости скольжения, образуют заторможенный комплекс. С повышением температуры вследствие термических флуктуаций возрастает вероятность перехода участков сверхдислока-

ций на новую плоскость, в связи с чем возрастает число заторможенных комплексов и, как следствие, сопротивление деформации. При температурах выше ~ 600 °С предел текучести начинает снижаться из-за постепенного перехода от систем скольжения {111} к {100} и снятия блокировки дислокаций.

Монокристаллы Ni_3Al обладают высокой пластичностью. В то же время поликристаллы Ni_3Al отличаются хрупкостью, хотя скольжение в них может происходить по пяти независимым системам скольжения, что по критерию Мизеса достаточно для обеспечения общей пластичности. Хрупкость поликристаллов Ni_3Al – не природное свойство этого интерметаллида, а следствие слабости границ зерен и трудности аккомодации скольжения по границам зерен.

Пластичность и прочность интерметаллида Ni_3Al можно повысить измельчением зерна и повышением чистоты исходных материалов. Однако наиболее эффективный способ повышения комплекса его свойств состоит в легировании.

Одна из задач легирования алюминида Ni_3Al заключается в повышении его низкотемпературной пластичности и уменьшении склонности к межзеренному разрушению. Эта цель достигается легированием Ni_3Al такими элементами, как B, Zr, Hf, Cr, Mn, Fe, Co, Si. Пластичность алюминида никеля возрастает в результате уменьшения при легировании энергии активации термически активируемых дислокационных процессов и увеличения числа действующих систем скольжения.

Низкотемпературную пластичность Ni_3Al наиболее эффективно повышают небольшие добавки бора [0,05...0,1% (ат.)], который, сегрегируя на границах зерен, устраняет межзеренное разрушение. Интерметаллид Ni_3Al без добавки бора имеет относительное удлинение около 1%, а относительное удлинение сплавов никеля с 23 и 24 % (ат.) алюминия и 0,1% бора при комнатной температуре достигает 35...50%. Сплав с 0,1% (ат.) B можно прокатать вхолодную со степенью деформации 90% без промежуточных отжигов. Эффективность влияния бора на пластичность зависит от соотношения Ni/Al в сплаве: при введении 0,1% (ат.) B в сплав с 24% Al относительное удлинение повышается до ~ 35%, а та же добавка бора в сплав с 26% Al не изменяет пластичность сплава.

Бор оказывает благоприятное влияние и на пластичность сложнолегированных сплавов. Вместе с тем для сплавов на основе Ni_3Al характерен провал пластичности при температурах 600...850 °С, что связано с проникновением кислорода по границам зерен, способствующего межзеренному разрушению. Этот нежелательный эффект можно уменьшить созданием мелкозернистой структуры и легированием некоторыми элементами, очищающими границы зерен от кислорода.

По возрастанию интенсивности упрочнения легирующие элементы можно расположить в следующей последовательности: Cr, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Zr, Hf. Следовательно, элементы тем сильнее упрочняют Ni_3Al, чем дальше от никеля (левее и ниже) они располагаются в периодической системе Д.И. Менделеева. Повышение прочностных характеристик сплавов при легировании указанными элементами обусловлено растворным упрочнением. Это упрочнение сохраняется до температур примерно 800 °С. При температуре 780 °С временное сопротивление разрыву лучших сплавов на основе Ni_3Al в 2,5 раза выше, чем у сплава хастелой-Х. Вместе с тем при температурах 850...1000 °С все исследованные легирующие элементы понижают прочностные характеристики интерметаллида Ni_3Al.

Представляют интерес сплавы на основе Ni_3Al, легированные железом, в которых железо частично замещает никель, а частично алюминий. При содержании железа до 10 % (ат.) сплавы сохраняют однофазную $L1_2$-структуру, а при больших концентрациях железа становятся двухфазными ($\gamma + \gamma'$). Сплавы, содержащие 6...15% (ат.) Fe, хорошо обрабатываются давлением и из них легко получить листы толщиной 0,8 мм холодной прокаткой. Сплавы отличаются повышенным пределом текучести по сравнению с Ni_3Al, легированным бором, отличной коррозионной стойкостью, удовлетворительной свариваемостью. Дополнительное легирование сплавов Ni–Al–Fe–B марганцем и титаном повышает предел текучести при сохранении достаточно высокой пластичности (см. табл. 8.4). Небольшие добавки титана и марганца действуют как геттер, связывая фосфор в не растворимые в матрице фосфиды, что приводит к повышению пластичности. Введение углерода вызывает дополнительное упрочнение из-за образования дисперсных карбидов (см. табл. 8.4).

