



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

На правах рукописи

**МАМОНТОВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

**ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ВОДОРОДОМ НА  
СТРУКТУРУ И ПАРАМЕТРЫ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ  
ДЕФОРМАЦИИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО ТИТАНОВОГО  
СПЛАВА VT23**

Специальность 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка  
металлов и сплавов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Скворцова Светлана Владимировна

Москва – 2018

## Содержание

	Стр.
Введение .....	4
Глава 1 Состояние вопроса и постановка задач исследований.....	9
1.1. Общая характеристика ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавов.....	9
1.1.1. Титановый сплав BT23. Характеристика и области применения.....	9
1.2 Взаимодействие титана и его сплавов с водородом.....	13
1.2.1 Описание системы титан–водород.....	13
1.2.2 Взаимодействие титана и его сплавов с водородом .....	15
1.2.3 Наводороживающий и вакуумный отжиг титановых сплавов...	19
1.2.4 Влияние водорода на структуру и свойства титановых сплавов.....	23
1.2.5 Фазовые превращения в наводороженных титановых сплавах при термическом воздействии.....	27
1.2.6 Термоводородная обработка – основа водородной технологии титановых сплавов.....	29
1.3 Особенности пластической деформации титановых сплавов.....	35
1.3.1 Основные закономерности пластической деформации $\alpha$ - и $\beta$ -титана.....	35
1.3.2 Влияние водорода на пластическую деформацию титановых сплавов .....	41
1.3.3 Характерные типы кристаллической текстуры ( $\alpha+\beta$ ) - титановых сплавов при пластической деформации и отжиге.....	43
1.4 Сверхпластическая деформация титановых сплавов.....	48
1.4.1 Явление сверхпластичности металлов.....	48
1.4.2 Влияние структурных факторов на характеристики сверхпластичности.....	51
1.4.3 Сверхпластичность ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавов.....	58
1.4.4 Влияние водорода на характеристики сверхпластичности.....	65
1.5 Заключение по литературному обзору и постановка задач	

исследований.....	70
Глава 2 Объекты и методы исследования.....	72
2.1. Объекты исследования.....	72
2.2. Методы исследования.....	77
Глава 3 <b>Формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТ23 при обратимом легировании водородом.....</b>	<b>83</b>
3.1 Влияние температуры наводороживающего отжига и концентрации водорода на формирование фазового состава и структуры сплава ВТ23.....	83
3.2 Формирование фазового состава и структуры сплава ВТ23 при вакуумном отжиге.....	101
3.3 Термическая стабильность структуры и фазового состава сплава ВТ23 .....	111
3.4 Влияние термоводородной обработки на комплекс механических свойств сплава ВТ23 при нормальной температуре.....	125
Выводы по главе 3.....	130
Глава 4 <b>Формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТ23, дополнительно легированном водородом, при пластической деформации и последующем вакуумном отжиге.....</b>	<b>132</b>
4.1 Фазовый состав и структура листовых полуфабрикатов, полученных из плиты ВТ23, дополнительно легированной водородом.....	133
4.2 Формирование текстуры листовых полуфабрикатов из сплава ВТ23	142
Выводы по главе 4.....	151
Глава 5 Разработка технологии прокатки листовых полуфабрикатов из титанового сплава ВТ23 для сверхпластической формовки при пониженных температурах.....	152
Выводы по главе 5.....	159
Выводы по работе.....	160
Список литературы.....	162

## Введение

### Актуальность темы исследования

Водородные технологии титановых сплавов являются современными, динамично развивающимися способами получения материалов с уникальным сочетанием технологических и физико-механических свойств.

К настоящему времени работами в основном российских ученых накоплен большой опыт по использованию обратимого легирования водородом для эффективного управления структурой и свойствами титановых сплавов разных классов. Разработаны научные основы технологий термоводородной обработки, водородного пластифицирования и др., эффективность этих технологий доказана их успешным внедрением в производство.

Однако, несмотря на многочисленные фундаментальные и прикладные разработки в этом направлении, потенциальные возможности этих технологий далеко не исчерпаны. В настоящее время существует потребность в уточнении закономерностей фазовых и структурных превращений в системах сплав-водород, необходимом для обоснованного проектирования технологических процессов и надежного прогнозирования комплекса технологических и эксплуатационных свойств полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов. Одним из перспективных направлений развития водородных технологий является создание комплексных процессов получения и обработки полуфабрикатов из высокопрочных титановых сплавов с регламентированной структурой, технологическими и механическими свойствами.

Так, сочетание термоводородной обработки (ТВО) с пластической деформацией при производстве листовых полуфабрикатов из высокопрочных титановых сплавов с содержанием алюминия на уровне предельной растворимости обеспечит возможность получения в них регламентированной структуры и высокого уровня свойств. Листовые полуфабрикаты характеризуются сильной анизотропией физико-механических свойств. Однако влияние водорода на формирование структуры и текстуры в высокопрочных  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавах в

процессе пластической деформации и ТВО изучено недостаточно. Это не позволяет в полной мере использовать потенциальные возможности, например, сплава ВТ23 и водородных технологий для получения из листовых полуфабрикатов этого сплава высокопрочных изделий методами сверхпластической деформации. Так, в настоящее время для сверхпластической формовки используются листовые полуфабрикаты из сплава ВТ23, в которых содержание алюминия не превышает 5,5 масс.%. Это существенно ограничивает потенциальный ресурс прочности материала в изделиях. Поэтому разработка водородной технологии получения листовых полуфабрикатов из плиты сплава ВТ23, содержащей до 6,5 масс. % алюминия, обладающих повышенными показателями сверхпластической деформации и прочностными характеристиками за счет создания субмикроструктурной структуры, является актуальной научной и практической задачей.

**Цель** работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава, структуры, кристаллографической текстуры и механических свойств в титановом сплаве ВТ23, содержащем 6-6,5 % алюминия, при термоводородной обработке и пластической деформации и разработке на этой основе технологии получения и обработки листовых полуфабрикатов с регламентированной структурой для последующей сверхпластической деформации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить закономерности формирования фазового состава и структуры в титановом сплаве ВТ23 при легировании водородом.
2. Установить влияние режимов вакуумного отжига на формирование структуры и комплекс механических свойств при нормальной температуре в титановом сплаве ВТ23, легированном водородом.
3. Исследовать влияние изотермической выдержки при повышенных температурах на стабильность структуры после вакуумного отжига.
4. Изучить влияние температуры старения на структуру и свойства сплава ВТ23.

5. Исследовать влияние дополнительного легирования водородом на процессы текстурообразования в титановом сплаве ВТ23 при наводороживающем отжиге, пластической деформации и дегазации.
6. Установить влияние термоводородной обработки на структуру и показатели сверхпластической деформации листов из титанового сплава ВТ23.

**Научная новизна:**

1. Построена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав ВТ23–водород. Установлено, что при введении в сплав более 0,4 масс.% водорода вследствие развития  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения происходит перераспределение легирующих элементов, приводящее к образованию в частицах первичной  $\alpha$ -фазы микрообъемов с повышенным содержанием алюминия и выделению в них упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы на основе  $Ti_3Al$ . Определены температурно-временные параметры ее устойчивости: при температурах 450-550°C в течение не менее 100 часов, а при температурах 650-800 °C от 75 до 5 часов соответственно.

2. Установлено, что наводороживающий отжиг горячекатаной плиты из сплава ВТ23 приводит к переходу компонентов текстуры деформации  $\{100\}\langle 110 \rangle$  и динамической рекристаллизации  $\{110\}\langle 110 \rangle$   $\beta$ -фазы в компоненты кубической текстуры  $\{100\}\langle 110 \rangle$  вследствие развития  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения под действием водорода.

3. Показано, что при завершении наводороживающего отжига плиты из сплава ВТ23 до 0,6-0,8 % водорода в  $\beta$ - или  $(\alpha(\alpha_2)+\beta)$ -области последующая горячая прокатка и низкотемпературный вакуумный отжиг формируют в полученном листовом полуфабрикате субмикроструктурную структуру. Если наводороживание плиты завершается в  $\beta$ -области, то размер  $\alpha$ -частиц в полученном листе составляет 200-400 нм, если в двухфазной  $(\alpha(\alpha_2)+\beta)$ -области - то 200-1000 нм.

### **Теоретическая и практическая значимость:**

1. Доказана возможность создания в листовых полуфабрикатах из сплава ВТ23, содержащих до 6,5% Al, субмикроструктурной структуры, состоящей из некогерентных частиц  $\alpha_2$ -(Ti<sub>3</sub>Al) и обедненных алюминием  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз.

2. Разработана технология получения листового полуфабриката с субмикроструктурной структурой из горячекатаной плиты высокопрочного титанового сплава ВТ23, содержащего 6-6,5% Al, включающая наводороживающий отжиг до концентрации 0,6-0,8 масс. % водорода при температуре 800°C, соответствующей  $\beta$ -области, пластическую деформацию при 700°C с суммарной степенью обжатия не менее 80% и вакуумный отжиг при температуре 625°C. Технология обеспечивает наилучшие характеристики сверхпластичности (малые напряжения течения и наибольшее относительное удлинение).

3. Разработана схема сверхпластической формовки изделий из сплава ВТ23, включающая деформацию листовых полуфабрикатов в защитной атмосфере при температуре 750-800°C и последующую упрочняющую изотермическую обработку в вакууме при температурах 450-550°C в течение 4-10 часов, которая позволяет увеличить прочность материала в изделии с 800-900 МПа до 1100-1300 МПа.

### **Методология и методы исследования**

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, государственные стандарты РФ.

При выполнении работы были использованы современные методы исследования: металлографический, рентгеноструктурный анализы и электронная микроскопия, испытания на растяжение и сжатие, измерение твердости.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве ВТ23 при дополнительном легировании водородом.

2. Закономерности влияния температуры вакуумного отжига и изотермической выдержки на структуру и комплекс механических свойств листовых полуфабрикатов сплава ВТ23.

3. Закономерности формирования структуры и текстуры в сплаве ВТ23 при наводороживающем отжиге, пластической деформации и вакуумном отжиге.

4. Закономерности влияния водорода и температуры наводороживающего отжига плиты, температуры ее деформации на показатели сверхпластической формовки листов сплава ВТ23.

### **Степень достоверности результатов**

Все результаты получены на сертифицированном и поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения, испытания и измерения проводились в соответствии с требованиями ГОСТ, достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

### **Апробация результатов**

Материалы работы доложены на 15 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на Международных конференциях «Ti в СНГ» (Одесса, 2009 г., Львов, 2011 г., Донецк, 2013 г., Нижний Новгород, 2014 г., Каменск-Уральский, 2015 г.), 7-ом Международном аэрокосмическом конгрессе IAC-12 (Москва, 2012 г.), на XV Международной научно-технической уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2014 г.), на семи Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2014, 2015 г.г.), на XXXIII Туполевских чтениях (школа молодых ученых): Международная молодежная научная конференция (Казань, 2017г.).

## Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований

### 1.1 Общая характеристика ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавов

#### 1.1.1 Титановый сплав ВТ23. Характеристика и области применения

Сплав ВТ23 – деформируемый высокопрочный титановый сплав: средний химический состав характеризуется (в % масс.) алюминием (5,5), молибденом (2), ванадием (4,5), хромом (1) и железом (0,6). В отожженном состоянии относится к ( $\alpha+\beta$ )-классу титановых сплавов [1,2].

Следует отметить преимущественное влияние изоморфных  $\beta$ -стабилизаторов (молибден, ванадий) на структуру и свойства сплава в закаленном состоянии. Характер взаимодействия титана с этими легирующими элементами в условиях проведения закалки можно проиллюстрировать участком диаграммы, изображенным на рисунке 1.1.

Количество изоморфных  $\beta$ -стабилизаторов в сплаве ВТ23 отвечает области концентраций от  $C_1$  до  $C'_{кр}$  (рисунок 1.1), то есть ВТ23 является сплавом мартенситного класса: приобретает структуру мартенсита  $\alpha''$  при закалке из  $\beta$ -области [1, 3, 4,5, 6-11]. При старении закаленного сплава ВТ23 происходит распад мартенситной фазы  $\alpha''$  с образованием  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз равновесного состава. Процесс распада в данном случае сопровождается значительным упрочнением и увеличением твердости [13-18]. Упрочнение происходит не только из-за дисперсионного твердения, вызванного обеднением  $\alpha''$ -фазы легирующими элементами, но и вследствие упрочнения матрицы [2,3, 19-23].

Таким образом, упрочняющая термическая обработка сплава ВТ23 заключается в закалке, начиная с температур 780—800 °С (может проводиться как в воде, так и на воздухе), и старении при 450—550 °С в течение 4—10 ч [22-30]. Результаты определения механических свойств показали, что после старения при температуре 450°С в течение 4 часов предел прочности  $\sigma_s$  составляет 1430МПа, а значение предела текучести  $\sigma_{0,2}$  соответствует 1360МПа; после старения при

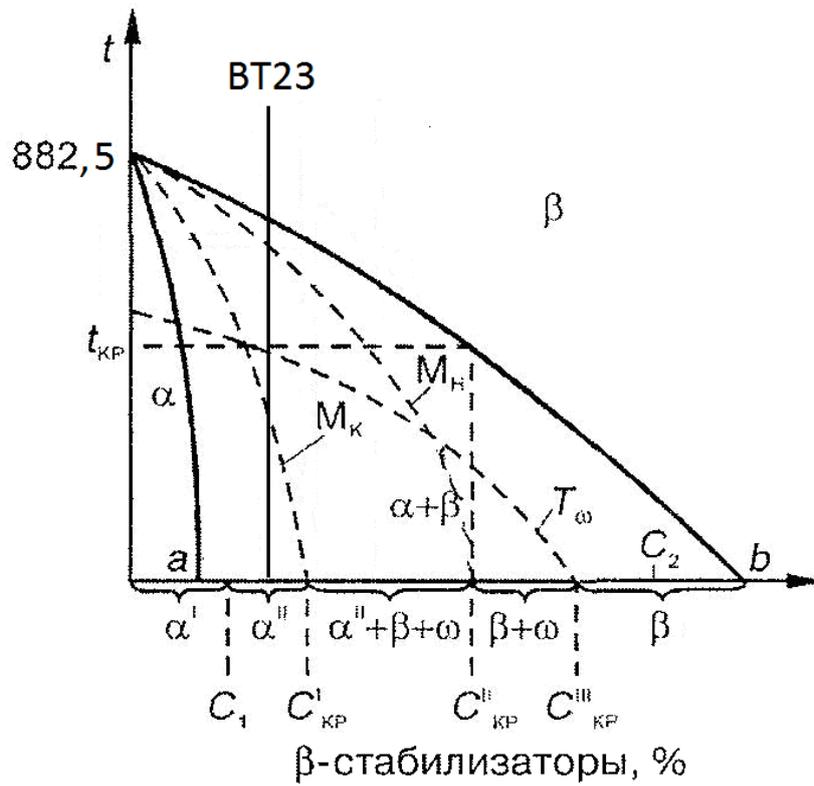


Рисунок 1.1 - Схема, характеризующая принадлежность титанового сплава VT23 в закаленном состоянии к классу  $(\alpha+\beta)$ -сплавов мартенситного класса [1, 3, 4, 11]

температуре 550°C в течение 1 часа  $\sigma_B=1230\text{МПа}$ ,  $\sigma_{0,2} = 1150\text{МПа}$  [14]. Более высокий уровень прочностных характеристик после старения при 450°C, по сравнению со старением при 550°C, обусловлен большей дисперсностью  $\alpha_{\text{неравн.}}$  и более высоким уровнем микронапряжений [14, 25- 31].

Отжиг титановых сплавов ( $\alpha+\beta$ )-класса, в частности, сплава ВТ23, сочетает элементы отжига первого рода, основанного на рекристаллизационных процессах, и отжига второго рода, основанного на фазовой перекристаллизации [3, 14-16, 23, 25,41-44]. В зависимости от температуры отжига изменяется тип ( $\alpha+\beta$ )-структуры сплава, а, следовательно, и комплекс механических свойств [14]. При температуре отжига в интервале 800-830°C сплаву отвечает глобулярная структура с размером глобулей  $\alpha$ -фазы  $D_\alpha = 1.4 \div 1.7\text{мкм}$ ; в интервале 890-970°C – пластинчатая структура, характеризующаяся шириной и длиной пластин  $\alpha$ -фазы:  $2h_\alpha = 5 \div 9\text{мкм}$ ,  $l_\alpha = 40 \div 70\text{мкм}$ ; промежуточный характер структура сплава получает после отжига в интервале температур 830-890°C – глобулярно-пластинчатая структура с параметрами  $D_\alpha = 1.0 \div 1.4\text{мкм}$ ,  $2h_\alpha = 2 \div 4\text{мкм}$ ,  $l_\alpha = 20 \div 40\text{мкм}$ . Исследования показали, что в отожженном состоянии сплав ВТ23 имеет минимальный уровень прочности и пластичности при пластинчатой рекристаллизованной структуре ( $\sigma_s = 1000\text{МПа}$ ,  $\sigma_{0,2} = 900\text{МПа}$ ,  $\delta = 16\%$ ), а максимальный – при глобулярной полигонизованной или рекристаллизованной структуре с размером глобулей 1.4 – 1.7 мкм ( $\sigma_s = 1000\text{МПа}$ ,  $\sigma_{0,2} = 980\text{МПа}$ ,  $\delta = 22\%$ ).

Сплав ВТ23 отличается высокой технологической пластичностью, что позволяет при изготовлении из него деталей применять вытяжку, отбортовку и другие операции обработки давлением [1,4,12,25,32]. Сплав хорошо подвергается ковке и штамповке. Он хорошо сваривается, однако существует ряд особенностей сварки этого сплава [11,12,25]: для многокомпонентного сплава ВТ23 нецелесообразно применять методы сварки с глубоким проплавлением. Его сварные соединения требуют обязательного отжига после сварки и именно в этом состоянии могут быть наиболее успешно применены. В состоянии же после сварки швы сплава ВТ23 малопластичны при всех методах сварки титана. Сварные конструкции из сплава ВТ23 необходимо отжигать при 750°C с охлаждением в

печи до 400°C, а затем на воздухе, что позволяет приблизить свойства сварных соединений к свойствам основного металла [26,27].

Применение сплава ВТ23 в качестве конструкционного материала обеспечивается комплексом механических свойств, получаемых изделием при различных видах термической обработки, обработки давлением и т. д. [15,16,18,25]. Из сплава ВТ23 изготавливают все виды полуфабрикатов с гарантировано высоким уровнем механических свойств: фольгу и ленту (0,08—1,00 мм) плиты ковано-катаные (11—160 мм), штамповки (до 1,5 т), поковки (до 3,5 т), прутки катаные (диаметром 25—150 мм), профили, горячекатаные и холоднокатаные трубы. Из сплава ВТ23 могут быть изготовлены все конструкции самолета: от сотовых паяных панелей из фольги и обшивки из листов до балок, лонжеронов, шпангоутов из плит, поволоков и штамповок. Данный сплав следует рассматривать как универсальный свариваемый сплав широкого применения. Он технологичен при обработке резанием и давлением, энергетически малоемкий и имеет сравнительно невысокую стоимость.

Поковки и штамповки из сплава ВТ23 массой до 3,5 т широко применяли при создании конструкций ракет, определивших баланс сил в ядерном соревновании. Данный сплав отличается широким интервалом рабочих температур (от -196 до 400°C), его успешно применяют в космосе при -130 °C, а также в сосудах высокого давления при -196°C. Сплав ВТ23 применен в конструкциях космических аппаратов, длительно работающих при температуре до 400°C и кратковременно — при 500 – 600°C. В частности, ВТ23 использовался как высокопрочный материал для изготовления деталей для орбитального корабля "Буран", а именно: шпангоутов, узлов стыковки с ракетой, обшивки крыльев. В последнем случае особое внимание уделялось антикавитационным свойствам сплава [26-29]. Он может быть рассмотрен для изготовления лопаток и других деталей вентилятора двигателя, особенно при создании пустотелых и композиционных лопаток. Важнейшим достижением, безусловно, следует считать создание из сплава ВТ23 гетерогенной брони для бронезилетов, спасшей жизнь тысячам наших военнослужащих в горячих точках планеты.

## 1.2 Взаимодействие титана и его сплавов с водородом

### 1.2.1 Описание системы титан–водород

В основе водородной технологии титановых сплавов лежат фазовые и структурные превращения в системе титан–водород. Диаграмма состояния Ti - H была предметом многочисленных исследований [3,12,13,17,33-41]. Из-за разной чистоты исходного титана и различий в методике проведения экспериментов долгое время не удавалось прийти к единому виду диаграммы состояния системы «титан-водород». На рисунке 1.2 представлена диаграмма этой системы, имеющая обобщенный характер по результатам многочисленных исследований.

Взаимодействие водорода с металлами включает в себя следующие стадии [12-14,32,34,35]:

- 1) массоперенос водорода в газовой фазе;
  - 2) физическую адсорбцию водорода на поверхности металла;
  - 3) хемосорбцию водорода на поверхности;
  - 4) переход водорода из поверхностного слоя в приповерхностный слой;
  - 5) диффузию атомов водорода в объеме металла с образованием твердого раствора атомарного водорода;
- а)
- б) Формирование гидридов.

В системе Ti – H обнаружены следующие фазы:

$\alpha$  – твердый раствор водорода в  $\alpha$ -фазе;

$\beta$  – твердый раствор водорода в  $\beta$ -фазе  $\delta$  – гидрид с гранецентрированной кубической решеткой;

$\epsilon$  – гидрид с тетрагонально искаженной гранецентрированной решеткой с соотношением осей  $c/a < 1$ ;

$\gamma$  – метастабильный гидрид с гранецентрированной решеткой с соотношением осей  $c/a < 1$ .

Растворимость водорода в  $\alpha$ -модификации титана сильно уменьшается с

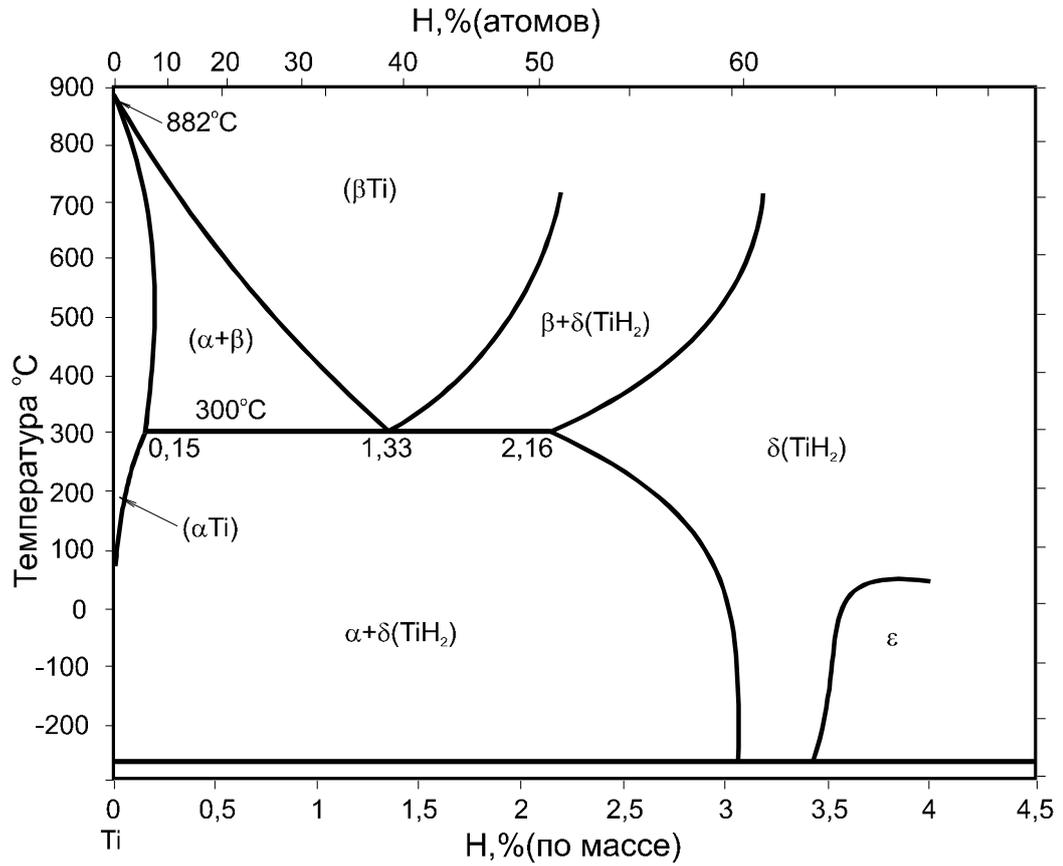


Рисунок 1.2 - Диаграмма состояния системы титан–водород [12] (изобары равновесного давления водорода не указаны)

понижением температуры. При этом из пересыщенного  $\alpha$ -раствора выделяются  $\gamma$ -гидриды преимущественно пластинчатой формы.

При пластинчатой структуре титана гидриды выделяются по границам  $\alpha$ -пластин. Растворимость водорода в  $\alpha$ -титане при комнатной температуре считают равной 0.002-0.0055% масс. [3, 40]. Водород практически не влияет на периоды решетки  $\alpha$ -фазы.

Растворы водорода в  $\beta$ -фазе обладают широкой областью гомогенности. Водород, как было указано выше, относится к эвтектоидообразующим  $\beta$ -стабилизаторам, он сильно понижает температуру  $\beta/(\alpha+\beta)$ -перехода (точку  $A_3$ ) и расширяет температурный интервал существования  $\beta$ -фазы. С увеличением содержания водорода периоды решетки  $\beta$ -фазы возрастают [1, 3, 13,14].

При комнатной температуре однофазная область, представленная  $\delta$ -гидридом, простирается от  $TiH_{1.5}$  до  $TiH_{1.90}$  (рисунок 1.2) [12-14,40]. Гидрид  $\delta$  имеет структуру типа  $CaF_2$ , в которой атомы титана занимают узлы ГЦК решетки, а атомы водорода расположены в тетраэдрических междоузлиях.

Гидрид  $\epsilon$  образуется из  $\delta$ -гидрида ниже критической температуры по типу фазовых превращений второго рода [12-14]. Это превращение происходит путем непрерывного сжатия кубической элементарной ячейки вдоль оси [001] и расширения вдоль двух других осей [010] и [100].

Метастабильный  $\gamma$ -гидрид, имеющий состав  $TiH$  выделяется в форме тонких плоских или слегка изогнутых пластин из  $\alpha$ -титановой матрицы при ее пересыщении водородом [3, 12-14,40-43]. Гидрид  $\gamma$  образуется при малых концентрациях водорода

### **1.2.2 Взаимодействие титана и его сплавов с водородом**

Взаимодействие водорода с металлами, начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз как и любой другой сорбционный процесс. Существует условное деление адсорбции на физическую и химическую (или хемосорбцию). Действие сил Ван-дер-Ваальса между молекулами газа и поверхностью металла, при которых не происходит никакого обобществления и переноса электронов между молекулой и твердым телом, обуславливает физическую адсорбцию. При

таким виде адсорбции молекула газа не диссоциирует на атомы. Силы химического сродства между молекулами газа и атомами металла адсорбция вызывают химическую адсорбцию, при которой молекулы газа и атомы металла обмениваются электронами с образованием ковалентной или ионной связи (или и той и другой) [44-48].

Для титана характерна очень быстрая смена стадии физической адсорбции хемосорбцией, в связи с тем, что титан обладает не только высокой адсорбционной способностью, но и значительным химическим сродством по отношению к водороду [49-56]. При хемосорбции молекулы водорода распадаются на атомы и диффундируют вглубь металла, причем из-за их высокой диффузионной подвижности поглощение начинается при довольно низких температурах. Так, иодидный титан при травлении в нагретой соляной кислоте может за 16 минут поглотить  $5 \text{ см}^3$  водорода на 1 мг титана [57-61], а иодидный титан с активированной поверхностью поглощает водород в тех же объемах уже при комнатной температуре. Титан технической чистоты без заметной оксидной пленки на поверхности начинает поглощать водород при температурах выше  $250^\circ\text{C}$  [59].

Необходимо отметить, что наряду со значительным объемом поглощаемого водорода само поглощение происходит с очень высокой скоростью. Образование гидридной пленки на поверхности титана вследствие протекания процессов хемосорбции не сказывается на данной скорости поглощения. Хотя высокая скорость поглощения определяется, не диффузионной подвижностью атомов водорода, а скоростью поступления водорода к поверхности металла, т. е. скоростью массопереноса в газовой фазе [59].

Лимитирующей стадией дальнейшего взаимодействия водорода с титаном является объемная диффузия, скорость которой определяется коэффициентом диффузии. Как и для других элементов, температурная зависимость коэффициента диффузии водорода  $D$  в металлах описывается уравнением Аррениуса [59]:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (1.1)$$

где

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$Q$  – энергия активации диффузии;

$D_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Значения  $D_0$  и  $Q$  при диффузии водорода в титане и его сплавах приведены в таблице 1.1. Скорость диффузии водорода в титане на порядок выше скоростей диффузии других атомов внедрения (кислорода, азота) [61] и на несколько порядков выше скоростей диффузии атомов замещения [62].

Известно, что с ростом температуры коэффициент диффузии водорода в титане возрастает. Так же существует зависимость скорости диффузии водорода от примесей – у технически чистого титана она примерно в два раза меньше, чем у иодидного титана [61].

Таблица 1.1- Параметры диффузии элементов замещения в титане [23]

Порядковый номер элемента	Элемент	Температура, °C	Предэкспоненциальный множитель $D_0$ , см <sup>2</sup> /с	Энергия активации диффузии $Q$ , кДж/моль
Диффузия в $\alpha$ -титане				
13	Al	600–850	$9,0 \cdot 10^{-5}$	99,3
25	Mn	600–850	$5,5 \cdot 10^{-2}$	174,9
26	Fe	700–850	$1,2 \cdot 10^{-4}$	110,6
Диффузия в $\beta$ -титане				
13	Al	980–1250	$1,4 \cdot 10^{-5}$	91,8
23	V	900–1250	$6,0 \cdot 10^{-3}$	165,9
25	Mn	930–1650	$9,8 \cdot 10^{-3}$	207,0
26	Fe	900–1200	$5,6 \cdot 10^{-3}$	130,5
42	Mo	900–1100	$2,8 \cdot 10^{-4}$	139,1

Влияние легирующих элементов замещения проявляется во влиянии не только на диффузионную подвижность водорода в титане, но и на состояние

поверхностного слоя. Уменьшение скорости и объема поглощения происходит вследствие модифицирования поверхностного слоя, что сказывается на параметрах объемной диффузии, как стадии, протекающей после адсорбции. Так, алюминий сильно уменьшает коэффициент диффузии атомов водорода в  $\alpha$ -фазе, затрудняет зарождение гидридов и способствует образованию пересыщенных относительно водорода твердых растворов [59].

Объем поглощаемого водорода и скорость поглощения объединим термином «интенсивность поглощения». На основании проведенного анализа литературных данных ниже приведены основные факторы, оказывающие влияние на интенсивность поглощения водорода титаном.

1. *Состояние поверхности.* Этот параметр справедлив для всех без исключения поверхностных процессов, в т. ч. для адсорбции водорода титаном. Чем более развита поверхность, тем больше интенсивность поглощения.

2. *Наличие оксидной пленки на поверхности.* Отрицательное влияние оказывает на интенсивность поглощения высокая склонность титана к самопассивации. Сплошная оксидная пленка непроницаема для атомов водорода в отличие от пористой гидридной пленки. Практически полностью тормозит взаимодействие увеличивающаяся толщина оксидной пленки с увеличением температуры и длительности нагрева в кислородосодержащей атмосфере. Обратный процесс становится возможным лишь при температурах выше  $600^{\circ}\text{C}$ , когда оксидная пленка растворяется. Следует отметить и положительное влияние окисленного слоя – его образование дает возможность нагревать изделия из титана и его сплавов до  $700^{\circ}\text{C}$  в процессе эксплуатации, не опасаясь развития водородной хрупкости, т. к. окисленный поверхностный слой играет роль защитной поверхности, которая предохраняет изделие от контакта с окружающей водородосодержащей средой.

3. *Давление водорода.* С повышением давления газообразного водорода скорость поглощения его титаном увеличивается.

4. *Температура.* Рост температуры обуславливает увеличение диффузионной подвижности водорода и появление  $\beta$ -фазы, скорость диффузии водорода в которой значительно больше, чем в  $\alpha$ -фазе (см. таблицу 1.1), соответственно, с увеличением объемной доли  $\beta$ -фазы интенсивность поглощения возрастает.

5. *Примеси.* Кислород и азот, растворенные в титане, задерживают поглощения водорода, но при этом они увеличивают растворимость водорода как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -фазе.

6. *Морфология структуры.* С уменьшением размеров зерна скорость взаимодействия титана с водородом возрастает. Кроме того, образцы с пластинчатой структурой значительно более интенсивно поглощают водород, чем образцы с равноосной структурой.

7. *Время.* С течением времени интенсивность поглощения водорода непостоянна. Согласно монографии [59], в ходе процесса наводороживания поглощение водорода существенно интенсифицируется по мере увеличения объемной доли  $\beta$ -фазы вследствие её стабилизации водородом.

### **1.2.3 Наводороживающий и вакуумный отжиг титановых сплавов**

Водород можно ввести в титановые сплавы в процессе плавки или в литые и деформированные заготовки. Наводороживание титана и его сплавов возможно только в твердом состоянии. Такая особенность данной группы сплавов связана с относительно низкой растворимостью водорода в жидком титане (0,1%), наводороживание до оптимальных с точки зрения водородной технологии концентраций (0,3–0,6%) практически неосуществимо вследствие необходимости создания очень большого давления атмосферы водорода (9–36 атм.) в процессе плавки [59].

Взаимодействие твердого титана и водорода возможно вне зависимости от вида последнего. Так, водород активно поглощается титаном из таких сред, как соляная, серная кислоты, водяной пар, углеводороды, гидриды [61].

Однако при наводороживании титана в указанных средах сложно контролировать концентрацию введенного водорода. Помимо этого, Кроме того, происходит замедление протекания процесса вследствие образования кислородосодержащего поверхностного слоя в образцах.

С точки зрения оптимизации скорости процесса и контроля концентрации водорода в образцах наиболее эффективным является метод Сивертса [59], в основе которого лежит наводороживание в среде газообразного молекулярного водорода,

где исключен контакт образца с кислородом.

Данный способ может быть реализован в установке Сивертса, устройство и принцип работы которой будут описаны в главе 2 «Объекты и методы исследования».

Процесс насыщения водородом в установке Сивертса базируется на установлении уже при температурах ниже 400°C обратимого равновесия между внутренним давлением в твердом растворе и внешним давлением газообразного водорода вследствие высокой диффузионной подвижности водорода в титане. Подобное явление позволяет изменять содержание водорода в компактном образце варьируя внешнее давление. Соответственно, главным преимуществом процесса Сивертса является возможность контролировать концентрацию вводимого водорода.

В наводороживающей системе между металлом и молекулярным водородом устанавливается равновесие, соответствующее уравнению Борелиуса [12].:

$$p = \psi C^2 e^{\frac{\Delta \bar{H}}{RT}}, \quad (1.2),$$

где

$p$  – равновесное давление водорода;

$\psi$  – коэффициент, зависящий от энтропии;

$C$  – концентрация водорода;

$\Delta \bar{H}$  – энтальпия растворения водорода в металле в расчете на моль  $H_2$

(величина всегда отрицательная, т.к. реакция взаимодействия титана с водородом экзотермическая);

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

При постоянной температуре уравнение Борелиуса принимает форму закона Сивертса:

$$C = const \sqrt{p} \quad (1.3)$$

Уравнение Сивертса (1.3) с достаточной для практики точностью описывает равновесное давление водорода в титановых сплавах, соответствующее заданной концентрации. Таким образом, для практического осуществления процесса

наводороживания в установке Сивертса нужно оценить давление водорода, которое необходимо для обеспечения заданной его концентрации в заготовке.

Наводороживание до относительно больших концентраций водорода осуществляют в несколько стадий по двум причинам: давление в стандартной аппаратуре Сивертса не может превышать 0,1 МПа; процесс поглощения водорода экзотермический и сопровождается разогревом поверхности, поэтому одновременное введение больших порций водорода может привести к пережогу.

Для введенного в заготовки водорода даже при комнатной температуре характерна заметная подвижность. При этом атомы водорода скапливаются в важных для деформации плоскостях скольжения и двойникования и затрудняют перемещение дислокаций. Это приводит к уменьшению способности металла к деформации независимо от её скорости [61]. При достижении предельной растворимости водорода в  $\alpha$ -фазе она становится нестабильной по отношению к гидриду ( $\gamma$ ), который выделяется преимущественно в виде пластин вдоль наиболее плотноупакованных плоскостей, что полностью тормозит движение дислокаций, в результате чего пластичность резко снижается и возникает хрупкое разрушение. Разрушение распространяется по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей вследствие их слабого сцепления. Также, из-за большого удельного объема гидридов по сравнению с основным металлом (плотность гидрида  $TiH_{1,99}$  меньше плотности титана на 16,7% [30]) в пластинах присутствуют растягивающие напряжения, облегчающие распространение трещин вдоль гидридов [44,58].

Описанное явление получило название *водородной хрупкости*, и было обнаружено уже в первые годы практического применения титана. К водородной хрупкости оказались наиболее склонны  $\alpha$ - и особенно псевдо- $\alpha$ -титановые сплавы, содержащие небольшое количество  $\beta$ -фазы.

Следует отметить, что водородная хрупкость в титановых сплавах в наиболее опасной форме проявляется при замедленном разрушении. Это состояние, при котором металл находится под действием постоянного или мало изменяющегося во времени напряжения. Собственно разрушение сводится к тому, что в поле напряжений перед вершиной трещины создается концентрация водорода, приводящая к выделению хрупких гидридов [44,58]. Концентрация образуется за счет направленной диффузии.

На завершающем этапе водородной технологии проводят отжиг в вакууме для удаления водорода до безопасных концентраций, при которых развитие водородной хрупкости в процессе эксплуатации заведомо исключено [13,59].

Вакуумный отжиг основан на обратимости взаимодействия титана и его сплавов с водородом; при этом под обратимостью понимается возможность именно обратимого изменения концентрации, а не структурного состояния [59]. Конечная концентрация водорода после вакуумного отжига должна быть несколько меньше максимально допустимой концентрации, которая в свою очередь принимается в  $n$  раз меньше критической концентрации, выше которой развивается водородная хрупкость. Коэффициент  $n$  называют *коэффициентом запаса*; для промышленных сплавов титана он лежит в пределах 1,3–3,0 и зависит от класса сплава. Критическая концентрация водорода не превышает, как правило, 0,01% независимо от класса сплава [44].

Выбор температуры вакуумного отжига обусловлен двумя условиями. Во-первых, она не должна быть ниже 550–600°C: растворение оксидной пленки, препятствующей диффузии водорода на поверхность, происходит только выше этих температур. Во-вторых, температура вакуумного отжига определяется конкретным режимом водородной технологии. В большинстве случаев она не должна превышать температуру  $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода (точку  $A_{c3}$ ), нагрев выше которой может привести к формированию в процессе охлаждения  $\beta$ -превращенной пластинчатой структуры, что сопровождается снижением пластических свойств и сопротивления усталости [59].

Начальная концентрация водорода, сечение отжигаемых полуфабрикатов и многое другое влияют на длительность вакуумного отжига. При подборе времени выдержки следует помнить, что выделение водорода из металла наиболее интенсивно в начальные моменты дегазации, что требует ступенчатого нагрева с промежуточными выдержками. Термоциклирование или удаление водорода в потоке аргона может помочь избежать осложнений процесса отжига [13,59].

Коробление – сложность, сопровождающая прокаливание в вакууме, обусловлена следующими причинами [59]:

а) снятием остаточных напряжений, сформировавшихся в процессе предыдущих технологических операций водородной технологии;

- б) термическими напряжениями, обусловленными слишком большими скоростями нагрева и охлаждения при отжиге;
- в) объемными изменениями, обусловленными фазовыми превращениями.

Поэтому скорость нагрева не должна превышать в среднем 40–80 град/ч в зависимости от разнотолщинности изделий в садке.

#### **1.2.4. Влияние водорода на структуру и свойства титановых сплавов**

Введение водорода в титановые сплавы приводит к глубоким структурным изменениям, которые оказывают существенное влияние на свойства материала. Систематизированное изучение и обобщение обусловленных водородом изменений фазового состава, структуры и свойств титановых сплавов привело к выделению нового научного направления – водородной технологии титановых сплавов [59].

В основе водородной технологии лежат три основных положения:

- а) обратимость взаимодействия металлов с водородом;
- б) возможность управления фазовыми и структурными превращениями путем временного легирования сплавов водородом;
- в) существенное влияние водорода на механические и физико-химические свойства металлов и сплавов.

Обратимость легирования – возможность контролируемого введения и удаления водорода. Однако это сопровождается необратимым изменением фазового и структурного состояния сплава. Безусловно, традиционными способами термической обработки и пластической деформации невозможно добиться таких широких возможностей управления структурой и свойствами титановых сплавов. Основная задача водородной технологии – осуществление рационального подбора температурно-концентрационных параметров наводороживания и вакуумного отжига титановых сплавов с целью достижения положительных эффектов, основанных на обратимом легировании водородом [59,61].

Для разработки технологических процессов, использующих обратимое легирование водородом, необходимо в первую очередь иметь информацию о механизме и кинетике фазовых и структурных превращений, происходящих в титановых сплавах при дополнительном легировании водородом.

Традиционно диаграммы состояния используют для описания фазовых равновесий в металлических системах. Диаграмма состояния описывает равновесное состояние, соответственно, термин «*диаграмма состояния*» не может быть применен для описания водородосодержащих металлических систем. Вследствие сильной диффузионной подвижности атомов водорода и металлических компонентов сплава в системах сплав–водород реальное равновесие устанавливается не всегда; иными словами, водород находится в «равновесии» с неравновесными фазами. Академик РАН А.А. Ильин предложил [13] называть экспериментально построенные диаграммы систем сплав–водород «*температурно-концентрационными диаграммами фазового состава*». Такие диаграммы характеризуют условно-равновесное состояние, достигаемое при определенных кинетических параметрах воздействия на систему, и отражают последовательность изменения фазового состава и температурно-концентрационных границ фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе титана при дополнительном легировании их водородом. Эти, а также некоторые другие диаграммы будут более подробно рассмотрены в следующем разделе.

Легирование титановых сплавов водородом сопровождается изменением качественного фазового состава, а также количественным изменением объемных долей и химического состава фаз. Водород оказывает сильное  $\beta$ -стабилизирующее действие, растворяясь в  $\beta$ -фазе, приводящее к увеличению количества  $\beta$ -фазы в отожженных и закаленных образцах. Этот эффект имеет очень важное практическое значение, т. к. позволяет перевести однофазные  $\alpha$ - и псевдо- $\alpha$ -сплавы в двухфазное  $\alpha+\beta$ -состояние и реализовать некоторые схемы упрочняющей термической обработки, которые были принципиально неприменимы к однофазным сплавам.

Очевидно, увеличение количества  $\beta$ -фазы в двухфазных  $\alpha+\beta$ -сплавах, согласно закону сохранения массы, неизбежно сопровождается её обеднением  $\beta$ -стабилизаторами. Установлено, что легирование водородом не влияет на основной химический состав сплава, и при увеличении количества  $\beta$ -фазы сосредоточенные в ней  $\beta$ -стабилизаторы приходятся уже на больший объем, вследствие чего концентрация их становится меньше. Впервые перераспределение легирующих

элементов между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами при наводороживании было обнаружено на сплаве ВТ23 [13,45,62].

Стабилизация  $\beta$ -фазы приводит к непосредственному влиянию водорода на химический состав  $\alpha$ -фазы следующим образом: с пропорциональным увеличением количества  $\beta$ -фазы объемная доля  $\alpha$ -фазы уменьшается, в связи с чем последняя обогащается основным  $\alpha$ -стабилизатором – алюминием, а также растворенными в ней нейтральными упрочнителями. При этом концентрация алюминия может достичь таких значений, когда возможно образование упорядоченной фазы  $\alpha_2$  на основе интерметаллида  $Ti_3Al$ . Образование сверхструктуры  $\alpha_2$  в отдельных микрообъемах обогащенной алюминием  $\alpha$ -фазы происходит по механизму фазовых превращений второго рода, и имеет упорядоченную г. п. структуру типа  $DO_{19}$ . Параметры элементарной ячейки  $\alpha_2$ -фазы связаны с параметрами  $\alpha$ -фазы следующими соотношениями:  $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha}$ ,  $c_{\alpha_2} = c_{\alpha}$ . Увеличение дальнего порядка и повышение критической температуры, выше которой дальний порядок полностью разрушается – следствие влияния водорода на стабильность  $\alpha_2$ -фазы [54]. Согласно [54,60], только у сплавов, содержащих нейтральные упрочнители (Sn, Zr) и не менее 6% Al, что соответствует  $[Al]_{\text{экв}} \geq 9\%$ , возможно выделение  $\alpha_2$ -фазы.

Уменьшение диффузионной подвижности атомов компонентов есть один из важнейших эффектов, обусловленных водородом. В работе [32] описан прямой эксперимент, показывающий, что увеличение концентрации водорода в сплаве ВТ6 от 0,006 до 1,2 % (по массе) снижает коэффициенты диффузии алюминия и ванадия в  $\beta$ -фазе титана примерно в 4 и 3 раза соответственно. Более детальных исследований по влиянию водорода на диффузионную подвижность атомов основных легирующих элементов пока проведено не было.