Одним из эффективных легирующих элементов в интерметаллиде Ni_3Al является хром при одновременном легировании бором. Он обеспечивает сильное растворное упрочнение при температурах до ~ 800 °С (см. рис. 8.9 и 8.10) и уменьшает потерю пластичности в интервале температур 600...800 °С. Легирование Ni_3Al хромом приводит к высокой плотности антифазных границ между доменами, что повышает пластичность при горячей деформации.

В табл. 8.4 приведен состав и механические свойства некоторых сплавов на основе Ni_3Al. По уровню удельной прочности и жаропрочности эти сплавы превосходят жаропрочные никелевые сплавы при температурах 1000...1200 °С. Стойкость против окисления у Ni_3Al и сплавов на его основе выше, чем у жаропрочных сплавов на никелевой основе, и может сохраняться достаточно высокой при температурах до 1200 °С (рис. 8.11). Высокая жаростойкость сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al обусловлена образованием на их по-

верхности тонкой защитной пленки на основе Al_2O_3, которая прочно связана с основным материалом.

Отечественные сплавы на основе Ni_3Al – ВКНА-1В и ВКНА-4У (см. табл. 6.2) – относятся к комплекснолегированным. В литом состоянии их структура представлена первичными кристаллами γ′-твердого раствора на основе Ni_3Al, тугоплавкой эвтектикой (γ + γ′) и пограничными выделениями карбидов типа *Me*C. В сплаве ВКНА-1В содержится более 90% фазы на основе интерметаллида Ni_3Al, около 8,5% γ-фазы (на основе никеля) и 1,2...1,5% (по массе) карбидов. Как и для других сплавов на основе Ni_3Al, предел текучести отечественных сплавов повышается до 700 °С, а затем падает, относительное удлинение имеет минимум при 700 °С (см. рис. 8.10). Длительная прочность сплава ВКНА-1В при температурах 1100...1300 °С при испытаниях на воздухе без защитных покрытий выше, чем из лучших жаропрочных никелевых сплавов.

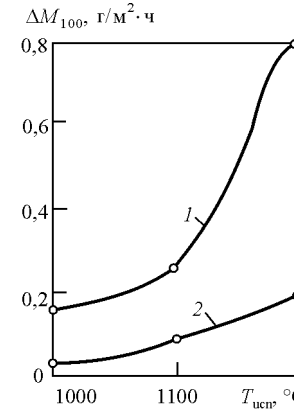


Рис. 8.11. Влияние температуры на удельное увеличение массы (Δ *M*) при 100-ч окислении жаростойкого сплава на Ni–Cr-основе (*1*) и сплава на основе Ni_3Al (*2*) (К.И. Портной, В.П. Бунтушкин и О.Л. Мелимевкер)

Более высокие прочностные и жаропрочные свойства обеспечивает формирование при литье монокристаллической структуры <111> (см. табл. 8.4). Горячее прессование, а также прессование с последующим отжигом приводят к более высоким механическим свойствам при комнатной температуре (см. табл. 8.4), но при этом теряется жаропрочность. При испытаниях на длительную прочность при 1100 °С образцы из литого металла разрушаются при σ = 50 МПа через 19 ч, монокристаллические образцы <111> при σ = 100 МПа через 140 ч, а из деформированного металла при σ = 40 МПа через 0,18 ч. Это связано с тем, что пластическая деформация разрушает тугоплавкую эвтектическую сетку на границах первичных зерен γ′-твердого раствора.

Описанные выше результаты послужили основанием заключения о том, что интерметаллическое соединение Ni_3Al может быть основой создания литейных жаропрочных сплавов с рабочими температурами до 1250 °С, отличающихся пониженной плотностью и высокой термической стабильностью.

Интерметаллид NiAl [31,5% (по массе) Al] относится к дальтонидам (см. рис. 6.2) с упорядоченной кубической объемноцентрированной кристаллической решеткой типа *B*2 (см. рис. 8.2) с периодом

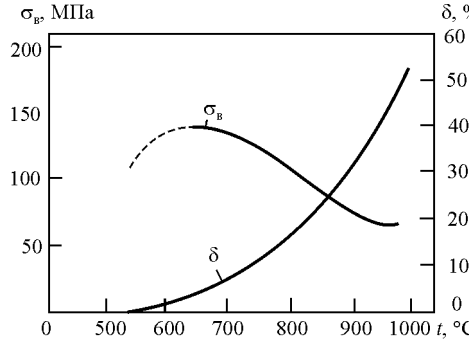


Рис. 8.12. Влияние температуры на механические свойства литого интерметаллида NiAl (Е.Н. Грейль)

a = 0,2887 нм при стехиометрическом составе. Температура плавления NiAl составляет 1638 °С, теоретическая плотность – 6,02 г/см^3.

Моноалюминид никеля при комнатной температуре обладает хрупкостью, которая выражена у него сильнее, чем у Ni_3Al. Хрупкость алюминида NiAl – его природное свойство, самой тщательной очисткой его не удается перевести в пластичное состояние. Упорядоченная структура соединения NiAl не имеет достаточного количества независимых систем скольжения сверхдислокаций для обеспечения пластической деформации поликристаллического материала.

Из-за высокой хрупкости трудно оценить истинные значения прочностных характеристик интерметаллида NiAl. При испытаниях на растяжение при комнатной температуре временное сопротивление литого алюминида никеля стехиометрического состава (31,5% Al) колеблется в пределах от 20 до 110 МПа при нулевом относительном удлинении. Интерметаллид нестехиометрического состава (25...28% Al) обладает более высокими прочностными характеристиками ($\sigma_в$ = 140...220 МПа), но тоже при нулевом относительном удлинении. Предел прочности на изгиб при комнатной температуре составляет около 980 МПа.

Тем не менее при точном соблюдении химического состава, высокой чистоте исходных материалов и оптимальных условиях получения интерметаллида можно достигнуть относительного удлинения 2% при комнатной температуре. Пластичность можно также повысить методом быстрого затвердевания, обеспечивающего формирование нанометрической структуры.

С повышением температуры пластичность литого интерметаллида несколько увеличивается, а прочностные характеристики после некоторого повышения в интервале температур 600...750 °С снижаются (рис. 8.12). Для NiAl, как и для других интерметаллидов со структурой *B*2, характерна сильная анизотропия пластической деформации, обусловленная, в основном, анизотропией их упругих свойств. Анизотропия усиливается при понижении температуры, что приводит к подавлению скольжения по системам {110}<110>. Вместе с тем в интерметаллиде NiAl наблюдается скольжение в направлени-

ях <100>, что не характерно для ОЦК металлов. Скольжение в направлениях <100>, наблюдаемое в NiAl, объясняют анизотропией энергии антифазных границ. Аномальная температурная зависимость прочностных свойств с пиком при некоторой температуре для NiAl была обнаружена лишь в ранних работах, когда исходный интерметаллид был очень хрупок.

Многие легирующие элементы растворяются в NiAl в больших количествах, замещая в решетке атомы никеля, алюминия или того и другого элемента одновременно, причем характер замещения определяется размерным фактором. Атомы легирующего элемента замещают атомы никеля или алюминия в зависимости от того, к какому компоненту интерметаллида ближе размеры атомов этого элемента.

В связи с большой растворимостью легирующих элементов в NiAl растворное упрочнение – один из перспективных способов улучшения его механических свойств. Растворное упрочнение алюминида NiAl определяется химическим взаимодействием между элементами твердого раствора. Упрочнение вызывает его легирование электрически активными элементами, увеличивающими ионную составляющую связи. Введение нейтральных атомов не оказывает существенного влияния на свойства соединения NiAl. Отмеченная закономерность, по-видимому, обусловлена тем, что межатомная связь в NiAl носит смешанный характер с участием ионной, ковалентной и металлической составляющих, причем доля ионной связи весьма значительна.

Положительное влияние на пластичность оказывают микролегирование NiAl добавками Y, Ga, Cr, Mo, Cu, легирование большими количествами Fe или Co, приготовление сплавов из исходных материалов высокой чистоты. Прочностные характеристики NiAl повышают Ti, Nb, Ta, Cu.

Жаропрочность алюминида NiAl повышается при уменьшении содержания алюминия с 50 до 47 % (ат.). Легирование моноалюминида никеля танталом и ниобием повышает его жаропрочные характеристики. Сопротивление ползучести сплава NiAl с добавками ниобия при 1200 °C превышает эту характеристику для жаропрочного никелевого сплава инконель-100 (Ni–10Cr–15Co–3Mo–5,5Al–4,7Ti–1V). Упрочнение также достигается путем введения максимально диспергированных частиц тройных интерметаллидов (Ni_2AlTa, Ni_2AlNb, NiAlTa). Сплавы на основе NiAl более жаропрочны, чем на основе Ni_3Al, но пути повышения их пластичности менее изучены.