Безусловно, влияние на диффузию водорода оказывают непосредственно сами легирующие элементы. Основываясь на [57], можно утверждать: алюминий сильно уменьшает диффузионную подвижность атомов водорода в  $\alpha$ -фазе, затрудняет зарождение  $\gamma$ -гидридов и способствует образованию пересыщенных относительно водорода твердых растворов. Следственно, частным случаем уменьшения склонности  $\alpha$ -титановых сплавах к водородной хрупкости является

увеличение содержания алюминия в них [44].

Растворение водорода в  $\beta$ -фазе приводит к увеличению её атомного объема ( $\Omega_\beta$ ), в то время как атомный объем  $\alpha$ -фазы ( $\Omega_\alpha$ ) практически не меняется, т. к. растворимость водорода в ней ничтожно мала. Размерное несоответствие исходной и новой фазы называют *объемным эффектом превращения* ( $\Delta$ ) и рассчитывают по формуле [42]. :

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Omega_\alpha - \Omega_\beta}{\Omega_\beta} \cdot 100\% , \text{ где } \Omega_\alpha = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 c , \quad \Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2} \quad (1.4)$$

Объемный эффект  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при наводороживании существенно изменяется по абсолютному значению. Так, при введении водорода в  $\alpha + \beta$ -сплавы наблюдаются следующие закономерности изменения объемного эффекта [59]. Рост атомного объема  $\beta$ -фазы происходит при концентрациях водорода до 0,3% из-за уменьшения объемного эффекта. При больших концентрациях объемный эффект становится отрицательным и возрастает по модулю с ростом степени наводороживания, в связи с уходом избытка водорода в гидридные фазы  $\gamma$ /или  $\delta$ , выделяющиеся при пересыщении водородом  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз соответственно. Кроме того, выделение гидридов само по себе сопровождается значительными объемными эффектами, т. к. плотность гидрида титана  $TiH_x$  существенно меньше плотности титана (на 13–17% в зависимости от состава гидрида).

Таким образом, водород – отличный инструмент для изменения величины и знака объемных эффектов полиморфного и гидридного превращений в титановых сплавах. Объемные несоответствия определяют упругую энергию межфазной границы, которая в свою очередь влияет на морфологию структурных составляющих. Известно [44,55], что зарождение и рост новой фазы в глобулярной форме обеспечивают малые объемные эффекты фазовых превращений, в свою очередь большие объемные эффекты приводят к формированию пластинчатой структуры. Подобные закономерности имеют большое значение для практики термоводородной обработки.

### **1.2.5 Фазовые превращения в наводороженных титановых сплавах при термическом воздействии**

Температура, давление и концентрация - основные макропараметры любой термодинамической системы. Влияние каждого из параметров или их совокупности зависит от особенностей системы. Например, давление практически не влияет на фазовые равновесия в металлических системах. Так, если металлическая система является закрытой (например, система «титановый сплав–молекулярный водород» в процессе наводороживания в установке Сивертса), на фазовые превращения влияют два параметра – температура и давление водорода; при этом следует отметить, что давление водорода определяет концентрацию, и не оказывает качественного влияния на сам процесс взаимодействия металла с водородом – рано или поздно в системе установится равновесие и парциальное давление водорода внутри образца и вне его станет одинаковым (равновесным) – это не позволяет считать давление водорода термодинамическим параметром, влияющим на состояние системы. Давление водорода может оказывать лишь количественное влияние на процесс поглощения, ускоряя или замедляя его.

Наводороженный титановый образец, помещенный в печь с воздушной атмосферой, с некоторыми допущениями также можно считать закрытой системой– при этом водород не диффундирует за пределы образца (вследствие образования оксидной пленки на его поверхности), а, следовательно, и нет обмена веществом. И таким образом здесь определяющими параметрами являются температура и скорость нагрева/охлаждения при условии постоянной концентрации водорода являются. Принимая во внимание большую разницу в коэффициентах диффузии водорода и основных легирующих элементов, а также их взаимное влияние на диффузионную подвижность, следует рассматривать скорость охлаждения как параметр, зависящий от концентрации водорода.

Описанный выше пример закрытой металлической системы является типичным в практике термической обработки металлов. При термическом воздействии в любых металлических системах, в т. ч. и на основе титана, в предельных случаях возможно формирование двух видов структур [ 32, 46-48]. В структуре первого вида присутствуют метастабильные фазы, химический состав

которых соответствует составу исходной  $\beta$ -фазы. Зарождение новых фаз при этом возможно только гомогенно сдвиговым путем, а конечная структура формируется по бездиффузионному механизму и мартенситной кинетике путем перемещения когерентной межфазной границы. Структура второго типа содержит равновесные фазы, состав которых соответствует равновесной диаграмме состояния. В данном случае зарождению новых фаз характерен гетерогенный сдвиговой путь, причем рост новых фаз контролируется диффузией и происходит путем движения некогерентной границы [13].

Формирование того или иного типа структуры зависит при прочих равных условиях от скорости охлаждения. Согласно [13] можно выделить две критические скорости охлаждения – первую ( $V_{кр}^{(1)}$ ) и вторую ( $V_{кр}^{(2)}$ ). Соответственно формирование структуры первого типа (содержит  $\alpha'$ - или  $\alpha''$ -мартенсит в зависимости от системы легирования и концентрации введенного водорода) происходит при охлаждении наводороженных титановых сплавов со скоростью больше первой критической, а при охлаждении со скоростью меньше второй критической – формирование структуры второго типа (представлена фазами равновесного состава –  $\alpha_p$  и/или  $\beta_p$ ). В интервале скоростей  $V_{кр}^{(2)} - V_{кр}^{(1)}$  реализуются оба механизма зарождения и роста, что приводит к химической неоднородности  $\beta$ -фазы и продуктов её распада.

Влияние водорода на критические скорости охлаждения некоторых промышленных титановых сплавов подробно изучены в работах [13,49,59]. Обобщенный результат представляется следующим: водород достаточно интенсивно снижает критические скорости охлаждения. При различных видах термической обработки охлаждение до нормальных температур может происходить с различными скоростями, определяемыми видом обработки (отжиг, закалка, старение). Однако следует иметь в виду, что для сплавов с водородом даже отжиг с охлаждением в печи может оказаться закалкой вследствие сильного снижения критических скоростей. Получить структуру с равновесными фазами в сплавах титана, содержащих более 0,4% водорода, практически невозможно [59].

Вакуумный отжиг наводороженных сплавов целесообразно рассматривать как отдельный вид термической обработки. При дегазации происходит удаление водорода за пределы системы, т. е. имеет место обмен веществом, т.е. система

является открытой, и её термодинамическими параметрами являются температура, концентрация водорода и скорость нагрева. При удалении водорода в процессе дегазации термодинамическая стабильность водородосодержащих фаз уменьшается, и они могут претерпевать превращения при непрерывно изменяющейся концентрации водорода. За время удаления водорода до остаточных концентраций диффузия основных легирующих элементов не успевает произойти, поэтому на промежуточных этапах вакуумного отжига могут образоваться структуры, не свойственные сплавам титана при стандартной термической обработке.

### **1.2.6 Термоводородная обработка – основа водородной технологии титановых сплавов**

За время изучения и применения титановых сплавов в технике и производстве технологии производства полуфабрикатов и изделий из промышленных титановых сплавов достаточно хорошо отработаны и практически все возможности улучшения комплекса их механических и эксплуатационных свойств традиционными методами термической и термомеханической обработок использованы. Соответственно, на данном этапе одной из важнейших задач является задача создания принципиально новых технологий, позволяющих значительно расширить возможности управления процессами структурообразования, а, следовательно, и свойствами полуфабрикатов и изделий как на металлургической, так и на машиностроительной стадии производства [64-68].

Термоводородная обработка (ТВО), основанная на сочетании обратимого легирования водородом с термическим воздействием, является принципиально новой технологией получения заданной структуры и свойств титановых сплавов. Понятие ТВО как нового вида обработки титановых сплавов впервые было сформулировано в работе [13] и далее развито в работах [32,46-51].

ТВО включает в себя три основных элемента:

- а) насыщение водородом до определенной концентрации;
- б) термическое воздействие на материал, легированный водородом;

в) удаление водорода при термической обработке в вакууме.

Водород является, пожалуй, единственным легирующим элементом, влияние которого на фазовые и структурные превращения, технологические и эксплуатационные свойства изучается с момента начала промышленного освоения титана по настоящее время. Ранее продолжительный период времени водород считался наиболее вредной примесью в титановых сплавах, вызывающей развитие в них водородной хрупкости в процессе эксплуатации, и поэтому основные усилия исследователей были направлены на установление максимально допустимых его концентраций в полуфабрикатах и деталях.

Около 30 лет назад В.А. Гольцовым была сформулирована новая парадигма материаловедения [56], согласно которой водород должен рассматриваться не только как вредная примесь, но и как полезный легирующий элемент, контролируемое и обратимое введение которого в металл позволяет формировать структуру и повышенный комплекс физико-механических свойств, получить который традиционными видами термической обработки невозможно.

Особенность водорода как легирующего элемента – возможность осуществлять обратимое легирование без изменения агрегатного состояния материала благодаря высокой сорбционной способности, диффузионной подвижности, сильному влиянию на процессы фазовых превращений и структурообразования.

В настоящее время ТВО является основой всех технологических процессов, использующих водородное легирование и объединенных общим названием – *водородная технология*, которая является новым научным направлением в металлведении и технологии титановых сплавов. Фундаментальные исследования по влиянию водорода на механизм и кинетику фазовых и структурных превращений, происходящих в титановых сплавах под его воздействием, результаты которых обобщены в монографии [12] составляют основу ТВО.

Ниже приведены основные эффекты, связанные с влиянием водорода на характер фазовых равновесий, а также механизм и кинетику фазовых превращений в сплавах на основе титана.

1. Водород, являясь сильным  $\beta$ -стабилизатором, интенсивно снижает температуру  $(\alpha+\beta)/\beta$ -перехода ( $A_{c3}$ ) сплавов всех классов, что приводит к увеличению количества  $\beta$ -фазы в отожженных и закаленных образцах.

2. Водород повышает стабильность  $\beta$ -фазы и снижает критические скорости охлаждения  $V_{кр}^{(1)}$  и  $V_{кр}^{(2)}$ , а также характеристические температуры мартенситных превращений. Это увеличивает прокаливаемость сплавов, а также позволяет получить при «мягких» температурно-концентрационных условиях охлаждения большое количество стабилизированных водородом метастабильных фаз.

3. Водород неравномерно распределяется между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, тем самым вызывая перераспределение основных легирующих компонентов между ними, в результате чего условия протекания распада водородосодержащей  $\beta$ -фазы изменяются (меняется её прочность, напряжения, при которых зародыш теряет когерентность с матрицей, объемный эффект превращения, объемное несоответствие фаз и др.) и открываются возможности управления морфологией и размерами частиц образующейся  $\alpha$ -фазы.

4. Легирование водородом сплавов, не содержащих  $\beta$ -стабилизаторов или содержащих их в небольших количествах, реализуется эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного зарождения, что в совокупности с низкой температурой его реализации открывает возможности накопления достаточно большого количества дефектов кристаллического строения, наследуемых  $\beta$ -фазой при последующем нагреве.

5. Протекание  $\beta \rightarrow \alpha_{дег}$ -превращение в процессе дегазации при относительно невысоких температурах возможно благодаря различию между коэффициентами диффузии водорода и основных легирующих элементов. Это приводит к выделению дисперсной  $\alpha$ -фазы, состав которой сильно отличается от состава первичной  $\alpha^I$ -фазы. В частности, она содержит большее количество  $\beta$ -стабилизаторов, но значительно меньше алюминия. Её устойчивость зависит от температуры. При нагреве до температур, близких к  $A_{c3}$ , она растворяется в обезводороженной  $\beta$ -фазе.

Суммируя все изложенное, можно выделить пять основных схем ТВО сплавов на основе титана (рисунок 1.3). В каждой из них заложен свой принцип,

основанный на управлении механизмом одного или нескольких фазовых превращений в сплавах, легированных водородом [12].

1. Схема основана на атермическом распаде водородосодержащей  $\beta$ -фазы. В зависимости от класса сплава распад  $\beta$ -фазы в процессе охлаждения с  $V^{(0)} < V_{кр}^{(1)}$ , может протекать по схеме  $\beta \rightarrow \alpha_n + \beta_n$ ,  $\beta_n \rightarrow \alpha_3 + \gamma$ , а при последующем нагреве в вакууме – по схеме  $\beta_n \rightarrow \alpha_{дег}$ . Выбор температурно-скоростных режимов должен осуществляться исходя из необходимости достижения максимальной степени диспергирования структуры и предотвращения роста  $\beta$ -зерна при наводороживающем ( $Ac_3^H < t_{H.O.} < Ac_3$ ) и вакуумном отжиге ( $Ac_3^H < t_{B.O.} < Ac_3$ )& При этом  $V_{max}^{(0)}$  должна соответствовать  $V_{min}^H$ , а  $V_{min}^{(0)}$  –  $V_{max}^H$ . Полученная таким образом микроструктура может быть недостаточно однородна из-за протекания фазовых превращений в атермических условиях.

2. Схема, основанная на фиксации в структуре максимального количества метастабильной  $\beta$ -фазы и последующем старении при температуре 400–550°C. Оно может быть осуществлено как в обычных воздушных печах, так и непосредственно в вакууме перед окончательным вакуумным отжигом. Это позволит не только получить дисперсную и однородную структуру, но и провести гетерогенизацию структуры даже однофазных  $\alpha$ -сплавов.

3. Схема, основанная на протекании эвтектоидного распада  $\beta$ -фазы, многократное проведение которого (термоциклирование) позволяет накопить достаточно большое количество дефектов кристаллического строения, интенсифицирующих гетерогенный распад и процессы рекристаллизации. Концентрация водорода должна быть максимально возможной, а  $V^{(0)}$  – минимально возможной для реализации эвтектоидного превращения.

4. Схема, основанная на неоднократном протекании  $\beta \leftrightarrow \alpha'$ -мартенситного превращения (МП), что позволяет накопить большое количество дефектов кристаллического строения для интенсифицирования распада метастабильных фаз гетерогенным путем или процессов рекристаллизации. Этот способ реализуется только при  $\beta \leftrightarrow \alpha'$ -МП, для которого характерно появление большого числа аккомодационных дислокаций.

Поэтому концентрация водорода выбирается исходя из максимального снижения  $A_{C_3}^H$  и  $M_n$  (температура начала мартенситного превращения) и предотвращения реализации  $\beta \leftrightarrow \alpha''$ -МП с двойниковым строением мартенсита. При реализации этой схемы  $V^{(0)}$  должна быть близка к  $V_{кр}^{(1)}$ .

5. Схема, основанная на многократно реализуемом  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращении. Температура нагрева, скорости нагрева и охлаждения выбираются при условии обеспечения мартенситного зарождения и диффузионного роста зародыша новой фазы. ТВО по этой схеме позволяет решать те же задачи, что и по схеме 4, но при более «мягких» температурно-скоростных режимах.

ТВО является самостоятельным технологическим процессом обработки и при этом универсальным, целенаправленным способом создания оптимального структурного состояния системы металл–водород. Критерием оптимальности структуры в данном случае служит тот комплекс физико-механических свойств, которым должен обладать материал либо на определенной стадии обработки, либо при эксплуатации. При таком подходе ТВО следует рассматривать как основу всех технологических процессов, использующих водородное легирование и объединенных общим названием – *водородная технология*.

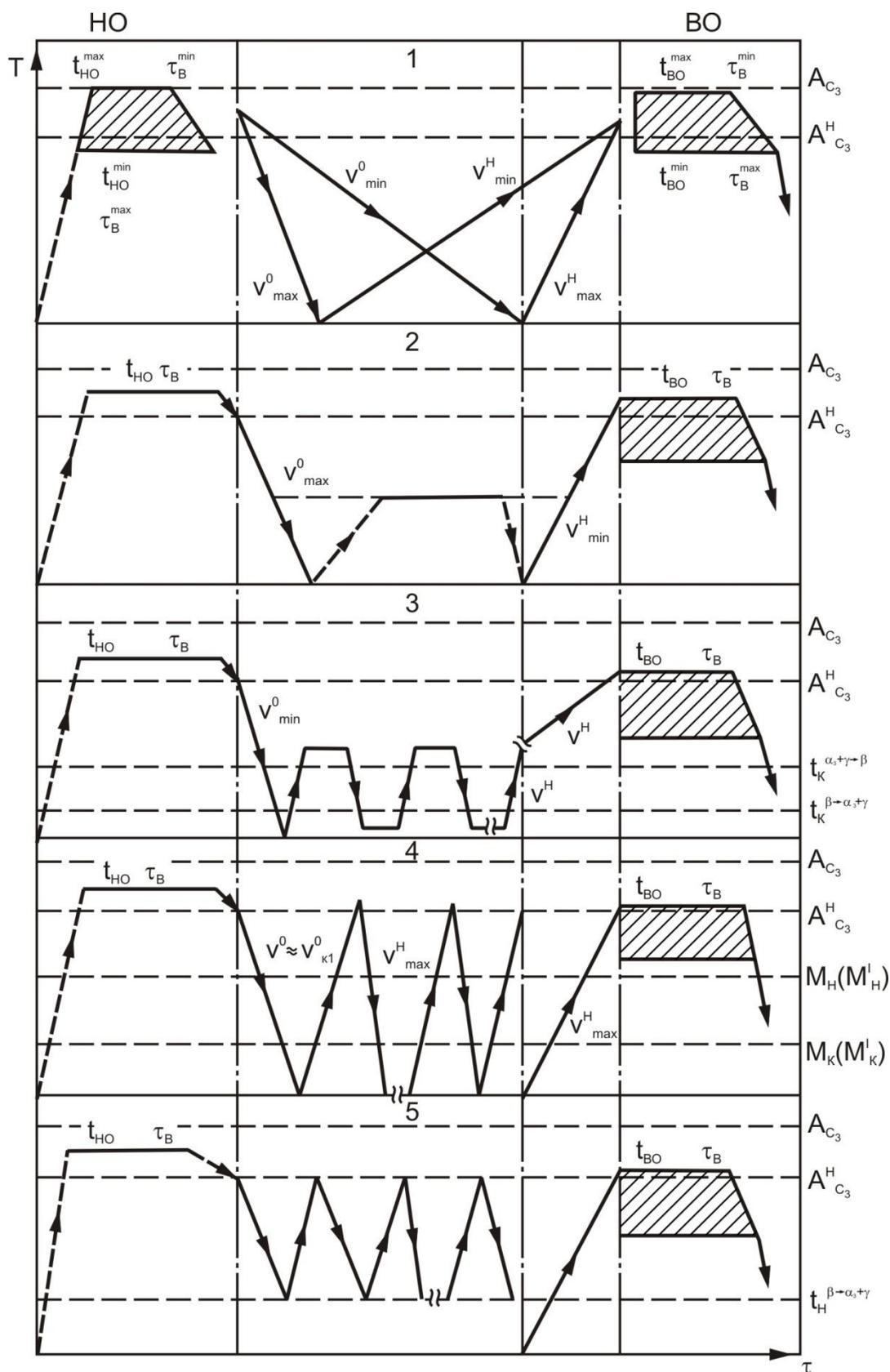


Рисунок 1.3 - Принципиальные схемы ТВО, основанные на управлении механизмом различных фазовых превращений в сплавах на основе титана [12]

### 1.3 Особенности пластической деформации титановых сплавов

#### 1.3.1 Основные закономерности пластической деформации

##### $\alpha$ - и $\beta$ -титана

Под *деформацией* твердого тела понимают изменение его формы и размеров под действием напряжений за счет смещения атомов из положения теплового равновесия в узлах кристаллической решетки. Если после снятия нагрузки сместившиеся атомы под действием сил притяжения (при растяжении) или отталкивания (при сжатии) возвращаются в исходное равновесное положение, то деформацию называют обратимой или *упругой*. Упругая деформация не вызывает заметных остаточных изменений в структуре и свойствах металла. Упругие свойства твердых тел определяются силами межатомного взаимодействия [64].

Если после снятия внешней нагрузки форма и размеры тела не возвращаются к исходным, то говорят, что тело претерпело необратимую или *пластическую* деформацию. Пластическая деформация принципиально отличается от упругой, т. к. в её основе лежит необратимое перемещение одних частей кристалла относительно других. Следует, однако, отметить, что в чистом виде пластическая деформация металлических материалов встречается редко, и всегда присутствует упругая составляющая, которая после снятия нагрузки исчезает [64].

Пластическая деформация кристаллических тел может осуществляться различными способами, которые включают:

- а) сдвиговые процессы;
- б) диффузионные процессы;
- в) группу пограничных процессов.

В зависимости от условий деформации (температуры, скорости деформации, характера напряженно-деформированного состояния и природы металла) тот или иной из указанных процессов играет доминирующую роль [65].

Пластическая деформация – термически активируемый процесс, и величина напряжения, необходимая для начала пластического течения, пропорциональна температуре деформируемого тела. Для металлов большее сопротивление растяжению или сжатию, чем сдвигу, характерно при низких температурах,

поэтому низкотемпературная пластическая деформация осуществляется, главным образом, путем скольжения и двойникования. С повышением температуры величина требуемого напряжения снижается, и в механизме пластической деформации начинают преобладать диффузионные и пограничные процессы [64].

*Скольжение* – это сдвиг одной части кристалла относительно другой, при котором кристаллическое строение обеих частей кристалла остается неизменным [64].

Скольжение осуществляется вдоль определенной плоскости (плоскости скольжения) в определенном направлении (направлении скольжения). Система скольжения образуется из плоскости скольжения и направления скольжения. Скольжение обычно происходит вдоль наиболее плотноупакованных кристаллографических плоскостей в направлениях с минимальными межатомными расстояниями.

В плотноупакованных материалах с г. ц. к. решеткой основной системой скольжения является  $\{111\}\langle 110\rangle$ , т. е. скольжение происходит в одной или нескольких из 12 возможных систем скольжения.

В металлах с о. ц. к. решеткой нет плоскостей с высокой плотностью упаковки и скольжение может происходить в 48 возможных системах скольжения в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{112\}$ ,  $\{123\}$ , но в общем направлении  $\langle 111\rangle$  [66]. При деформации высокотемпературной  $\beta$ -фазы титана, которая при определенной концентрации  $\beta$ -стабилизирующих элементов, могут быть реализованы такие системы скольжения. может присутствовать в сплавах и при нормальной температуре,.

На рисунке 1.4 приведены основные системы скольжения в  $\beta$ -титане [66]. В г. п. металлах с соотношением осей  $c/a > 1,633$  скольжение в основном происходит в базисных плоскостях  $\{0001\}$  вдоль направления  $\langle 11\bar{2}0\rangle$ , что дает всего три физически различных системы скольжения. Если соотношение  $c/a < 1,633$ , то базисные плоскости оказываются сближенными, что возможно только при увеличении межатомного расстояния в этих плоскостях. Тогда они уже не являются максимально плотноупакованными, вследствие чего возрастает роль внебазисного скольжения в призматических  $\{10\bar{1}0\}$  и пирамидальных  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$  плоскостях, причем скольжение осуществляется в направлениях  $\langle 11\bar{2}0\rangle$ ,

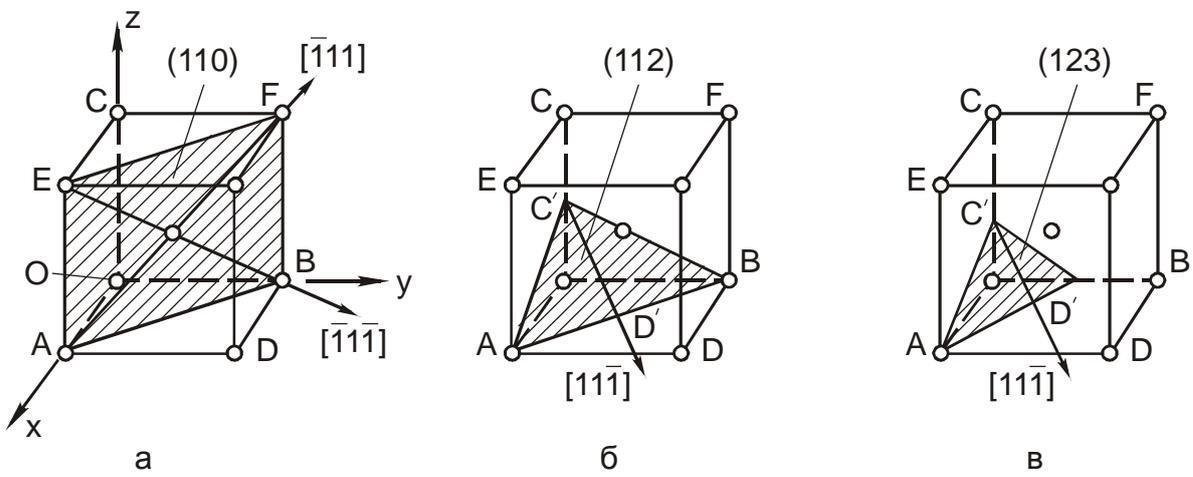


Рисунок 1.4 - Типичные плоскости и направления скольжения в о. ц. к. решетке: а –

AF  $[\bar{1}11]$ ; EB –  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ; б – C'D'  $[11\bar{1}]$ ; в – C'D'  $[11\bar{1}]$  [66]

$\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$  и  $(\bar{a} + \bar{c})$ , что в совокупности приводит к увеличению числа возможных систем скольжения. В связи с этим г. п. металлы с соотношением осей меньше идеального оказываются значительно пластичнее металлов, у которых это соотношение больше [30, 66]. Поэтому  $\alpha$ -титан с соотношением осей  $c/a=1,587$  (на 2,9% меньше, чем у идеальной решетки) обладает достаточно хорошей пластичностью даже при нормальной температуре.

Пластическая деформация скольжением осуществляется под действием касательных скалывающих напряжений. Если в монокристалле имеется несколько систем скольжения, то деформация начинается по той системе, в которой возникающее касательное напряжение раньше всего превзойдет некоторое критическое напряжение сдвига ( $\tau_{кр}$ ). В определенный момент скольжение начинается по менее благоприятно ориентированным системам в связи с исчерпыванием возможности скольжения по наиболее благоприятно ориентированной системе.

Фактор Шмида ( $\Phi = \cos\varphi \cdot \cos\mu$ , где  $\varphi$  – это угол между осью нагружения и нормалью к плоскости сдвига, а  $\mu$  – угол между осью нагружения и направлением сдвига) является коэффициентом пропорциональности между внешним и внутренним напряжением и мерой оценки касательных напряжений, возникающих в материале при одноосном осесимметричном нагружении. Чем больше фактор Шмида, тем выше возникающие касательные напряжения в данной системе скольжения и тем скорее она вступит в действие. Очевидно, что фактор Шмида принимает максимальное значение при  $\varphi = \mu = 45^\circ$  [66].

При пластической деформации титана при нормальной температуре скольжение начинается по призматической системе  $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , т. к.  $\tau_{кр}$  для нее минимально. Призматическое скольжение является основным механизмом деформации для титана.

В отличие от монокристаллов, поликристаллы состоят из множества кристаллитов (зерен), которые в общем случае ориентированы по-разному относительно направления действия внешних сил. Поэтому дислокационное скольжение внутри них инициируется не одновременно. Начинаясь в наиболее благоприятно ориентированных зернах, скольжение по мере роста внешних

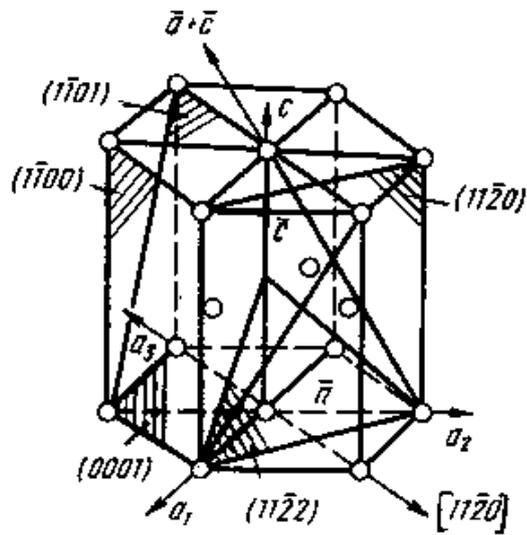
напряжений охватывает все большее число зерен. Однако при наличии кристаллографической текстуры реализация скольжения по той или иной системе зависит от направления прикладываемой нагрузки. Такое поведение характерно для поликристаллического титана и его сплавов вследствие сильно выраженной анизотропии упругих свойств в г. п. решетке.

*Двойникование* – это сдвиг части кристалла, сопровождающийся таким нарушением порядка в расположении атомов, в результате которого внутри двойниковой области структура является зеркальным отображением структуры решетки вне этой области [64]. При деформации двойникованием напряжение сдвига выше, чем при скольжении, поэтому обычно двойники появляются там, где возможности скольжения исчерпаны или скольжение затруднено вовсе. Кроме того, вклад двойникования в общую пластическую деформацию увеличивается с понижением температуры и с увеличением скорости деформации, когда создаются наиболее благоприятные условия для зеркально-симметричного сдвига.

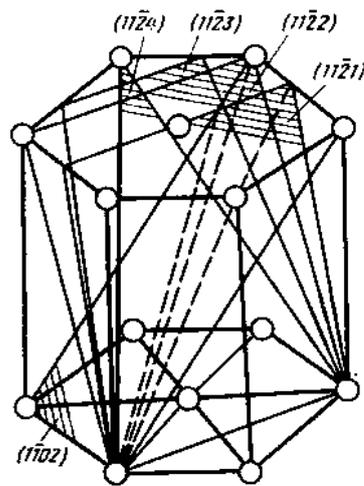
В монокристаллах  $\alpha$ -титана двойникование происходит преимущественно в тех случаях, когда направление действия главных напряжений совпадает с осью  $c$  или составляет с ней малые углы, в связи с тем, что подобная ориентация обеспечивает большие напряжения, необходимые для начала скольжения вдоль базисной и призматических плоскостей, поэтому двойникование является более вероятным способом деформации, чем скольжение. Установлено, что в титановых сплавах двойникование зависит – помимо температуры и скорости деформации – также от степени деформации, чистоты металла и величины зерна [30]. Основной системой двойникования в  $\beta$ -титане является  $\{112\}\langle 111\rangle$  [66].

В  $\alpha$ -титане при нормальной температуре двойникование протекает вдоль следующих плоскостей:  $\{10\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$ ,  $\{11\bar{2}3\}$  и  $\{11\bar{2}4\}$  [61]. При температурах до  $400^\circ\text{C}$  двойникование развивается в основном вдоль плоскостей  $\{11\bar{2}2\}$ , а выше  $400^\circ\text{C}$  – вдоль  $\{10\bar{1}1\}$ . При температурах, близких к  $800^\circ\text{C}$ , двойникование происходит по плоскостям  $\{10\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$  [65,66].

На рисунке 1.5 приведены основные системы скольжения и двойникования в г. п. решетке. Итогом вышесказанного является то, что г. п. решетка  $\alpha$ -модификации титана является более пластичной по сравнению со многими другими г. п.



a)



б)

Рисунок 1.5 - Типичные плоскости и направления скольжения (a) и двойникования (б) в г. п. решетке [30,66]

тогда как  $\beta$ -модификация имеет о. ц. к. решетку, деформационная способность которой сравнима с другими о. ц. к. металлами.

### **1.3.2 Влияние водорода на пластическую деформацию титановых сплавов**

Водород может оказывать как разупрочняющее, так и упрочняющее действие на напряжения течения и сопротивление металлов пластической деформации, что зависит от многих факторов: метода наводороживания, размеров образца, величины зерна, скорости и схемы нагружения, температуры испытаний и др. [12].

Впервые разупрочняющее действие, представляющее наибольший интерес, было обнаружено и запатентовано в конце 50-х гг. XX в. Цвиккером и Шлейхером [56], которые вводили водород не в деформированный полуфабрикат, а в слиток, и обнаружили, что водород существенно облегчает деформируемость литого металла. Позже в работах В.К. Носова и Б.А. Колачева был введен термин *«водородное пластифицирование»*, описывающий это явление [68]. Суть данного эффекта - снижение деформирующих усилий и/или температуры деформации при пластической деформации в наводороженном состоянии. Характер влияния водорода на напряжения течения титана зависит от фазовой области, в которой осуществляется пластическая деформация. При деформации в  $\alpha$ -области наблюдается разупрочнение, а при деформации в  $\beta$ -области – упрочнение. В  $(\alpha+\beta)$ -области могут проявляться оба эффекта.

В монографии [12] приводится детальный анализ литературных данных, объясняющих разупрочняющее действие водорода при деформации в  $\alpha$ -области. На основании этого делается вывод, что оно обусловлено двумя основными причинами: уменьшением интенсивности динамического деформационного старения и уменьшением деформационного упрочнения из-за более легко протекания процесса динамической рекристаллизации.

Торможение дислокаций областями с ближним порядком в расположении атомов водорода вызывает растворное водородное упрочнение при деформации в  $\beta$ -области [69].

Влияние водорода на напряжения течения при деформации в  $(\alpha + \beta)$ -области существенно зависит от количества  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и их свойств, что определяется температурой деформации и содержанием водорода в сплаве. Авторы работы [70] рассматривают соотношение прочности  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и выводят общую закономерность: в промышленных сплавах при нормальной температуре прочность  $\beta$ -фазы больше прочности  $\alpha$ -фазы. Повышение температуры вызывает разупрочнение, обусловленное динамической рекристаллизацией в  $\alpha$ -сплавах, а в  $\beta$ -сплавах – динамической полигонизацией, которая получает развитие из-за объемной диффузии в о. ц. к. решетке  $\beta$ -фазы [71]. Объемная диффузия протекает тем более интенсивно, чем выше температура и ниже скорость деформации, поэтому с ростом температуры  $\beta$ -сплавы разупрочняются более интенсивно, чем  $\alpha$ -сплавы. Из-за разной интенсивности разупрочнения при определенных температурах прочность  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз становится равной. Эти температуры авторы монографии [12] предложили называть *температурами динамической равнопрочности  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз*.

Много факторов влияет на температуры динамической равнопрочности (система легирования сплава, степень легирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, скорость деформации), однако в водородной технологии титановых сплавов эти температуры зависят прежде всего от концентрации водорода.

Увеличение объемной доли  $\beta$ -фазы и, как следствие, обеднение её легирующими элементами при практически неизменном их содержании в  $\alpha$ -фазе – явления, сопровождающие введение в сплав водорода. Это в свою очередь приводит к снижению прочности  $\beta$ -фазы и сплава в целом [12]. Таким образом, в самом общем смысле принцип водородного пластифицирования заключается в увеличении количества более пластичной при повышенных температурах  $\beta$ -фазы.

В работе [72] дано заключение о том, что увеличение концентрации водорода в титановых сплавах до некоторого определенного значения оказывает на механизм их деформации такое же влияние, как повышение температуры, однако дальнейшее увеличение концентрации приводит к обратному эффекту. Максимальный эффект водородного пластифицирования проявляется при концентрации водорода, обеспечивающей смену этих эффектов. Уникальность

водорода как легирующего элемента заключается не только в возможности его введения в сплавы без расплавления, но и в обратимости такого процесса. Так, после горячей деформации в наводороженном состоянии с использованием эффекта водородного пластифицирования, сплав подвергают вакуумному отжигу, который позволяет удалить водород до безопасных с точки зрения развития водородной хрупкости концентраций. Известно, что после такой операции механические свойства сплава не хуже, чем после применения стандартных технологий. Сходство водородного пластифицирования и сверхпластичности, но не отождествление, отмечено в монографии [12], однако не отождествляют эти эффекты, т.к. они проявляются в разных условиях. В разделе 1.4 будут рассматриваться более подробно эффект сверхпластичности и возможное влияния водорода на этот эффект.

### **1.3.3 Характерные типы кристаллической текстуры ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавов при пластической деформации и отжиге**

Текстура полуфабрикатов или изделий, формирующаяся в процессе пластической деформации (холодной, теплой или горячей) и последующей термической обработки, оказывает существенное влияние на их технологические и эксплуатационные свойства. Все фазовые превращения, в основе которых лежат полиморфные превращения, протекающие по диффузионной и бездиффузионной схемам, содержат элементы мартенситного (сдвигового) механизма. В отсутствие диффузии  $\beta$ -фаза претерпевает превращение, которое на стадии как зарождения, так и роста зародыша новой фазы характеризуется чисто мартенситным механизмом и кинетикой. При распаде метастабильных фаз образование зародышей новой фазы всегда происходит по мартенситному (сдвиговому) механизму в микрообъемах исходной фазы, состав которых обеспечивает необходимые термодинамические и кинетические условия протекания мартенситного превращения, а последующий рост – по диффузионному механизму путем неупорядоченного перемещения атомов через границу раздела. Следствием такого механизма фазовых превращений в титановых сплавах является известное

ориентационное соотношение Бюргерса между кристаллическими решетками  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [13].

Авторами [73] установлено, что для листовых полуфабрикатов текстуры  $(\alpha+\beta)$  - титановых сплавов ВТ6 и ВТ23, полученных по промышленной технологии, характерна однотипная текстура, характеризующаяся текстурой деформации  $\{001\}\langle 110\rangle$   $\beta$ -фазы. Для  $\alpha$ -фазы текстура характеризуется преимущественным расположением плоскостей призмы  $\{11\bar{2}0\}$  в плоскости прокатки, направления  $\langle 10\bar{1}0\rangle$  в НП и базисного направления  $[0001]$  в ПН (рисунок 1.6). Формирование в промышленных листовых полуфабрикатах такой текстуры вызывает большое различие механических свойств в двух взаимно - перпендикулярных направлениях. Причем в отличие от  $\alpha$ - и псевдо- $\alpha$ -сплавов предел прочности в НП ниже, чем в ПН, что на примере листов из сплава ВТ23 иллюстрируется экспериментальными результатами. (таблица 1.2)

Таблица 1.2 - Механические свойства образцов с разной ориентировкой из листовых полуфабрикатов титановых сплавов ОТ4 и ВТ23, полученных по промышленной технологии[73]

Ориентировка образца в листе	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	$\delta$
	МПа		%
Сплав ОТ4			
НП	-	782	16,1
ПН	-	743	13,2
Сплав ВТ23			
НП	920	1050	9,0
ПН	1050	1180	8,0

Для изучения процесса формирования текстуры в  $(\alpha+\beta)$  - титановых сплавах в зависимости от температуры деформации и последующего отжига авторами статьи [73] рассматривался титановый сплав ВТ16, который благодаря пониженному содержанию алюминия (около 3,0%) имеет высокую технологическую пластичность как при повышенных, так и при нормальной

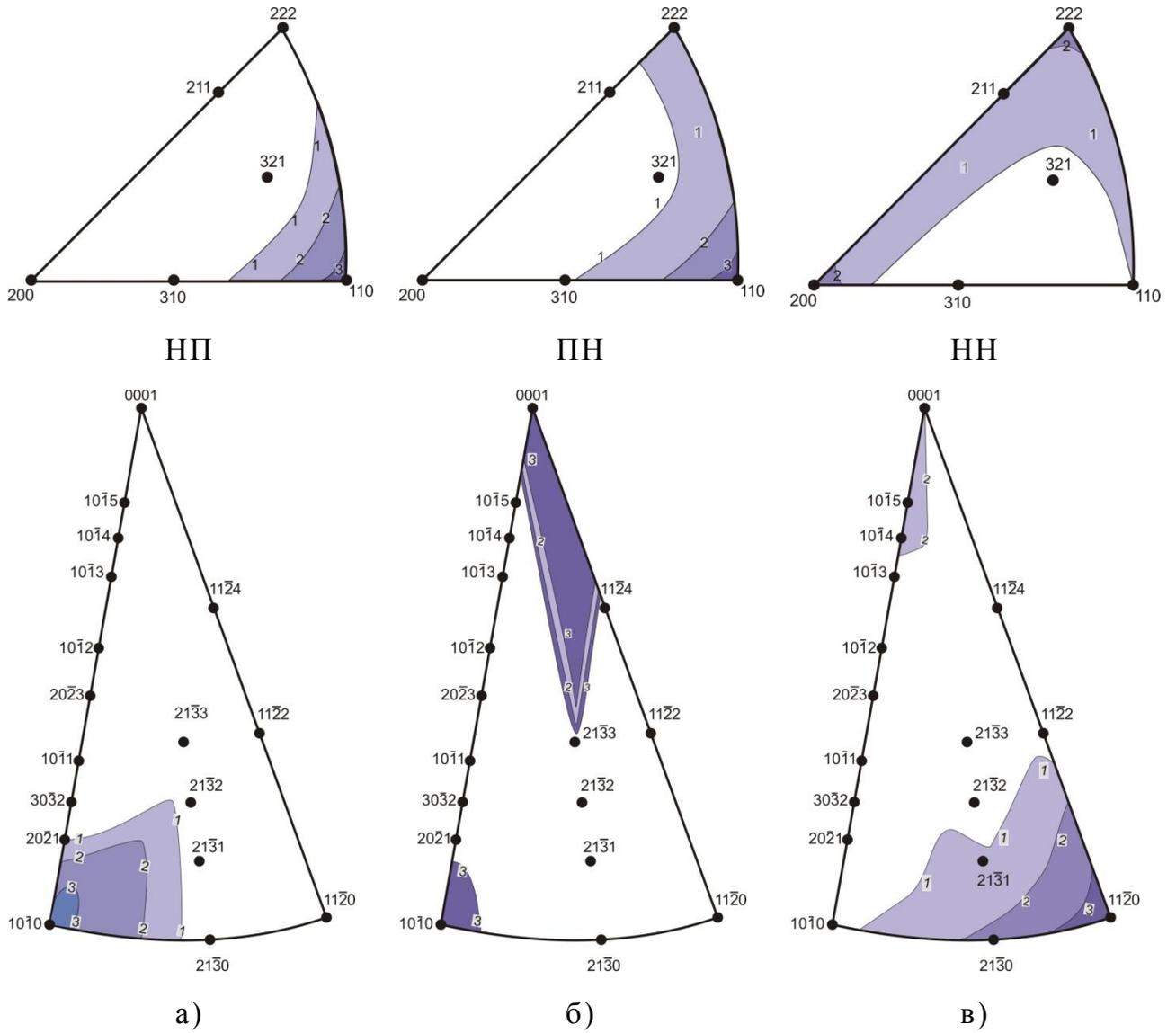


Рисунок 1.6 - Обратные полюсные фигуры трех ориентировок (NP, PN и NN) в листе сплава VT23, полученного по промышленной технологии [73]

температурах.

Это дало возможность исследовать влияние температуры деформации на формирование текстуры на одном сплаве в широком интервале температур, охватывающем  $\beta$ - и  $(\alpha+\beta)$  - фазовые области. Горячая прокатка заготовок из сплава ВТ16 при температурах  $1050^\circ\text{C}$  приводит к формированию текстуры динамической рекристаллизации  $\beta$ -фазы. При последующем охлаждении до комнатной температуры в результате протекания превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  формируется текстура превращения  $\alpha$ -фазы, которая вследствие сдвигового механизма ее зарождения связана с исходной  $\beta$ -фазой ориентационными соотношениями Бюргера. Теплая прокатка при  $750^\circ\text{C}$  и холодная при  $20^\circ\text{C}$  приводят к образованию текстуры деформации как  $\beta$ -, так и  $\alpha$ -фазы. При таких температурах в плоскости прокатки расположены базисная и близкие к ней кристаллографические плоскости ГП решетки  $\alpha$ -фазы (рисунок 1.7). Последующий после холодной и теплой деформации отжиг образцов при  $800^\circ\text{C}$  приводит к постепенной переориентации кристаллов  $\alpha$ -фазы, которая зависит от полноты протекания превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  при изотермической выдержке и последующем охлаждении. При этом ориентировки, например, плоскости прокатки меняются от базисной  $(0001)$  до призматической  $\{11\bar{2}0\}$ . После выдержки 2 ч при  $800^\circ\text{C}$  текстура листового полуфабриката, полученного холодной или теплой прокаткой, аналогична текстуре листовых полуфабрикатов  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов, полученных по промышленной технологии-  $\{11\bar{2}0\}\langle 10\bar{1}0\rangle$  (рисунок 1.6).

Несмотря на то, что описанная текстура формируется в процессе превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ , на ОПФ появляются не все ориентировки  $\alpha$ -фазы, которые должны появиться из соответствующих ориентировок  $\beta$ -фазы. Например, из плоскостей типа  $\{110\}$   $\beta$ -фазы должны образовываться ориентировки  $\alpha$ -фазы  $(0001)$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$ . Однако, в НП повышенную полюсную плотность имеют только призматические плоскости  $\{10\bar{1}0\}$ , а в ПН- плоскость базиса  $(0001)$  (рисунок 1.6).