8.4. СПЛАВЫ С ЭФФЕКТОМ ЗАПОМИНАНИЯ ФОРМЫ

Эффект запоминания формы (ЭЗФ) проявляется в том, что после придания образцу определенной формы при повышенной температуре ему придают новую форму пластической деформацией при более низкой температуре, а после нагрева исходная форма образца (детали) восстанавливается. В основе этих эффектов лежат обратимые деформационные процессы, обусловленные, главным образом, движением скользящих границ (когерентных, полукогерентных, двойниковых) между кристаллами при сдвиговом превращении. При скользящем движении границы атомы смещаются по отношению к своим соседям на расстояния, меньшие межатомных. Поэтому при таком движении нет потока вакансий и других точечных дефектов, а энергия активации значительно меньше энергии самодиффузии.

К настоящему времени обнаружено несколько механизмов восстановления формы образца после деформации, но наиболее важными являются те, которые связаны с термоупругим мартенситным превращением. При действии этого механизма для возврата исходной формы образца (детали) необходимо выполнение следующих трех условий: а) мартенситное превращение должно быть кристаллографически обратимо; б) мартенситное превращение должно быть термически обратимо; в) все деформационные процессы должны быть механически обратимыми, что возможно в том случае, когда дислокационное скольжение не служит способом аккомодации при мартенситном превращении.

Процесс запоминания формы иллюстрирует рис. 8.13 на примере монокристалла исходной фазы определенной геометрической

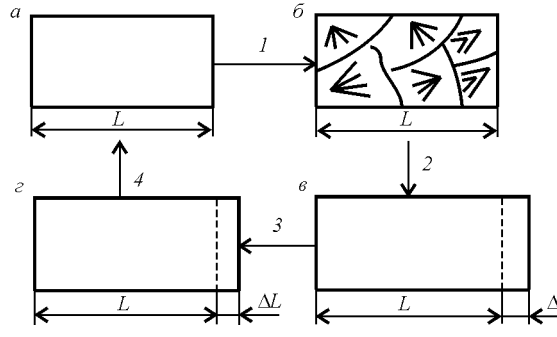


Рис. 8.13. Схематическое представление процессов, связанных с ЭЗФ: *а*) монокристалл исходной фазы; *б*) многоориентационный мартенсит; *в*, *г*) монокристалл мартенсита; *1* – мартенситное превращение при закалке; *2* – деформация под действием напряжений в результате обратимой переориентации и роста благоприятно ориентированных пластин мартенсита при температурах ниже $M_к$; *3* – снятие напряжений; *4* – обратное мартенситное превращение, приводящее к восстановлению первоначальной формы

формы при температуре выше начала прямого мартенситного превращения $M_н$. При закалке монокристалл претерпевает прямое мартенситное превращение, но в первом приближении из-за многовариантности ориентации мартенситных пластин макроскопического изменения формы не происходит (рис. 8.13, *б*). Далее при температуре ниже конца прямого мартенситного превращения $M_к$ монокристаллу деформацией ε придают новую форму (рис. 8.13, *в*), причем предполагается, что ощутимого изменения формы деформированного монокристалла при снятии нагрузки не происходит. При нагреве монокристалла до исходной температуры (рис. 8.13, *г*) происходит обратное мартенситное превращение, при котором атомы проходят пути, обратные тем, которые они проходили при прямом мартенситном превращении; в итоге монокристалл возвращается к исходной форме.

На рис. 8.14 показано увеличение количества термоупругого мартенсита при охлаждении и уменьшение его количества при нагреве. Если образец определенной формы закалить с температуры $T > A_н$ из однофазного состояния до температуры $T_д$ ($M_н < T_д < A_н$), то его структура будет представлена исходной фазой (A) и мартенситом (M). При наложении на образец внешних напряжений σ при температуре $T_д$ он будет деформироваться вначале упруго (на участке AB рис. 8.15), а затем в результате мартенситного превращения $A \rightarrow M$ под действием напряжений (участок BC). При снятии напряжений исчезает лишь упругая составляющая деформации (участок $СД$). Для того чтобы устранить остаточную деформацию ($ДА$), образец надо нагреть выше температуры начала обратного мартенситного превращения $A_н$ (см. рис. 8.14); при температуре конца обратного мартенситного превращения $A_к$ образец восстанавливает свою форму.

Если деформация проводится при температурах ниже $M_к$, то естественно нет превращения $A \rightarrow M$, но под действием напряжений благоприятно ориентированные кристаллы мартенсита растут за счет менее благоприятно ориентированных. Благоприятно ориентированные пластины мартенсита имеют ориентировку и направления сдвига, которые в наибольшей степени соответствуют макроскопическому изменению формы, вызванному приложенными напряжениями. В идеальном случае многоориентационная конфигурация мартенсита может преобразоваться в одну благоприятно ориентированную пластину мартенсита (см. рис. 8.13, *в*).

Если деформация проводится при температуре $T_д$, лежащей между $M_н$ и $M_к$, то образовавшиеся при охлаждении благоприятно ориентированные пластины мартенсита под действием напряжений также будут расти. Новые пластины мартенсита, которые возникают под действием деформации, также имеют благоприятные ориентировки.

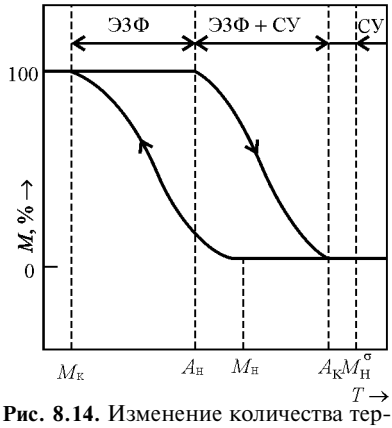


Рис. 8.14. Изменение количества термоупругого мартенсита при охлаждении (←) и нагреве (→): $M_Н$ и $M_К$ – температуры начала и конца прямого мартенситного превращения; $A_Н$ и $A_К$ – температуры начала и конца обратного мартенситного превращения. СУ – сверхупругость

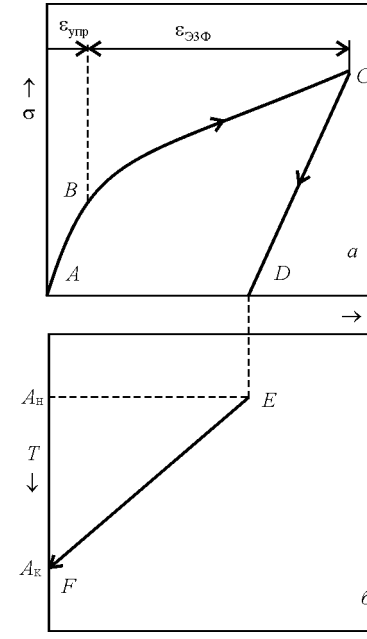


Рис. 8.15. Схема, иллюстрирующая связь деформации с напряжением (*а*) и зависимость восстанавливаемой деформации *EF* от температуры при нагреве (*б*)

Деформация, обусловленная переориентацией мартенсита под действием приложенного напряжения, полностью восстанавливается при снятии напряжения, если восстанавливаемая деформация $ε_{ЭЗФ}$ (см. рис. 8.15) не превышает определенной предельной деформации $ε_{пред}$, за которой начинается скольжение. Для сплавов с ЭЗФ эта предельная деформация довольно велика и составляет 6...10%, что в десятки раз превосходит упругую деформацию $ε_{упр}$ обычных поликристаллических металлов ($ε_{упр}$ составляет десятые доли процента). Процесс деформация–восстановление формы может повторяться многократно при условии, что в каждом цикле напряжение прикладывается при соответствующей температуре.

В практическом отношении наиболее освоены те материалы, в которых эффект запоминания формы удается реализовать деформацией при температурах ниже $M_Н$ и последующим нагревом выше температуры $A_К$ (см. рис. 8.14). Исходная фаза таких материалов обычно имеет упорядоченную объемноцентрированную решетку типа $B2$ или DO_3, а структура мартенсита либо является внутренне двойнико-

ванной, либо определяется дефектной последовательностью упаковки плоскостей {110}.

Первые промышленные сплавы, обладающие эффектом запоминания формы, – это сплавы нитинол на базе интерметаллида NiTi (см. рис. 6.3). Мононикелид титана NiTi относится к соединениям с упорядоченной кубической объемноцентрированной решеткой типа CsCl (*B*2) с периодом $a = 0{,}2986$ нм. Область твердых растворов на основе NiTi простирается от 48 до 54% (ат.) Ni при 1000...1100 °С и от 50 до 52% (ат.) при 800 °С. Из сотен интерметаллидов с решеткой CsCl никелид NiTi является почти единственным соединением, которое хорошо деформируется в горячем и холодном состояниях.

Мононикелид титана испытывает мартенситное превращение, температуры начала и конца которого сильно зависят от состава. Температуры $M_н$ и $M_к$ имеют минимум при 51% Ni, равный соответственно –60 и –90 °С, но уже при 50% Ni они составляют: Мн=+60 °С, $M_к$=+40 °С. Такая сильная зависимость температур мартенситного превращения от состава затрудняет практическое применение нитинола NiTi. Тем не менее нитинол NiTi относят к числу лучших материалов с ЭЗФ; максимальная кристаллографически обратимая деформация растяжения для него составляет 7...8%.