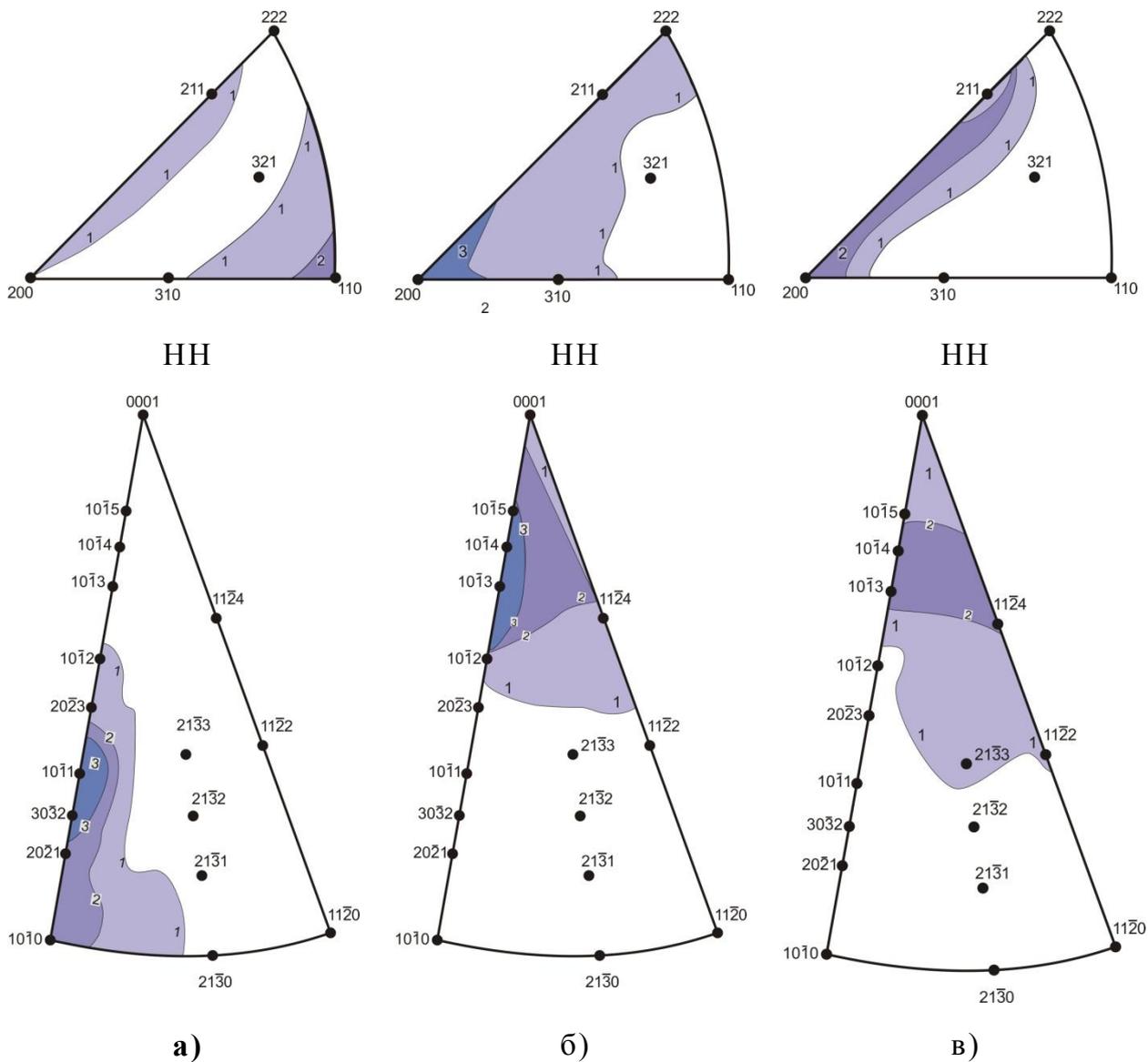


Рисунок 1.7 - Обратные полюсные фигуры в НН в листов сплава ВТ16, полученных прокаткой при 1050°С(а), 750°С(б) и 20°С(в) [73]

Таким образом, если пластическая деформация двухфазных  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов происходит в  $\beta$ -области, а зарождение и рост  $\alpha$ -фазы идет в процессе охлаждения, образуются те ориентировки или те плоскости кристаллитов  $\alpha$ -фазы, которые связаны ориентационными соотношениями с соответствующими плоскостями кристаллитов  $\beta$ -фазы. Если же прокатка происходит в  $(\alpha+\beta)$ -области, то в процессе охлаждения до нормальной температуры и/или при последующем отжиге в процессе протекания превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  образуются преимущественно те ориентировки  $\alpha$ -фазы, которые обеспечивают растяжение вдоль направления прокатки, сжатие вдоль нормального направления и незначительную деформацию вдоль поперечного направления. Т.е. вдоль направления прокатки текстура характеризуется направлением  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , в поперечном-  $[0001]$ , а в НН располагаются плоскости  $\{11\bar{2}0\}$  кристаллитов  $\alpha$ -фазы (рисунок 1.6).

Следовательно, для  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов в самой природе превращения  $\beta \rightarrow \alpha$ , происходящего в процессе горячей или теплой деформации и последующего охлаждения до нормальной температуры или следующего за прокаткой отжига, заложено формирование кристаллографической текстуры  $\alpha$ -фазы, а следовательно, и анизотропии свойств листовых полуфабрикатов из  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов.

## **1.4 Сверхпластическая деформация титановых сплавов**

### **1.4.1 Явление сверхпластичности металлов**

Понятие *сверхпластичности* (СП) было введено в практику А.А. Бочваром в 1945 г. Для описания необычного поведения двухфазного сплава Zn–22% Al, у которого вследствие чрезвычайно мелкозернистой структуры относительное удлинение было на порядок больше обычного (300–500%).

В настоящее время именно способность поликристаллических материалов равномерно пластически деформироваться на очень большие степени деформации ( $\varepsilon$ ) при относительно высоких температурах ( $t_{СП}$ ) и малых напряжениях ( $\sigma$ ), а также малых скоростях деформации ( $\dot{\varepsilon}$ ), к величине которых напряжения течения очень чувствительны, описывается понятием сверхпластичность [74–71]. Отличительной

чертой сверхпластической деформации (СПД) от обычной является высокое сопротивление локализации деформации, иными словами высокая устойчивость пластического течения, благодаря чему величина относительного удлинения ( $\delta$ ) может достигать сотен и даже тысяч процентов.

Обычно СПД в металлических материалах реализуется при температурах выше температуры плавления ( $t_{СП} \geq 0,5T_{пл}$ ) и скоростях деформации  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \div 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  [74–80]. Для материалов, слабо упрочняющихся при деформации, что обычно характерно для СПД, связь между напряжением течения и скоростью деформации описывается по В.А. Бэкофену соотношением [74–80]:

$$\sigma = A\dot{\epsilon}^m, \quad (1.5)$$

где

$A$  – эмпирическая константа;

$m$  – параметр скоростного упрочнения или показатель чувствительности напряжения течения к скорости деформации, определяемый как

$$m = \frac{d \lg \sigma}{d \lg \dot{\epsilon}}. \quad (1.6)$$

Из соотношения (1.6) следует, что высокая устойчивость пластического течения может быть реализована за счет скоростного упрочнения. Для СПД характерно  $m \geq 0,3$ . В идеальном случае вязкого течения параметр  $m=1$ . Для материалов в сверхпластичном состоянии наиболее типичное значение  $m \approx 0,5$ .

На рисунке 1.8 схематически показано изменение характеристик СПД:  $\sigma$ ,  $\delta$  и  $m$  в зависимости от скорости деформации. В интервале скоростей, соответствующем области I, СПД реализуется в основном за счет *диффузионной ползучести* (ДП), а в интервале  $\dot{\epsilon}$ , соответствующем области III, – *внутризеренного дислокационного скольжения* (ВДС). В интервале скоростей деформации, соответствующих области II, когда собственно и реализуется СПД, наряду с диффузионной ползучестью и внутризеренным дислокационным скольжением реализуется *зернограничное проскальзывание* (ЗГП). ЗГП является основным механизмом СПД в металлических сплавах [74–81].

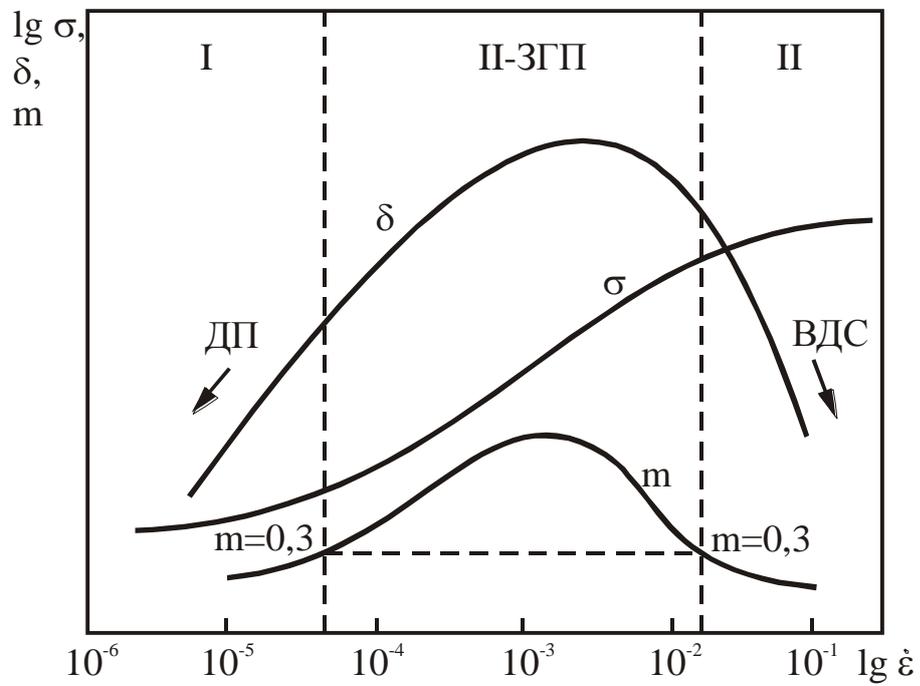


Рисунок 1.8 - Схема, иллюстрирующая влияние скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  на напряжение течения  $\sigma$ , параметр  $m$  и относительное удлинение  $\delta$  (обобщение данных работ [74–81]) механизмы СПД:

ЗГП – зернограничное проскальзывание;

ДП – диффузионная ползучесть;

ВДС – внутриверенное дислокационное скольжение

Скорость деформации и размер зерна сплава – важнейшие факторы, влияющие на реализацию того или иного механизма СПД. Известно, что обычно СПД реализуется при размере зерна или размере структурных составляющих менее 10–15 мкм [68,74–80], что обеспечивают наиболее полную реализацию механизма зернограничного проскальзывания, который зависит от диффузионных процессов, происходящих на границе раздела между элементами микроструктуры.

#### **1.4.2 Влияние структурных факторов на характеристики сверхпластичности**

СПД имеет несколько разновидностей. Согласно работам [68,74–80], можно сделать вывод о том, что наибольшее значение для практики представляет структурная сверхпластичность. Рассмотрим некоторые общепризнанные закономерности влияния элементов структуры на параметры СПД.

*Размер элементов структуры.* Установлено, что СПД наблюдается в поликристаллических материалах с размером элементов микроструктуры (зерна или структурных составляющих) не более 10 мкм. Однако, строго говоря, следует различать:

- 1) размер зерна  $d_z$ ;
- 2) размер структурных составляющих  $d_{cc}$ , образованных отдельными фазами в многофазных сплавах.

В первом случае (1) высокоугловая граница разделяет области с одинаковым типом кристаллической решетки, и поэтому понятие «зерно» справедливо для однофазных структур или двухфазных структур с небольшим количеством второй фазы, выделяющейся по линии сольвуса. Обычно она располагается либо фрагментарно по границам исходной фазы, либо внутри нее.

В случае (2) граница разделяет элементы структуры, которые отличаются либо типом кристаллической решетки, либо химическим составом, либо и тем и другим. В этом случае граница раздела является межфазной. Она может быть когерентной, полукogerентной или некогерентной [60]. Обычно в литературе по СПД не делается различие между межзеренной и межфазной границами, а размеры элементов структуры отождествляют с размером зерна [68,74–80],

Согласно размерам зерна (структурных составляющих) различают следующие материалы [68,74–80],

1. Микрористаллические (МК) – это материалы, в которых размеры элементов структуры находятся в пределах 1–10 мкм. Эти материалы также иногда называют ультрамелкозернистые (УМЗ), ультрадисперсные (УД) или микрористаллические (МЗ).

2. Субмикрористаллические (СМК) – это материалы с размером  $d_z$  или  $d_{cc}$  в интервале 0,1–1,0 мкм.

3. Нанористаллические (НК) – это материалы с размером  $d_z$  или  $d_{cc}$  в интервале 0,01–0,1 мкм (10–100 нм). Такие материалы также называют наноструктурными материалами (НСМ) [78].

Еще одной характеристикой структуры помимо размера является морфология. Множество работ по СПД [78, 81-87] подтверждают, что механизм зернограницного проскальзывания в полной мере реализуется только в том случае, если зерно имеет равноосную форму или хотя бы одна из структурных составляющих двухфазной структуры – сферическую форму. Например, для двухфазных  $\alpha+\beta$ -титановых сплавов типична микроструктура с пластинчатой морфологией  $\alpha$ -фазы, распределяющейся в виде колоний в  $\beta$ -матрице [13, 77,78]. Методами термической или термомеханической обработки пластины  $\alpha$ -фазы могут быть раздроблены, однако форма сферы не может быть реализована [13]. Они имеют форму сжатой по одной оси сферы и располагаются в  $\beta$ -матрице. Такая структура носит название глобулярной [78].

Обоснование влияния линейных размеров зерна на температуру проявления СПД и относительное удлинение удалось дать авторам монографии [80], что отражено в таблице 1.3.

В обобщенном виде это иллюстрируется зависимостями, приведенными на рисунке 1.9. В совокупности с данными, изложенными выше, можно сделать следующие выводы о влиянии  $d$  на характеристики СПД:

а) Увеличение относительного удлинения, которое для материалов с субмикрористаллической и нанористаллической структурой может достигать более 1000%, является следствием уменьшения размера зерна или структурных составляющих. При этом важно, чтобы в процессе нагрева до температуры

Таблица 1.3 - Характеристики СПД титановых сплавов[80]

Материал	Размер зерна, мкм	Скорость деформации, с <sup>-1</sup>	Температура деформации, °С	δ, %
BT1-0	20	4,2·10 <sup>-5</sup>	850	200
BT5	18	1,9·10 <sup>-2</sup>	1040	150
BT20	3	5·10 <sup>-3</sup>	1010	970
BT6	2,5	1,5·10 <sup>-3</sup>	850	600
BT9	2	2,7·10 <sup>-3</sup>	1000	1800
BT23	1,2	3·10 <sup>-4</sup>	850	220
BT15	12	5·10 <sup>-4</sup>	770	200

СПД и в процессе самой деформации не происходил рост зерна или структурных составляющих. Соответственно, для двухфазных материалов характерна более высокая пластичность по сравнению с однофазными, особенно, если СПД проводится при температурах, соответствующих термодинамическому равновесию фаз, из которых состоит многофазная структура. Следовательно, исходя из того, что для получения значительного удлинения требуется равномерная деформация, разноструктурность – это фактор, влияющий отрицательно на СПД.

б) Снижение температурного порога проявления СП происходит благодаря уменьшению размера зерна или структурных составляющих. При этом для материалов с субмикро- и нанокристаллической структурой сверхпластичность проявляется при температурах значительно ниже  $0,5T_{пл}$ . В таблице 1.4 приведены результаты, обобщенные в работе [89], которые иллюстрируют влияние измельчения структуры на температуру СПД в различных сплавах. Уменьшение величины  $d$  с 10 мкм до наноструктурного уровня позволяет снизить температуру

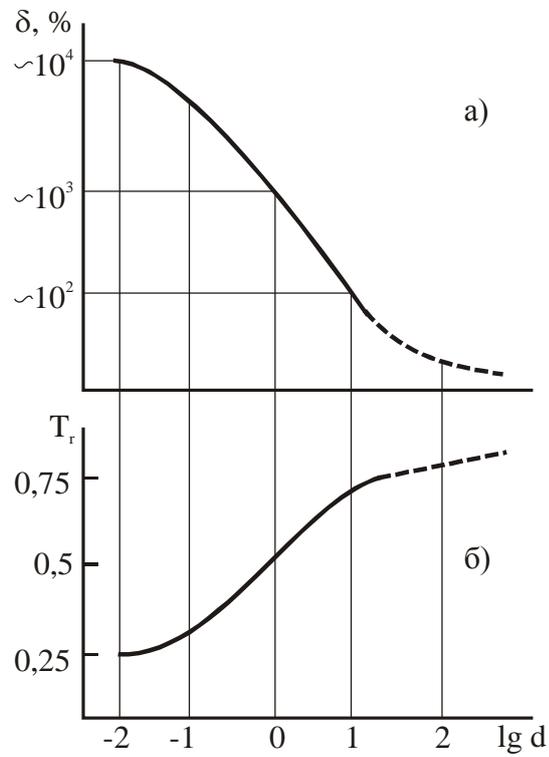


Рисунок 1.9 - Влияние размера зерна или структурных составляющих  $d$  на относительное удлинение  $\delta$  (а) и гомологическую температуру СПД  $T_r = T_{СП} / T_{пл}$  (б) [80] ( $T_{СП}$  – температура сверхпластичной деформации,  $T_{пл}$  – температура плавления)

Таблица 1.4 - Характеристики СПД материалов с нанокристаллической структурой [89]

Материал	Размер зерна, нм	Скорость деформации, с <sup>-1</sup>	$\sigma_{0.1}$ , МПа	$\delta$ , %	$t_{СП}^{СП}$ , °С для d=10 мкм
Ti-6Al-3,2Mo	60	$5 \cdot 10^{-4}$	150	600	~800
Ti-6Al-4V	70	$1 \cdot 10^{-3}$	165	215	~800
Сплав Ni <sub>3</sub> Al	50	$1 \cdot 10^{-3}$	400	380	~1000
Ni (эл. осажд.)	20	$1 \cdot 10^{-3}$	108	300	~750
Al-Mg-Li-Zr (1420)	100	$1 \cdot 10^{-1}$	106	330	~450
Al-Cu (2124)	100	$1 \cdot 10^{-3}$	6	405	~550

$t_{СП}$  на 200°С для титановых и алюминиевых сплавов, на 325°С для сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al, на 400°С для Ni. Эффект снижения  $t_{СП}$  при уменьшении размеров элементов структуры называют низкотемпературной сверхпластичностью [80]. Снижение  $t_{СП}$  с изменением структуры совершенно закономерное явление с термодинамической точки зрения. Повышение внутренней энергии системы происходит из-за значительного увеличения площади внутренних поверхностей раздела, и, соответственно, тем самым облегчает протекание процессов, ответственных за реализацию СПД при более низкой температуре. Имеет место эффект, подобный увеличению растворимости компонентов в  $\alpha$ -фазе при уменьшении размера частиц находящейся с ней в равновесии  $\beta$ -фазы [84]. Отметим, что по условиям термодинамического равновесия, термодинамически нестабильная структура- это структура с чрезмерно измельченными структурными составляющими, в которой с течением времени должны идти процессы, переводящие структуру в более равновесное состояние с укрупнением структурных составляющих.

Поэтому важным условием является завершение процессов СПД ранее завершения процессов роста зерна или структурных составляющих, что не всегда осуществимо в эксперименте. Довольно часто значения относительного удлинения, полученные при испытании образцов с нанокристаллической структурой при низкотемпературной сверхпластичности, бывают значительно ниже значения  $\delta$  образцов с субмикрокристаллической или даже микрокристаллической структурой при более высокой температуре [78, 89-92].

в) Зависимость скорости деформации при СПД от размера зерна или структурных составляющих была рассмотрена выше. Как было показано,  $\dot{\epsilon}_{СП} \sim \frac{1}{d^4}$ .

Действительно, для субмикро- и нанокристаллических материалов СПД может проявляться при  $\dot{\epsilon}_{СП} > 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , что получило название высокоскоростной сверхпластичности [80]. Композиционные материалы, упрочненные нерастворяющимися при температурах СПД дисперсными частицами, наиболее полно иллюстрируют проявление этого эффекта [80].

г) также зависит от Степень измельчения структуры – фактор, влияющий на напряжение течения при СПД. Для стадии установившегося течения, когда действует механизм зернограничного проскальзывания ( $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{СП\max}$ ) для постоянной скорости деформации ( $\dot{\epsilon} = \text{const}$ ) справедливо следующее соотношение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\dot{\epsilon}}{A_{ЗГП} \cdot D_{ГР} \cdot b}} \cdot Ed^{3/2} \quad (1.7)$$

Из этого соотношения следует, что с уменьшением размера зерна или размеров структурных составляющих напряжение течения при СПД уменьшается, в отличие от области низких температур, когда действует закон Петча–Холла.

*Строение границ раздела.* Необходимым условием проявления сверхпластичности является максимальная величина общей протяженности межграничных или межфазных границ [44, 68–71]. Это достигается путем максимального измельчения элементов структуры и поддержания примерно равного количества фаз в двухфазных структурах ( $Q_{\alpha}:Q_{\beta}=50:50$ ). Однако, данное условие является необходимым, но еще недостаточным для проявления СПД. Для Реализация СПД определяется еще и наличием высокоугловых границ общего типа [80]. Именно они являются теми элементами структуры, которые при определенных условиях обеспечивают зернограничное проскальзывание. ЗГП в совокупности с аккомодационными процессами диффузионной ползучести и внутризеренного скольжения обеспечивает равномерное удлинение образца и высокие значения  $\delta$  при СПД.

Авторы работ [80-84] детально рассмотрели строение границ раздела и механизм их влияния на ЗГП. Следует отметить, что для реализации СПД

необходимо, чтобы отсутствовали те границы, формирование и движение которых осуществляется без участия диффузии: двойниковые границы в однофазных материалах, когерентные или полукogerентные межфазные границы в двухфазных или многофазных структурах материалов [13]. Только Обеспечение кооперативных диффузионных процессов на границах раздела, необходимых для реализации СПД, возможно лишь благодаря высокоугловым дислокационным межзеренным границам и некогерентным межфазным границам, имеющим также дислокационное строение [80].

*Фазовый состав.* Определяющим является влияние фазового состава на характеристики СПД. В однофазных сплавах СПД обеспечивается только путем измельчения зерна. Широко известна термодинамическая неустойчивость мелкого зерна: при нагреве оно растет вследствие миграции высокоугловой границы. Поскольку кинетика СПД и роста зерна определяются одними и теми же диффузионными процессами на границе зерна и не требуют массопереноса на большие расстояния (объемной диффузии), то сдержать рост зерна при СПД не всегда удается. Наличие второй фазы способно улучшить ситуацию. Однако кардинально ситуация меняется только при равном количестве фаз (т. е.  $Q_{\alpha}:Q_{\beta}=50:50$ ). В этом случае может быть достигнута наибольшая протяженность межфазной  $\alpha/\beta$ -границы, а структурные составляющие не столь склонны к росту, как зерна. Последнее обусловлено тем, что в двухфазных ( $\alpha+\beta$ )-структурах изменение размеров отдельных структурных составляющих происходит с изменением химического состава фаз, что чаще всего предполагает наличие объемной диффузии [44]. Если же при температуре СПД фазы находятся в равновесии, то укрупнение, например,  $\alpha$ -частиц еще более затруднено, т. к. происходит по механизму коалесценции. Она предполагает растворение в  $\beta$ -матрице частиц  $\alpha$ -фазы, имеющих по какой-то причине повышенную энергию, выравнивание химического состава  $\beta$ -матрицы за счет объемной диффузии и рост других частиц  $\alpha$ -фазы. Именно такой механизм реализуется в  $\alpha+\beta$ -титановых сплавах при глобуляризации частиц  $\alpha$ -фазы [13].

Коэффициенты объемной и граничной диффузии, механизм пластической деформации зависят от фазового состава, химического состава фаз, типа

кристаллической решетки и физико-механических свойств фаз. Например, в титановых сплавах коэффициенты диффузии компонентов по межфазным  $\alpha/\beta$ - и межзеренным  $\beta/\beta$ -границам примерно одинаковы и имеют величину порядка  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [71]. Но при этом  $(\alpha+\beta)$ -структура не склонна к укрупнению, в то время как в однофазной  $\beta$ -структуре легко происходит собирательная рекристаллизация. Помимо этого, коэффициент объемной диффузии в  $\beta$ -фазе довольно высок [71], что делает весьма вероятным развитие в объеме  $\beta$ -фазы релаксационных процессов, обеспечивающих необходимые аккомодационные процессы при СПД титановых сплавов с  $(\alpha+\beta)$ -структурой [80].

Системы дислокационного сдвига и анизотропия свойств определяется типом кристаллической решетки фаз (см. раздел 1.2.1). Текстура, сформировавшаяся при предварительной обработке, может как облегчать, так и затруднять СПД [80].

Также немаловажным является влияние на параметры СПД соотношения прочности фаз в двухфазных структурах. Определить в какой из фаз происходит приграничное дислокационное скольжение, обеспечивающее аккомодацию при зернограничном проскальзывании и тем самым контролирующее весь процесс СПД определяется соотношением прочности фаз при  $t_{СП}$ , которое было рассмотрено в разделе 1.2.3.

### **1.4.3 Сверхпластичность $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов**

Большинство  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов проявляют наличие сверхпластичности, то есть относительного удлинения, большего чем 500%, при температурах, меньших, чем температура превращения фаз, при деформировании при пониженных скоростях деформации [85]. Для двухфазных титановых сплавов важно сравнивать температуру сверхпластического деформирования (СПД) с температурой фазового превращения, установить влияние превращения на СПД, а также влияние исходной микроструктуры, фазового и химического состава на показатели сверхпластичности [80]. Температура и скорость деформации, при которых возникает сверхпластичность, варьируются в зависимости от состава и микроструктуры сплава. Оптимальная температура для СПД находится в диапазоне

от 1000°C до всего лишь 750°C для ( $\alpha+\beta$ )-титановых сплавов. Температуры деформирования СПД и температуры превращения в  $\beta$ -фазу обнаруживают наличие довольно хорошей корреляции при идентичности других условий.

С производственной точки зрения в результате уменьшения температур деформирования СПД возникают значительные преимущества. Например, уменьшение температуры деформирования СПД в результате может привести к уменьшению стоимости штампа, увеличению срока службы и появлению потенциала использования менее дорогостоящих стальных штампов. В дополнение к этому подавляется образование слоя, обогащенного кислородом. Уменьшенное образование окисной пленки может улучшить выход продукции и исключить потребность в химическом травлении. Также меньшие температуры могут подавлять рост зерен, таким образом, сохраняя преимущества от наличия более мелких зерен после проведения операций деформирования СПД.

Для деформирования СПД одним из наиболее существенных факторов является размер зерен или размер частиц, поскольку преобладающим механизмом при сверхпластическом деформировании двухфазных титановых сплавов является ползучесть по границам зерен. Материалы, характеризующиеся более мелким размером зерен, понижают напряжение, требуемое для ползучести по границам зерен, а также температуры деформирования СПД. Об эффективности более мелких зерен при уменьшении температур деформирования СПД ранее сообщалось для материала Ti-6Al-4V и других сплавов.

Поэтому сплав, характеризующийся меньшей температурой превращения в  $\beta$ -фазу, обладает потенциалом по демонстрации низкотемпературной сверхпластичности. Одним хорошим примером сплава является материал SP700 (Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe), который обнаруживает сверхпластичность при температурах, составляющих всего лишь 760°C. Так, например, сплав ТИМЕТ Ti-54М характеризуется более низкой температурой превращения в  $\beta$ -фазу и содержит Fe в качестве быстрого диффузанта, ожидается, что сплав продемонстрирует более низкотемпературную сверхпластичность при меньшем напряжении пластического течения, чем материал Ti-64. Таким образом, для данного сплава может оказаться возможным достижение удовлетворительных характеристик сверхпластического

деформирования при низкой температуре без обращения к специальным способам обработки, необходимым для достижения очень мелких размеров зерен.

Сплав Ti-6Al-4V (Ti-64) представляет собой наиболее часто встречающийся сплав для практических областей применения, поскольку данный сплав имеет хорошие характеристики. Однако материал Ti-64 не считается наилучшим сплавом для деформирования СПД, поскольку для доведения деформирования СПД до максимума сплав требует использования повышенной температуры, обычно большей чем 875°C при низких скоростях деформации.

Возьмем для сравнения с аналогом сплава Ti-6Al-4V сплав VT6 и сопоставим ему титановый сплав VT9. Выбор этих сплавов неслучаен. Сплавы легированы различными  $\beta$ -стабилизаторами – ванадием и молибденом, однако количество  $\alpha$ -стабилизатора-алюминия почти одинаковое, поэтому при исследовании можно установить влияние химического состава сплавов на сверхпластичность. Температуры полного полиморфного превращения отличаются незначительно. Исходное состояние сплавов одинаковое - горячекатаные ( $\alpha+\beta$ )-области прутки. Зависимости напряжения течения и относительного удлинения от температуры имеют в основном близкий характер (рисунки 1.10,1.11,1.12). Поэтому более подробно рассмотрим результаты, полученные для сплава VT9.

Температурная зависимость удлинения сплава характеризуется резко выраженным максимумом в интервале температур 900-950°C. Относительное удлинение достигает при этом более чем 1800%. Как снижение, так и повышение температуры приводит к резкому уменьшению удлинения сплава. Пластичность при температурах, близких к температуре полного полиморфного превращения, остается высокой ( $\delta=500\%$ ). Относительное удлинение сплава существенно зависит от скорости деформации (рисунок 1.13). Имеется корреляция между максимальными значениями относительного удлинения и  $m$ . При 900°C максимум  $m=0,58$  приходится на скорость деформации, равную  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а при 950°C максимум  $m=0,54$  соответствует  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Характер истинных кривых напряжения – деформация сплава VT9 является типичным для СПД.

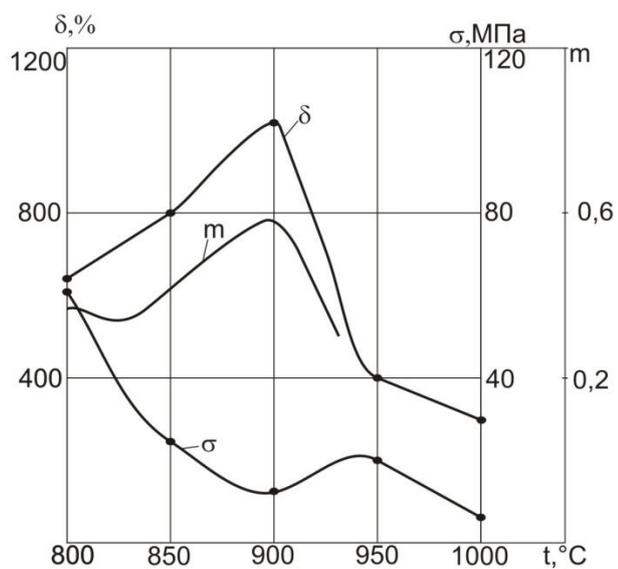


Рисунок 1.10 - Зависимость напряжения течения  $\sigma$ , относительного удлинения  $\delta$  и коэффициента  $m$  от температуры деформации сплава ВТ6 при  $\dot{\epsilon} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  [87]

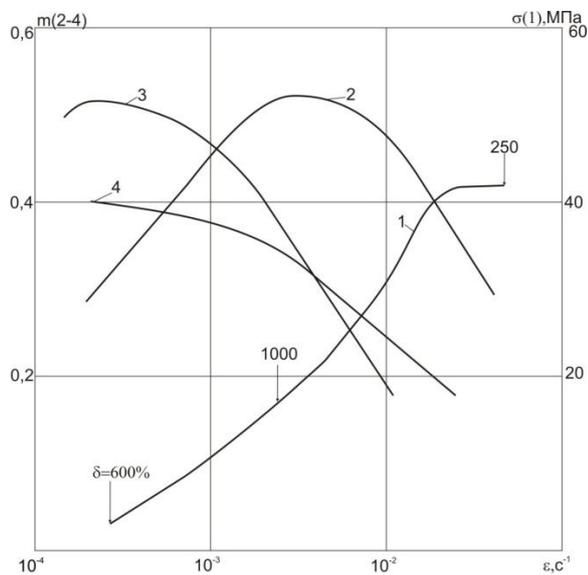


Рисунок 1.11 - Зависимость коэффициента  $m$  и напряжения течения  $\sigma$  от скорости деформации деформации сплава ВТ6 при температуре, °С: 1,2-900,3-850,4-950 [87]

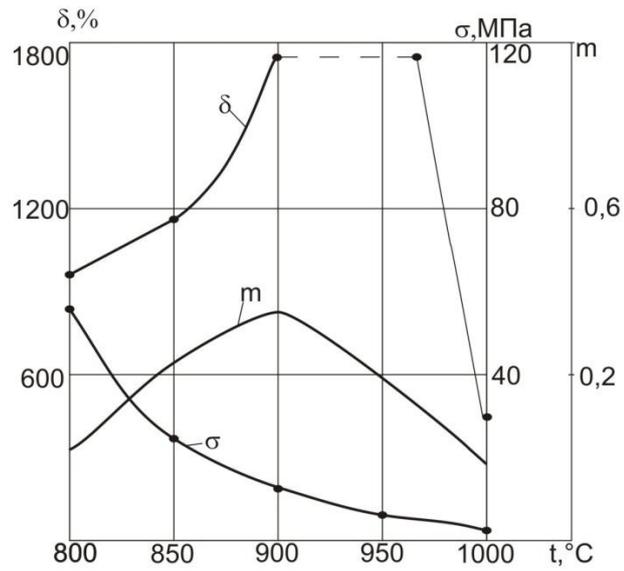
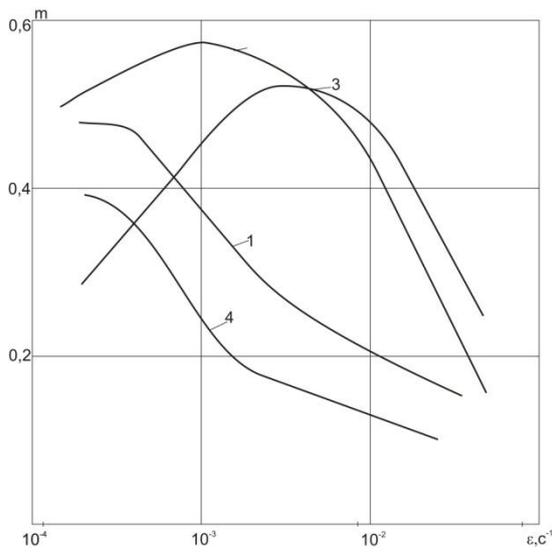


Рисунок 1.12 - Зависимость напряжения течения  $\sigma$ , относительного удлинения  $\delta$  и коэффициента  $m$  от температуры деформации сплава ВТ9 при  $\dot{\epsilon} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  [87]

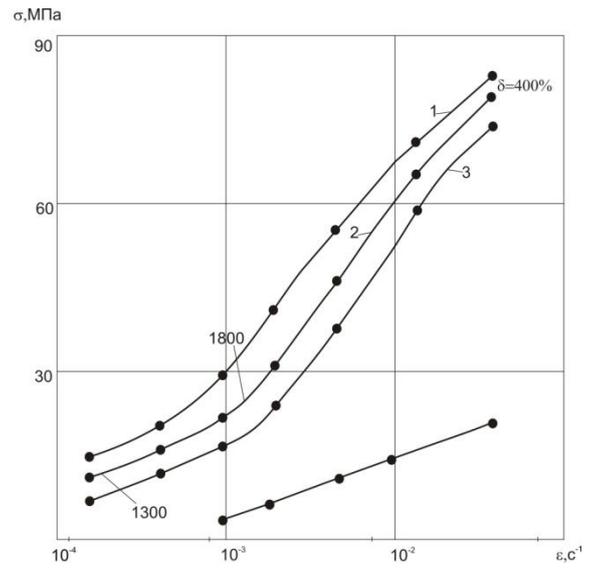
Зависимость механических свойств сплава ВТ6 от температуры и скорости деформации в основном подобна наблюдаемой для сплава ВТ9. При оптимальной температуре сверхпластичности сплава ВТ6 (900°С) и скорости деформации  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  относительное удлинение равно 1000%, а  $m=0,54$ .

Таким образом, максимальные значения удлинения обоих сплавов имеют место при температурах, отвечающих  $(\alpha+\beta)$ -области, и на 50-100°С ниже температуры полного полиморфного превращения. Вместе с тем пластичность сплавов ВТ6 и ВТ9 заметно различается – у сплава ВТ6 удлинение ниже и уже температурная область проявления СПД [87]. Следует отметить, что свой вклад вносит микроструктурный фактор, проявляющийся в зависимости размеров структурных составляющих не только от предварительной обработки, но и от нагрева до температуры деформации. Автор работы [87] показал, что более стабильная микроструктура сплава ВТ9 по сравнению со сплавом ВТ6, по-видимому, обуславливает более широкий температурно-скоростной диапазон СПД и высокие значения пластичности сплава ВТ9[80].

Таким образом, двухфазные титановые сплавы проявляют признаки сверхпластического течения при наличии и мелкозернистой, и пластинчатой микроструктуры.



а)



б)

Рисунок 1.13 - Зависимость коэффициента  $m$  (а) и напряжения течения  $\sigma$  (б) от скорости деформации сплава ВТ9 при температуре, °С: 1-850, 2-900, 3-950, 4-1000

[87]

При нагреве этих сплавов до температур, близких к температуре полного полиморфного превращения, в них развиваются фазовые превращения и рекристаллизационные процессы. В результате создаются условия для получения УМЗ микроструктуры либо при нагреве, либо в процессе изотермической деформации; в последнем случае пластинчатая микроструктура трансформируется в равноосную.

Специфической особенностью двухфазных титановых сплавов является ускорение фазовых превращений в процессе СПД. Этот процесс не играет определяющей роли в развитии СПД, поскольку наблюдается на начальной стадии деформации, но способствует получению УМЗ микроструктуры, необходимой для сверхпластичного течения. Оптимальные температурные условия СПД для двухфазных сплавов зависят от температуры полного полиморфного превращения. При переходе в однофазную область наблюдается резкий рост зерен, и пластичность уменьшается. В результате температуру полного полиморфного превращения следует рассматривать как верхний предел для возможности реализации СПД в этих условиях, тогда как нижний предел температурной области сверхпластичности определяется температурой начала рекристаллизации[80].

#### **1.4.4 Влияние водорода на характеристики сверхпластичности**

Уже в первой работе по водородному пластифицированию, опубликованной в России в 1972 г.[86] авторы обратили внимание на сходство этого явления со сверхпластичностью. Однако они не отождествляли эти явления, поскольку водородное пластифицирование проявляется в условиях, не совпадающих с условиями сверхпластичности. Тем не менее было обнаружено, что для технического титана с 0,23%Н при температуре 800°C максимальное значение коэффициента  $m$  составляет 0,37 при скорости деформации  $4,65 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ . На рис. 1.14 приведена скоростная зависимость предела текучести сплава ВТ20 с 0,003 и 0,25%Н при температуре 800°C[87]. При всех скоростях деформации напряжения течения сплава с 0,25%Н были меньше, чем для ненаводороженных образцов.

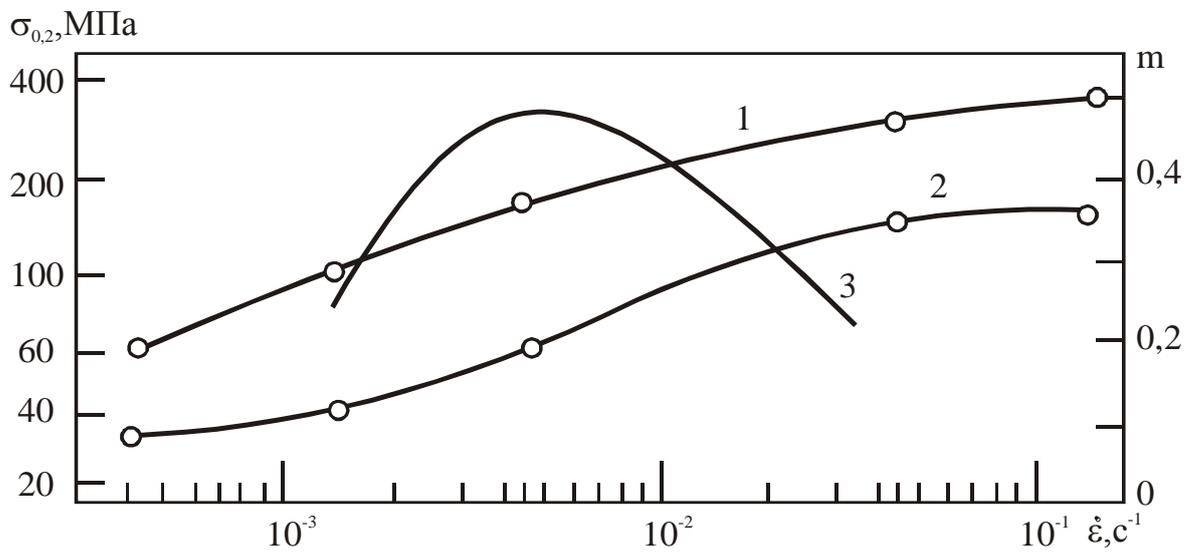


Рисунок 1.14 - Скоростная зависимость предела текучести сплава VT20 с 0,003 (1) и 0,25% N (2), коэффициента  $m$  (3) сплава с 0,25 %N при 800°C [87]

Скоростная зависимость предела текучести имеет сигмаобразную форму. Максимальное значение коэффициента  $m$  при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  составляет 0,48 при  $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$  для сплава с 0,25%Н и 0,35 при  $\dot{\varepsilon} = 7 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$  для сплава с 0,003%Н.

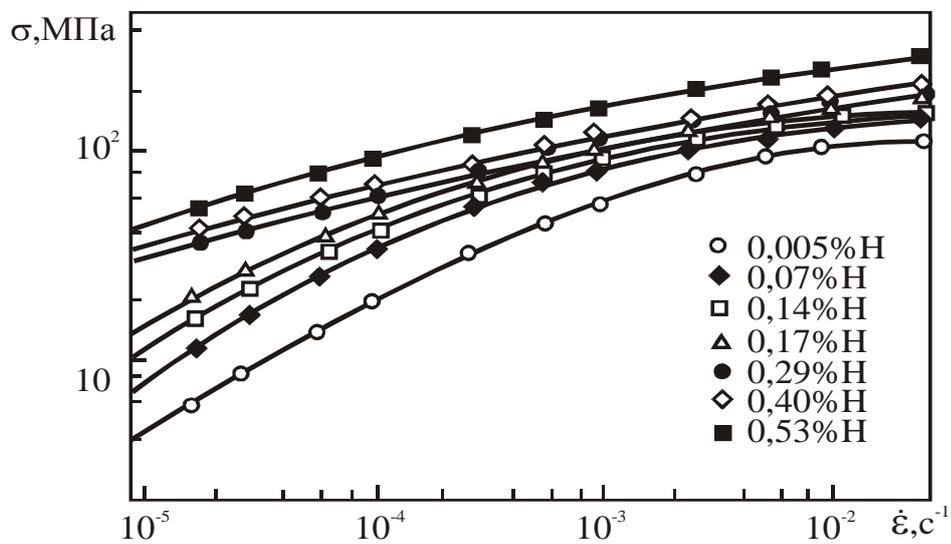
Данные по обусловленной водородом сверхпластичности были опубликованы также в работах [88,89]. В этих работах было обнаружено, что легирование титановых сплавов Ti-5Al-2,5Sn, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Mo-4Zr-2Sn водородом позволяет существенно снизить температуру сверхпластической формовки. По данным работы [92] оптимальная температура сверхпластической формовки сплава Ti-6Al-4V равна  $880-906^{\circ}\text{C}$ . Введение в сплав Ti-6Al-4V  $0,3 \div 0,53\%$ Н позволяет осуществлять сверхпластическую деформацию при температурах  $715-735^{\circ}\text{C}$ . При содержании  $0,13-0,32\%$ Н оптимальная температура сверхпластической деформации составляет  $800^{\circ}\text{C}$  [92].

Понижение оптимальной температуры сверхпластической деформации с увеличением содержания водорода приводит к повышению напряжений течения металла. Эту закономерность иллюстрирует рисунок 1.15 а, на котором приведена зависимость напряжений течения от скорости деформации для сплава Ti-6Al-4V при температурах  $t_{СП}/A_{C_3} = 0,89$ , соответствующих по мнению авторов работы [91] оптимальным условиям проявления сверхпластичности (таблица 1.5). Микроструктура была представлена  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами с размером структурных составляющих  $d_{\alpha} = 6,84 \text{ мкм}$  и  $d_{\beta} = 6,77 \text{ мкм}$ , количество  $\beta$ -фазы до и после СПД составляло  $30 \div 40\%$ .

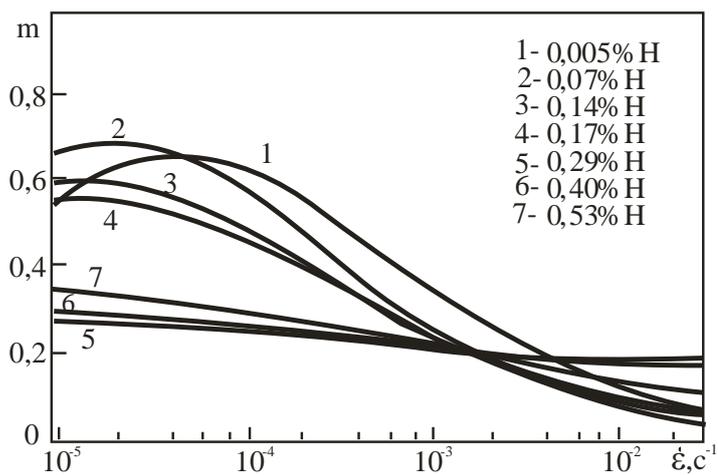
Таблица 1.5 - Температура испытаний при разных содержаниях водорода [91]

Содержание водорода, % (по массе)	<0,005	0,07	0,14	0,17	0,29	0,40	0,53
Температура сверхпластической деформации, $^{\circ}\text{C}$	880	820	780	765	735	720	715

Зависимость коэффициента скоростной чувствительности  $m$  от скорости деформации  $\dot{\varepsilon}$  представлена на рисунке 1.15 (б). Водород не приводит к какому-



а)



б)

Рисунок 1.15 - Зависимость напряжений течения (а) и коэффициента  $m$  (б) для сплава Ti-6Al-4V с разным содержанием водорода от скорости деформации при температурах, соответствующих  $t_{СП} / A_{C_3} = 0,89$  [91]

либо значительному увеличению  $m$ , а при содержаниях водорода 0,29-0,53% существенно его уменьшает. Таким образом, при микрокристаллической структуре улучшение условий осуществления сверхпластичности при легировании сплава Ti-6Al-4V водородом сводится только к снижению температуры ее реализации.