Для улучшения рабочих характеристик мононикелид NiTi легируют, в частности, железом, медью, ниобием. Нитинол, содержащий 50% (ат.) Ti, 3...4% (ат.) Fe, остальное – Ni, с температурой $M_к = -150$ °С нашел практическое применение (помимо NiTi).

К настоящему времени обнаружено множество материалов с ЭЗФ: классические сплавы Ni–Ti, тройные сплавы Ni–Ti–*Me*, сплавы Ni–Al–Fe–Pd, многие сплавы на основе меди, серебра и золота. Однако наибольшее практическое значение имеют сплавы на основе системы Ni–Ti и меди.

8.5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Области применения интерметаллидов и сплавов на их основе необычайно широки ввиду большого разнообразия их свойств. К этим материалам принадлежат сплавы с особыми физическими и химическими свойствами. Здесь же ограничимся более детальным рассмотрением областей применения конструкционных материалов на основе интерметаллидов.

Уже неоднократно отмечалось, что жаропрочные алюминиды и сплавы на их основе представляют значительный интерес для авиационной и аэрокосмической техники вследствие высокой стабильности, жаропрочности и жаростойкости. Так, в частности, сплавы на основе Ti_3Al были использованы для изготовления уплотнений со-

пла форсажной камеры двигателя (авиационного), сотовых конструкций сверхзвуковых летательных аппаратов, а также других деталей.

Сплавы на основе TiAl считают перспективными материалами для изготовления опор трубопроводов, уплотнителей кожуха, статора компрессора, воздушных фильтров камеры низкого давления, деталей сопла, лопаток компрессора, корпуса турбины авиационных двигателей. Сплавы на основе TiAl могут быть использованы для изготовления элементов обшивки космических аппаратов и элементов теплозащитных систем сверхзвуковых самолетов. Интерметаллид TiAl предполагается применить для изготовления выхлопных клапанов, деталей турбокомпрессоров и других элементов двигателей автомобилей взамен жаропрочных нержавеющих сталей и никелевых сплавов.

Сплавы на основе алюминидов никеля могут быть использованы в качестве конструкционных литейных материалов для изготовления деталей машин, работающих длительное время при повышенных температурах в окислительных средах, причем для обеспечения их работоспособности в этих условиях не требуется специальной защиты. Применение этих сплавов в промышленности позволит существенно повысить срок службы и эксплуатационную надежность деталей, уменьшить их массу. Новые сплавы на основе Ni_3Al предназначены для работы при повышенных температурах в среде активных газов и жидкостей. Из них, в частности, могут изготовляться поршни, вентили, роторы в машиностроении, нагревательные трубы.

Интерметаллические соединения и сплавы на их основе являются перспективными конструкционными материалами для работы при высоких температурах. Полагают, что применение интерметаллических соединений может открыть новую эру в создании двигателей для аэрокосмической техники и развития других отраслей промышленности.

Сплавы с эффектом запоминания формы применяют в тех случаях, когда конструкцию или ее элемент трудно или даже невозможно изготовить стандартными способами. В качестве примера можно привести постановку заклепок в соединение, к которому нет подхода с внутренней стороны. В этом случае заклепку с двумя головками охлаждают до температур ниже $M_к$ и замыкающую головку деформацией превращают в цилиндр, равный по диаметру стержню заклепки. Стержень вставляют в отверстие заклепочного соединения и после нагрева до температур выше $A_к$ конец стержня превращается снова в замыкающую головку.

Сплавы нитинол применяют для изготовления соединительных муфт и уплотнений трубопроводов в труднодоступных для монтажа местах, в частности, при изготовлении авиационной техники. Такие муфты для увеличения их диаметра деформируют в жидком азоте и в охлажденном виде свободно надевают на место стыка. После нагрева

до комнатной температуры муфта восстанавливает свою форму и обеспечивает плотное и прочное соединение труб.

Для космической техники большой интерес представляют саморазвертывающиеся устройства большой длины, типа антенн. Изделию придают требуемую для эксплуатации форму, затем его сверты-вают (деформируют) при комнатной температуре, чтобы можно было транспортировать в компактном виде. После доставки к месту назначения свернутое изделие отогревается вследствие нагрева солнцем и принимает нужную форму.

Помимо указанных, было предложено множество различных других областей применения сплавов с ЭЗФ: биологические имплантанты, новые материалы в стоматологии, пружины различного назначения, тепловые двигатели, манипуляторы и др. Несомненно, что области применения сплавов с ЭЗФ непрерывно будут расширяться.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

• Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002 / Под ред. *Е.Н. Каблова*. – М.: •МИСИС•; «ВИАМ», 2002. – 424 с.

• *Альтман М.Б., Амбарцумян С.М., Аристова З.Н.* и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

• *Альтман М.Б., Антипова А.П., Блохина В.А.* и др. Магниевые сплавы: Т. 1. Металловедение магния и его сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 238 с.

• *Аношкин Н.Ф., Белозеров А.П.* и др. Полуфабрикаты из титановых сплавов: Справочник / Под ред *Н.Ф. Аношкина и М.З. Ерманка*. – М.: ОНТИ; ВИЛС, 1996. – 581 с.

• *Банных О.А., Поварова К.Б.* Интерметаллиды – новый класс легких жаропрочных и жаростойких материалов // Технология легких сплавов. 1992. № 5. – С. 26–32.

• *Белов С.П., Брун М.Я., Глазунов С.Г.* и др. Металловедение титана и его сплавов / Под ред. *С.Г. Глазунова и Б.А. Колачева* – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.

• *Глазунов С.Г., Моисеев В.Н.* Конструкционные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1972. – 369 с.

• *Дриц М.Е., Елкин Ф.М., Гурьев И.И.* и др. Магниеволитиевые сплавы / Под ред. *М.Е.Дрица*. – М.: Металлургия, 1980. – 140 с.

• *Елагин В.И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М.: Металлургия, 1975. – 248 с.

• *Елагин В.И., Захаров В.В., Дриц А.М.* Структура и свойства сплавов системы Al–Zn–Mg. – М.: Металлургия, 1982. – 222 с.

• *Ильин А.А.* Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.

• *Ильин А.А.* Сплавы с эффектом запоминания формы: Итоги науки и техники. – ВИНИТИ, 1991. Т. 25. – С. 3–59.

• *Каблов Е.Н.* Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). – М.: •МИСИС•, 2001. – 632 с.

• *Колачев Б.А.* Физическое металловедение титана. – М.: Металлургия, 1974. – 184 с.

• *Колачев Б.А., Ильин А.А.* Некоторые закономерности растворимости легирующих элементов в алюминидах титана и никеля //Металловедение, литье и обработка сплавов. – М.: ВИЛС, 1995. – С. 69–82.

• *Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д.* Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадеталей и авиационно-космической техники. – М.: МАИ, 2001. – 412 с.

• *Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1999. – 416 с.

• *Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д.* Титановые сплавы разных стран. – М.: ВИЛС, 2000. – 316 с.

• Магниевые сплавы для производства деформированных полуфабрикатов: Сб. статей. – М.: ВИЛС, 1987. – 152 с.

• *Масленков С.Б.* Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с.

• Машиностроение: Энциклопедия. Т. II, III. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / Под общ. ред. *И.Н. Фридляндера.* – М.: Машиностроение, 2002. – 880 с.

• *Моргунова М.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А.* и др. Сплавы молибдена. – М.: Металлургия, 1975. – 392 с.

• *Николаев А.К., Новиков А.И., Розенберг В.М.* Хромовые бронзы. – М.: Металлургия, 1983. – 177 с.

• *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

• *Папиров И.И.* Бериллий – конструкционный материал. – М.: Машиностроение, 1977. – 160 с.

• *Папиров И.И.* Структура и свойства сплавов бериллия. – М.: Энергоиздат, 1981. – 368 с.

• *Рохлин Л.Л.* Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные элементы. – М.: Наука, 1980. – 190 с.

• *Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Поварова К.Б.* и др. Тугоплавкие металлы и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 352 с.

• *Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В.* Металловедение вольфрама. – М.: Металлургия, 1978. – 224 с.

• Свойства элементов: Справочник / Под ред. *М.Е. Дрица*. – М.: Металлургия; ГУП «Цв. металлы», 1997. Т. 1. – 432 с.; Т. 2. – 446 с.

• *Симс Ч., Хагель В.* Суперсплавы II / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1976. – 568 с.

• *Солонина О.П., Глазунов С.Г.* Жаропрочные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1976. – 447 с.

• *Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Разуваева И.Н., Гольдфрайн В.Н.* Титановые сплавы в машиностроении. – Л.: Машиностроение, 1977. – 248 с.

• *Фридляндер И.Н.* Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – 208 с.

• *Фридляндер И.Н., Яценко К.П., Терентьев Т.Е.* и др. Бериллий – материал современной техники. – М.: Металлургия, 1992. – 496 с.