В работах [83,93-96] при формовке сплава Ti-6Al-4V в смеси водорода с аргоном было обнаружено, что наводороживание металла позволяет снизить температуру сверхпластической деформации примерно на 100°C. При скорости деформации  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  деформация наводороженного образца при 820°C достигала той же величины, что и у ненаводороженного образца при 925°C.

В работах [83,97-104] авторами были проведены исследования влияния водорода на характеристики СПД листов из сплава Ti-6Al-4V с микрокристаллической  $\alpha+\beta$ -структурой, в которой частицы  $\alpha$ -фазы имели размер  $d\alpha = 2,3 \div 3,1$  мкм, а расстояние между ними (что адекватно размеру зерна  $\beta$ -фазы) составляло  $\sim 0,8$  мкм. Такая микроструктура была получена специальной термомеханической обработкой, которая описана в работе [81].

## **1.5 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований**

Проведенный анализ литературных данных показал, что высокопрочный титановый сплав ВТ23 до настоящего времени является одним из востребованных сплавов, применяемых в конструкциях ракетной, космической и авиационной техники. Вопросом взаимодействия титановых сплавов с водородом в литературе уделено большое внимание. Являясь гидридообразующим элементом, титан и сплавы на его основе легко адсорбируют водород и «выводят» его при вакуумном отжиге, при этом могут происходить изменение структуры от однофазной  $\alpha$ - до  $\beta$ , а также создаваться структурные состояния, несвойственные им в равновесных условиях. В настоящее время разработаны технологические схемы управления структурой и свойствами  $\alpha$ -, псевдо  $\alpha$ - и малолегированными ( $\alpha+\beta$ )-титановыми сплавами. Однако исследований, посвященных влиянию водорода на фазовые и структурные превращения в высоколегированных титановых сплавах практически не проводилось. В частности, возможность применения водорода в качестве временного легирующего элемента в титановом сплаве ВТ23 на время проведения пластической деформации и улучшения условий ее протекания.

Поведение водородосодержащих сплавов при деформации особенно важно учитывать при производстве листовых полуфабрикатов, что влечет за собой вопрос изучения вопросов текстурообразования. В литературе имеются некоторые данные по закономерностям влияния водорода на текстурообразование в титановых сплавах. Однако, эти вопросы недостаточно изучены для титанового сплава ВТ23 и требуют дополнительных исследований.

Анализ литературы, касающейся проведения сверхпластической деформации титановых сплавов показал, что для ее осуществления необходимо создание структуры сплава с регламентированным размером структурных составляющих и соотношением фаз. Рассмотрены возможности применения термоводородной обработки (ТВО) в целях улучшения показателей пластической деформации и дальнейшей сверхпластической формовки. Установлено, что существует принципиальная возможность создания субмикроструктурной структуры в

титановых сплавах методом ТВО в сочетании с пластической деформации, однако в литературе практически отсутствуют публикации, посвященные созданию субмикроструктурной структуры в высоколегированных титановых сплавах типа ВТ23.

На основании вышеизложенного **цель** настоящей работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава, структуры, кристаллографической текстуры и механических свойств в титановом сплаве ВТ23, содержащем 6-6,5 % алюминия, при термоводородной обработке и пластической деформации и разработке на этой основе технологии получения и обработки листовых полуфабрикатов с регламентированной структурой для последующей сверхпластической деформации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить закономерности формирования фазового состава и структуры в титановом сплаве ВТ23 при легировании водородом.
2. Установить влияние режимов вакуумного отжига на формирование структуры и комплекс механических свойств при нормальной температуре в титановом сплаве ВТ23, легированном водородом.
3. Исследовать влияние изотермической выдержки при повышенных температурах на стабильность структуры после вакуумного отжига.
4. Изучить влияние температуры старения на структуру и свойства сплава ВТ23.
5. Исследовать влияние дополнительного легирования водородом на процессы текстурообразования в титановом сплаве ВТ23 при наводороживающем отжиге, пластической деформации и дегазации.
6. Установить влияние термоводородной обработки на структуру и показатели сверхпластической деформации листов из титанового сплава ВТ23.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

В данной главе описаны материалы и методы исследований, примененные при выполнении диссертационной работы, и отражены различные методики, позволяющие качественно оценить и количественно проанализировать полученные опытные данные.

### 2.1. Объекты исследования

Исследования проводили на различных полуфабрикатах из титанового сплава ВТ23, относящегося к  $(\alpha+\beta)$ -классу. Химический состав сплава приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав плиты из сплава ВТ23 толщиной 12 мм

	Легирующие элементы, масс. %						Примеси, масс. %					
	Ti	Al	V	Mo	Cr	Fe	C	Si	Zr	O	N	H
основа	6,30	4,50	2,20	1,00	0,60	0,01	0,02	0,01	0,08	0,01	0,0008	
ОСТ 1 9001 3-81 [109]	основа	4,0-6,3	4,0-5,0	1,5-2,5	0,8-1,4	0,4-1,0	$\leq$ 0,10	$\leq$ 0,15	$\leq$ 0,30	$\leq$ 0,15	$\leq$ 0,005	$\leq$ 0,0015

Металлографические и рентгеноструктурные исследования проводили на образцах размером 12×12 мм. Образцы для механических испытаний готовили согласно ГОСТ 19807–91. Образцы для испытаний на сверхпластичность вырезали из листов исследуемых сплавов согласно опытному чертежу. Для просвечивающей электронной микроскопии готовили фольги.

Образцы для металлографического анализа готовили по стандартной методике [106-108]. После удаления газонасыщенного слоя грубой шлифовкой образцы подвергали тонкой шлифовке на наждачной бумаге различной зернистости (от №40 до M14) и окончательной электрополировке в растворе

электролита состава: 4 части уксусной «ледяной» кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , плотность  $1,05 \text{ г/см}^3$ ) и 1 часть хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ , плотность  $1,6 \text{ г/см}^3$ ). В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах  $35\text{--}50 \text{ В}$ . Сосуд, в котором проводили электрополировку, охлаждался проточной водой. При необходимости, например, при появлении очагов питтинговой коррозии, электрополировку проводили в несколько этапов (с дискретным изменением напряжения). После окончания процесса электрополировки поверхность шлифа подвергали химическому травлению в стандартном растворе: 3 мл плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) + 6 мл азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) + 141 мл дистиллированной воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) или в более мягком растворе на основе глицерина: 5 мл плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) + 45 мл азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) + 50 мл глицерина.

Травление проводили при комнатной температуре, время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца (чем больше содержание водорода, тем больше время выдержки), в среднем в течение  $5\text{--}10 \text{ с}$ , способ нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа.

Подготовку образцов к рентгеноструктурному анализу осуществляли по стандартной методике [106,110]. Шлифовку производили до образования гладкой ювенильной поверхности и затем подвергали химическому травлению на глубину около  $0,01 \text{ мм}$  в реактиве следующего состава: 1 часть плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) и 3 части азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ). Для текстурного рентгеновского анализа листовые образцы склеивали в пакеты по 4 шт. так, чтобы торцы вместе образовывали ровную поверхность, которую затем подвергали шлифовке, полировке и травлению для снятия наклепанного слоя и очистки от загрязнений.

Наводороживание образцов осуществляли термодиффузионным способом в среде высокочистого молекулярного водорода при температурах от  $650$  до  $900^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$  до концентраций  $0,2, 0,4, 0,6, 0,7, 0,8$  и  $1,0\%$  водорода.

Наводороживающий отжиг проводили в лабораторной установке Сиверса по следующей технологической схеме [12]: 1) нагрев в вакууме (при необходимости – выдержка при заданной температуре); 2) напуск водорода и выдержка (подробнее – см. гл. 1, разд. 1.1.3); 3) охлаждение до нормальной температуры со скоростью  $1 \text{ К/с}$ .

Данная установка состоит из следующих основных узлов (рисунок 2.1):

- ротационного форвакуумного насоса типа НВР-5Д;
- диффузионного паромасляного насоса типа Н-0,1;
- форвакуумного баллона и баллона для сбора газообразного водорода;
- кварцевых реторт для загрузки образцов и гидрида;
- ртутного манометра;
- откатных цилиндрических печей электросопротивления;
- вакуумметра типа ВИТ-2 с вакуумными лампами типов ПМТ-2 и ПМИ-2;
- вакуумных вентилях и трубопроводов;
- каркаса приборного.

Принцип действия установки основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон. По достижении заданного давления в баллоне (рассчитывается исходя из требуемой конечной концентрации в образцах с учетом их массы) доступ водорода перекрывается и баллон посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре. О протекании процесса поглощения водорода образцами свидетельствует изменение давления в системе. После поглощения заданного количества водорода реторта с образцами охлаждается в потоке воздуха от вентилятора, что обеспечивает скорость охлаждения 1 К/с в интервале температур от 800 до 400°С.

Установка имеет следующие эксплуатационные характеристики:

- максимальный вес образцов, одновременно загружаемых в реторту для наводороживания, составляет 150 г;
- остаточное давление в вакуумной системе при откачке на высокий вакуум  $5 \times 10^{-5}$  мм рт. ст.;
- температура печи для получения водорода путем разложения гидрида не менее 500°С;
- температура печи для наводороживающего отжига не более 950°С;
- максимальное давление газообразного водорода в баллоне-накопителе не более 700 мм рт. ст.;
- напряжение питания 220 В, частота 50 Гц.

Вакуумный отжиг образцов проводили в печи «ВЕГА-3М», термическую обработку – в печи с воздушной атмосферой СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4.

Пластическую деформацию плит толщиной 12 мм из сплава ВТ23 осуществляли на прокатном стане ДУО-380 при температуре 700°С с суммарной степенью обжатия 80%. После прокатки окисленный и альфированный слои удаляли посредством пескоструйной обработки и травления.

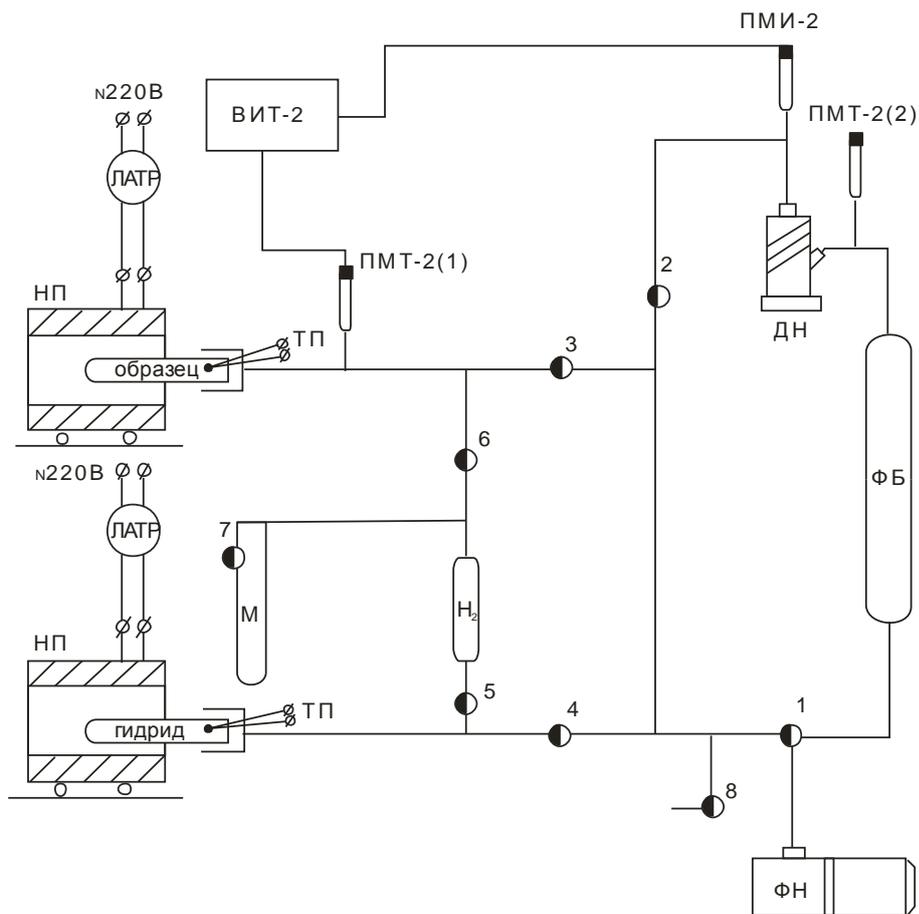


Рисунок 2.1 -Функциональная схема лабораторной вакуумно-водородной установки Сиверса

Обозначения: ФН – форнасос 2НВР-5ДМ; ДН – дифнасос паромасляный Н-0,1; ФБ – форбаллон; ПМТ-2, ПМИ-2 – лампы вакуумные; М – ртутный манометр; Н2 – баллон для сбора водорода; образец, гидрид – кварцевые реторты; 2-8 – краны двухходовые; 1 – кран трехходовый; НП – нагревательные печи; ТП – термопары

## 2.2. Методы исследования

В работе применяли следующие методы исследования: металлографический, электронно-микроскопический, рентгеноструктурный и спектральный анализы, кратковременные механические испытания на растяжение, испытания на сверхпластичность, а также измерение твердости.

*Металлографический анализ* проводили с помощью оптической микроскопии. Для изучения микроструктуры на увеличениях до  $\times 1000$  применяли метод светлого поля в воздушной среде на оптическом микроскопе CARL ZEISS Axio-Observer, оснащённом программным комплексом для анализа изображений NEXSYS ImageExpert Pro 3, который позволяет проводить количественный фазовый анализ различными методами, в т. ч. методом секущих. Субмикроструктуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200C[111].

*Рентгеноструктурный фазовый и текстурный анализ* проводили на дифрактометре ДРОН-4-07. Параметры съёмки: ускоряющее напряжение 35 кВ, фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$  излучении, анодный ток 20 мА. Скорость съёмки составляла 2 град./мин., скорость счета импульсов усиливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000  $\text{с}^{-1}$ .

Экспериментальные интегральные интенсивности рассчитывали по результатам съёмки образцов следующим образом: вычисляли площадь под кривой, которая описывает профиль интерференционного максимума. Значение угла отражения измеряли по центру масс дифракционных максимумов.

Правильность юстировки дифрактометра проверяли с помощью эталонного образца из алюминия технической чистоты. Эталон не текстурирован и даёт на дифрактограмме четкие линии, угловое положение которых при правильной юстировке должно совпадать с табличными значениями для конкретного излучения.

Для описания текстуры использовали модифицированный *метод обратных полюсных фигур* (ОПФ) по Харрису (с поправками Морриса по нормировке для

металлов с гексагональной и кубической решетками) [114-116].

Обратная полюсная фигура представляет собой стандартную стереографическую проекцию кристаллической решетки исследуемого материала, на которой нормаль плоскостей придается вес, пропорциональный вероятности совпадения с ними рассматриваемой оси образца (после учета множителя повторяемости). Таким образом, ОПФ показывает распределение интересующей нас оси образца относительно кристаллических осей.

Для построения ОПФ анализируемое внешнее направление, связанное с образцом, должно быть расположено перпендикулярно исследуемой плоскости образца. Для текстуры прокатки изучали три направления: направление нормали к плоскости прокатки (НН), направление прокатки (НП) и перпендикулярное направление (ПН).

При съемке плоскость образца устанавливается перпендикулярно плоскости гониометра, и регистрируется кривая  $I(\theta)$ . В нетекстурированном образце кристаллиты расположены хаотично по отношению к исследуемой плоскости образца, поэтому интегральная интенсивность  $I_{hkl}$  обусловлена только соответствующими множителями интенсивности (структурными, угловыми и т. д.) и геометрией съемки. Для текстурованного образца  $I_{hkl}$ , кроме указанных факторов, интенсивность зависит также от характера упорядоченного расположения кристаллитов по отношению к плоскости образца. В качестве бестекстурных эталонов использовали порошковые образцы из сплавов ВТ1-0 и ВТ35, а также монолитные предварительно отожженные в вакууме образцы из сплавов ВТ1-0 и Ti-3Al-7Mo-5,5Cr, съемку которых проводили с различных макроплоскостей (граней).

Обратная полюсная фигура строится в области стереографического треугольника, выделенного из стандартной проекции монокристалла, вершинами которого являются три главных направления:  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  для кубической и  $\langle 00.1 \rangle$ ,  $\langle 10.0 \rangle$ ,  $\langle 11.0 \rangle$  – для гексагональной решеток (рисунок 2.2). При этом около каждого полюса  $N_{hkl}$  стандартного треугольника указывают полюсную

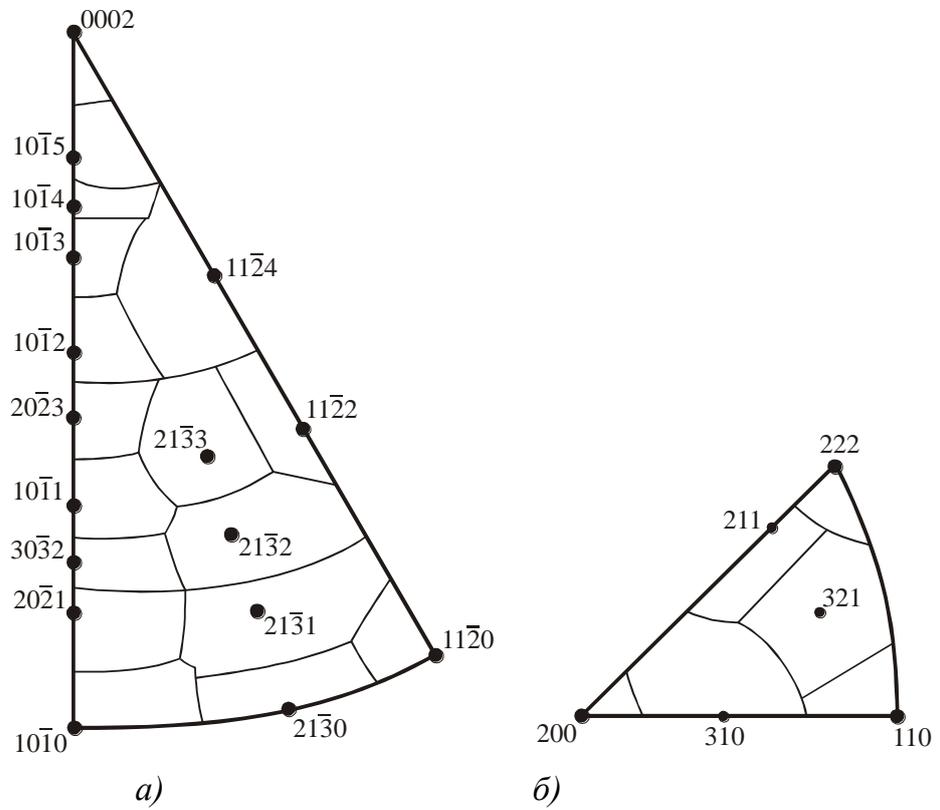


Рисунок 2.2 - Стандартные стереографические треугольники кристаллов с г. п. решеткой (а) и о. ц. к. решеткой (б), поделенные на области  $A_{hkl}$  [113]

плотность<sup>1</sup> $P_{hkl}$ , определенную по формуле, предложенной Моррисом:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^{эм.}}{\sum_{\Delta} A_{hkl} \cdot \left( I_{hkl} / I_{hkl}^{эм.} \right)}, \quad (2.1)$$

где:

$P_{hkl}$  – полюсная плотность рефлекса ( $hkl$ );

$A_{hkl}$  – нормировочный множитель, определяемый долей площади стереографического треугольника вокруг нормали к  $\{hkl\}$ , ограниченной большими кругами, делящими угловые дистанции между соседними нормальями на стереографической проекции пополам ( $\sum A_{hkl} = 1$ );

$I_{hkl}$  – интегральная интенсивность ( $эм.$  – то же, для эталона, не имеющего текстуры).

Расчет интенсивностей по формуле (2.1) исключает необходимость учета условий съемки [114].

После того как около проанализированных полюсов стандартного треугольника проставлены соответствующие значения  $P_{hkl}$ , проводят линии выбранных уровней (изолинии), соединяющие точки с одинаковой плотностью. Индексы полюсов, соответствующие наибольшей полюсной плотности, определяют компоненты текстуры. Компонентов текстуры, как правило, бывает несколько (исключение – аксиальные текстуры), что учитывается при определении типа текстуры.

ОПФ, как уже отмечалось выше, показывают вероятность совпадения рассматриваемого направления в образце с различными кристаллографическими направлениями, что позволяет проводить количественный анализ текстур

Концентрацию вводимого водорода при наводороживающем отжиге в установке Сиверта рассчитывали по формуле:

$$C_{\kappa} = \frac{M_{обр.}^{ПОСЛЕ} - M_{обр.}^{ДО}}{M_{обр.}^{ДО}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где:

---

<sup>1</sup> Определяли интегральные интенсивности всех рефлексов и рассчитывали нормированные значения полюсной плотности на ЭВМ из соотношения (2.1) по разработанной на кафедре «МиТОМ» программе.

$C_k$  – конечная концентрация водорода, [масс. %];

$M_{обр.}^{ДО}$  – масса образца до наводороживания;

$M_{обр.}^{ПОСЛЕ}$  – масса образца после Н.О.

Взвешивание образцов проводили на лабораторных аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Концентрацию остаточного водорода после вакуумного отжига определяли спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/РСІ и специализированным программным обеспечением, разработанным в Институте спектроскопии РАН.

Кратковременные механические испытания на растяжение проводили на стандартных образцах (см. раздел 2.1) на универсальной испытательной машине TIRA-test 2300.

Испытания на сверхпластичность проводили на установке FRZ100, используя печь с воздушной атмосферой типа СНОЛ. Начальная скорость деформации  $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , температуры испытания 700, 750 и 800°C для сплава ВТ23. В процессе испытаний определяли максимальное напряжение течения ( $\sigma$ ), а по их завершении – рассчитывали относительное удлинение ( $\delta$ ).

Твердость по методу Роквелла измеряли на приборе BUEHLER Macromet 5100T по шкале HRC с нагрузкой 1500 Н.

Результаты экспериментов обрабатывали методами математической статистики. Абсолютные и относительные ошибки эксперимента приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Абсолютная и относительная ошибка эксперимента

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
Температура нагрева	$t_n$	5°C	–
Скорость охлаждения	$V$	–	7
Твердость	HRC	1 отн. ед.	–
Условный предел текучести	$\sigma_{0,2}$	10 МПа	–
Временное сопротивление разрыву	$\sigma_B$	10 МПа	–
Относительное удлинение	$\delta$	–	5
Относительное сужение	$\varphi$	–	5
Период кристаллической решетки	$a_\alpha, c_\alpha, a_\beta$	$2 \cdot 10^{-4}$ нм	–
Объемная доля фаз	$Q_i$	–	5
Полуширина дифракционного максимума	$B_i$	$2 \cdot 10^{-4}$ рад	–

### **Глава 3. Формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТ23 при обратимом легировании водородом**

Водород – это уникальный легирующий элемент для гидридообразующих металлов, к числу которых относится и титан [12]. Имея высокую растворимость в этих металлах при повышенных температурах, он может вводиться и выводиться из них без изменения агрегатного состояния вещества. Основанная на обратимом легировании водородом термоводородная обработка является одним из способов создания оптимального структурного состояния материала с заданным комплексом физико-механических свойств, которым он должен обладать либо на определенной технологической стадии изготовления полуфабриката или изделия, либо в процессе эксплуатации. К настоящему времени разработано несколько технологических схем и режимов термоводородной обработки (ТВО) на основе целенаправленного изучения физико-химических закономерностей взаимодействия титановых сплавов с водородом [12,14].

К настоящему времени разработаны технологии термоводородной обработки для изготовления полуфабрикатов или изделий из  $\alpha$ , псевдо  $\alpha$ -титановых сплавов, а также  $(\alpha+\beta)$  - титанового сплава ВТ6, имеющего  $[Mo]_{\text{экв}} = 2,5$ . В тоже время возможности использования ТВО для легированных  $(\alpha+\beta)$  - титановых сплавов с  $[Mo]_{\text{экв}} > 2,5$  изучена недостаточно. Это, в частности, касается и двухфазного высокопрочного сплава ВТ23.

Для разработки режимов ТВО, обеспечивающих требуемую технологическую пластичность или комплекс механических свойств, необходимо вначале изучить закономерности формирования фазового состава и структуры в сплаве под действием растворенного водорода, когда наводороживающий отжиг проводится как в  $\beta$ -, так и в  $(\alpha+\beta)$ -области.

#### **3.1 Влияние температуры наводороживающего отжига и концентрации водорода на формирование фазового состава и структуры сплава ВТ23**

Исследования проводили на горячекатаной плите из сплава ВТ23 толщиной 12 мм, полученной по промышленной технологии(рисунок 3.1а).Для получения

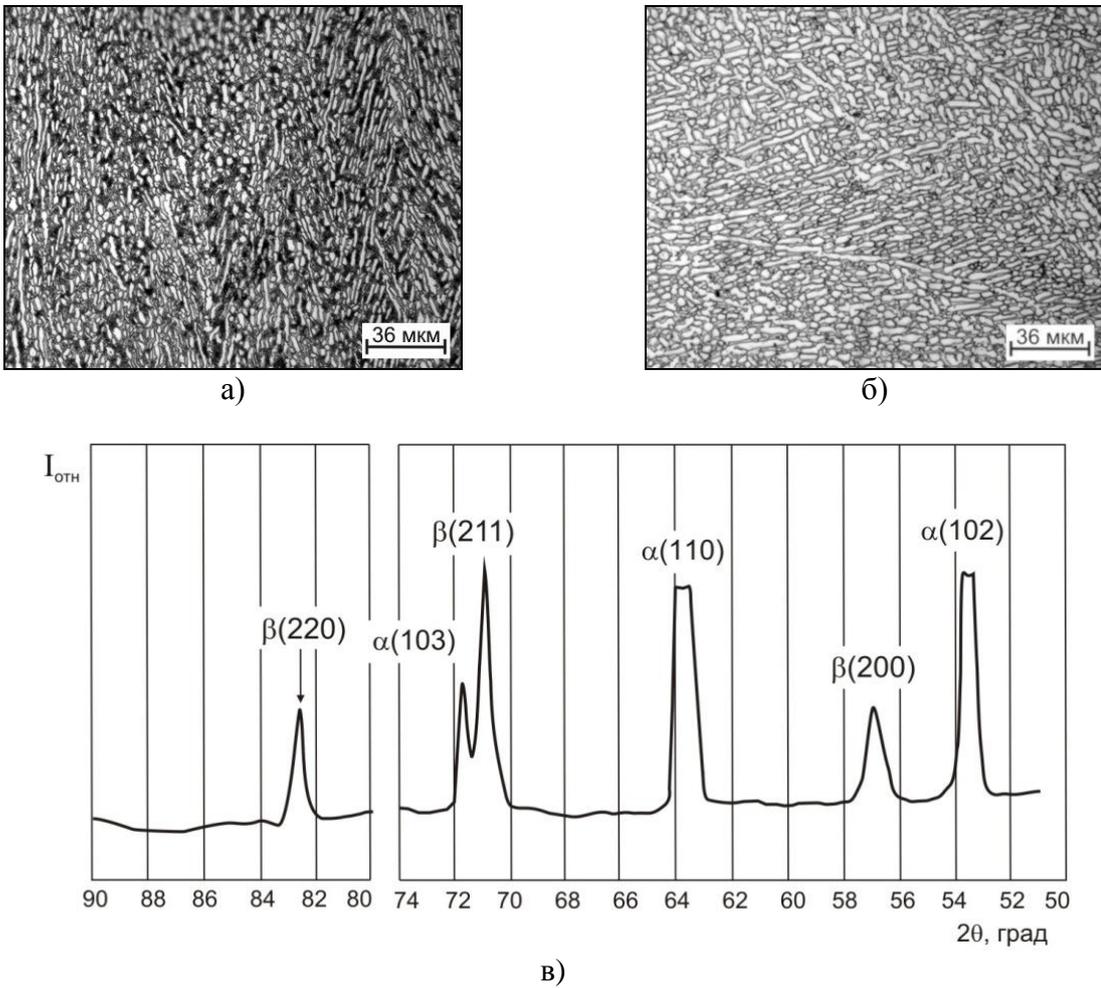


Рисунок 3.1– Микроструктурагорячекатаной плиты из титанового сплава ВТ23 в исходном состоянии (а), после отжига при 840°С в течение 3 часов и последующего охлаждения с печью(б) и участки дифрактограммы после отжига при 840°С в течение 3 часов и последующего охлаждения с печью (в)

равновесной структуры перед наводороживанием плиту подвергли вакуумному отжигу при температуре 840°C в течение 3 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Остаточная концентрация водорода в образцах, определенная спектральным методом, не превышала 0,006%. После отжига сплав находится в двухфазном ( $\alpha+\beta$ ) –состоянии, морфология частиц  $\alpha$ -фазы близка к глобулярной (рисунок 3.1 б). Определенная методом пробных закалок температура полиморфного превращения ( $A_{c_3}$ ) в сплаве составила 970°C.

Водород, являясь сильным  $\beta$ -стабилизатором, понижает температуру полиморфного  $\beta\rightarrow(\alpha+\beta)$ -превращения. Поэтому на данном этапе работы для титанового сплава VT23 было исследовано влияние водорода на температуру полиморфного превращения ( $A_{c_3}^H$ ). Для этого образцы насыщали водородом до концентрации от 0,2 до 1,0% (по массе) при температуре 900°C. После завершения процесса поглощения образцы выдерживали при равновесном давлении водорода в течение 3-х часов для завершения диффузионных процессов и охлаждали со скоростью около 1 К/с.

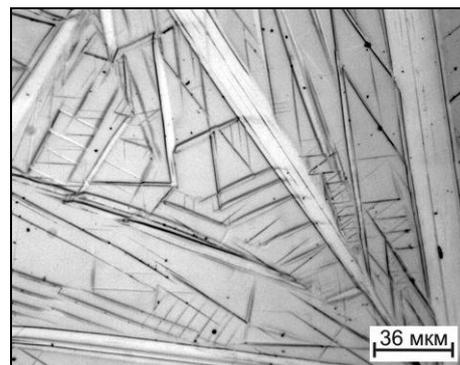
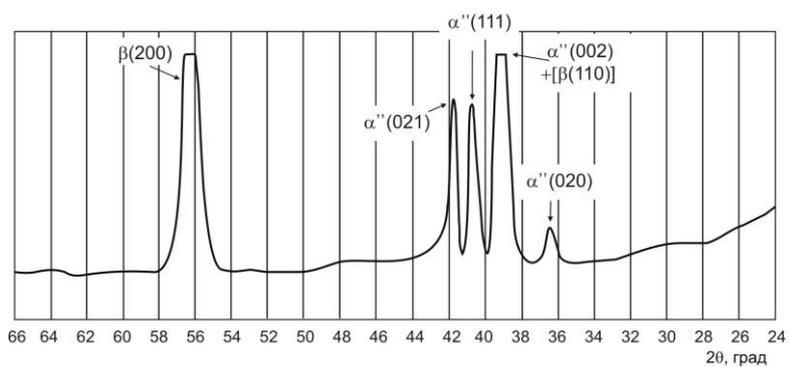
Проведённые исследования показали, что введение в сплав 0,2% водорода приводит к формированию после охлаждения до нормальной температуры ( $\alpha+\beta$ )-структуры. Формирование такой структуры может быть обусловлено двумя причинами: либо наводороживание заканчивалось в ( $\alpha+\beta$ )-области с сохранением в структуре первичной  $\alpha$ -фазы, либо оно заканчивалось в  $\beta$ -области, но скорость охлаждения была меньше первой критической, и в процессе охлаждения происходило выделение  $\alpha$ -фазы. Поэтому для определения температуры  $A_{c_3}^H$  была проведена дополнительная термическая обработка – закалка. Для этого образцы с 0,2 % водорода нагревали в интервале температур 820–940°C с шагом 20°C и после изотермической выдержки охлаждали в воде. Проведенные исследования показали, что температура полиморфного превращения в сплаве с 0,2 % водорода составляет 870°C. Таким образом, введение в сплав 0,2 % водорода при 900°C приводит к завершению  $\alpha\rightarrow\beta$ -превращения и формированию однофазного  $\beta$ -состояния. Таким образом, скорость охлаждения 1 К/с для сплава с 0,2 % водорода является меньше первой критической, и поэтому в процессе охлаждения реализуется  $\beta\rightarrow\alpha$ -превращение. Увеличение содержания водорода в сплаве до 0,4% и более приводит

к протеканию в процессе охлаждения мартенситного  $\beta \rightarrow \alpha''$  превращения и формированию метастабильной  $(\beta + \alpha'')$  -структуры. Таким образом, начиная с 0,4% водорода, скорость охлаждения 1 К/с лежит выше первой критической. Снижение критической скорости охлаждения обусловлено увеличением стабильности  $\beta$ -фазы и уменьшением диффузионной подвижности основных легирующих элементов в присутствии водорода [12].

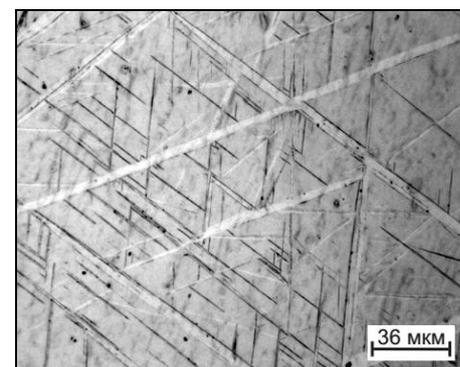
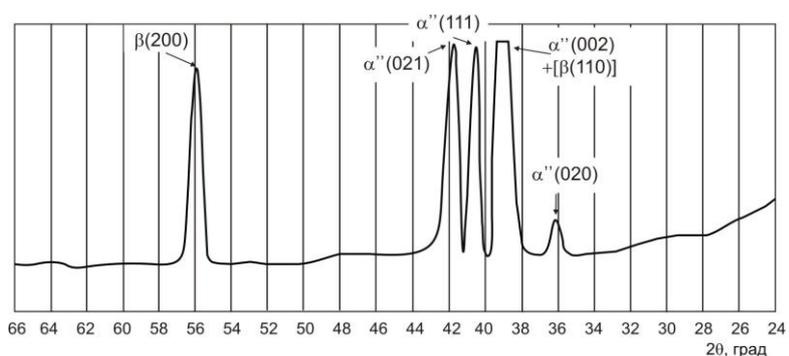
По мере увеличения концентрации водорода в сплаве наблюдается уменьшение количества  $\alpha''$ - мартенсита, о чем можно судить по уменьшению интегральной интенсивности ее дифракционных максимумов (рисунок 3.2). В образцах, содержащих 0,4 % водорода, структура после наводороживающего отжига при 900°C представлена крупными пластинами  $\alpha''$ - мартенсита в  $\beta$ -матрице(рисунок 3.2 а). Увеличение содержания водорода до 0,6% также приводит к формированию  $(\beta + \alpha'')$  – структуры, однако размер мартенситных пластин существенно уменьшается (рисунок 3.2 б). При концентрациях водорода 0,8% и выше  $\beta$ -фаза оказывается настолько стабилизированной водородом, что при охлаждении со скоростью 1 К/с не претерпевает мартенситного превращения и при нормальной температуре фазовый состав сплава представлен практически только одной водородсодержащей  $\beta$ -фазой, наличие  $\alpha''$ -мартенсита представлено лишь в виде следов в количестве не более 5 % (рисунок 3.2в).

Таким образом, при введении в сплав более 0,4 % водорода скорость охлаждения 1К/с становится выше первой критической и в  $\beta$ -фазе в процессе охлаждения претерпевает мартенситное превращение. С увеличением содержания водорода в сплаве происходит уменьшение количества  $\alpha''$ - фазы. В образцах, содержащих более 0,8 % водорода, в структуре содержится менее 5 % мартенсита.

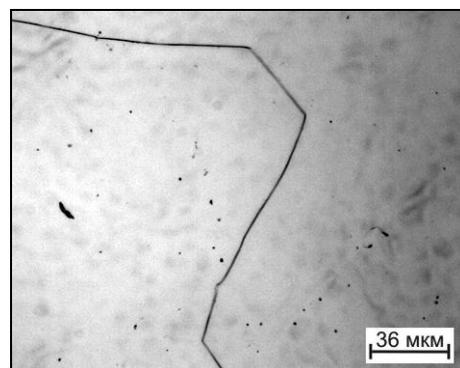
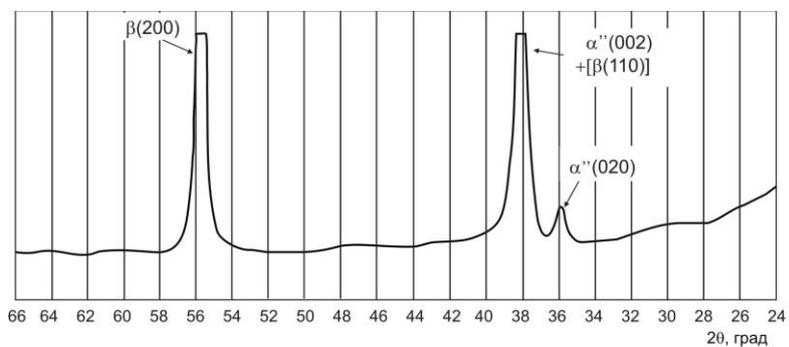
Температуру  $A_{c3}$  сплава с содержанием водорода от 0,4 до 1,0 % также определяли методом пробных закалок в печи с воздушной атмосферой. На основании проведённых исследований установлено, что введение в титановый сплав ВТ23 0,2 % водорода приводит к снижению температуры  $A_{c3}''$  до 880°C; 0,4 % Н – до 820°C; 0,6 %Н – до 800°C. Необходимо отметить, что интенсивность понижения температуры полиморфного  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения уменьшается с увеличением



а)



б)



в)

Рисунок 3.2 – Участки дифрактограмм и микроструктура образцов из титанового сплава ВТ23 после наводороживающего отжига при температуре 900°C до 0,4 %H (а), 0,6 %H (б) и 0,8 %H (в)

содержания в сплаве водорода, и при его концентрации свыше 0,6 % она практически не изменяется [117].

Если процесс наводороживания завершается в  $\beta$ -области, то в структуре обязательно присутствуют большеугловые границы  $\beta$ -фазы. Последующая термическая обработка не позволяет «избавиться» от границ исходных  $\beta$ -зерен, кроме того, т.к. они являются наиболее дефектными местами, то зарождение, в первую очередь, будет идти именно по ним, следовательно, в структуре всегда будет присутствовать  $\alpha$ -оторочка.

Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние содержания водорода на формирование фазового состава и структуры в сплаве ВТ23 при завершении процесса наводороживания в  $(\alpha+\beta)$ -области.

Для установления закономерностей влияния водорода на изменение фазового состава и структуры в сплаве под действием водорода образцы наводороживали в установке Сиверта до концентраций 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% и 1,0% в интервале температур 650°C - 800°C с шагом 50°C. Выбранные температуры соответствовали  $(\alpha+\beta)$ -области для сплава с исходным содержанием водорода. По завершении процесса поглощения, свидетельством которому являлось установившееся равновесное давление в системе, образцы выдерживали в течение 3 часов для завершения всех диффузионных процессов. Во всех случаях охлаждение проводили с максимально возможной для используемой установки Сиверта скоростью 1 К/с, для чего реторту с образцами извлекали из печи и охлаждали в потоке воздуха от вентилятора.

Наводороживание до 0,2% и 0,4% водорода при температуре 800°C не приводит к качественному изменению структуры. Он остается двухфазным, но происходит увеличение количества  $\beta$ -фазы. Для образцов, содержащих более 0,6% водорода температура 800°C находится выше температуры полиморфного превращения, поэтому формируется метастабильная  $(\beta+\alpha'')$  –структура с постепенным уменьшением количества мартенсита с увеличением количества водорода в сплаве.

С понижением температуры нагрева происходит увеличение в структуре  $\alpha$ -фазы и, соответственно, уменьшение количества  $\beta$ -фазы.

Наводороживающий отжиг при  $750^{\circ}\text{C}$  приводит к изменениям в структуре и фазовом составе сплава следующего характера: начиная с концентрации 0,4% на дифрактограммах наблюдается смещение отражений от  $\alpha$ -фазы в сторону больших брэгговских углов. Это приводит к уменьшению периода  $a$  её кристаллической решётки с 0,2981 нм в исходном отожженном состоянии при  $C_{\text{H}} = 0,006\%$  до 0,2922 нм после наводороживания до 1,0% (рисунок 3.3). Это свидетельствует о перераспределении легирующих элементов между  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазами и обогащением последней алюминием. Возрастание концентрации алюминия в  $\alpha$ -фазе создает условия для протекания в её микрообъемах начальных процессов упорядочения. Однако, отсутствие сверхструктурных рефлексов от  $\alpha_2$ -фазы при содержании водорода 0,4% говорит о том, что выделения  $\alpha_2$ -фазы в  $\alpha$ -фазе еще не происходит. На дифрактограммах, снятых с образцов, наводороженных до концентрации 0,6% водорода, наблюдается появление под малыми углами сверхструктурных рефлексов от  $\alpha_2$ -фазы, что свидетельствует об образовании внутри первичной  $\alpha^1$ -фазы упорядоченных микрообъемов, по химическому составу отвечающих  $\alpha_2$ -фазе. При увеличении концентрации водорода данная тенденция сохраняется.

Увеличение содержания водорода в сплаве сопровождается интенсивным ростом периода кристаллической решетки  $\beta$ -фазы от 0,3250 нм в отожженном состоянии при содержании водорода 0,006% до 0,3300 нм при 1,0%. Это свидетельствует о том, что водород преимущественно растворяется в  $\beta$ -фазе (рисунок 3.3). Таким образом, насыщение водородом сплава ВТ23 при  $750^{\circ}\text{C}$  начиная с 0,6% и более приводит к формированию гетерофазной структуры. Помимо  $\beta$  и  $\alpha$ -фаз в структуре образуется  $\alpha_2$ -фаза за счет протекания процессов упорядочения (рисунок 3.4).

Дальнейшее понижение температуры наводороживающего отжига до  $700^{\circ}\text{C}$  позволяет получить  $(\alpha(\alpha_2) + \beta)$ -структуру уже при концентрации водорода 0,4%. Данные рентгеноструктурного анализа образцов, наводороженных при  $700^{\circ}\text{C}$  до концентраций 0,4% водорода, подтверждают протекание процесса

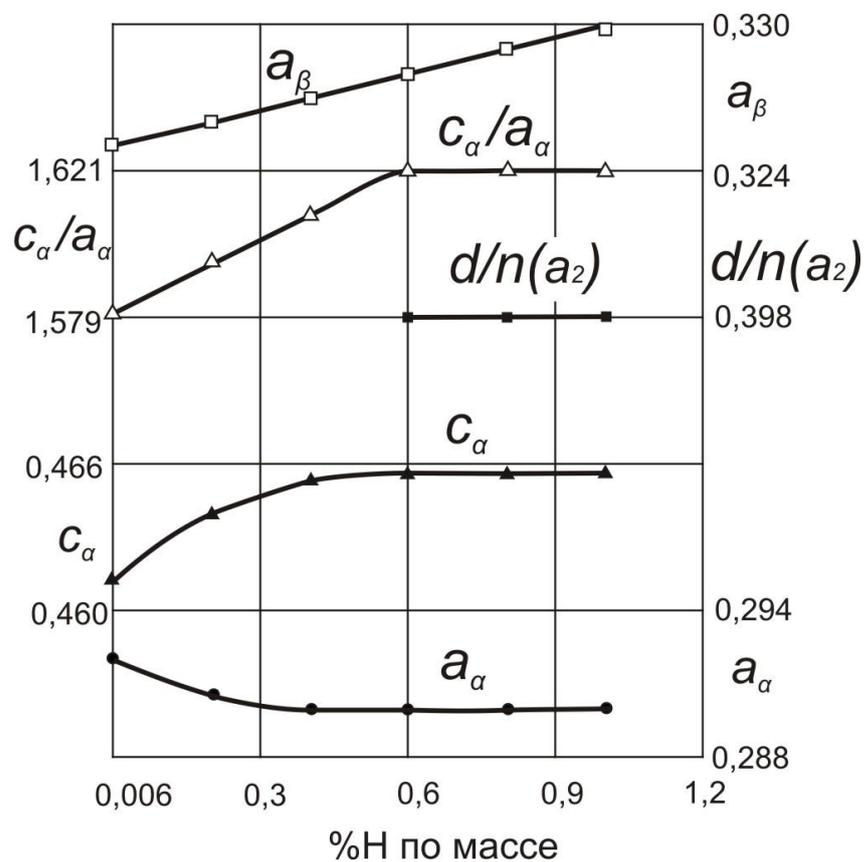


Рисунок 3.3- Влияние содержания водорода на периоды кристаллических решеток с и а ( $a_{\alpha}$ ,  $c_{\alpha}$ ),  $\beta$ ( $a_{\beta}$ ) и  $d/n$  -  $\alpha_2$ - фаз сплава ВТ23 посленаводороживающего отжига при 750°C

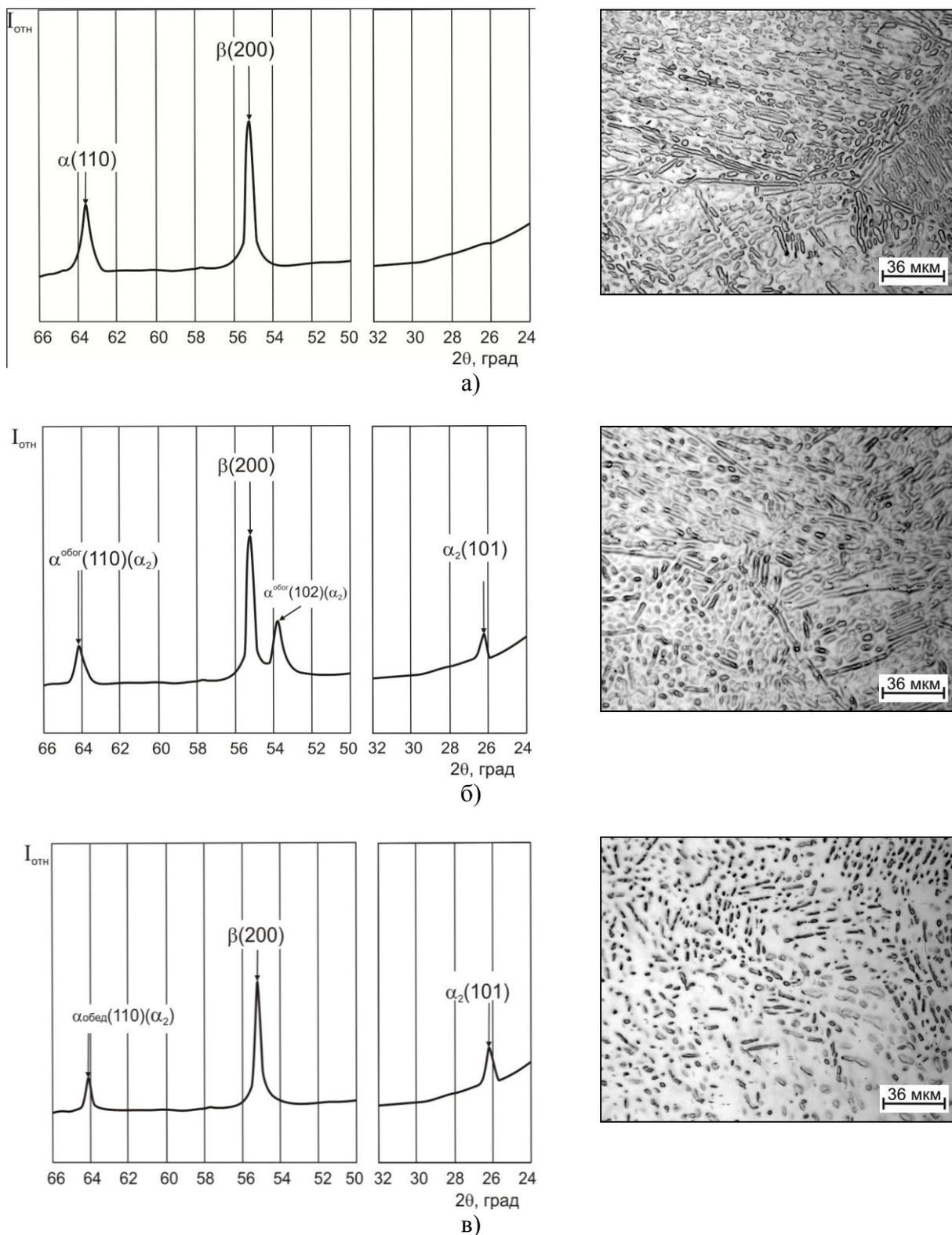


Рисунок 3.4 – Участки дифрактограмм и микроструктура титанового сплава ВТ23 после наводороживающего отжига при температуре 750°C до 0,4 %Н (а), 0,6 %Н (б) и 1,0 %Н (в)

упорядочивания в объеме  $\alpha$ -фазы, о чем свидетельствует появление сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах (рисунок 3.5). О том, что в процессе наводороживающего отжига образуется  $\alpha_2$ -фаза на основе интерметаллида  $Ti_3Al$  свидетельствует постоянство периодов ее кристаллической решетки независимо от содержания водорода и температуры наводороживающего отжига (рисунки 3.4 и 3.5).

Как и при наводороживании при  $750^\circ C$ , наводороживание при  $700^\circ C$  приводит к интенсивному росту периода кристаллической решетки  $\beta$ -фазы, что свидетельствует о том, что растворенный водород предпочтительно находится в ней (рисунок 3.6). Таким образом, в процессе наводороживающего отжига в двухфазной области происходит не только инициированное водородом  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, но и перераспределение легирующих элементов между фазами, что приводит к качественным изменениям фазового состава сплава.

Наводороживание при  $650^\circ C$  до 0,6% водорода не приводит к принципиальному изменению в структуре и последовательности протекания фазовых превращений по сравнению с рассмотренными выше температурами наводороживающего отжига. При содержании водорода 0,2% структура остается двухфазной. При 0,4 и 0,6% водорода наблюдается образование  $\alpha_2$ -фазы. Однако начиная с 0,8% водорода на дифрактограммах появляются отражения от  $\delta$ -гидрида и два дифракционных максимума от  $\alpha$ -фазы, расположенные под большим и меньшим брегговскими углами (рисунок 3.7), что свидетельствует о протекании эвтектоидного распада в процессе охлаждения. Это обусловлено тем, что с понижением температуры наводороживающего отжига в структуре уменьшается количество  $\beta$ -фазы, концентрация водорода в ней увеличивается. Поэтому введение в сплав 0,8–1,0% водорода при температуре при  $650^\circ C$  приводит к тому, что в процессе охлаждения  $\beta$ -фаза оказывается пересыщенной водородом, что инициирует  $\beta \rightarrow \alpha_3 + \delta_3$  эвтектоидный распад.

Эвтектоидная смесь состоит из  $\alpha_3$ -фазы и  $\delta$ -гидрида переменного состава ( $TiH_x$ ) [12]. Вследствие того, что эвтектоидная  $\alpha$ -фаза образуется из обедненной алюминием  $\beta$ -фазы, то она так же обеднена алюминием, о чем свидетельствует

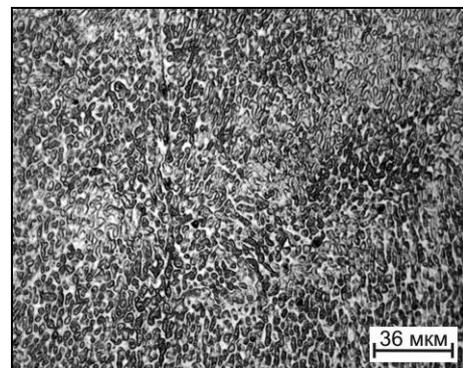
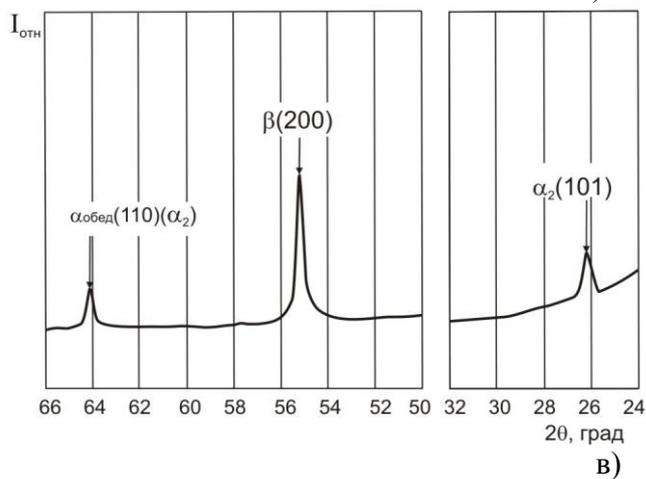
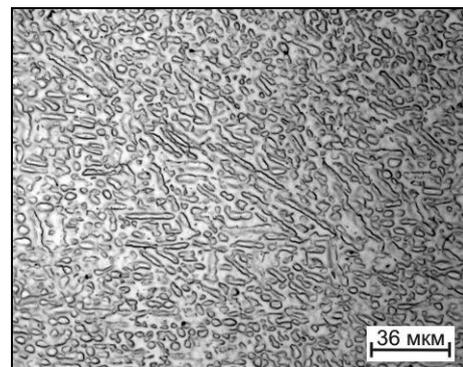
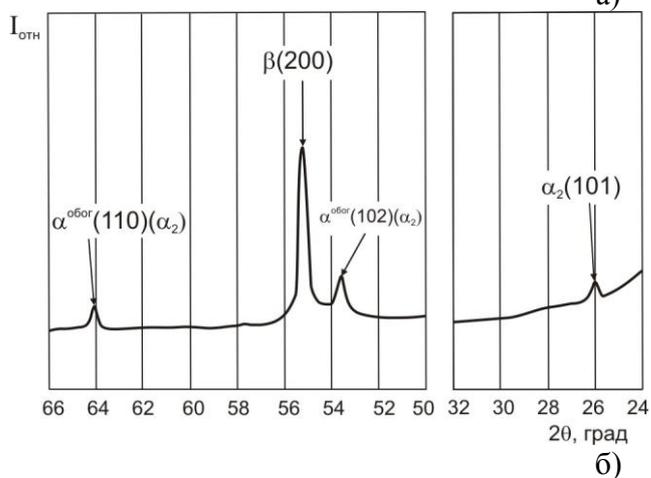
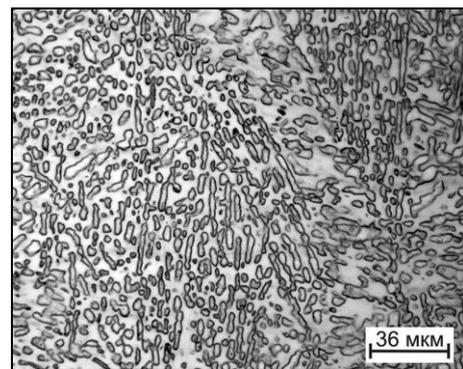
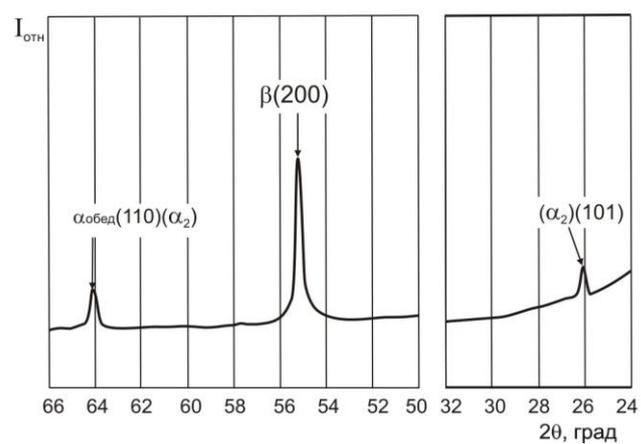
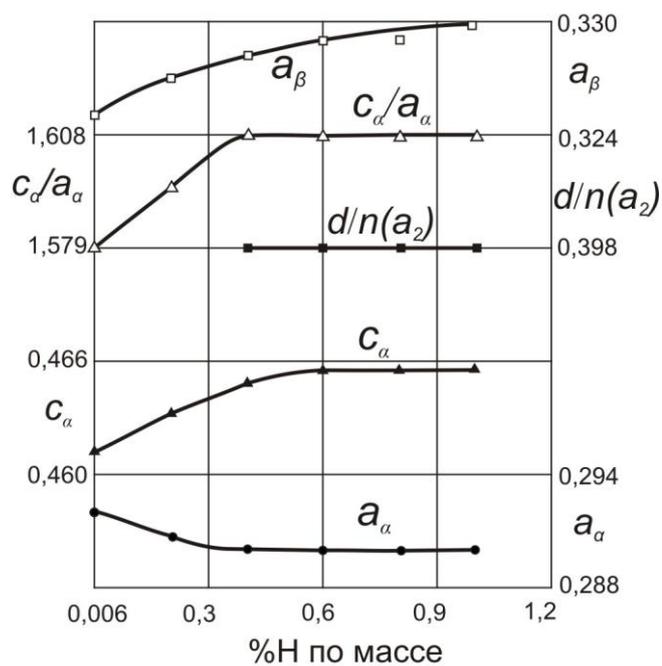
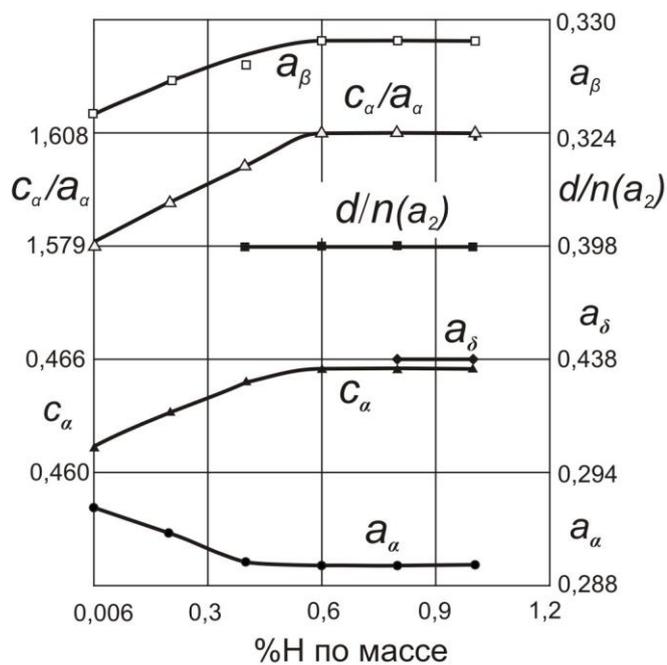


Рисунок 3.5 – Участки дифрактограмм и микроструктура титанового сплава BT23 после наводороживающего отжига при температуре 700°C до 0,4 %N (а), 0,6 %N (б) и 0,8 %N (в)

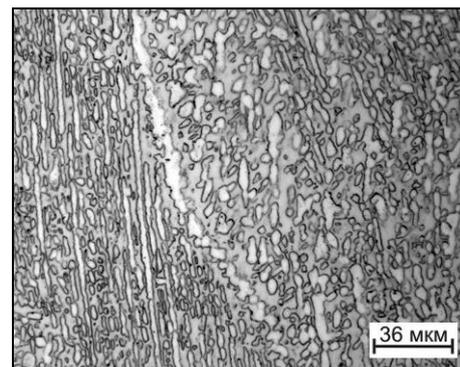
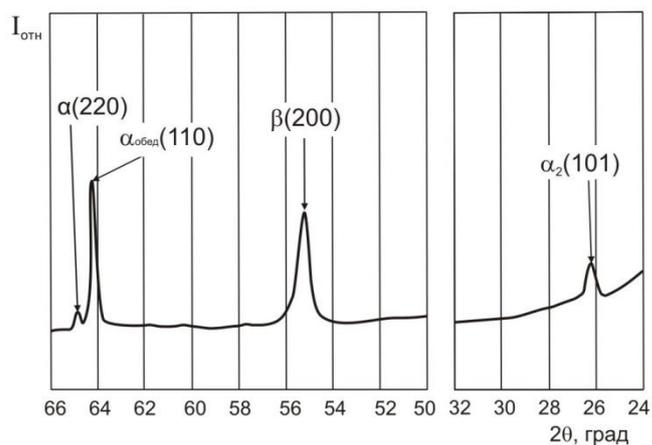


а)

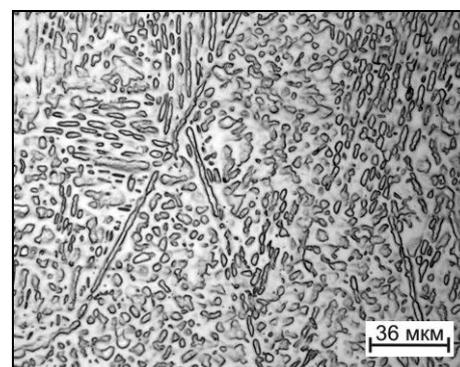
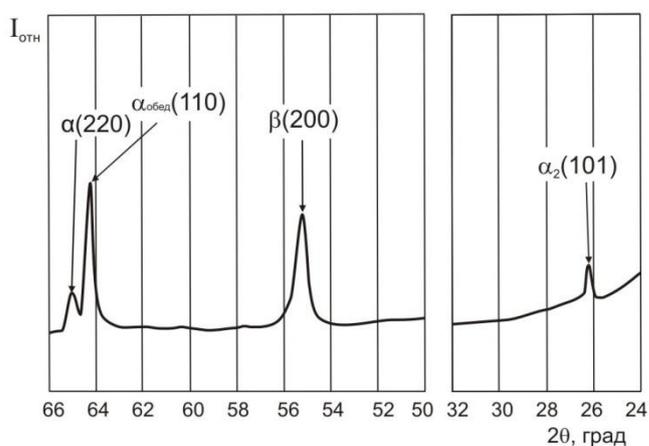


б)

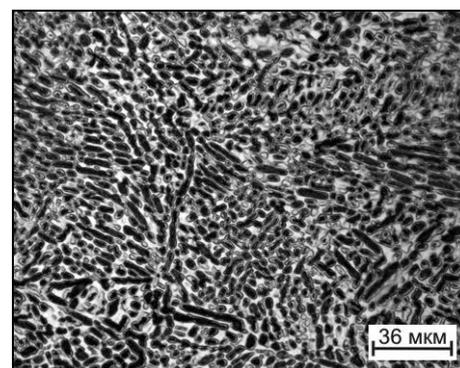
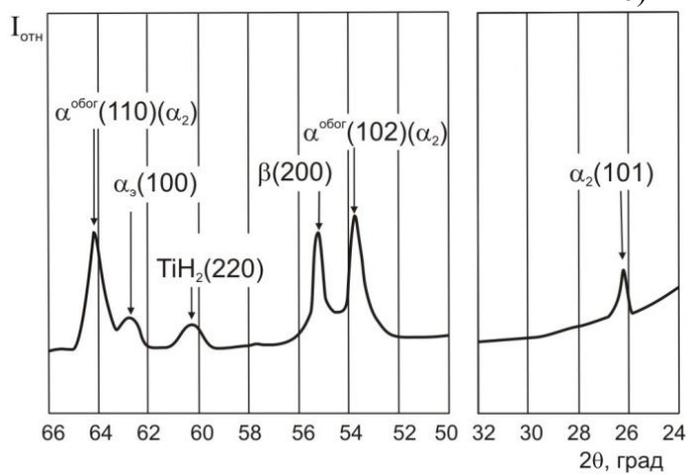
Рисунок 3.6- Влияние содержания водорода на периоды кристаллических решёток с и а ( $a_\alpha$ ,  $c_\alpha$ ),  $\beta(a_\beta)$ ,  $d/n$  -  $\alpha_2$ ,  $\delta$ -фаз сплава VT23 после наводороживающего отжига при  $700^\circ\text{C}$  (а) и  $650^\circ\text{C}$  (б)



а)



б)



в)

Рисунок 3.7 – Участки дифрактограмм и микроструктура титанового сплава ВТ23 после наводороживающего отжига при температуре 650°C до 0,4 %N (а), 0,6 %N (б) и 0,8 %N (в)

расположенные под меньшими брегговскими углами ее дифракционные максимумы, по сравнению с первичной  $\alpha$ -фазой, обогащенной алюминием (рисунок 3.7в). Выделение гидридной  $\delta$ -фазы приводит к снижению в  $\beta$ -фазе количества водорода. Поэтому параметр ее кристаллической в начале увеличивается с увеличением содержания водорода, а при концентрации 0,8 и 1,0 % остается неизменным (рисунок 3.6). Как и в предыдущих случаях параметр  $d/n$   $\alpha_2$ -фазы неизменен, начиная с концентрации 0,4%Н и до концентрации водорода 1,0%, и равен 0,398 нм (рисунок 3.6), что свидетельствует о том, что водород не растворяется в ней.

На основании полученных результатов по влиянию температуры наводороживающего отжига и концентрации водорода на протекание фазовых и структурных превращений в сплаве ВТ23 была построена обобщенная диаграмма «фазовый состав – концентрация водорода – температура наводороживания» (рисунок 3.8). Данная диаграмма показывает изменение фазового состава сплава ВТ23 в зависимости от температуры наводороживающего отжига и содержания водорода после охлаждения до комнатной температуры со скоростью 1 К/с.

Анализ диаграммы показывает, что легирование сплава ВТ23 водородом оказывает существенное влияние на механизм фазовых превращений, происходящих в процессе наводороживания и охлаждения. В частности, с увеличением содержания водорода происходит снижение первой критической скорости охлаждения ( $V_{кр}^1$ ). Если наводороживающий отжиг заканчивается при температурах  $\beta$ -области, то после охлаждения до комнатной температуры при содержании водорода 0,2% в сплаве формируется  $(\alpha+\beta_m)$ -структура; при 0,4 ÷ 0,6 % Н –  $(\beta_m+\alpha'')$  – структура; при  $\geq 0,8$  % Н – практически однофазная  $\beta_m$ -структура, содержащая следы  $\alpha''$ -мартенсита (рисунок 3.8).

Если наводороживающий отжиг проводился в двухфазной  $(\alpha+\beta)$ -области при температурах 750-700°C, то после охлаждения до комнатной температуры при содержании водорода 0,2% в сплаве формируется  $(\alpha+\beta_m)$ -структура; при 0,4 ÷ 1,0% Н –  $(\alpha(\alpha_2)+\beta)$  – структура; наводороживание при 650°C приводит к формированию такой же структуры до 0,6 % Н, а при содержании  $\geq 0,8$  % –  $(\alpha(\alpha_2)+\delta+\beta)$ . (рисунок 3.8). Установлено, что после наводороживающего отжига при

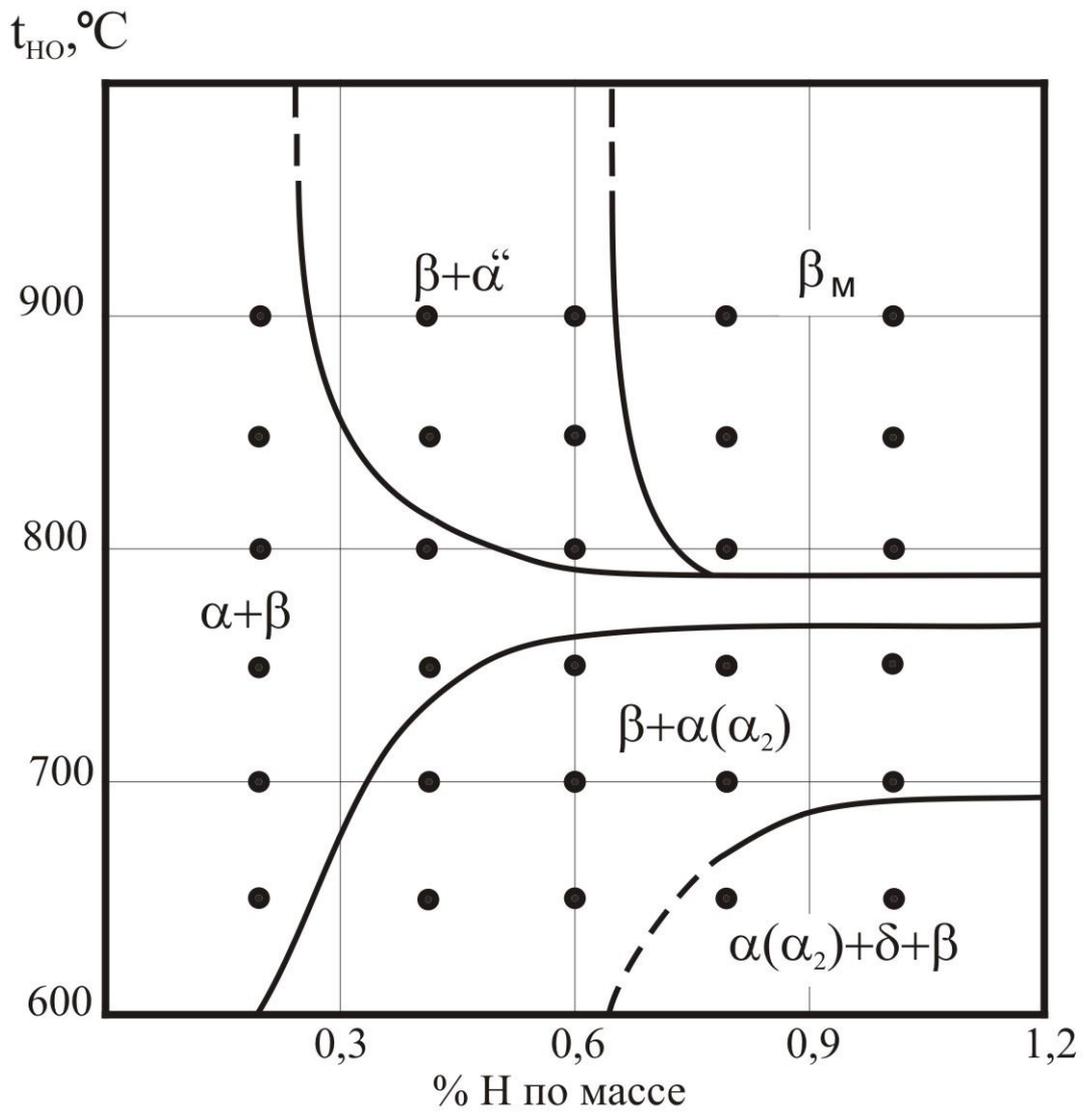


Рисунок 3.8 - Диаграмма «фазовый состав – концентрация водорода – температура наводороживания» для сплава BT23

температурах 800°C и выше с увеличением содержания водорода фазовые области на диаграмме сменяются в последовательности  $(\alpha+\beta)/(\beta_M+\alpha'')/\beta_M$ , а при температуре 650÷750°C -  $(\alpha+\beta)/(\alpha(\alpha_2)+\beta)$ . Граница разделяющая  $(\alpha+\beta)$ - и  $(\alpha(\alpha_2)+\beta)$ -области, с понижением температуры наводороживающего отжига смещается в сторону меньших концентраций. Области фазового состава, содержащие продукты эвтектоидного распада  $\beta$ -фазы, протекающего в процессе охлаждения, появляются с понижением температуры наводороживающего отжига до 650 °C при содержании водорода свыше 0,6 %. При малых концентрациях водорода (до 0,2%) и температурах ниже критической структура сплава при комнатной температуре представлена  $\alpha$ - и  $\beta$ - фазами (рисунок 3.8).

*Построенная диаграмма имеет важное практическое значение, так как позволяет осуществлять рациональный выбор температурно-концентрационных параметров наводороживающего отжига для получения в титановом сплаве ВТ23 заданного фазово-структурного состояния.*

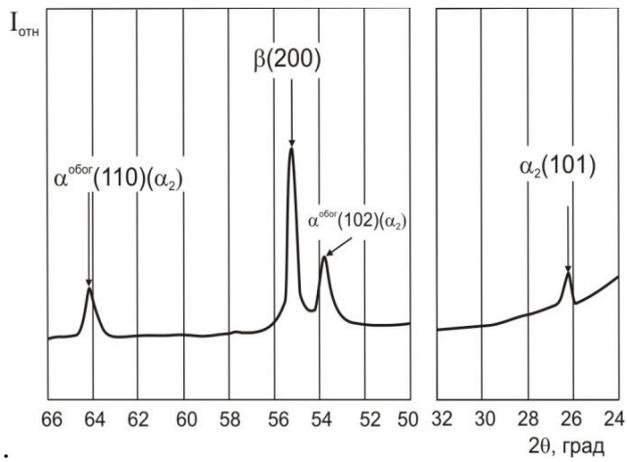
Наводороживающий отжиг при температурах выше 800°C в интервале малых концентраций водорода (0,2% – 0,3%) приводит к выделению в  $\alpha$ -фазы, из  $\beta$  в процессе охлаждения до комнатной температуры, а увеличение концентрации до 0,6% – 1,0% переводит сплав в однофазное  $\beta$ -состояние (рисунок 3.8). Из построенной диаграммы видно, что структуры, содержащие  $\alpha(\alpha_2)$ -фазу, образуются при наводороживании в интервале температур от 750 °C до 650 °C при содержании водорода от 0,4% до 1,0%. Однако при температуре 650°C  $\beta$ -фаза претерпевает эвтектоидный распад. Поэтому проводить наводороживание при 650°C нецелесообразно.

Если анализировать количество вводимого водорода, то с повышением его концентрации в сплаве увеличивается количество  $\beta$ -фазы, содержание в ней  $\beta$ -стабилизаторов снижается, и возрастает концентрация алюминия в  $\alpha$ -фазе, что создает условия для протекания в её микрообъёмах процессов упорядочения и образования  $\alpha_2$ -фазы. По данным рентгеноструктурного анализа наиболее подходящими концентрациями, с точки зрения полноты протекания  $\alpha \rightarrow \alpha_2$ -превращения и термодинамической устойчивости  $\alpha_2$ -фазы, являются концентрации 0,6 – 0,8 % водорода. Введение меньшего количества водорода (менее 0,4%)

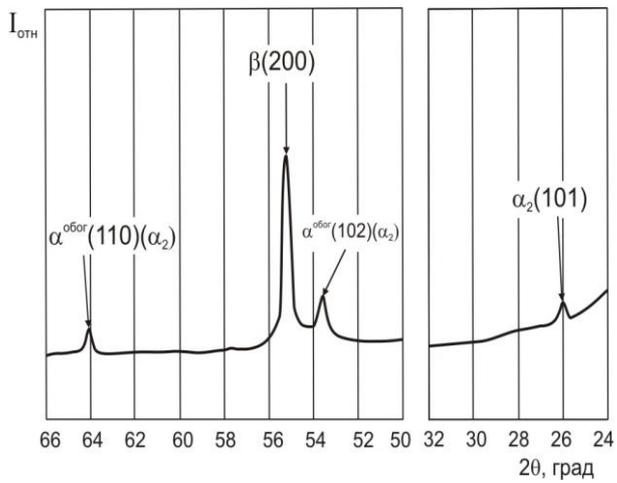
создаёт только предпосылки для протекания в микрообъемах  $\alpha^I$ -фазы начальных процессов упорядочения. А увеличение концентрации водорода свыше 0,8%, особенно при низких температурах, приводит к увеличению степени эвтектоидного распада  $\beta$ -фазы, что в свою очередь, может, привести к охрупчиванию сплава.

Наводороживающий отжиг при разных температурах приводит к изменению соотношения количества  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в структуре. Чем ниже температура отжига, тем больше в структуре будет сохраняться первичной  $\alpha^I$ -фазы, соответственно больше будет  $\alpha_2$ -фазы, что выражается в увеличении интегральной интенсивности сверхструктурных рефлексов  $\alpha_2$ -фазы (рисунок 3.9). Но такая  $\alpha_2$ -фаза будет обладать меньшей термодинамической устойчивостью, вследствие более низкого содержания в ней алюминия. То есть при последующей обработке выше вероятность в процессе наводороживающего отжига, и вторичной  $\alpha$ -фазой, образовавшейся в процессе вакуумного отжига и формирования равновесной ( $\alpha_p + \beta_p$ )-структуры.

Следует отметить, что сохранение в структуре сплава после наводороживающего отжига разного количества первичной  $\alpha^I(\alpha_2)$ -фазы будет приводить к формированию после вакуумного отжига структуры с разным количественным соотношением обогащённой и обеднённой  $\alpha$ - фаз, что в свою очередь будет обеспечивать разный уровень прочностных и пластических характеристик сплаву. *Таким образом, проведенные исследования показали, что наиболее предпочтительными температурами наводороживающего отжига являются температуры 700 – 750 °С с концентрацией водорода 0,7% для получения «быстрого» выравнивания химического состава между  $\alpha^I(\alpha_2)$ -фазой, образовавшейся в структуре упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы и 800 °С - для получения практически однофазного  $\beta$ -состояния.*



а)



б)

Рисунок 3.9 - Участки дифрактограмм и микроструктура образцов из сплава ВТ23 после наводороживающего отжига до концентрации водорода 0,6% при температурах а) 750°C, б) 700°C

### 3.2 Формирование фазового состава и структуры сплава ВТ23 при вакуумном отжиге

Водород как временный легирующий элемент в основном вводится в титановом сплаве только на технологической стадии, а затем удаляется до безопасных концентраций. Для снижения содержания водорода в сплавах титана до безопасных концентраций применяют вакуумный отжиг при температурах не ниже 600°C. Это обусловлено тем, что поверхность титановых сплавов покрыта оксидной пленкой  $TiO_2$ . Несмотря на ее очень малую толщину (несколько нанометров) она обеспечивает сплавам высокую коррозионную стойкость. Вследствие высокой плотности она препятствует выходы атомов водорода, поэтому для начала процесса дегазации сплавы необходимо нагревать в вакууме выше температуры ее растворения [12]. При удалении водорода в процессе дегазации термодинамическая стабильность водородосодержащих фаз уменьшается, и они претерпевают превращения при непрерывно изменяющейся концентрации водорода [12]. Исходная структура после наводороживающего отжига, а также температура вакуумного отжига влияют на конечную структуру, поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние температуры вакуумного отжига на формирование фазового состава и структуры титанового сплава ВТ23.

Проведенные исследования показали, что после наводороживающего отжига с увеличением концентрации введенного водорода расширяется многообразие структур сплава ВТ23 (рисунок 3.8): от  $(\alpha+\beta)$  до  $(\alpha''+\beta)$  и  $\beta$  если процесс наводороживания заканчивается в  $\beta$ -области и от  $(\alpha+\beta)$  до  $(\alpha+\alpha_2+\beta)$  и  $(\alpha+\alpha_2+\beta+\delta)$  если процесс наводороживания заканчивается в  $(\alpha+\beta)$ -области. Морфология структурных составляющих обусловлена двумя закономерностями: количественным соотношением  $\alpha^I$ - и  $\beta$ -фаз и наличием/отсутствием после наводороживающего отжига  $\alpha''$ -мартенсита.

Для дальнейших исследований влияния температуры вакуумного отжига на формирование структуры и фазового состава сплава ВТ23 была выбрана концентрация водорода 0,7 масс.% на основании исследований, описанных в

разделе 3.1. Исследования проводили на образцах, после наводороживающего отжига при температуре 700°C (( $\alpha+\beta$ )-область) и 800°C ( $\beta$ -область).

Вакуумный отжиг проводили в интервале температур 625-750°C. Время выдержки варьировали от 8 до 6 часов в зависимости от температуры вакуумного отжига. После окончания времени выдержки охлаждение до нормальной температуры осуществляли с печью. Остаточная концентрация водорода во всех образцах после вакуумного отжига не превышала 0,006%.

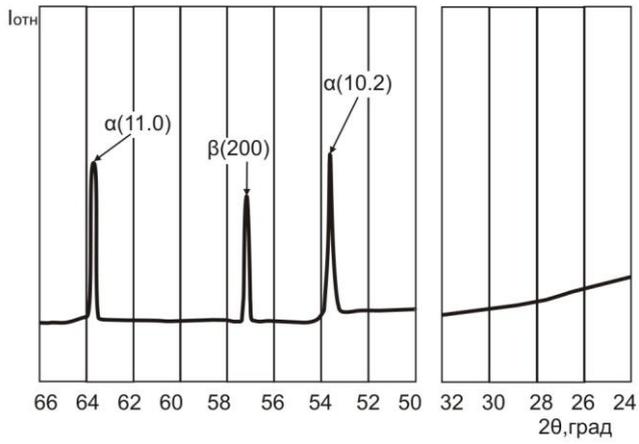
В разделе 3.1 было установлено, что введение в сплав при 800°C 0,7 % водорода переводит сплав в однофазное  $\beta$ -состояние. Последующее охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с позволяет сохранить в структуре практически одну  $\beta$ -фазу с небольшим (не более 5 %) количеством мартенсита.

Вакуумный отжиг образцов при 625°C в течение 8 часов, наводороженных при 800°C, приводит к формированию дисперсной ( $\alpha+\beta$ )-структуры, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.10 а). Металлографический анализ показал наличие мелких пластин  $\alpha$ -фазы, расположенных внутри  $\beta$ -зерен. По границам исходных  $\beta$ -зерен расположена  $\alpha$ -оторочка, размер которой (толщина) соизмерим с толщиной пластин  $\alpha$ -фазы, расположенных в теле  $\beta$ -зерна (рисунок 3.10 а). Однако, несмотря на высокую дисперсность структуры твердость образцов составила 33 единицы HRC.

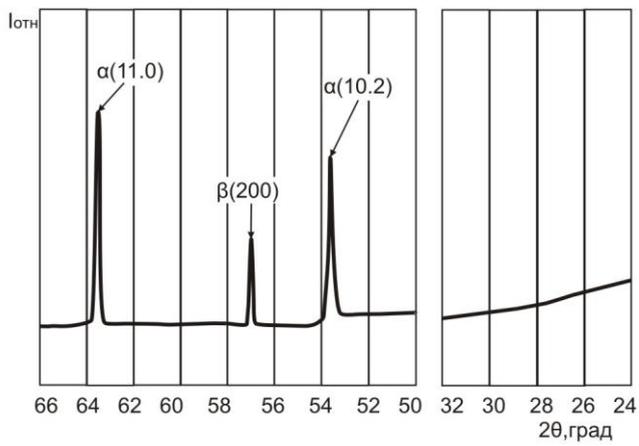
Повышение температуры вакуумного отжига до 650°C существенно не меняет фазовый состав и структуру, которая так же представлена дисперсными пластинами  $\alpha$ -фазы и  $\alpha$ -оторочкой по границам  $\beta$ -зерен, а твердость соответствует 32,5 единицам HRC.

Дальнейшее повышение температуры вакуумного отжига до 700°C приводит к небольшому увеличению размера структурных составляющих в силу интенсификации диффузионных процессов. Проведение вакуумного отжига при данной температуре в течение 7 часов позволяет получить равновесную ( $\alpha+\beta$ )-структуру с более крупными пластинами  $\alpha$ -фазы, твердость которой соизмерима с показателями твердости предыдущих режимов и составляет 33 единицы HRC.

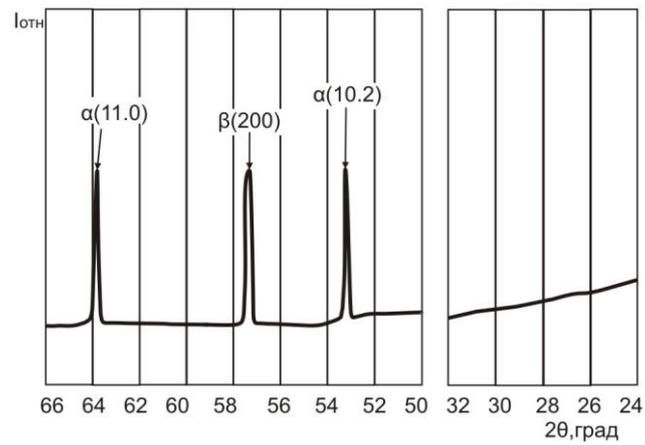
Вакуумный отжиг образцов, при 750°C в течение 6 часов, приводит к



а)



б)



в)

Рисунок 3.10 - Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТ23, наводороженных при температуре 800°C до концентрации 0,7 % Н и отожженных в вакууме при температурах 625°C(а), 750°C(б) и ступенчатом вакуумном отжиге (в)

формированию такого же фазового состава, что и при более низких температурах, однако, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о снижении интенсивности отражений от  $\alpha$ -фазы и увеличение интенсивности отражений от  $\beta$ -фазы, что говорит об уменьшении количества первой и увеличении количества второй. Об увеличении в структуре количества  $\beta$ -фазы также свидетельствует появление «светлых» областей в структуре (рисунок 3.10 б). В условиях интенсивной диффузии вследствие протекания процессов коалесценции происходит укрупнение пластин  $\alpha$ -фазы, укрупняется также и  $\alpha$ -оторочка, но она остается соизмеримой по толщине с пластинами колоний, расположенными в теле  $\beta$ -зерна (рисунок 3.10). Уменьшение количества  $\alpha$ -фазы и ее небольшое укрупнение сказывается и на твердости. Твердость образцов после обработки снижается до 31 единицы HRC.

Проведение ступенчатого отжига, сочетающего в себе ступени низкотемпературного и высокотемпературного отжигов, позволяет варьировать дисперсность получаемых фаз, благодаря образованию большего количества центров зарождения на низкотемпературной ступени и их росту на последующих ступенях с благоприятными условиями для протекания диффузионных процессов.

Ступенчатый отжиг образцов, наводороженных при 800 °С до концентрации 0,7 % водорода, включающий нагрев до 500°С с выдержкой 3ч, подогрев до 650°С и выдержку 2 ч и нагрев до 750°С с последующей выдержкой 2 ч, приводит к формированию равновесной мелкодисперсной ( $\alpha + \beta$ )-структуры, структурные составляющие которой немного крупнее, чем после вакуумного отжига при 650°С, но значительно мельче, чем после отжига при 700°С (рисунок 3.10).

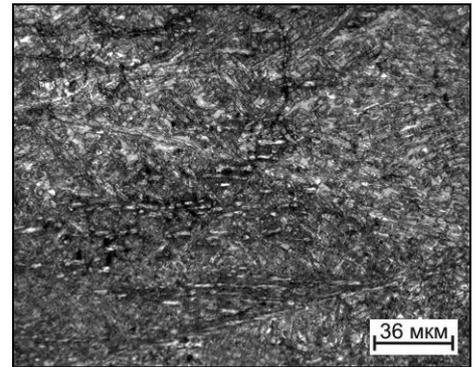
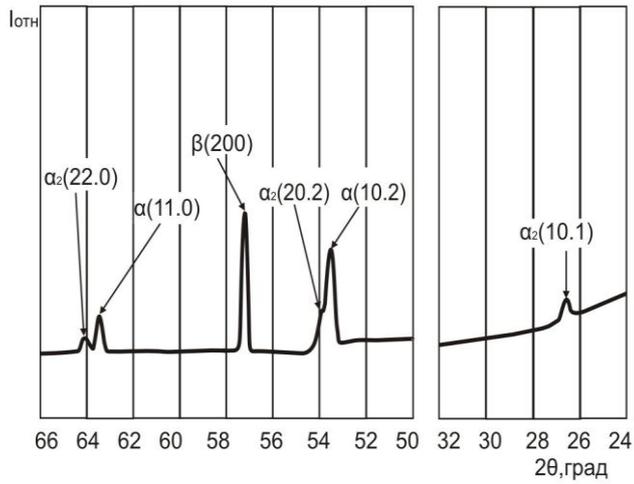
Данные рентгеноструктурного анализа также подтверждают наличие  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз (рисунок 3.10). Показания твердости образцов являются промежуточными по сравнению с предыдущими режимами отжига и составляют по среднему значению 32 единицы HRC.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при всех режимах вакуумного отжига образцов, наводороженных при 800°С до концентрации 0,7% водорода формируется морфологически однотипная ( $\alpha + \beta$ )-структура с

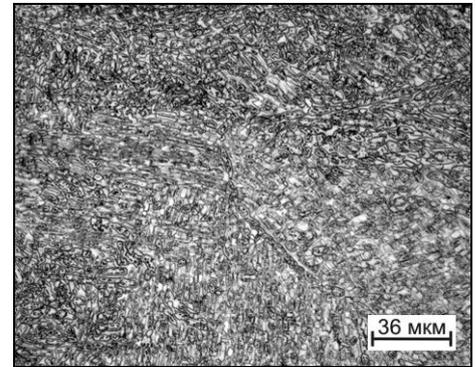
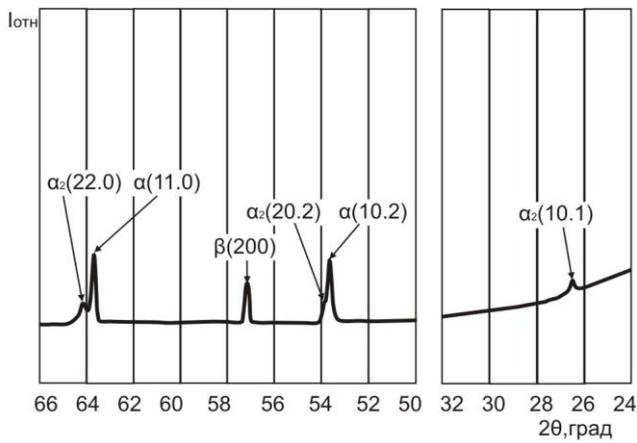
пластинчатой формой частиц  $\alpha$ -фазы, различающаяся лишь размерами  $\alpha$  - пластин и количественным соотношением фаз. Так, длина пластин  $\alpha$ -фазы, образующихся после вакуумного отжига при  $625^{\circ}\text{C}$ , составляет 21,5 мкм, а после вакуумного отжига при  $750^{\circ}\text{C}$  и ступенчатого отжига - 13,5 мкм и 15 мкм, соответственно.