Учебник для вузов

КОЛАЧЕВ Борис Александрович
ЕЛАГИН Виктор Игнатович
ЛИВАНОВ Владимир Александрович

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Издание четвертое, переработанное и дополненное

Редактор *И.Е. Оратовская*
Корректор *Н.А. Ростовская*
Оригинал-макет выполнен *М.А. Анциферовой*
Переплет *М.А. Анциферовой*

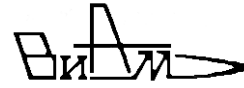
ИБ № 87

ЛР № 020777 от 13.05.98
Подписано в печать 19.05.2005. Формат бумаги 60x90 1/16
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Усл.-печ. л. 27,0. Уч.-изд. л. 16,9. Тираж
Изд. № 188/085-А. Заказ

•МИСИС•, 119049, Москва, В-49, Ленинский проспект, 4

Отпечатано в Московской типографии №2 РАН
121099, г. Москва, Г-99, Шубинский пер., д. 6

ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ



- Создание новых материалов с гарантируемым высоким уровнем свойств
- Разработка новейших технологических процессов
- Комплексное испытание и исследование материалов, их стандартизация и сертификация
- Изготовление опытных партий материалов и полуфабрикатов
- Научные консультации и оказание технической помощи

96% материалов современного авиастроения создано в нашем объединении
Наши разработки используются во всех отраслях современного машиностроения

Экспортно-импортные операции осуществляет внешнеторговая фирма «ВИАМ»

Вы можете заключить выгодные контракты на поставку материалов, полуфабрикатов и готовых изделий. У нас низкие цены и высокое качество

На все материалы и технологии институт продает лицензии и техническую документацию

ПРИГЛАШАЕМ К СОТРУДНИЧЕСТВУ

107005, Москва, ул. Радио, 17
Тел. 261-8677, 263-4745, 263-8884
Факс. 267-8609, 267-6688

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«*Ступинская металлургическая компания*»

ОАО «Ступинская металлургическая компания» производит и реализует:

Сплавы алюминиевые деформируемые марок АК4, АК4-1, АК6, АК8, Д1, Д16, Д19, Д20, АД0, АД1, Амц, Амг2, Амг3, Амг6, 1561 и др. Сплавы вторичные литейные АВ87, АК5М2; слябы плоские; заготовки цилиндрические

Прокат плоский из алюминиевых сплавов Амг2, Амг3, Амг6, АМц, 1105, Д16, Д19, Д20, 1163, САВ-1, 1561, 6060, 6063, гофрированный и рельефный лист

Профили алюминиевые прессованные; прутки круглые, квадратные, шестигранные; шины и трубы электротехнического назначения

Трубы тонкостенные холоднодеформированные круглые, квадратные, прямоугольные, сварные, ребристые для теплообменников

Поковки штампованные из углеродистых и легированных сталей, заготовки дисков для газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов на никелевой основе, штампованные заготовки поршней для карбюраторных и дизельных двигателей из высококремнистых алюминиевых сплавов

Прутки из сложнолегированных специальных жаропрочных сплавов на основе никеля

Раскислители для сталелитейной промышленности: ферротитан, ферроникель, ферровольфрам

Кухонную посуду штампованную алюминиевую, молочные фляги, бидоны, котлы

Радиаторы отопительные алюминиевые из прессованных элементов

Диски автомобильных колес, кованные из алюминиевых сплавов для любых типов отечественных и иностранных легковых автомобилей и мотоциклов, а также литые диски

142800, Московская область, г. Ступино, ул. Пристанционная, 19

Телефоны: код (264) из Московского региона, (09664) из других регионов

Директор по маркетингу и продажам алюминиевого проката	**4-70-12 (095) 262-70-10 доб. 144**
Управление продаж алюминиевого проката	**4-72-49, 4-70-41 (095) 262-70-10 доб. 226**
Отдел по размещению заказов	**4-71-60, (095) 262-70-10 доб. 258**
Отдел маркетинга	**4-75-20, (095) 262-70-10 доб. 208**
ООО «Торговый дом «Ступинская металлургическая компания»	**4-70-72 (095) 262-24-58 доб. 211**

Факс (095) 262-14-16; E-mail: info@smk.ru Сайт в интернете: www.smk.ru

НИИСУ

Федеральное Государственное Унитарное Предприятие
«Научно-исследовательский Институт
Стандартизации и Унификации»

разрабатывает и поставляет:

- **рукава с присоединительной арматурой на давление 5–500 атм;**
- **неразъемные термомеханические муфты для соединения трубопроводов, исключая пайку и сварку, что особенно важно для ремонтных работ;**
- **фторопластовые подшипники с нержавеющей металлофторопластовой лентой.**

Контактный телефон: **(095) 268-48-84**
Факс: **(095) 264-77-77**