Исследования проведенные на титановом сплаве ВТ23 , описанные в п.3.1, показали, что если наводороживающий отжиг проводить в  $(\alpha+\beta)$ -области, то возможно формирование в сплаве ВТ23 гетерофазной структуры, содержащей  $\alpha_2$ -фазу, несвойственную сплаву данного класса в равновесных условиях. В разделе 3.1 показано, что наиболее предпочтительным является наводороживающий отжиг при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  до концентрации водорода 0,7% масс. На следующем этапе работы было исследовано влияние различных режимов вакуумного отжига на фазовый состав и структуру образцов, наводороженных при  $700^{\circ}\text{C}$  до концентрации 0,7% водорода.

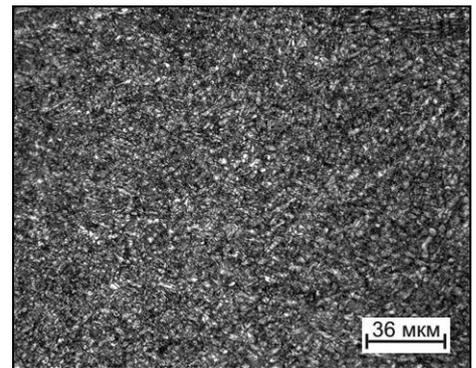
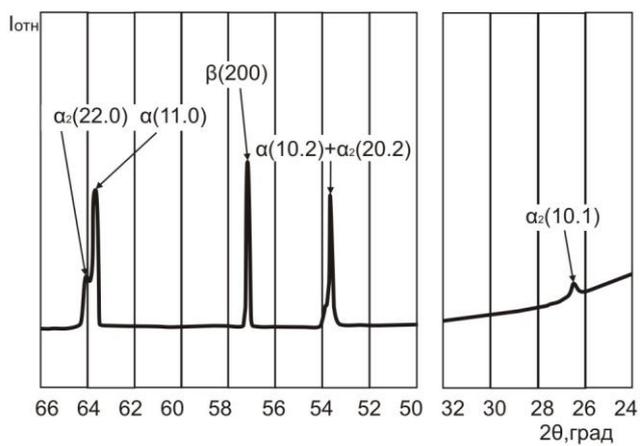
Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что в процессе дегазации при  $625^{\circ}\text{C}$  в течение 8 ч в условиях слабой диффузии основных легирующих элементов происходит обеднение  $\beta$ -фазы водородом и развивается  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение. Образующаяся при этом вторичная  $\alpha$ -фаза обеднена алюминием по сравнению с первичной  $\alpha_2$ -фазой, сохраняющейся в структуре после наводороживающего отжига, о чем свидетельствует появление отражений от  $\alpha$ -фазы под меньшими брэгговскими углами. Кроме того на дифрактограмме под малыми углами присутствуют сверхструктурные рефлексы  $\alpha_2$ -фазы. На основании полученных данных установлено , что время выдержки, необходимое для удаления водорода до безопасных концентраций при температуре  $625^{\circ}\text{C}$ , оказывается меньше времени, необходимого для полного выравнивания химического состава между  $\alpha_2$  и  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазами, что приводит к формированию  $(\alpha_2+\alpha_{\text{дег}}+\beta)$ -структуры, несвойственной сплаву ВТ23 в равновесном состоянии. Твердость образцов после вакуумного отжига составила 34 единицы HRC (рисунок 3.11).



а)



б)



в)

Рисунок 3.11 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТ23, наводороженных при 700 °С до концентрации 0,7 % Н и отожженных в вакууме при температуре 625 °С, 8ч (а), 750 °С, 6ч (б) и ступенчатом вакуумном отжиге (в)

Увеличение температуры вакуумного отжига до 650°C не приводит к существенным изменениям фазового состава и структуры. При данной температуре формируется фазовый состав, содержащий помимо  $\beta$ -фазы,  $\alpha_{\text{ДЕГ}}$  и  $\alpha_2$ -фазы. Вторичная  $\alpha_{\text{ДЕГ}}$ -фаза обеднена алюминием. Твердость образцов практически равнозначна твердости образцов, отожженных по предыдущему режиму, и составила 33,9 единицы НРС.

Проведение вакуумного отжига при 700°C в течение 6 часов приводит к интенсификации диффузионных процессов и перераспределению легирующих элементов между  $\alpha$  и  $\alpha_2$ -фазами и влечет за собой выравнивание химического состава между  $\alpha_2$  и  $\alpha_{\text{ДЕГ}}$  о чем свидетельствует смещение в сторону больших углов отражений от  $\alpha$ -фазы, увеличение их интегральной интенсивности и небольшое увеличение их полуширины.

Однако, опираясь на данные рентгеноструктурного анализа - наличие на дифрактограммах рефлексов от  $\alpha_2$  и  $\alpha$ -фазы - можно утверждать, что за время, необходимое для удаления в процессе дегазации водорода до безопасных концентраций ( $C_{\text{H}}=0,006\%$ ), в структуре сохраняется  $\alpha_2$ -фаза и формируется ( $\alpha_{\text{ДЕГ}} + \alpha_2 + \beta$ )-структура. Следует отметить, что интенсивность сверхструктурных рефлексов  $\alpha_2$ -фазы значительно меньше по сравнению с предыдущими температурами, что также свидетельствует о протекании процессов разупорядочения. Вследствие благоприятных условий для протекания диффузионных процессов происходит укрупнение структурных составляющих, что сказывается на значении твердости и она составляет 31,5 единиц НРС.

Дальнейшее повышение температуры вакуумного отжига до 750°C свидетельствуют об интенсификации процессов диффузии, приводящих к выравниванию химического состава  $\alpha$ -и  $\alpha_2$ -фаз, о том, что в структуре еще существуют микрообъемы обогащенные алюминием свидетельствует асимметрия дифракционных максимумов  $\alpha$ -фазы (рисунок 3.11). Очевидно, что время, необходимое для удаления водорода до безопасных концентраций почти соответствует времени завершения выравнивающей диффузии между двумя  $\alpha$ -фазами, однако состав

сплава по-прежнему представлен  $\beta$ -фазой,  $\alpha$ -фазой и небольшим количеством  $\alpha_2$ -фазы, а твердость образцов равна 31,3 единицам НРС.

Проведение ступенчатого вакуумного отжига, сочетающего в себе вакуумный отжиг при 500°C в течение 3 ч с отжигом при 650°C в течение 2 ч и при 750°C в течение 2 ч позволило получить более дисперсную структуру по сравнению с прямым отжигом при 750°C (рисунок 3.11 в). Измельчение структуры обусловлено тем, что начальная ступень данного отжига обеспечивает образование большего количества зародышей вторичной  $\alpha_{\text{ДЕГ}}$ , выделяющейся из обедненной алюминием  $\beta$ -фазы. Из-за повышения температуры при переходе от одной ступени к другой происходит интенсификация диффузионных процессов, сопровождающаяся процессами роста частиц. Однако, благодаря низкой температуре начальной ступени вакуумного отжига и образованию большого числа центров зарождения  $\alpha$ -фазы укрупнение частиц носит незначительный характер, а процессы, протекающие при повышении температуры несут существенные сказывающиеся на значениях твердости и она составляет 33,5 единицы НРС. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают наличие сверхструктурных рефлексов  $\alpha_2$ -фазы под малыми брэгговскими углами, и фазовый состав образцов после дегазации по данному режиму представлен  $\beta$ -фазой, частицами  $\alpha_2$ - и  $\alpha_{\text{ДЕГ}}$ -фаз (рисунок 3.11).

Проведенные исследования показали, что водород меняет характер фазовых превращений. Он способствует перераспределению основных легирующих элементов между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами в результате инициированного им  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Обогащение  $\alpha$ -фазы алюминием является достаточным для выполнения термодинамических условий протекания в ней процессов упорядочения и образованию частиц  $\alpha_2$ -фазы. Проведение последующего низкотемпературного вакуумного отжига в  $(\alpha + \beta)$ -области приводит к образованию обедненной алюминием  $\alpha$ -фазы, выделяющейся из  $\beta$ -фазы, и, вследствие медленного протекания диффузии основных легирующих элементов, сохранения в структуре частиц  $\alpha_2$ -фазы.

Если в процессе наводороживающего отжига формируется структура, содержащая  $\alpha(\alpha_2)+\beta$ -фазы, то с повышением температуры вакуумного отжига интенсифицируются процессы диффузии основных легирующих элементов, происходит перераспределение алюминия между  $\alpha$ -и  $\alpha_2$ - фазами, о чем свидетельствует постепенное увеличение периода « $a$ » кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы (рисунок 3.12). О том, что с увеличением температуры вакуумного отжига идет перераспределение алюминия между  $\alpha_2$ - и  $\alpha$ -фазами свидетельствует и постепенное увеличение отношения  $c/a$  (рисунок 3.12).

Изменение периода « $a$ » кристаллической решетки  $\beta$ -фазы аналогично описанному выше. С увеличением температуры вакуумного отжига наблюдается небольшое увеличение периода « $a$ » кристаллической решетки  $\beta$ -фазы, что связано с Периоды кристаллической решетки  $\alpha_2$ -фазы остаются неизменными, но происходит уменьшение интегральной интенсивности ее дифракционных максимумов, что свидетельствует об уменьшении ее количества в структуре. После наводороживающего отжига период « $a$ » ее кристаллической решетки соответствует 0,3295 нм. Такое большое значение периода обусловлено образованием твердого раствора внедрения водорода. Проведение вакуумного отжига приводит к резкому уменьшению ее периода, что связано, во-первых, с удалением водорода и выделением  $\alpha$ -фазы. Если в процессе наводороживающего отжига формируется однофазное  $\beta$ -состояние, то образующаяся в процессе дегазации  $\alpha$  - фаза имеет период кристаллической решетки, который практически не изменяется с повышением температуры вакуумного отжига, остается неизменным и соотношение  $c/a$  (рисунок 3.12 темные значки) .

С увеличением в структуре количества  $\beta$ -фазы, а, значит, уменьшением содержания в ней  $\beta$  - стабилизирующих элементов. Если сравнивать значения периода кристаллической решетки « $a$ »  $\beta$ -фазы в исходном наводороженном состоянии и после вакуумного отжига, то для  $\beta$ -фазы, полученной после наводороживающего отжига в  $(\alpha+\beta)$ -области период « $a$ » кристаллической решетки меньше, чем для  $\beta$ -фазы, полученной после наводороживающего отжига в  $\beta$ -области. Это обусловлено тем, что как в исходном состоянии, так и после вакуумного отжига  $\beta$ -фаза обеднена алюминием.

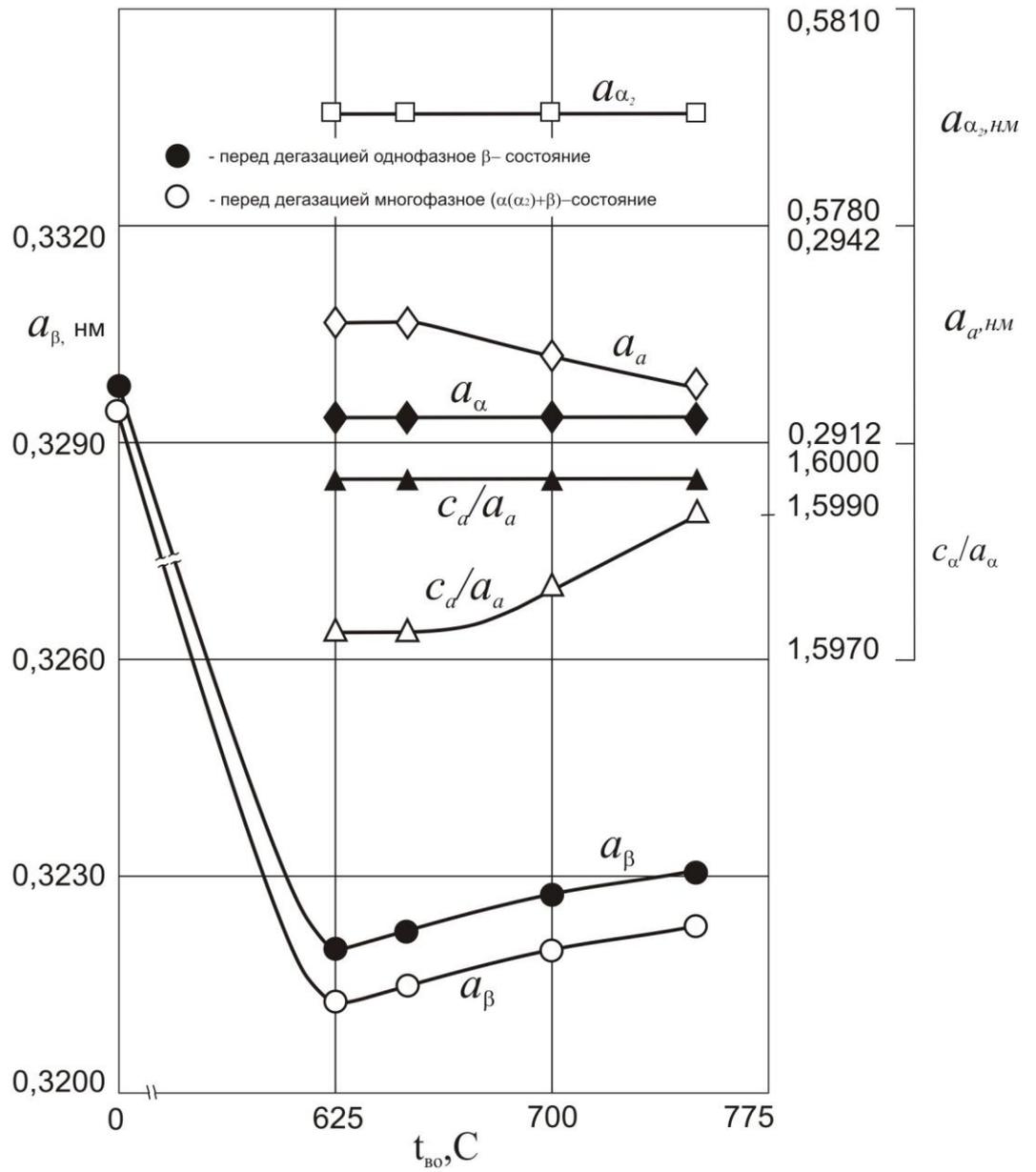


Рисунок 3.12 - Влияние температуры вакуумного отжига на период «а» кристаллической решетки  $\alpha_2$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз

Таким образом, ТВО, включающая наводороживание при температуре 700°C до концентрации водорода 0,7% и вакуумный отжиг в интервале температур 625-750°C приводит к формированию метастабильной структуры, состоящей из  $\alpha_{обед}$ ,  $\alpha_2$  и  $\beta$ - фаз различной дисперсности. Чем выше температура вакуумного отжига при одинаковом режиме наводороживания, тем больше размер  $\alpha_{дег}$ -фазы, образующийся в процессе дегазации и меньше количество первичной  $\alpha_2$ -фазы. Так, длина частиц  $\alpha_{дег}$ -фазы после вакуумного отжига при температуре 625°C составляет 4,2 мкм, тогда как после вакуумного отжига при 750°C – 7,2 мкм. Такие изменения будут оказывать влияние на прочность сплава, в частности на твёрдость. Установлено, что чем ниже температура вакуумного отжига при одинаковом количестве первичной  $\alpha^I$ -фазы, тем выше значение твердости, вследствие преобладания процессов зарождения над процессами роста.

### **3.3 Термическая стабильность структуры и фазового состава сплава ВТ23**

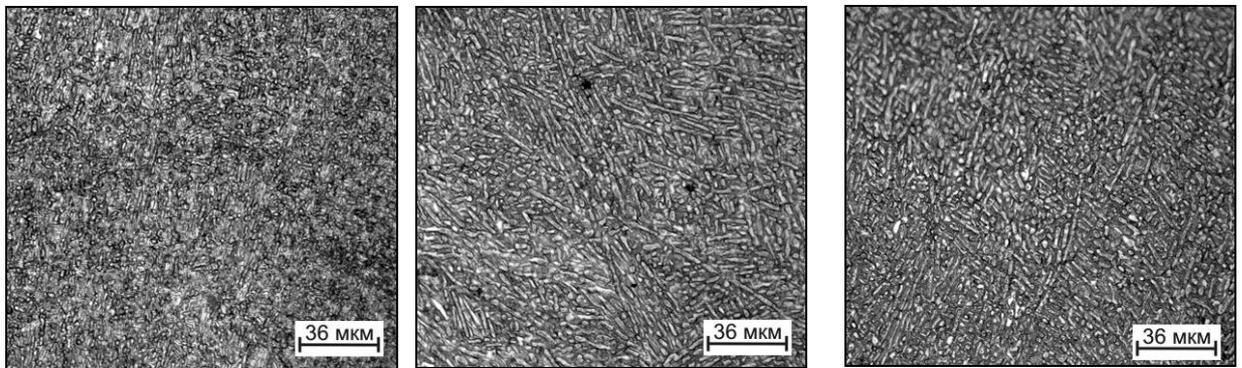
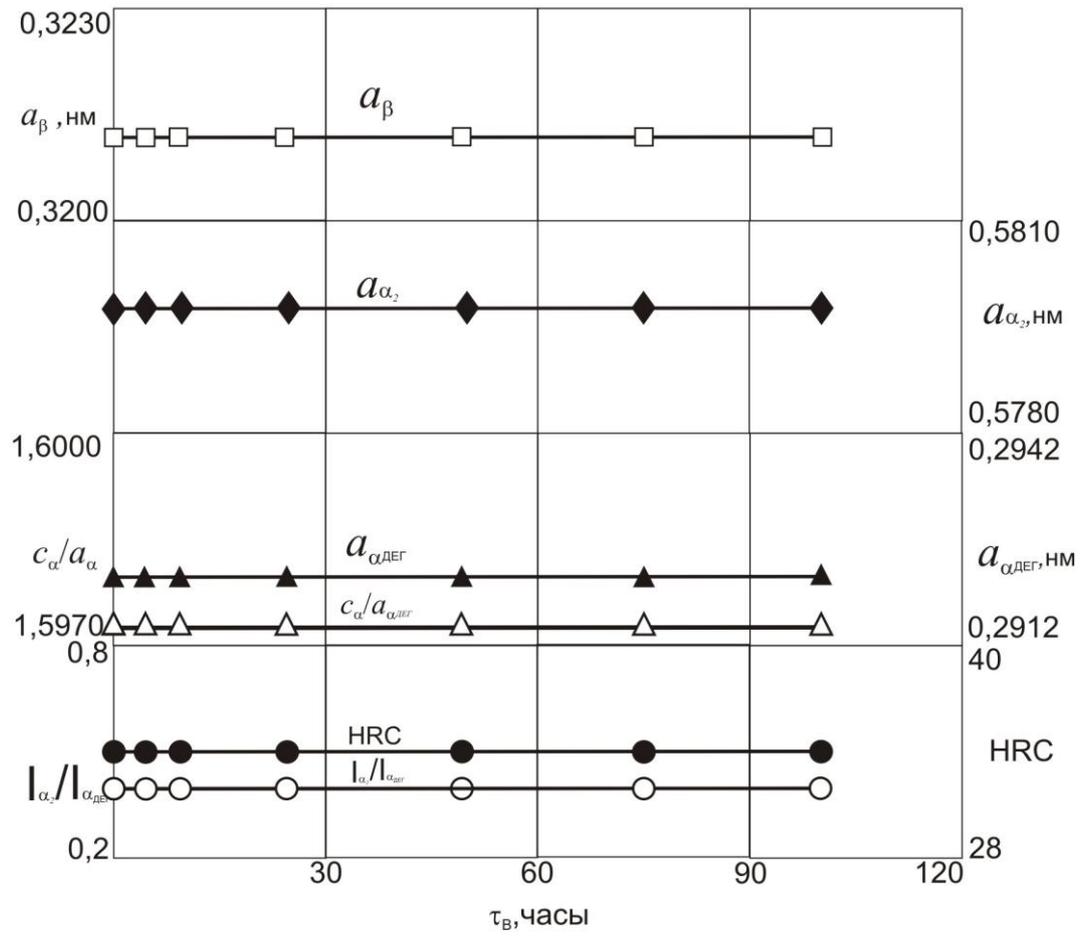
Проведенные исследования показали, что после наводороживания в  $(\alpha+\beta)$ -области и низкотемпературного вакуумного отжига в сплаве ВТ23 формируется  $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структура, не свойственная ему в равновесных условиях. Соответственно, при последующем нагреве до температур эксплуатации возможно протекание диффузионных процессов и преобразование сформированной на стадии вакуумного отжига метастабильной структуры. Поэтому на следующем этапе работы изучали термическую стабильность структуры сплава ВТ23, получаемой в процессе термоводородной обработки и содержащей  $\alpha_2$ -фазу.

Для определения температурно-временных параметров стабильности  $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структуры, сформированной после ТВО по различным режимам, образцы из сплава ВТ23 были подвергнуты изотермической выдержке в печах с воздушной атмосферой. На каждый режим ТВО было выбрано несколько температур. Выбор температур изотермической выдержки осуществлялся из следующих условий: если вакуумный отжиг проводился при 625 °C актуальными являются помимо возможных повышенных температур эксплуатации при 450°C,

550°C и 650°C, еще и температуры, при которых может проводиться сверхпластическая формовка- 700°C, 750°C, 800°C. Т.к. необходимо определить в течение какого времени будет стабильна структура в процессе деформации при заданных температурах. Термическая стабильность структуры, сформированной в процессе вакуумного отжига при более высоких температурах, не исследовалась, т.к. данные режимы отжига не являются перспективными для дальнейшего исследования и трудоемки для осуществления. Время выдержки составляло от 1 до 100 часов. Текущий анализ изменения в структуре контролировали с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализов после различных временных интервалов: 1, 5, 10, 25, 50, 75 и 100 часов.

Проведенные исследования показали, что в процессе длительной изотермической выдержки при температурах 450°C и 550°C после наводороживающего отжига при 700°C и последующего вакуумного отжига при 625°C не происходит изменений в фазовом составе сплава вплоть до 100 часов. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что на всех дифрактограммах наблюдаются дифракционные максимумы от  $\alpha_2$ - и  $\alpha_{\text{дег}}$ - фаз. С увеличением времени выдержки не происходит изменения параметров решёток  $\alpha_2$ -,  $\alpha_{\text{дег}}$ - фаз и отношения их интегральных интенсивностей ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{\text{дег}}}$ ) (рисунки 3.13,3.14). Металлографические исследования свидетельствуют о том, что с увеличением времени выдержки в процессе отжига при 450°C и 550°C в структуре так же не происходит видимых изменений. О стабильности структуры говорят и не меняющиеся значения твердости (рисунки 3.13,3.14). Таким образом, из полученных данных видно, что структура, сформированная по рассмотренному режиму ТВО, термически стабильна в течение 100 часов в процессе изотермической выдержки при температурах 450°C и 550°C.

Металлографические и рентгеноструктурные исследования образцов, подвергнутых изотермической выдержке при 650°C свидетельствуют о сохранении  $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структуры до 75 часов. На дифрактограммах отчетливо видны расслоения рефлексов  $\alpha$ -фазы, говорящие о присутствии структурных составляющих первичной  $\alpha$ - фазы, содержащей обогащенные микрообъемы , и вторичной  $\alpha$  - фазы дегазации, обедненной алюминием. Параметры решёток  $\alpha_2$ -

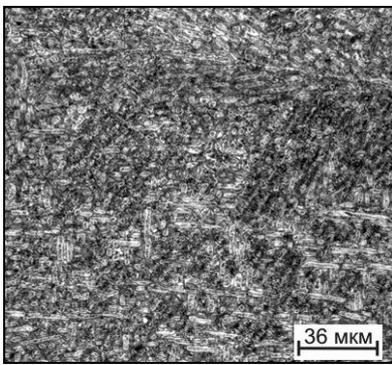
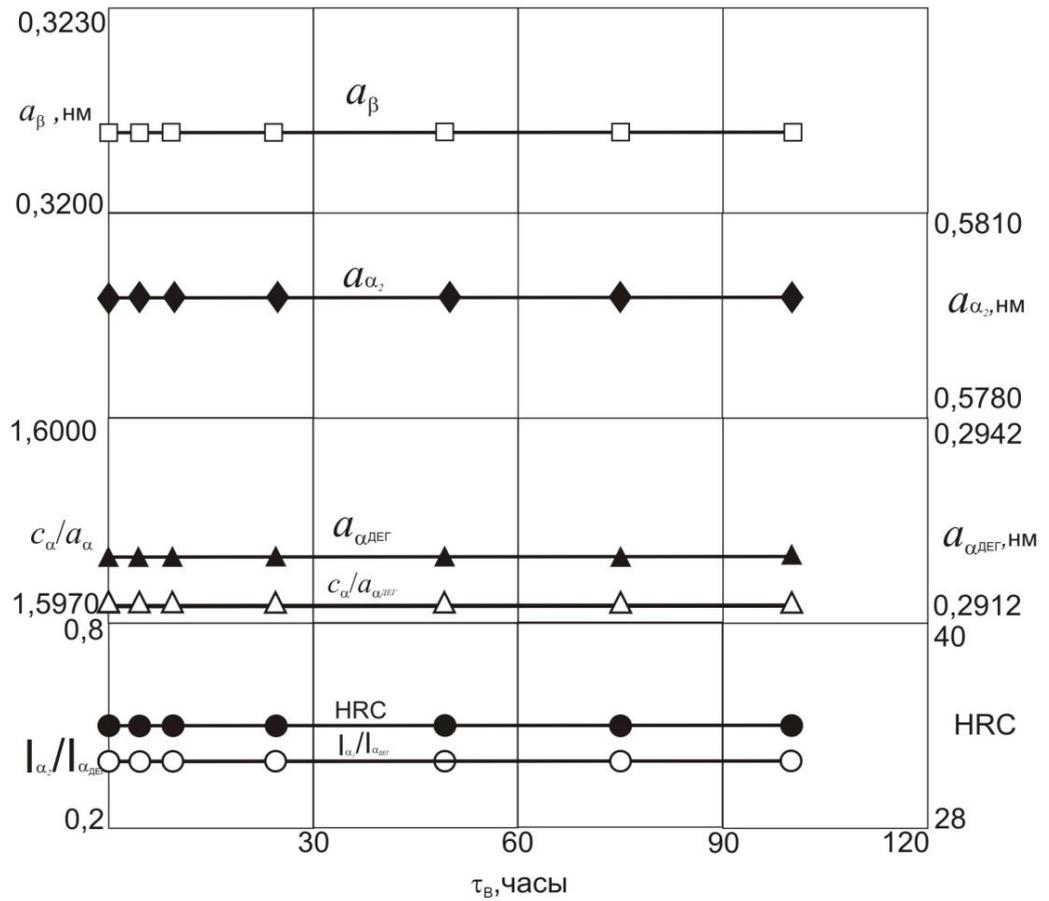


выдержка 10 часов

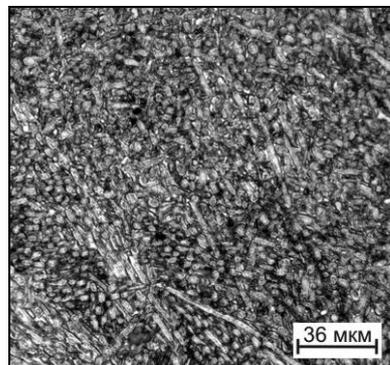
выдержка 50 часов

выдержка 100 часов

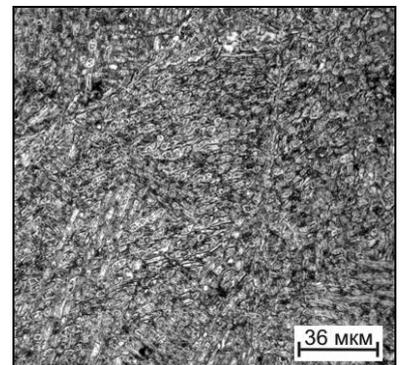
Рисунок 3.13 - Зависимости периодов кристаллических решеток  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фаз, отношения интегральной интенсивности дифракционных максимумов  $(11.0)_{\alpha}$  и  $(22.0)_{\alpha_2}$  ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{\text{дег}}}$ ) и твёрдости (HRC) от времени выдержки при температуре 450°C образцов из сплава VT23 после ТВО по режиму: Н.О. при 700°C до 0,7%Н и В.О. при 625°C



выдержка 10 часов



выдержка 50 часов



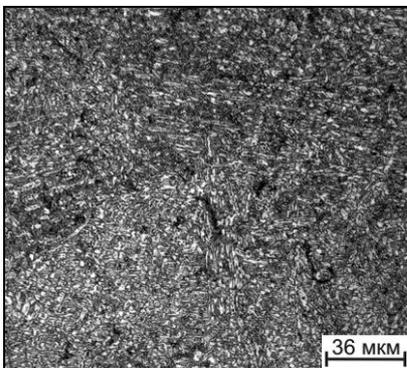
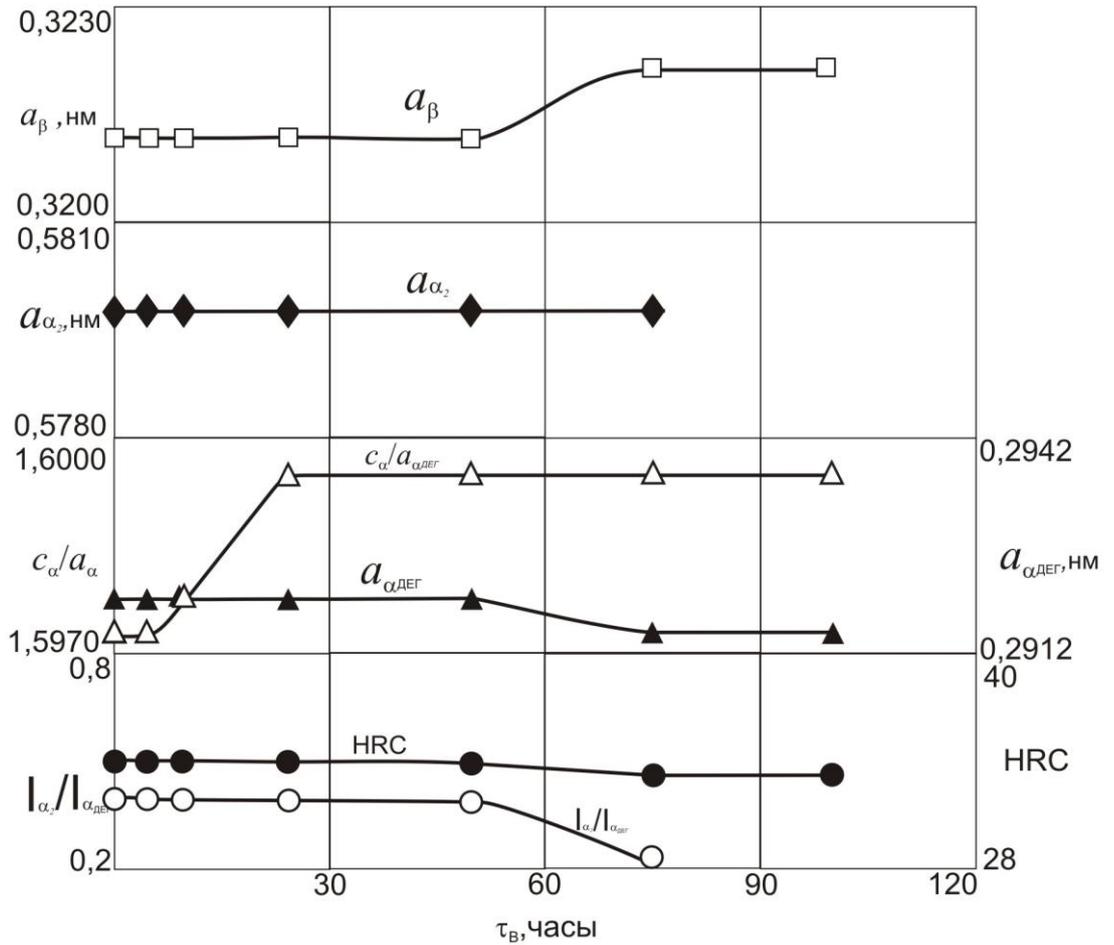
выдержка 100 часов

Рисунок 3.14 - Зависимости периодов кристаллических решеток  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фаз, отношения интегральной интенсивности дифракционных максимумов  $(11.0)_{\alpha}$  и  $(22.0)_{\alpha_2}$  ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{\text{дег}}}$ ) и твердости (HRC) от времени выдержки при температуре 550°C образцов из сплава VT23 после ТВО по режиму: Н.О. при 700°C до 0,7%Н и В.О. при 625°C

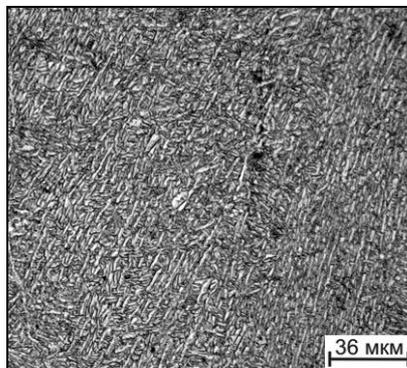
$\alpha_{\text{дег}}$ - фаз и отношения их интегральных интенсивностей ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{\text{дег}}}$ ) остаются неизменными с увеличением времени выдержки до 75 часов (рисунок 3.15). Небольшое снижение твердости наблюдается после 75-ти часовой выдержки. Дальнейшее повышение температуры изотермической выдержки приводит к интенсификации диффузионных процессов, вследствие чего происходит постепенное растворение упорядоченных объемов  $\alpha_2$ -фазы и выравнивание содержания алюминия в  $\alpha_2$ - и  $\alpha_{\text{дег}}$ - фазах, сопровождающееся обогащением последней алюминием. Так, рентгеноструктурные исследования образцов наводороженных при 700°C до 0,7 % водорода, отожженных при 625°C и подвергнутых изотермической выдержке при 700°C в течение 20 часов показали наличие дифракционных максимумов от  $\alpha_2$ - и  $\alpha_{\text{дег}}$ - фаз. Период кристаллической решетки  $\alpha_2$ - и  $\alpha_{\text{дег}}$ - фаз неизменен в течение этого времени (рисунок 3.17). Однако, свыше 20-часовой выдержки вследствие протекания диффузии основных легирующих элементов происходит постепенное выравнивание химического состава  $\alpha$ - фазы, что подтверждается отсутствием асимметрии ее пиков и сверхструктурных рефлексов  $\alpha_2$ -фазы на дифрактограммах. Наблюдается плавное уменьшение периода «а» кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы с 0,2918 нм до 0,2914 нм одновременно с увеличением отношения  $c/\alpha$ -фазы от 1,5974 до 1,5995 (рисунок 3.16). Перераспределение алюминия происходит и в  $\beta$ -фазе. Алюминий, растворяясь в  $\beta$ -фазе приводит к уменьшению периода «а» ее кристаллической решетки, вследствие меньшего атомного радиуса по сравнению с атомным радиусом титана.

Значения твердости так же изменяются с изменением фазового состава. Вследствие протекания выравнивающей диффузии и формирования равновесной ( $\alpha+\beta$ )-структуры твердость образцов после изотермической выдержки более 20 часов при 700°C снизилась с 34 до 32 единиц HRC (рисунок 3.16).

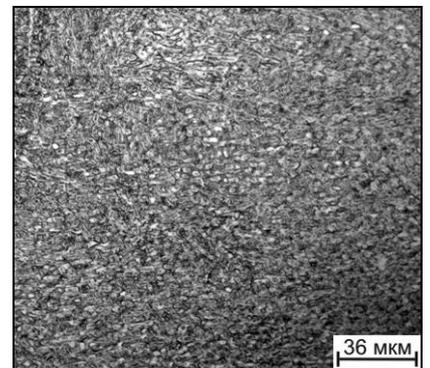
При изотермической выдержке при 750°C начало растворения  $\alpha_2$ -фазы наблюдается уже после 10-часовой выдержки. При дальнейшем увеличении времени выдержки также протекает выравнивающая диффузия, приводящая к исчезновению асимметрии пиков  $\alpha$  - фазы (рисунок 3.18). Параметры решетки  $\alpha_2$ -



выдержка 10 часов

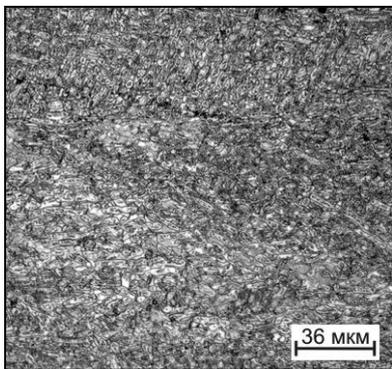
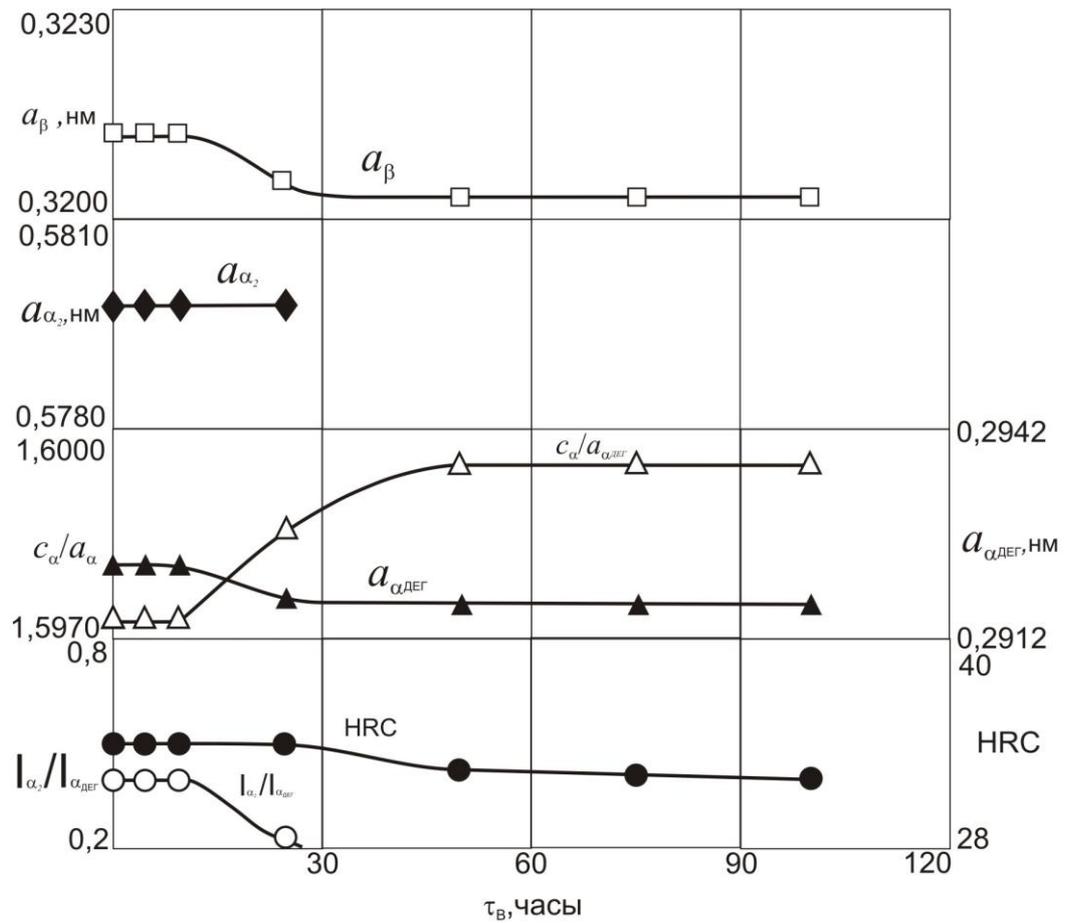


выдержка 50 часов

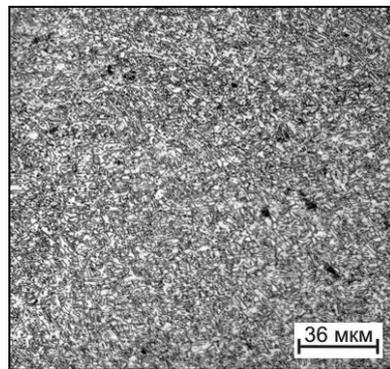


выдержка 100 часов

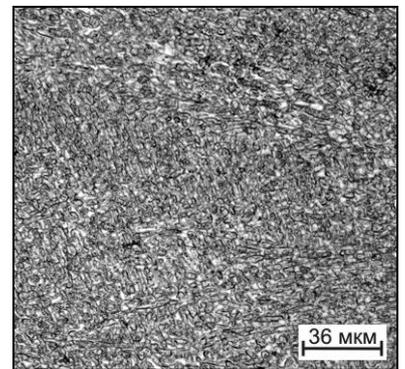
Рисунок 3.15 - Зависимости периодов кристаллических решеток  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фаз, отношения интегральной интенсивности дифракционных максимумов  $(11.0)_{\alpha}$  и  $(22.0)_{\alpha_2}$  ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{ДЕГ}}$ ) и твёрдости (HRC) от времени выдержки при температуре 650°C образцов из сплава VT23 после ТВО по режиму: Н.О. при 700°C до 0,7%Н и В.О. при 625°C



выдержка 10 часов

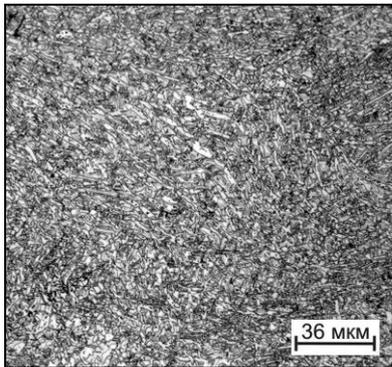
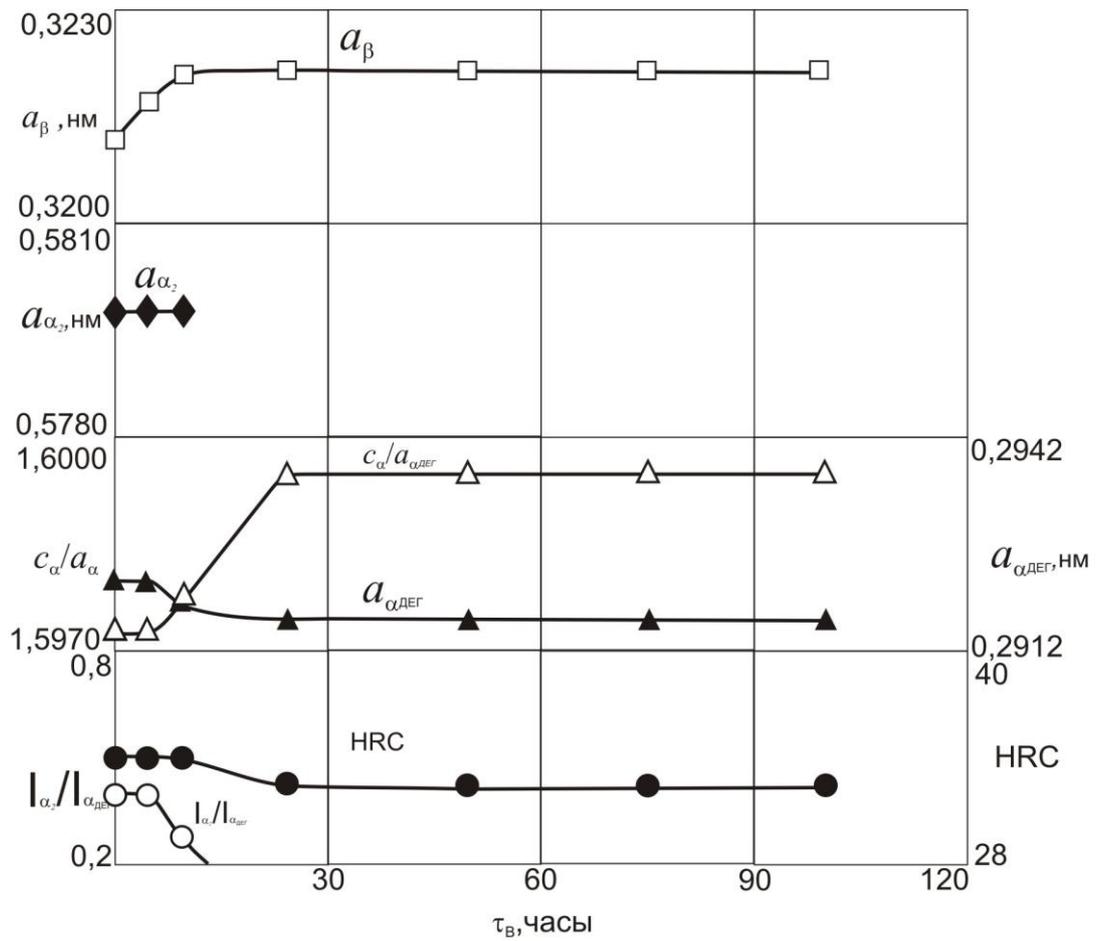


выдержка 50 часов

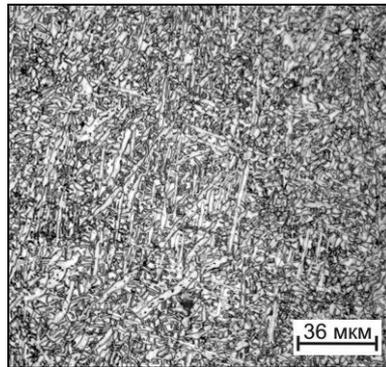


выдержка 100 часов

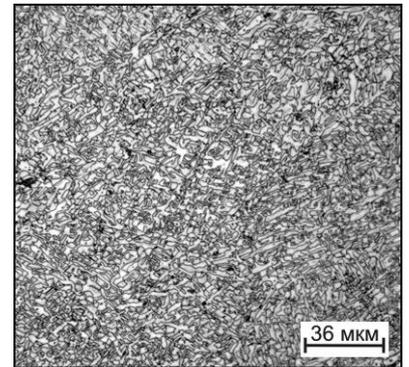
Рисунок 3.16 - Зависимости периодов кристаллических решеток  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фаз, отношения интегральной интенсивности дифракционных максимумов  $(11.0)_\alpha$  и  $(22.0)_{\alpha_2}$  ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{deg}}$ ) и твёрдости (HRC) от времени выдержки при температуре 700°C образцов из сплава VT23 после ТВО по режиму: Н.О. при 700°C до 0,7%Н и В.О. при 625°C



выдержка 10 часов



выдержка 50 часов



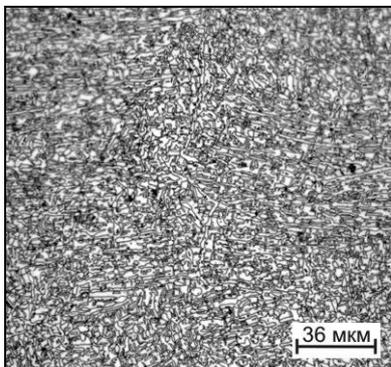
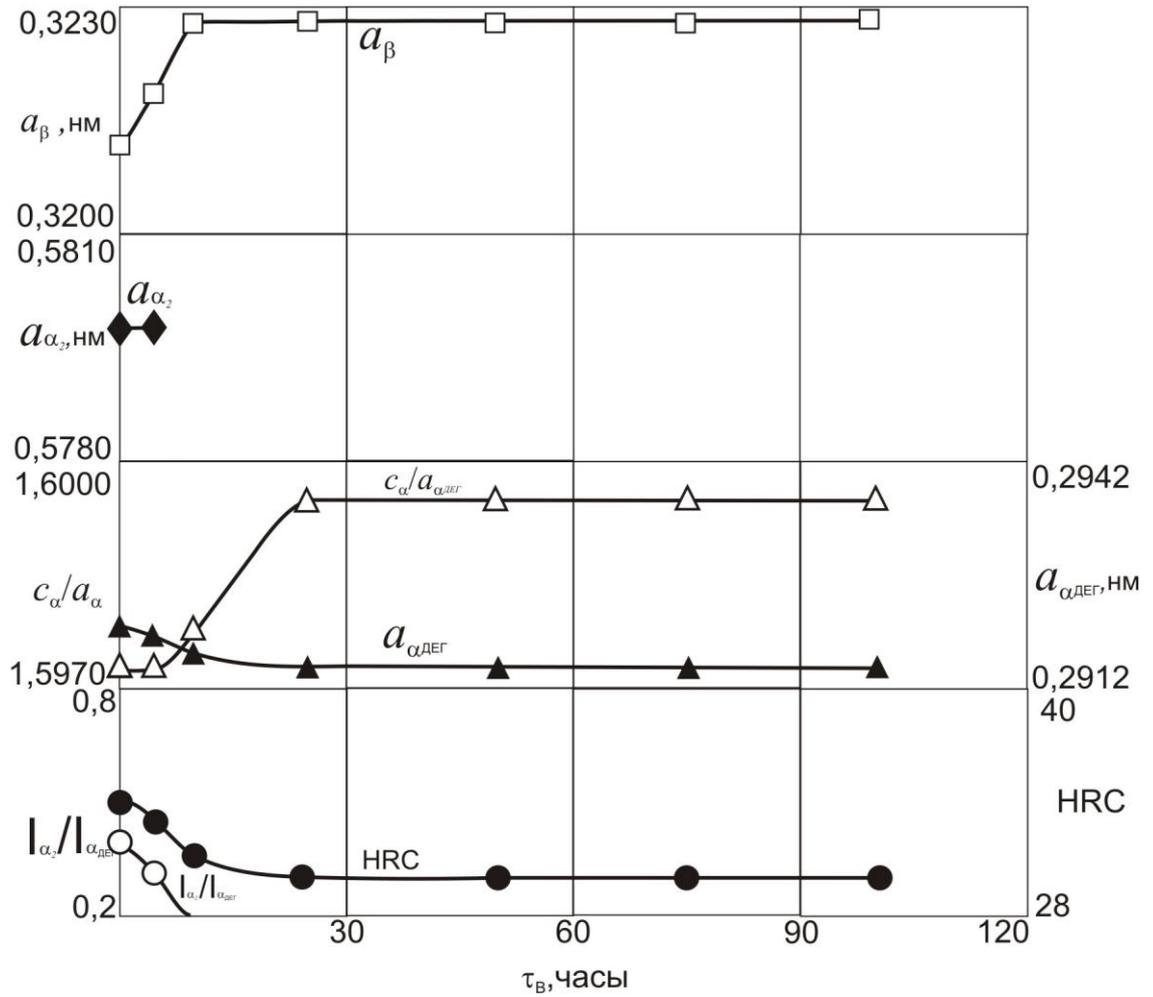
выдержка 100 часов

Рисунок 3.17- Зависимости периодов кристаллических решеток  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фаз, отношения интегральной интенсивности дифракционных максимумов  $(11.0)_{\alpha}$  и  $(22.0)_{\alpha_2}$  ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{дег}}$ ) и твёрдости (HRC) от времени выдержки при температуре 750°C образцов из сплава VT23 после ТВО по режиму: Н.О. при 700°C до 0,7%Н и В.О. при 625°C

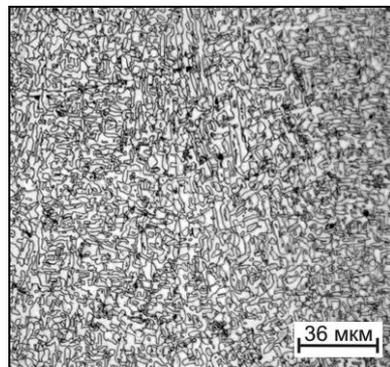
фазы, отношения интегральных интенсивностей ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{\text{дег}}}$ ) и значения твердости неизменны вплоть до 10 часов. Дальнейшее увеличение изотермической выдержки приводит к плавному снижению твердости (рисунок 3.17). Необходимо отметить, что если в процессе изотермической выдержки при  $700^{\circ}\text{C}$  наблюдалось постепенное уменьшение периода «а» кристаллической решетки  $\beta$ -фазы, связанное с ее обогащением алюминием, то при  $750^{\circ}\text{C}$  наблюдается его увеличение (рисунок 3.17). По-видимому, это связано с увеличением в структуре количества  $\beta$ -фазы, сопровождающееся уменьшением степени ее легирования.

Изотермическая выдержка образцов при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  после ТВО, включающей вакуумный отжиг при  $625^{\circ}\text{C}$ , не приводит к значительному изменению периодов кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что на дифрактограммах наблюдается лишь небольшая асимметрия пиков  $\alpha$ -фазы у образцов с длительностью выдержки не более 5 часов. Интенсификация диффузионных процессов основных легирующих элементов, «растворение» объемов, обогащенных и обедненных алюминием, а также повышение температуры изотермической выдержки приводят к увеличению количества  $\beta$ -фазы. Это приводит к обеднению ее основными легирующими элементами, вследствие чего происходит увеличение периода «а» ее кристаллической решетки (рисунок 3.18). Некоторое укрупнение структурных составляющих сказывается на значениях твердости. Значение твердости уменьшается до 30 единиц HRC по сравнению с 34 единицами HRC в исходном состоянии (рисунок 3.18).

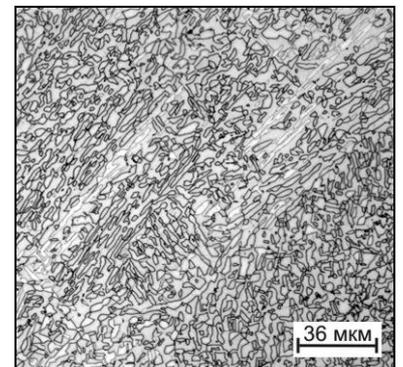
Таким образом, проведенные исследования показали различную устойчивость субмикроструктурной ( $\alpha+\alpha_2+\beta$ )-структуры, сформировавшейся в результате термоводородной обработки, включающей наводороживание при  $700^{\circ}\text{C}$  и вакуумный отжиг при  $625^{\circ}\text{C}$ , при различных температурах изотермической выдержки. Так, ( $\alpha+\alpha_2+\beta$ )-структура стабильна вплоть до 100 часов при температурах изотермической выдержки  $450$  и  $550^{\circ}\text{C}$ , тогда как при температуре  $650^{\circ}\text{C}$  ее стабильность уменьшается до 75 часов, при  $700^{\circ}\text{C}$  - до 20 часов, при  $750^{\circ}\text{C}$  - до 10 часов и при  $800^{\circ}\text{C}$  - до 5 часов (рисунок 3.19).



выдержка 10 часов



выдержка 50 часов



выдержка 100 часов

Рисунок 3.18 - Зависимости периодов кристаллических решеток  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фаз, отношения интегральной интенсивности дифракционных максимумов  $(11.0)_\alpha$  и  $(22.0)_{\alpha_2}$  ( $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_{ДЕГ}}$ ) и твёрдости (HRC) от времени выдержки при температуре 800°C образцов из сплава ВТ23 после ТВО по режиму: Н.О. при 700°C до 0,7%Н и В.О. при 625°C

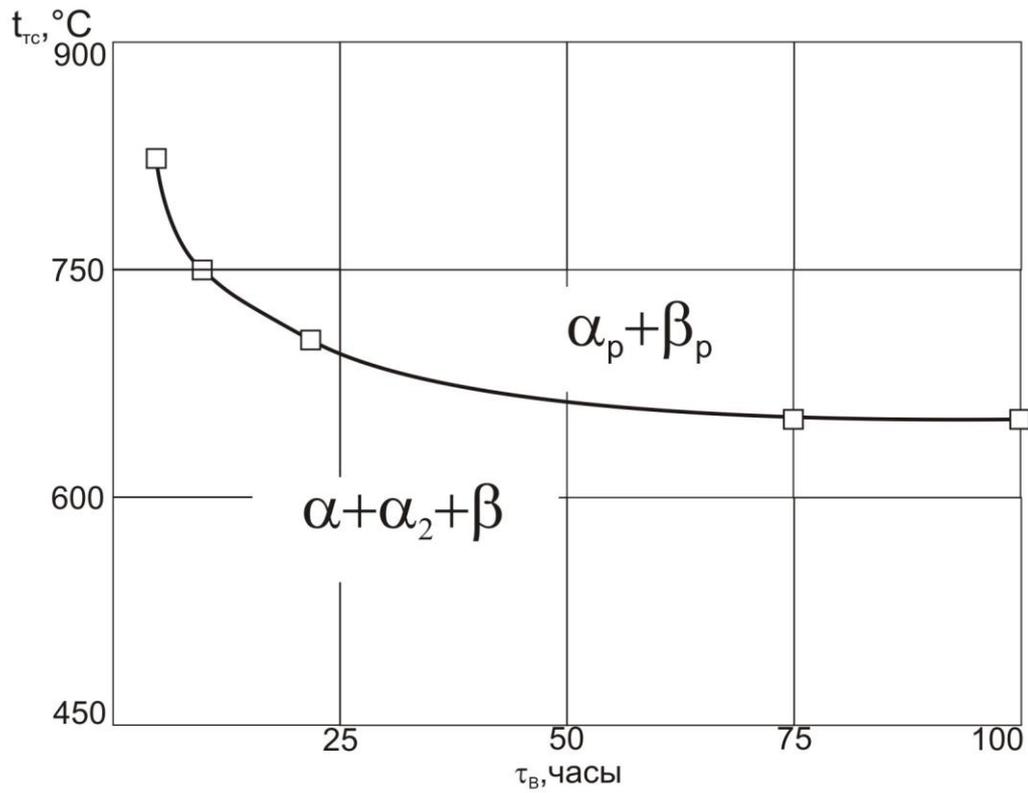


Рисунок 3.19–Участок диаграммы, показывающий термическую стабильность  $(\alpha + \alpha_2 + \beta)$ -структуры в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки образцов, предварительно наводороженных до 0,7 % и отожженных в вакууме при 625°C в течение 8 часов

Проведенные исследования показали, что формирующаяся при ТВО структура несмотря на достаточную дисперсность не приводит к существенному увеличению твердости, а последующая изотермическая выдержка при повышенных температурах приводит к ее дальнейшему снижению.

Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние старения на структуру и свойства образцов из сплава ВТ23 после ТВО и изотермической выдержки при 700, 750 и 800°C, приводящей к формированию равновесной ( $\alpha+\beta$ )-структуры. Для исследований было выбрано две температуры старения - 450 и 550°C и время выдержки 10 и 4 часа, соответственно.

Старение образцов при 450°C и 550°C после изотермической выдержки при 700°C в течение 25 часов практически не приводит к изменению структуры (рисунок 3.20), а, соответственно, и твердости (таблица 3.1). Это обусловлено формированием после изотермической выдержки равновесной ( $\alpha+\beta$ )-структуры, которая не будет претерпевать дальнейший распад. Повышение температуры изотермической предварительной выдержки до 750°C и 800°C приводит к увеличению в структуре количества  $\beta$ -фазы с 30 до 40 и 45%, соответственно, и периода ее кристаллической решетки (рисунки 3.17 и 3.18). Поэтому последующее старение приводит к увеличению в структуре вторичной  $\alpha$ -фазы (рисунок 3.20), а, соответственно, и твердости (таблица 3.1). Так, старение при 550°C в течение 4 часов после изотермической выдержки при 750°C обеспечивает повышение твердости до 36 HRC, а при 450°C - до 40HRC. А предварительная изотермическая выдержка при 800°C приводит к увеличению твердости после старения до 40 и 44HRC, соответственно.

Таблица 3.1 –Твердость образцов из сплава ВТ23 после термоводородной обработки, изотермической выдержки и старения

Режим термоводородной обработки	Режим изотермической выдержки	Температура старения, °С	Время старения, ч	Значение твердости, HRC
Н.О.:700°С, C <sub>к</sub> =0,7% Н,τ <sub>в</sub> =3 ч В.О.:625,8 ч	700°С,25 ч	550	4	33
	750°С,15 ч			36
	800°С,8 ч			40
	700°С,2ч	450	10	36
	750°С,1ч			40
	800°С,8 ч			44

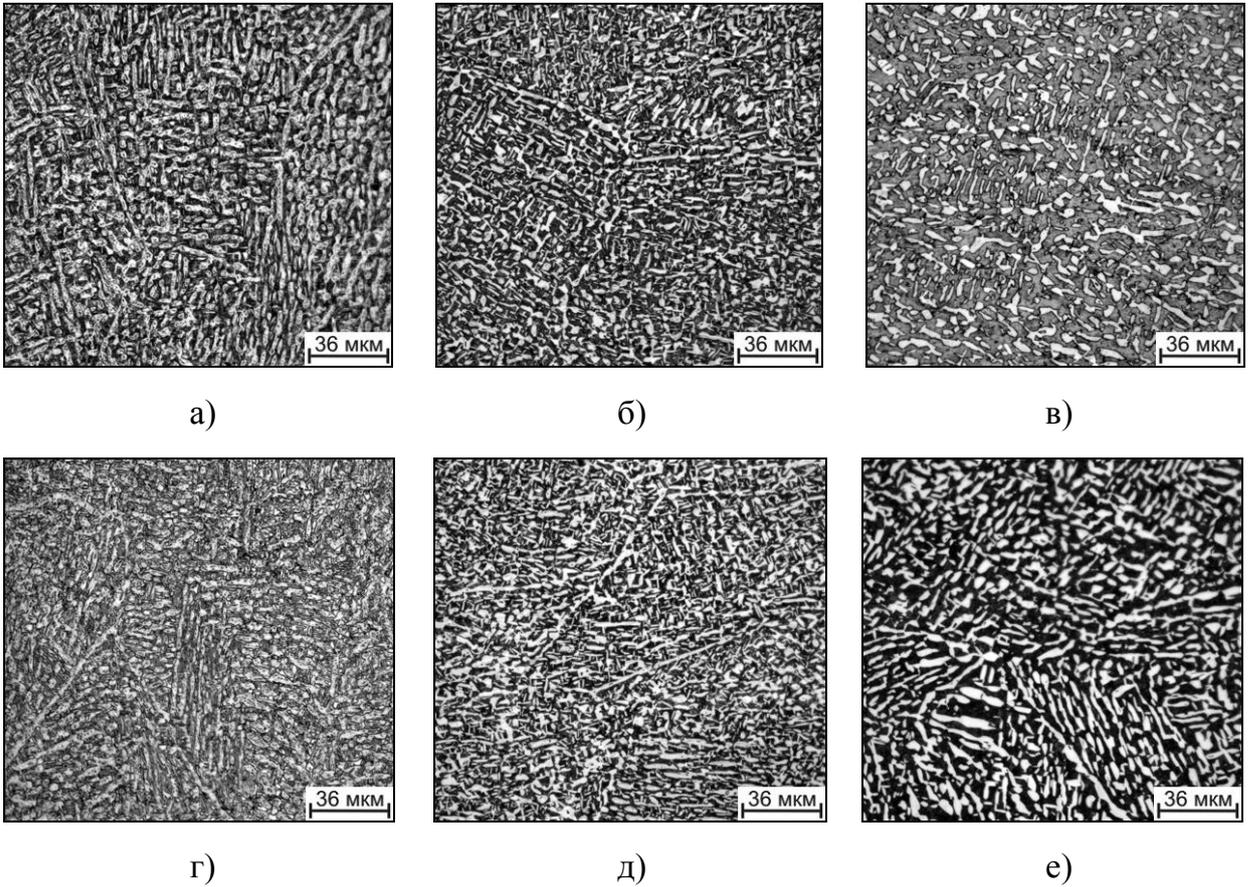


Рисунок 3.20 - Микроструктура сплава ВТ23 после термоводородной обработки и изотермической выдержки при 700°C (а,г); 750°C (б,д) и 800°C (в,е) после старения при 450°C в течение 10 часов (а,б,в) и 550°C в течение 4 часов (г,д,е)

### 3.4 Влияние термоводородной обработки на комплекс механических свойств сплава ВТ23 при нормальной температуре

Для определения влияния термоводородной обработки на уровень прочности и пластичности сплава ВТ23 были проведены механические испытания образцов на растяжение при нормальной температуре. Для испытаний были выбраны пять режимов ТВО на основании исследований и установленных закономерностей формирования фазового состава и структуры сплава в процессе обратимого легирования водородом, описанных в предыдущих пунктах настоящей главы.

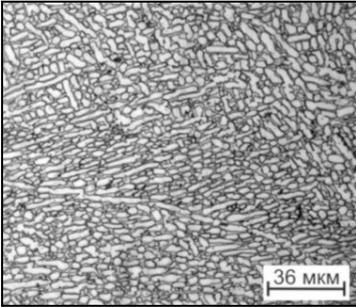
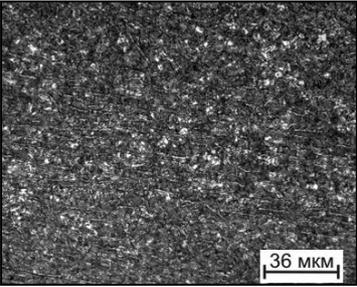
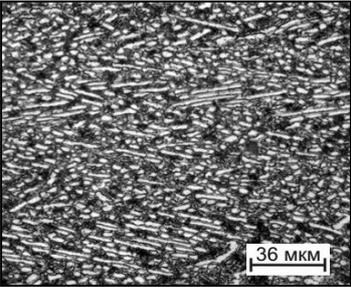
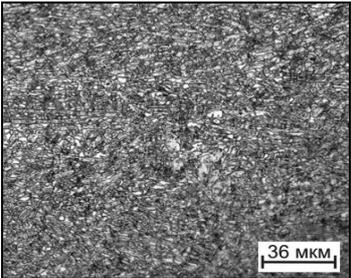
Все выбранные режимы термоводородной обработки, включающие в себя наводороживание до концентрации водорода 0,7% с последующим проведением вакуумного отжига при разных температурах, формируют в исследуемом сплаве трёхфазные ( $\alpha_2 + \alpha_{\text{дег}} + \beta$ )-структуры, которые качественно идентичны, но различаются количественным соотношением  $\alpha^I(\alpha_2)$ - и  $\beta$ - фаз в зависимости от температуры вакуумного отжига и степенью дисперсности вторичной  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазы, образующейся при вакуумном отжиге.

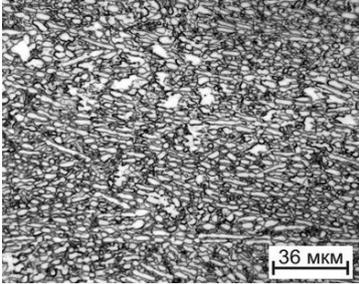
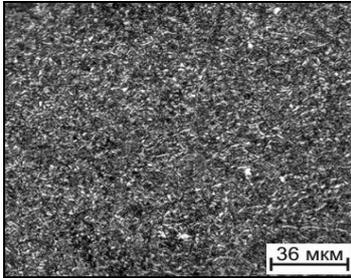
Испытания на растяжение образцов проводились по стандартным методикам (см. гл. 2). Образцы для испытаний вырезали из заготовок, обработанных по вышеописанным режимам. По результатам испытаний на растяжение определяли – предел прочности ( $\sigma_B$ ), предел ползучести ( $\sigma_{0,2}$ ), относительное удлинение ( $\delta$ ) и поперечное сужение ( $\psi$ ). Данные кратковременных механических испытаний образцов из сплава ВТ23 после различных режимов термоводородной обработки приведены в таблице 3.2.

Анализ полученных результатов показывает, что постепенное повышение температуры вакуумного отжига с 625°C до 750°C приводит к увеличению размеров вторичной  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазы, что, в свою очередь, отражается на снижении прочностных характеристик примерно на 10% и возрастании показателей пластичности почти в 2 раза (таблица 3.2).

Необходимо отметить, что несмотря на то, что ступенчатый режим вакуумного отжига заканчивается при температуре 750°C, полученные значения

Таблица 3.2 – Механические свойства образцов из сплава ВТ23 после термоводородной обработки

Режим обработки	Микроструктура образцов	Механические свойства		
		$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
Горячекатанное состояние		1070	905	8
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 часов		1070	995	7
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 650°C, 7 часов		1005	955	9,5
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 700°C, 6 часов		980	850	11

Режим обработки	Микроструктура образцов	Механические свойства		
		$\sigma_B$ , Мпа	$\sigma_{0,2}$ , Мпа	$\delta$ , %
НО: 700°C, $C_H=0,7\%$ ВО: 750°C, 6 часов		970	940	13
НО: 700°C, $C_H=0,7\%$ ВО: 500°C, 3ч+650°C, 2ч+750°C, 2ч		1040	1000	14

свойств на образцах характеризуются достаточно высокой прочностью и максимальной пластичностью.

Проведение последующей изотермической обработки, приводящей систему в равновесное ( $\alpha_p + \beta_p$ )-состояние приводит к небольшой потере прочности образцов (таблица 3.3), а последующее старение при 450°C и 550°C позволяет существенно повысить прочность (таблица 3.4).

Таблица 3.3 – Механические свойства образцов из сплава ВТ23 после термоводородной обработки и изотермической выдержки

Режим обработки	Механические свойства		
	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 часов + 700°C, 25 часов	1010	990	10
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 часов + 750°C, 15 часов	880	850	12
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 часов + 800°C, 10 часов	795	750	16

Таблица 3.4 – Механические свойства образцов из сплава ВТ23 после термоводородной обработки, изотермической выдержки и старения

Режим обработки	Механические свойства		
	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %, МПа
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 ч + 700 °C, 25 ч +старение: 450°C, 10 ч	1145	910	10,5
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 ч + 750 °C, 15 ч +старение: 450°C, 10 ч	1220	1070	7,0

Режим обработки	Механические свойства		
	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %, МПа
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 ч + 800 °C, 10 ч +старение: 450°C, 10 ч	1310	1280	5,5
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 ч + 700 °C, 25 ч +старение: 550°C, 4 ч	1060	1005	12
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 часов + 750 °C, 15 ч +старение: 550°C, 4 ч	1100	1020	10
НО: 700°C, $C_H=0,7$ % ВО: 625°C, 8 часов + 800 °C, 10 ч +старение: 550°C, 4 ч	1190	1110	8,5

### Выводы по главе 3

1. Изучены закономерности формирования фазового состава и структуры в титановом сплаве ВТ23, дополнительно легированном водородом. Показано, что наводороживание сплава ВТ23 более 0,4% при температуре 900°C и выше приводит к завершению  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и формированию однородной  $\beta$ -структуры. Последующее охлаждение со скоростью 1К/с не приводит к протеканию диффузионных процессов и при комнатной температуре фиксируется  $\beta$ -фаза с небольшим количеством мартенсита.

2. Установлено, что при введении в сплав более 0,4% водорода при температурах 650-750°C вследствие развития  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения происходит перераспределение легирующих элементов, приводящее к образованию в частицах первичной  $\alpha$ -фазы отдельных микрообъемов с повышенным содержанием алюминия и выделению в них упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы на основе  $Ti_3Al$ .

3. По результатам проведенных исследований построена диаграмма «фазовый состав – концентрация водорода – температура наводороживания», показывающая изменение фазового состава сплава ВТ23 при нормальной температуре после введения заданного количества водорода при определенной температуре и охлаждения со скоростью 1 К/с.

4. Изучены закономерности формирования фазового состава и структуры сплава ВТ23, дополнительно легированного водородом, при вакуумном отжиге. Показано, что при температурах дегазации до 800°C десорбция водорода идет быстрее, чем диффузия основных легирующих элементов. Это позволило сформировать структуру, состоящую из некогерентных частиц  $\alpha_2$ -фазы и обедненных алюминием  $\beta$ -фазы и  $\alpha$ -фазы, образующейся из  $\beta$  в процессе дегазации.

5. Определены температурно-временные параметры устойчивости  $(\alpha_2 + \alpha_{\text{дег}} + \beta)$ -структуры после дегазации при 625°C в течение 8 часов. Показано, что при температурах 450-550°C она стабильна более 100 часов. С повышением температуры термическая стабильность структуры снижается вследствие повышения диффузионной подвижности легирующих элементов. Если после

изотермической выдержки при 650°C ( $\alpha_2 + \alpha + \beta$ )-структура остается стабильной в течение 75 часов, то при 800°C- только в течение 5 часов.

6. Проведенные исследования показали, что формирующаяся после изотермической выдержки равновесная ( $\alpha + \beta$ )-структура характеризуется низкими значениями прочности ( $\leq 1000$  МПа). Установлено, что последующее старение 450 и 550°C в течение 4-10 часов позволяет увеличить прочность до 1100-1300 МПа.

#### **Глава 4. Формирование фазового состава и структуры в сплаве VT23, дополнительно легированном водородом, при пластической деформации и последующем вакуумном отжиге**

Для полуфабрикатов из титановых сплавов, особенно листовых, характерна значительная анизотропия физико – механических свойств, которые в большей мере определяются кристаллографической текстурой  $\alpha$ -фазы. В связи с этим кристаллографическую текстуру необходимо учитывать при изготовлении листовых полуфабрикатов, т. к. она может существенным образом влиять на механические свойства в двух взаимно перпендикулярных направлениях: направлении прокатки (НП) и поперечном направлении (ПН).

В настоящее время в условиях динамично развивающейся авиационной техники для изготовления элементов листовых конструкций актуально использование титановых сплавов средней и высокой прочности [5–10]. Типичным представителем двухфазных сплавов этой группы является сплав VT23, который часто используется для изготовления листовых полуфабрикатов.

Для того чтобы изготавливать из него листы с регламентированной структурой, близкой к глобулярной, заключительные этапы деформации должны проходить в  $(\alpha+\beta)$ -области. Для облегчения процесса деформации содержание алюминия в листовых полуфабрикатах ограничивают 5,0 %. Однако это приводит к потере прочности. Известно [12], что водород, являясь  $\beta$ - стабилизирующим элементом, существенно облегчает процесс деформации, позволяя снизить температуру прокатки и/или усилие деформирования.

В настоящей главе рассматривается системный подход к преобразованию структуры и свойств полуфабрикатов из титанового сплава VT23 путем совмещения термоводородной обработки с пластической деформацией.

#### **4.1 Фазовый состав и структура листовых полуфабрикатов, полученных из плиты ВТ23, дополнительно легированной водородом**

Известно, что основным легирующим элементом растворного упрочнения титановых сплавов является алюминий. Для возможности проведения деформации в  $(\alpha+\beta)$ -области содержание алюминия в листовых полуфабрикатах высокопрочных титановых сплавов ограничивают 5 %. В то время как в крупногабаритных полуфабрикатах, например, плитах, содержание алюминия может достигать 6,5 %. При более высоком его содержании в процессе изотермической выдержки возможно образование когерентных частиц  $\alpha_2$ -фазы, что приводит к резкому падению пластичности. Сочетая термоводородную обработку с пластической деформацией, возможно получить листы с содержанием алюминия до 6,5 %. Наряду с этим структура, получаемая в процессе термоводородной обработки, создает все условия для проведения сверхпластической формовки изделий [83].

В работе [118] было показано, что совмещение термоводородной обработки и пластической деформации, рассмотренное на примере сплава ВТ6, позволило создать в листовых полуфабрикатах толщиной 2 мм субмикроструктурную структуру, состоящую из первичной  $\alpha$ -фазы, обогащенной алюминием до состава  $\alpha_2$ -фазы, и вторичной  $\alpha_{дег}$ -фазы, обедненной алюминием, причем размер структурных составляющих  $\alpha$ -фазы составлял 300-500 нм. Таким образом, была решена проблема создания гетерофазной ультрадисперсной структуры в титановом сплаве с целью осуществления сверхпластической формовки.

О влиянии водорода на формирование структуры в титановом сплаве ВТ23 в наводороженном состоянии в процессе пластической деформации в научно-технической литературе приводится ограниченное количество данных. Поэтому, на первом этапе работе были проведены исследования формирования структуры в плите толщиной 12 мм из титанового сплава ВТ23 в состоянии поставки и после наводороживающего отжига.

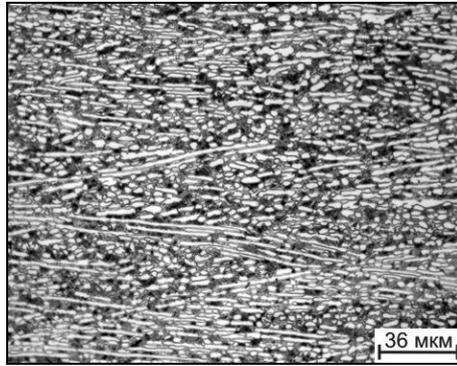
Проведенный металлографический анализ показал, что плита в исходном состоянии характеризуется пластинчатой микроструктурой, достаточно хорошо проработанной на технологической стадии ее изготовления (рисунок 4.1), и имеющей по сечению микрообъемы с преимущественной геометрической текстурой вдоль направления прокатки (рисунок 4.1 *а*).

На следующем этапе работы было проведено наводороживание до 0,7%, которое заканчивалось при температурах  $\beta$ - и  $(\alpha+\beta)$ -области, как было описано в главе 3. Исходная плита из сплава ВТ23 толщиной 12 мм изначально была наводорожена при температуре 800°C до концентрации 0,7%, что соответствовало окончанию процесса при температурах  $\beta$ -области.

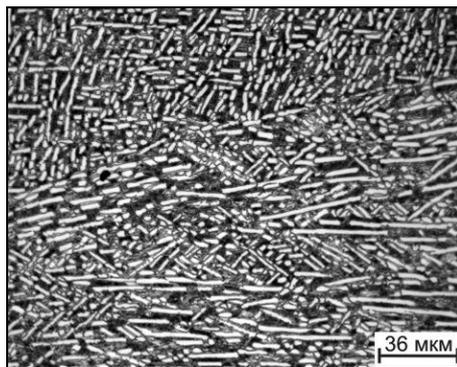
Водород, являясь  $\beta$ -стабилизатором, расширяет область существования  $\beta$ -фазы, повышая ее стабильность и уменьшая критические скорости охлаждения [12]. Поэтому после проведения наводороживающего отжига и охлаждения до нормальной температуры со скоростью 1 К/с в плите формируется структура, представленная  $\beta$ -фазой и небольшим количеством мартенсита  $\alpha''$  (рисунок 4.2 *а* и рисунок 4.3 *в*). Наводороживающий отжиг, проведенный в  $(\alpha+\beta)$ -области при 700°C до концентрации 0,7%, формирует в структуре  $(\alpha(\alpha_2)+\beta)$ -структуру (рисунки 4.2 *б* и 4.3 *б*).

После проведения наводороживающего отжига по двум режимам заготовки толщиной 12 мм были прокатаны при температуре 700°C, что соответствовало  $(\alpha+\beta)$ -области, до листа толщиной 2 мм с суммарной степенью обжатия 80%. Если наводороживающий отжиг заканчивался в  $(\alpha+\beta)$ -области, то в процессе деформации не происходило изменение фазового состава, который представлен обогащённой алюминием  $\alpha(\alpha_2)$ - и  $\beta$ -фазами (рисунки 4.3 *б,г* и 4.4 *б*).

В том случае, если наводороживающий отжиг заканчивался в  $\beta$ -области, то в процессе пластической деформации при 700°C происходит изменение фазового состава: происходит выделение  $\alpha$ -фазы, ее обогащение алюминием и протекание в ней процессов упорядочения. Поэтому после завершения пластической деформации фазовый состав сплава представлен обогащенной алюминием  $\alpha(\alpha_2)$ - фазой и  $\beta$ -фазой, обогащенной водородом (рисунки 4.3 *в,д* и 4.4 *а*).

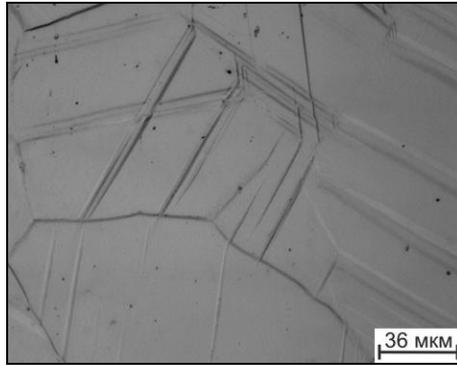


*a)*

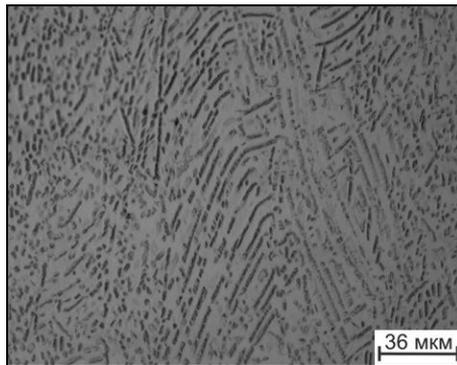


*б)*

Рисунок 4.1- Микроструктура плиты толщиной 12 мм из сплава ВТ23 в исходном состоянии в двух направлениях: ПН(*a*) и НП (*б*)



*a)*



*б)*

Рисунок 4.2- Микроструктура плиты толщиной 12 мм из сплава ВТ23, легированной водородом до концентрации 0,7% при температуре 800°С(*a*) и 700°С (*б*)

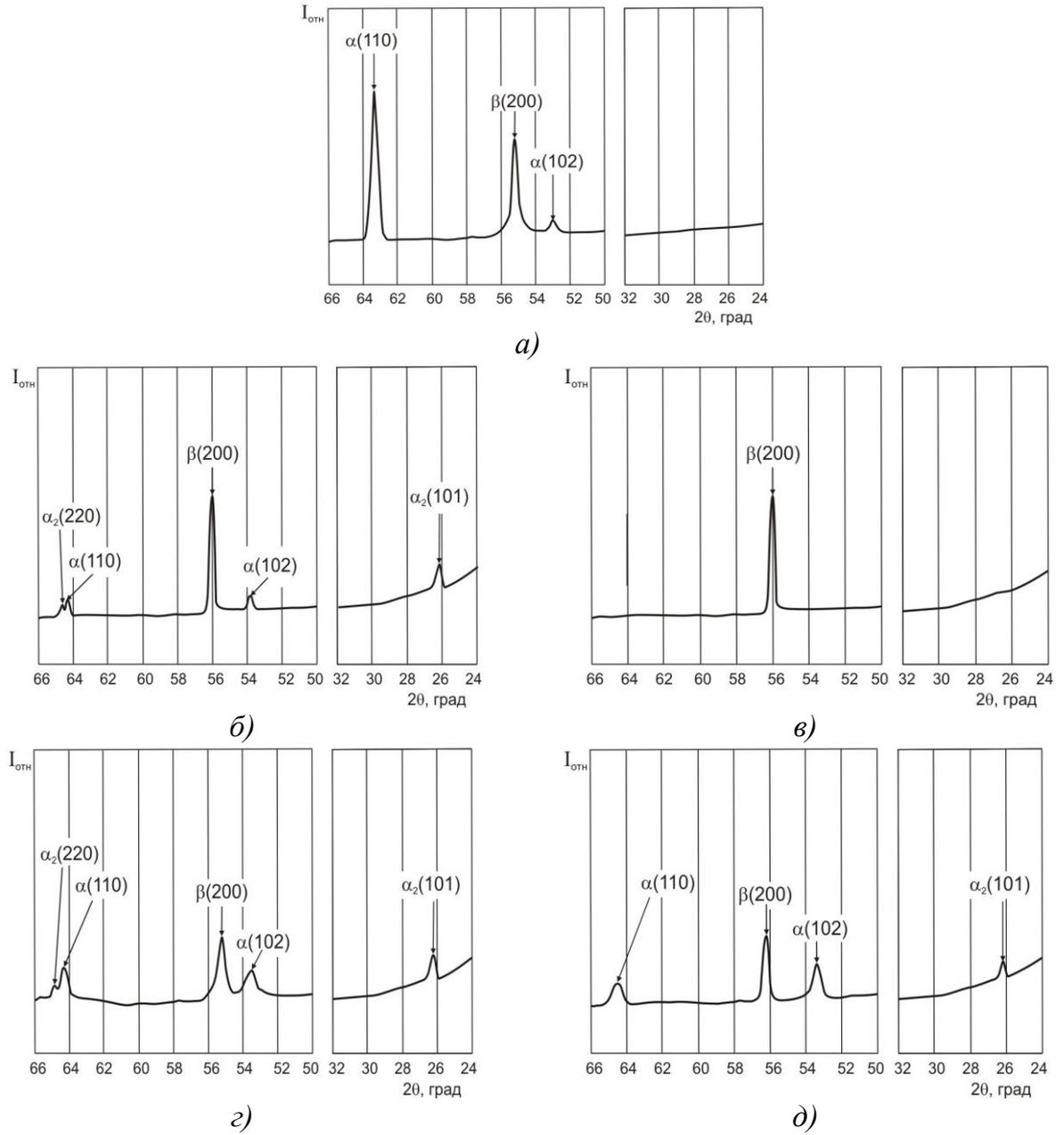
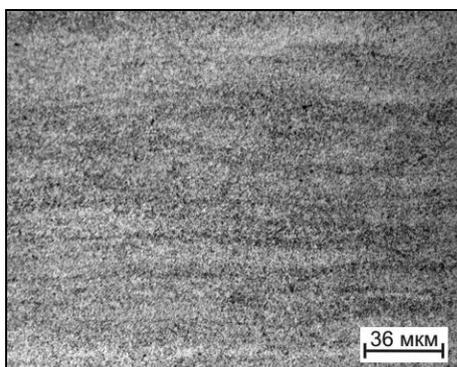
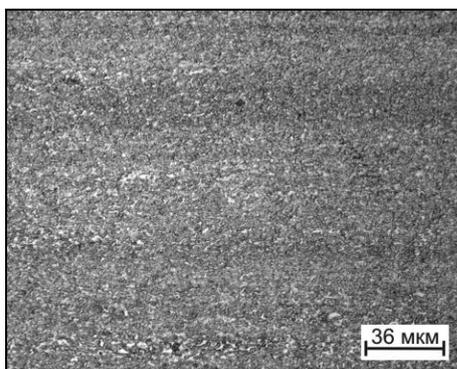


Рисунок 4.3- Участки дифрактограмм листов из сплава VT23 в исходном горячекатаном состоянии (а), после наводороживающего отжига при температуре 700°C (б) и 800°C (в) до концентрации 0,7 % Н и после прокатки при 700 °С (з,д)



*a)*



*б)*

Рисунок 4.4- Микроструктура полученного листа толщиной 2 мм после прокатки при 700°C из сплава VT23 (наводороживание плиты до 0,7% при 800°C(*a*) и 700°C(*б*))

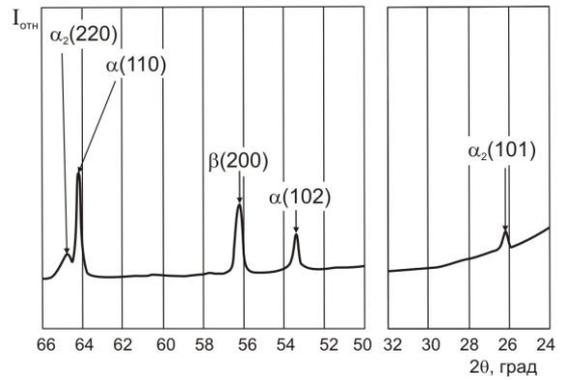
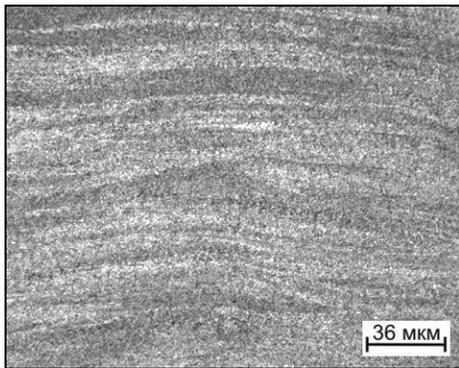
После деформации структура сплава ВТ23 становится однотипной независимо от температуры наводороживающего отжига и представлена дисперсными частицами  $\alpha$ -фазы, обогащенной алюминием, и  $\beta$ -фазой, обогащенной водородом и обедненной алюминием (рисунки 4.3 и 4.4). На следующем этапе работы был проведен вакуумный отжиг листовых заготовок при температуре 625°C. Как показали исследования, проведенные в главе 3, ниже этой температуры происходит очень медленное растворение оксидной пленки, препятствующей выходу водорода, а нагрев до более высоких температур неизбежно приводит к коалесценции структурных составляющих.

Микроструктура образцов после дегазации представлена дисперсной гетерофазной структурой, содержащей некогерентные частицы  $\alpha_2$ -фазы, частицы  $\alpha$ -фазы, обедненной алюминием, и  $\beta$ -фазы (рисунок 4.5).

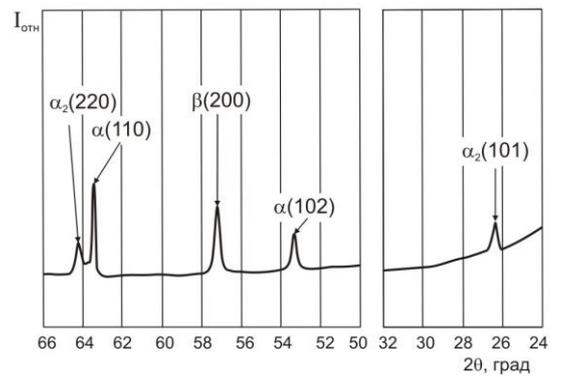
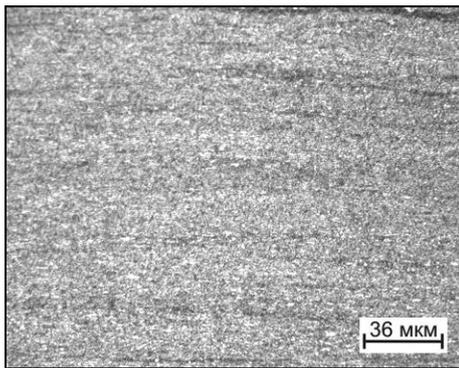
Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что совмещение термоводородной обработки и пластической деформации позволило сформировать в полученных листах из сплава ВТ23 субмикроструктурную структуру (рисунок 4.6).

Установлено, что температура наводороживающего отжига оказывает влияние на размер структурных составляющих после проведения пластической деформации и вакуумного отжига. Более дисперсную структуру с размером частиц  $\alpha$ -фазы 200-400 нм имеет лист, предварительно наводороженный при 800°C. Это обусловлено тем, что после наводороживающего отжига структура сплава представлена  $\beta$ -фазой и небольшим количеством мартенсита (рисунок 4.6).

В процессе последующей прокатки в  $(\alpha+\beta)$ -области происходит образование  $\alpha$  ( $\alpha_2$ )-фазы. Т.к. она образуется под напряжением при относительно низкой температуре (700°C), то она будет иметь меньший размер, по сравнению с частицами первичной  $\alpha$ -фазы, сохраняющимися в структуре плиты после наводороживания. При последующем вакуумном отжиге при 625°C в полученных листовых полуфабрикатах, образующиеся частицы  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазы имеют практически одинаковый размер. Поэтому в полученных листах, наводороженных при 700°C, формируется структура с большим разбросом по размеру структурных составляющих от 200 до 1000 нм.

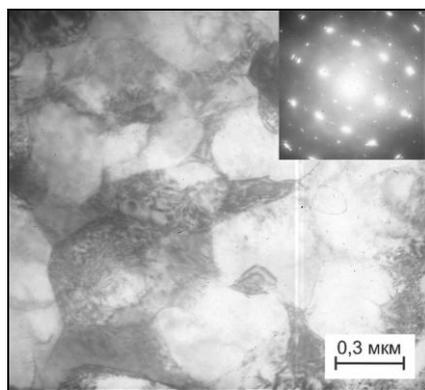


a)

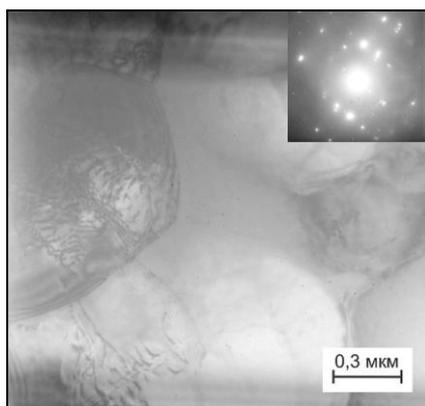


б)

Рисунок 4.5- Микроструктура и участки дифрактограмм листовых заготовок из сплава VT23, предварительно наводороженных до 0,7% водорода при 800°C (a) и 700°C (б) и прокатанных при 700°C, после вакуумного отжига при 625°C



а)



б)

Рисунок 4.6 –Светлопольные и темнопольные (в рефлексе  $\alpha_2$ -фазы) изображения структуры образцов из сплава VT23 после прокатки при 700°C и вакуумном отжиге при 625°C (а,б- наводороживающий отжиг плиты при 800°C; в,г- при 700°C)

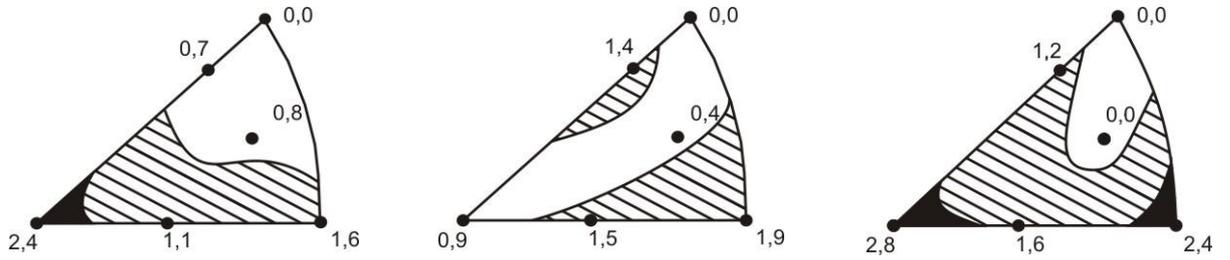
Частицы  $\alpha$ -фазы размером 200-400 нм образуются, по-видимому, в процессе вакуумного отжига, и частицы размером около 1000 нм - это сохранившиеся в структуре в процессе всего технологического процесса частицы первичной  $\alpha$ -фазы. Эти «крупные» частицы в большей части представляют собой некогерентные частицы  $\alpha_2$ -фазы (рисунок 4.6). При этом частицы  $\alpha_2$ -фазы, образующиеся в листе, полученном из плиты после наводороживающего отжига при 800°C, также являются некогерентными, но их размер соизмерим с размером частиц вторичной  $\alpha$ -фазы, выделяющейся в процессе дегазации.

#### 4.2 Формирование текстуры в листовых полуфабрикатах из сплава ВТ23

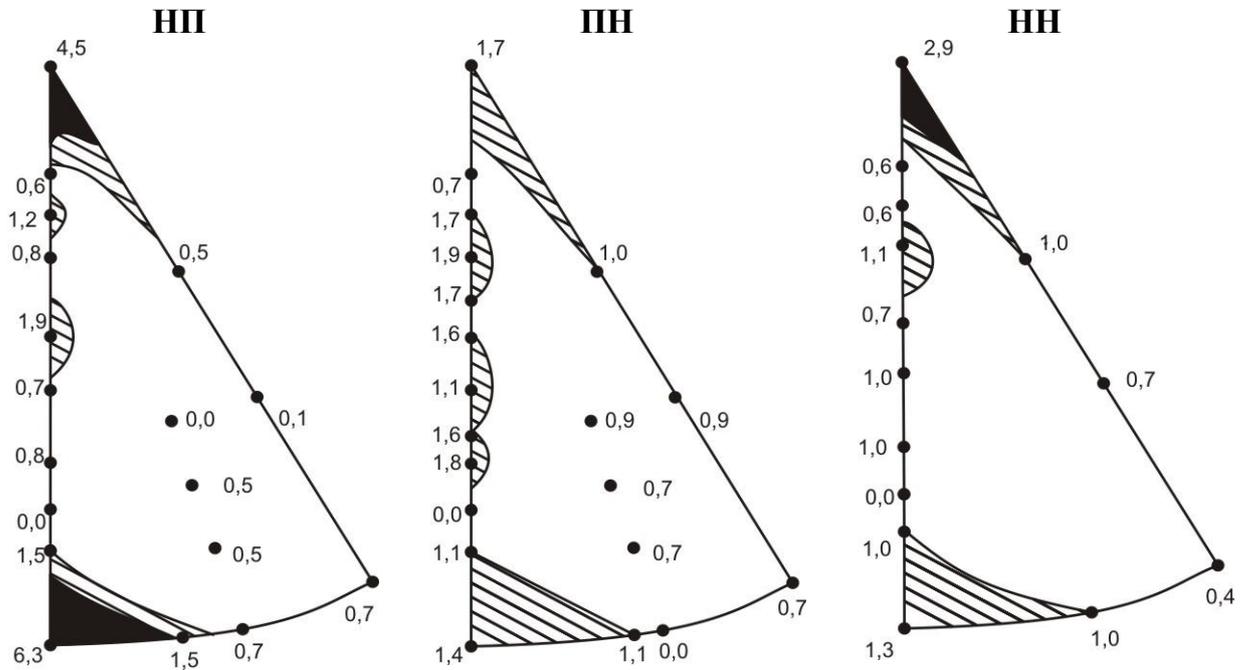
На следующем этапе работы были проведены исследования текстуры в исходной плите после наводороживающего отжига полученных листовых заготовках после прокатки и вакуумного отжига.

На первом этапе была исследована текстура плиты толщиной 12 мм из сплава ВТ23, полученная по промышленной технологии. Анализ обратных полюсных фигур показал, что текстура  $\beta$ -фазы наряду с ориентировками, свойственными текстуре деформации  $\beta$ -фазы  $\{100\}\langle 110\rangle$  и  $\{112\}\langle 110\rangle$ , представлена ориентировкой, характерной для текстуры динамической рекристаллизации  $\beta$ -фазы  $\{110\}\langle 100\rangle$  (рисунок 4.7) [119], что, очевидно, связано с технологией прокатки крупногабаритных полуфабрикатов. Начальные этапы прокатки протекают в  $\beta$ -области, поэтому в процессе деформации будет происходить ее динамическая рекристаллизация. Заключительные этапы прокатки проводятся в верхнем температурном интервале ( $\alpha+\beta$ )-области, что обуславливает формирование компонентов текстуры деформации  $\beta$ -фазы.

Образование  $\alpha$ -фазы происходит как в процессе деформации полуфабриката, так и в процессе охлаждения до комнатной температуры, поэтому в текстуре  $\alpha$ -фазы присутствуют как компоненты текстуры деформации, так и компоненты текстуры превращения. Зарождение  $\alpha$ -фазы происходит по сдвиговому механизму [13], при котором должно выполняться ориентационное и размерное соответствие Данкова - Конобеевского и соотношение Бюргерса. В работе [119] было доказано,



a)



б)

Рисунок 4.7-ОПФ плиты из сплава ВТ23, полученной по промышленной технологии

что вследствие зарождения  $\alpha$ -фазы в процессе деформации из ориентировок  $\beta$ -фазы, имеющих повышенную полюсную плотность, образуются не все возможные ориентировки  $\alpha$ -фазы, а только те, образование которых приводит к растяжению вдоль направления прокатки (НП) и сжатию вдоль направления нормали к плоскости прокатки (НН). Поэтому в направлении прокатки преимущественно располагаются призматические плоскости типа  $\{10\bar{1}0\}$ , в перпендикулярном направлении – плоскости базиса (0001), а в нормальном направлении должны располагаться плоскости призмы  $\{11\bar{2}0\}$  (рисунок 4.7). Но помимо текстуры превращения на ОПФ присутствуют и компоненты, отвечающие текстуре деформации  $\alpha$ -фазы – эта повышенная базисная плотность (0001) в плоскости и направлении прокатки (рисунок 4.7).

Несмотря на то, что последующий наводороживающий отжиг проводился при 800 и 700°C анализ обратных полюсных фигур показал, что текстура  $\beta$ -фазы в обоих случаях практически идентична. Во всех трех направлениях (НП, ПН и НН) повышенную плотность имеют плоскости куба  $\{100\}$  (рисунок 4.8 а,б). Помимо формирующегося однотипного распределения полюсной плотности  $\beta$ -фазы  $\{100\}\langle 100\rangle$  формируется и однотипное распределение полюсной плотности  $\alpha$ -фазы после наводороживающего отжига при 700°C: в НП и ПН располагаются базисные плоскости (0001) (рисунок 4.8 б). Аналогичные результаты были получены в работе [118] после наводороживающего отжига плиты из сплава ВТ6.

Прокатка заготовок при температуре 700°C, т.е. в  $(\alpha+\beta)$ -области, приводит к формированию «классической» текстуры деформации  $\beta$ -фазы независимо от температуры наводороживания:  $\{100\}\langle 110\rangle$  и  $\{112\}\langle 110\rangle$ . Для  $\alpha$ -фазы повышенную полюсную плотность в направлении НП и ПН имеют базисные плоскости, а в НН – плоскости призмы  $\{11\bar{2}0\}_\alpha$  (рисунок 4.9).

Проведение низкотемпературного вакуумного отжига при 625°C приводит к протеканию процессов статической рекристаллизации  $\beta$ -фазы, о чем свидетельствует появление на ОПФ текстуры  $\{111\}\langle 100\rangle$ , характерной для текстуры рекристаллизации  $\beta$ -фазы [119,120], и сохранении компонентов текстуры деформации  $\beta$ -фазы  $\{100\}\langle 110\rangle$  (рисунок 4.10).

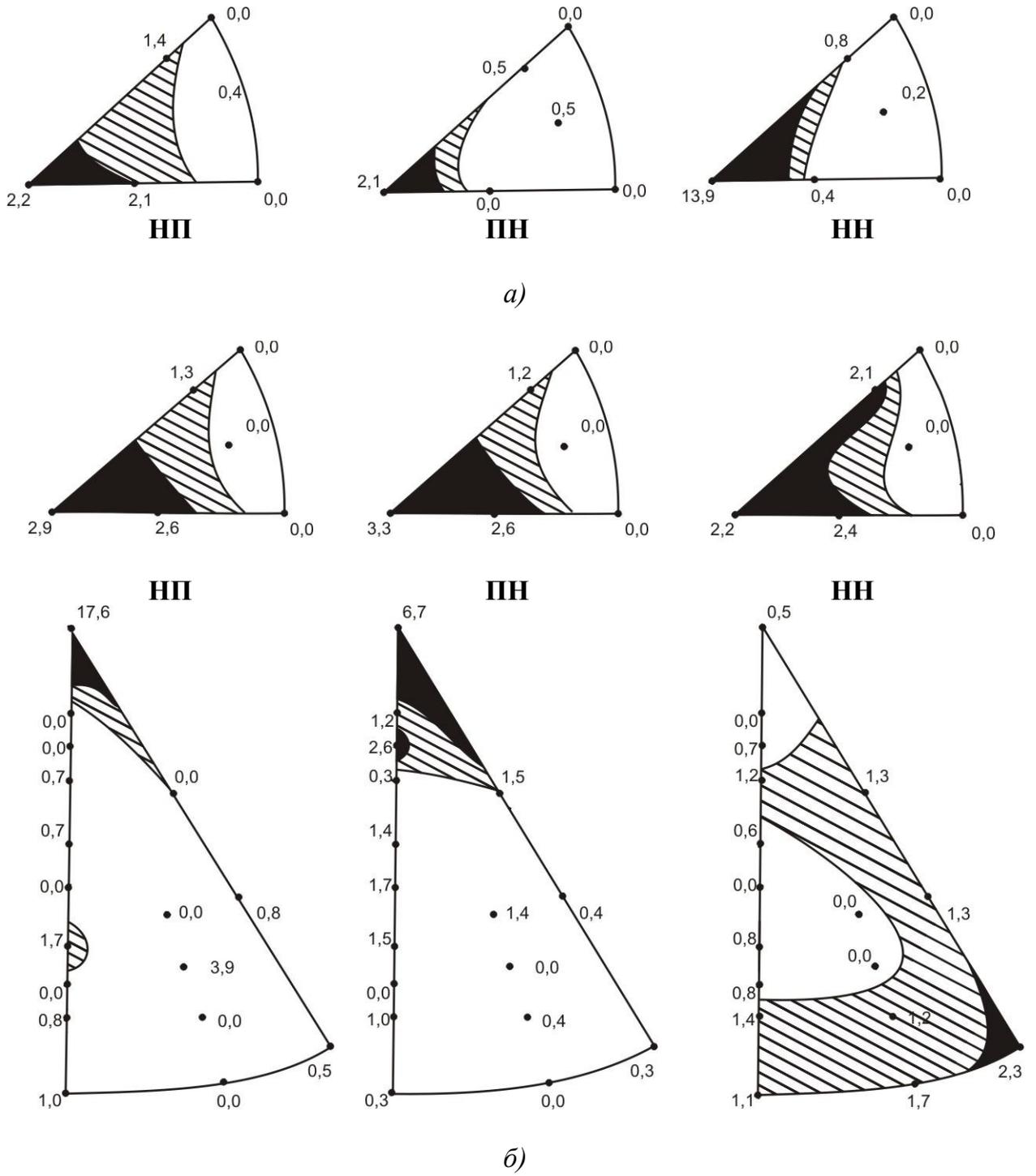


Рисунок 4.8- ОПФ плиты из сплава ВТ23 после наводороживающего отжига при 800 °C(a) и 700 °C(б)

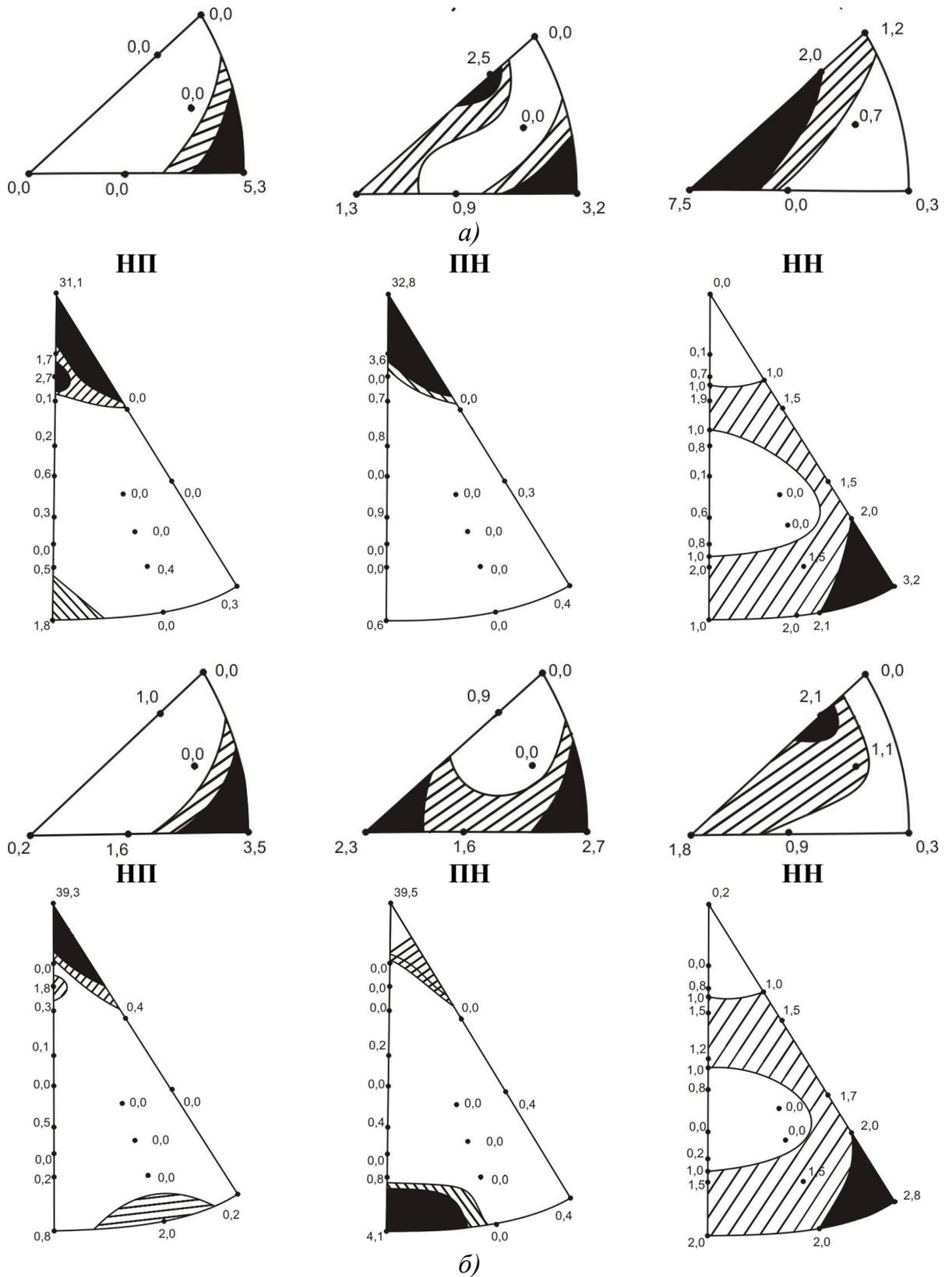


Рисунок 4.9 - ОПФ листов из сплава VT23 после прокатки при 700 °С  
(наводороживающий отжиг плиты при 800 °С(а) и 700 °С(б))

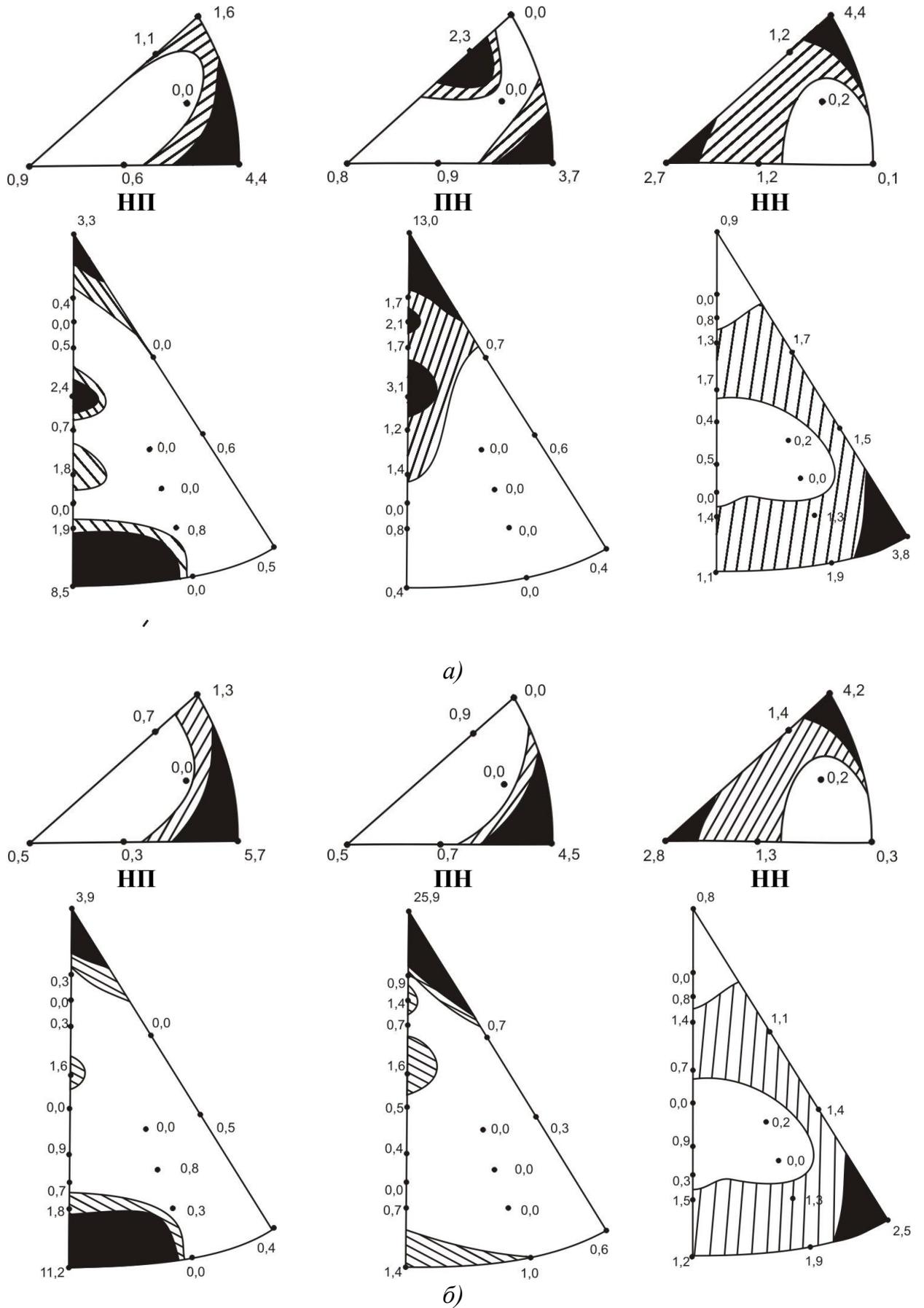


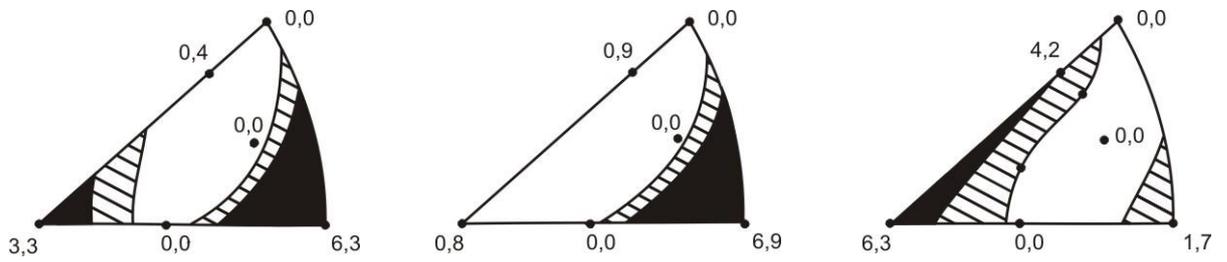
Рисунок 4.10 - ОПФ листов из сплава ВТ23 после вакуумного отжига при 625 °С  
( а-наводороживающий отжиг плиты при 800 °С , б- при 700 °С )

В процессе дегазации происходит образование  $\alpha$ -фазы, которая вследствие соблюдения ориентационного соотношения Бюргерса, будет иметь определенную ориентацию в трех взаимно перпендикулярных направлениях:  $\{10\bar{1}0\}_\alpha$  в НП;  $\{0001\}_\alpha$  в ПН и  $\{11\bar{2}0\}_\alpha$  в НН. Образование этих ориентировок  $\alpha$ -фазы в направлениях НП и НН обуславливает в 10 раз ослабление полюсной плотности  $\{0001\}_\alpha$  в этих двух направлениях и практически не изменяет полюсную плотность в направлении ПН.

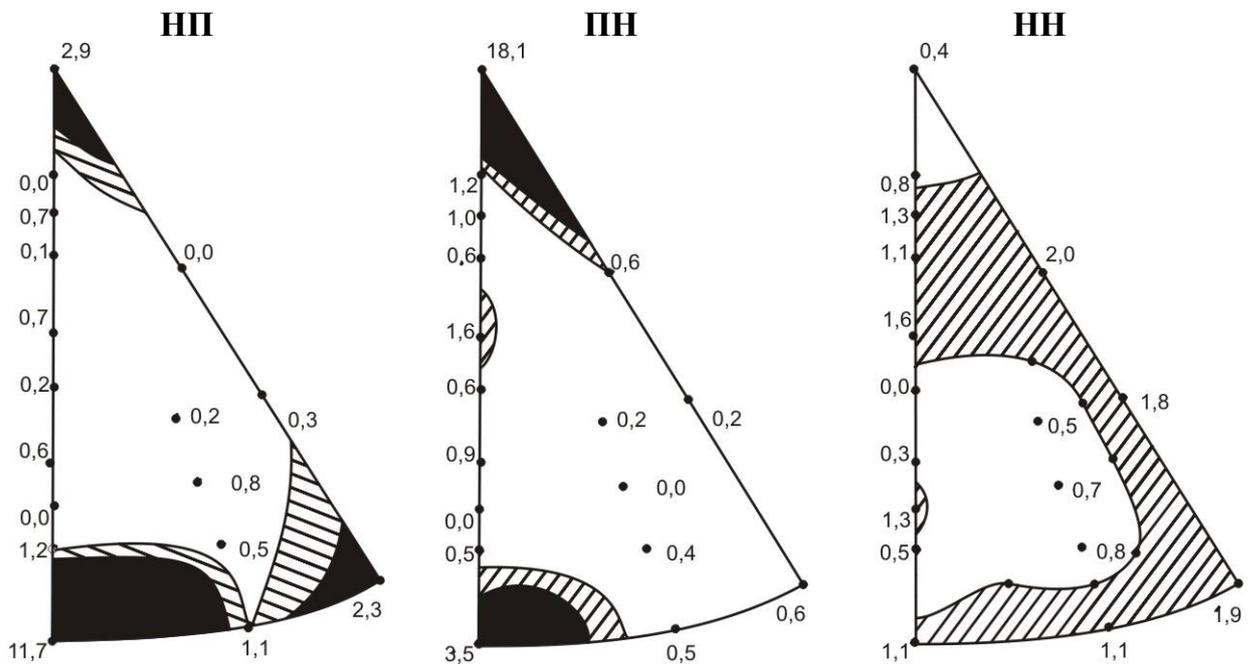
Таким образом, проведение наводороживающего отжига, пластической деформации и последующего вакуумного отжига приводит к изменению текстуры на каждом этапе обработки. Конечная текстура оказывается сопоставимой с текстурой исходного полуфабриката. Однако, необходимо отметить, что если наводороживающий отжиг плиты заканчивался в  $\beta$ -области ( $800^\circ\text{C}$ ), то разница в полюсной плотности базисных плоскостей в НП и ПН в 2 раза меньше, чем если наводороживание заканчивалось в  $(\alpha+\beta)$ -области ( $700^\circ\text{C}$ ). Т.е. возможно спрогнозировать, что в первом случае в листе будет наблюдаться меньшая анизотропия свойств. Проведенные ранее исследования на сплаве ВТ6 показали, что совмещение термоводородной обработки и пластической деформации позволяет создать практически изотропный материал [118].

Кроме того, проведен тектурный анализ листа из сплава ВТ23, полученного по промышленной технологии. Установлено, что его текстура схожа с текстурой листа, полученного по опытной технологии, включающей наводороживание, пластическую деформацию и низкотемпературный вакуумный отжиг (рисунок 4.11 а,б). Таким образом, проведенные исследования показали, что в отличие от малолегированных  $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов (ВТ6) совмещение ТВО и пластической деформации не позволяет создать изотропный материал.

Проведенные механические испытания на разрыв образцов, вырезанных из листов, полученных по опытной и промышленной технологиям, в двух взаимно перпендикулярных направлениях, показали, что общий уровень прочности у промышленного листа ниже, чем у опытного (таблица 4.1), что обусловлено



a)



б)

Рисунок 4.11-ОПФ листа из сплава ВТ23 толщиной 2 мм, полученного по промышленной технологии

содержанием в нем большего количества алюминия. Однако, несмотря на более высокие значения прочности, опытные листы имеют сопоставимые значения пластичности.

Максимальную анизотропию свойств имеют листы, полученные по промышленной технологии (таблица 4.1), а минимальной - когда процесс наводороживающего отжига проводился при температуре 800°C. Это обусловлено формирующейся текстурой  $\alpha$ -фазы: значениями полюсной плотности базисной плоскости (0001) в НП и ПН. Если в листе, полученном по промышленной технологии эта разница составляет 5, в листе, полученном по опытной технологии, если наводороживание осуществлялось при 800°C - 7, а при 700°C - 22. Т.е., чем выше базисная плотность в ПН и чем больше разница в базисной плотности между ПН и НП, тем сильнее анизотропия свойств в двух направлениях.

Таблица 4.1- Механические свойства листов из сплава ВТ23 толщиной 2 мм, полученных по промышленной и опытной технологиям

Технология	Температуры наводороживающего отжига, °С	Направление	Механические свойства			$\sigma_{\text{в}}^{\text{ПН}} - \sigma_{\text{в}}^{\text{НП}}$ , МПа
			$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	
Промышленная	-	НП	975	930	13	125
		ПН	1100	1000	10,5	
Опытная	800	НП	1190	1110	10,1	5
		ПН	1195	1070	9,9	
	700	НП	1135	1060	13,9	95
		ПН	1230	1040	8,7	

#### Выводы по главе 4

1. Показано, что наводороживающий отжиг до 0,7% плиты из сплава ВТ23, содержащей 6,3 % алюминия, позволяет снизить температуру прокатки до 700°C и получить листовой полуфабрикат толщиной 2 мм. Установлено, что если наводороживающий отжиг плиты заканчивается в( $\alpha+\beta$ )-области, то в процессе пластической деформации не происходит изменения фазового состава, который представлен обогащенной алюминием  $\alpha(\alpha_2)$ - фазой и обогащенной водородом  $\beta$ -фазой. Если же после наводороживания структура представлена  $\beta$ -фазой с небольшим количеством мартенсита, то наблюдается изменение фазового состава: в процессе прокатки происходит выделение  $\alpha$ -фазы, ее обогащение алюминием и образование упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы.

2. Изучена текстура плиты из сплава ВТ23 в исходном горячекатаном состоянии, после наводороживающего отжига, прокатки и вакуумного отжига. Установлено, что наводороживающий отжиг горячекатаной плиты из сплава ВТ23 приводит к переходу компонентов текстуры деформации  $\{100\}\langle 110\rangle$  и динамической рекристаллизации  $\{110\}\langle 110\rangle$   $\beta$ -фазы в компоненты кубической текстуры  $\{100\}\langle 110\rangle$  вследствие развития  $\alpha\rightarrow\beta$ -превращения под действием водорода. Последующая прокатка при температуре 700°C приводит к формированию «классической» текстуры деформации  $\beta$ -фазы независимо от температуры наводороживания  $\{100\}\langle 110\rangle$  и  $\{112\}\langle 110\rangle$ . В  $\alpha$ -фазе в направлениях НП и ПН повышенную полюсную плотность имеет плоскость базиса (0001).

3. Установлено, что минимальной анизотропией свойств во взаимно перпендикулярных направлениях обладает лист ( $\leq 10$ МПа), полученный из плиты, наводороженной в  $\beta$ -области.

## **Глава 5. Разработка технологии прокатки листовых полуфабрикатов из титанового сплава ВТ23 для сверхпластической формовки при пониженных температурах**

Одним из основных свойств металлов, определяющим применимость их в качестве конструкционных материалов, является способность накапливать остаточную деформацию без образования трещин, или пластичность. Удлинение же некоторых металлов и сплавов, деформируемых в определенных условиях, может значительно превышать 1000% [121]. Этот эффект называется сверхпластичностью. Он наблюдается в условиях деформации при повышенных температурах и низких скоростях течения и является следствием особого структурного состояния металла [122]. Для решения проблемы реализации эффекта сверхпластичности в титановых сплавах необходимо создание в них двухфазной структуры с максимальной протяженностью границы раздела и размером структурных элементов не более 10 мкм [118]. Следовательно, основным условием является создание гетерофазной максимально однородной микро-, субмикро- или нанокристаллической структуры с приблизительно равными объемными долями фаз [118].

На основании исследований, проведенных в предыдущей главе, установлено, что совмещение термоводородной обработки с деформацией позволяет сформировать в листовых заготовках из сплава ВТ23 субмикрокристаллическую структуру. Известно [12], что количество алюминия, содержащегося в сплаве, определяет прочностные характеристики, причем с увеличением содержания данного элемента затрудняется процесс пластической деформации. Введение в сплав ВТ23 водорода приводит не только к изменению количественного соотношения фаз, но и к перераспределению легирующих элементов между  $\alpha$ - и  $\beta$ - фазами, обогащая первую алюминием до концентрации выше критической, что способствует реализации  $\alpha \rightarrow \alpha_2$ - превращения в отдельных микрообъемах первичных частицах  $\alpha$ -фазы, при этом матрица ( $\beta$ -фаза) обедняется алюминием. Образующаяся в процессе дегазации  $\alpha$ - фаза избыточно будет обеднена алюминием,

т.е. будет иметь меньшее твердорастворное упрочнение, а, соответственно, и более высокую пластичность, как и  $\beta$ -фаза.

Таким образом, полученные результаты исследований, описанные в 3 и 4 главах, свидетельствуют о том, что создаваемая в сплаве ВТ23 структура за счет сочетания ТВО и пластической деформации, может обеспечить проявление сверхпластической деформации.

Снижение температуры и напряжения течения при сверхпластической деформации титановых сплавов разных классов, согласно литературным данным, рассмотренным в главе 1, является актуальным. Так, максимальное напряжение течения при пластической деформации может быть понижено за счет увеличения количества  $\beta$ -фазы [118]. Например, в работе [118] было показано, что это достигается с помощью наводороживающего отжига, т.е. использования  $\beta$ -стабилизатора водорода как временного легирующего элемента для проведения пластической деформации.

В главе 4 было показано, что совмещение термоводородной обработки с прокаткой позволяет получить в листах из сплава ВТ23 субмикроструктурную гетерофазную структуру, состоящую из пластичной  $\beta$ -матрицы, расположенными в ней прочными частицами  $\alpha_2$ -фазы (не более 20%) и менее прочной вторичной  $\alpha$ -фазой, образующейся в процессе дегазации, поэтому обедненной алюминием. Очевидно, что обеднение  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз алюминием должно уменьшать напряжение течения, а субмикроструктурный размер структурных составляющих увеличивать относительное удлинение при последующих испытаниях на сверхпластичность.

Испытания на сверхпластичность проводили на образцах, вырезанных из полученного листа сплава ВТ23, при температурах 700, 750 и 800°C в печи с воздушной атмосферой и начальной скоростью деформирования  $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Для сравнения, из горячекатаной плиты были вырезаны образцы толщиной 2 мм и проведены испытания при этих же температурах. Полученные значения относительного удлинения ( $\delta$ ) и напряжения течения ( $\sigma$ ) представлены в

таблице 5.1, а внешний вид образцов до и после испытаний на сверхпластичность – на рисунке 5.1.

Таблица 5.1- Значения максимального напряжения течения ( $\sigma^{\max}$ ) и удлинения ( $\delta$ ) образцов из сплава ВТ23 при различных температурах

Температура наводороживающего отжига плиты, °С	Содержание водорода, %	Температура вакуумного отжига листа, °С	Остаточное содержание водорода, %	Скорость деформирования, с <sup>-1</sup>	Температура испытаний, °С	$\sigma^{\max}$ , МПа	$\delta$ , %
Испытания на образцах, вырезанных из плиты, полученной по промышленной технологии							
-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-4}$	700	210	70
					750	180	120
					800	150	200
Испытания на образцах, вырезанных из листа, полученного по опытной технологии							
800	0,7	625	0,0058	$3 \cdot 10^{-4}$	700	52	320
					750	32	500
					800	18	720
700	0,7	625	0,0061	$3 \cdot 10^{-4}$	700	59	200
					750	39	260
					800	27	460

Таким образом, проведенные исследования показали, что создание в сплаве ВТ23 структуры, содержащей помимо  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз, обедненных алюминием, еще и некогерентные частицы  $\alpha_2$ -фазы, позволяет в 4-8 раз снизить максимальное напряжение течения при деформации.

Проведенные испытания показали, что формирование более дисперсной однородной структуры в полученном листе после наводороживающего отжига плиты при 800°С (см. раздел 4.1) обеспечивает более высокие значения относительного удлинения и более низкие значения максимального напряжения течения при прочих равных условиях по сравнению с листовой заготовкой, предварительный наводороживающий отжиг которой проходил при 700°С.

700°C



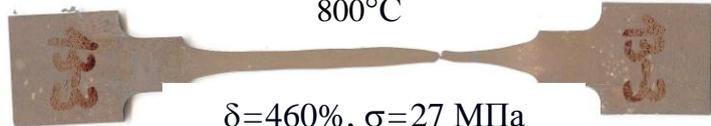
$\delta=200\%$ ,  $\sigma=59$  МПа

750°C



$\delta=260\%$ ,  $\sigma=39$  МПа

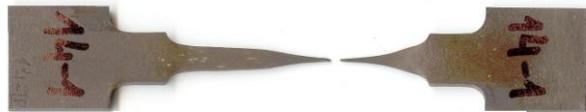
800°C



$\delta=460\%$ ,  $\sigma=27$  МПа

a)

700°C



$\delta=320\%$ ,  $\sigma=52$  МПа

750°C



$\delta=500\%$ ,  $\sigma=32$  МПа

800°C



$\delta=720\%$ ,  $\sigma=18$  МПа

b)

Рисунок 5.1- Внешний вид образцов из сплавов ВТ23, наводороженных при температурах 700°C(a) и 800°C(б) после пластической деформации в условиях проявл эффекта сверхпластичности

Таким образом, лучшими показателями сверхпластической деформации (напряжением течения и относительного удлинения) обладает лист, полученный наводороживанием при 800°C до 0,7%, прокаткой при 700°C, соответствующей  $(\alpha(\alpha_2)+\beta)$ -области, и последующим вакуумным отжигом при 625°C, что позволяет создать в полученном полуфабрикате  $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структуру с размером структурных составляющих от 200 до 400 нм.

Введение в сплав ВТ23 водорода меняет его структуру на каждом технологическом этапе: наводороживание позволяет получить структуру, состоящую из  $\beta$ -фазы и небольшого количества мартенсита. Увеличение количества  $\beta$ -фазы способствует уменьшению степени её легирования как  $\beta$ -стабилизаторами, так и алюминием, что позволяет снизить температуру пластической деформации [123]. В процессе пластической деформации при пониженных температурах в  $(\alpha+\beta)$ -области происходит выделение  $\alpha$ -фазы, ее обогащение алюминием и протекание процессов упорядочения с образованием  $\alpha_2$ -фазы, а также накопление большого числа дефектов, в основном линейного характера (дислокаций), которые при последующей дегазации являются предпочтительными местами зарождения частиц  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазы, а т.к. оно происходит в условиях относительно низкой диффузионной подвижности атомов основных легирующих элементов, то процессы зарождения частиц преобладают над процессами их роста. Это позволило получить размер частиц  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазы не более 400 нм.

Перечисленные выше факторы позволили сформировать в опытном листе из сплава ВТ23 субмикроструктурную гетерофазную структуру с размером структурных составляющих 200–400 нм.

Более низкие показатели сверхпластической деформации у листовой заготовки, полученной из плиты, наводороживающий отжиг которой заканчивался в  $(\alpha+\beta)$ -области, обусловлены, в первую очередь, большим разбросом по размеру частиц  $\alpha(\alpha_2)$ -фазы от 200 до 1000 нм. Это связано с тем, что наводороживание при 700 °C не приводит к завершению  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и в структуре остается около 20% первичной  $\alpha$ -фазы, которая обогащается алюминием и в ней протекают процессы упорядочения с образованием

$\alpha_2$ -фазы. Увеличение количества  $\beta$ -фазы и уменьшение степени ее легирования как  $\beta$ -стабилизаторами, так и алюминием также позволяет снизить температуру пластической деформации до  $700^\circ\text{C}$  и получить лист толщиной 2 мм. Последующий низкотемпературный вакуумный отжиг приводит к образованию дисперсных частиц  $\alpha$ -фазы.

Сверхпластическая деформация происходит при относительно низкой скорости и обычно продолжается несколько часов. Как показали исследования, описанные в главе 3, формирующаяся в листовых заготовках метастабильная  $(\alpha+\alpha_2+\beta)$ -структура имеет разную изотермическую стабильность в зависимости от температуры нагрева. Формирование в процессе деформации при повышенных температурах равновесной  $(\alpha+\beta)$ -структуры приводит к снижению значений прочности (таблица 3.3). Проведенные исследования показали, что повысить уровень прочности возможно проведением упрочняющей термической обработки, причем, чтобы исключить окисление, она может проводиться в вакууме или защитной атмосфере, и возможно достижение значений прочности до 1300 МПа.

На основании проведенных исследований была определена оптимальная технологическая схема получения листового полуфабриката из плиты сплава ВТ23, заключающаяся в следующем (рисунок 5.2):

1. Наводороживающий отжиг при  $800^\circ\text{C}$  до концентрации 0,6-0,8%;
2. Пластическая деформация при  $700^\circ\text{C}$  с суммарной степенью деформации не менее 80%;
3. Вакуумный отжиг при  $625^\circ\text{C}$  в течение 8 часов;
4. Сверхпластическая формовка;
5. Старение.

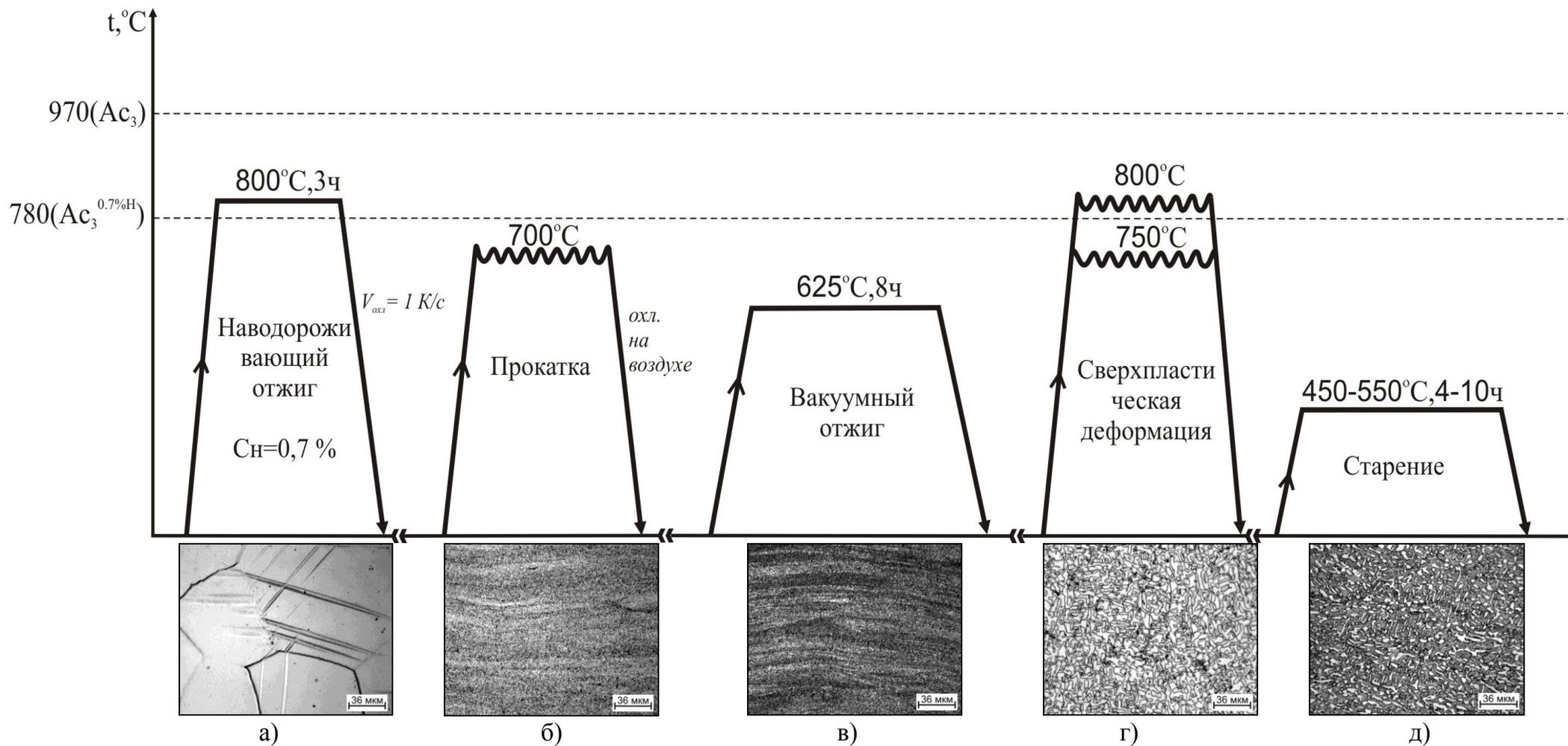


Рисунок 5.2 – Технологическая схема получения листового полуфабриката из плиты сплава ВТ23

## Выводы по главе 5

1. Проведены испытания на сверхпластичность листовых образцов из сплава ВТ23, полученных по опытной технологии. Показано, что создание в сплаве гетерофазной структуры, содержащей некогерентные частицы  $\alpha_2$ - и  $\alpha$ -фаз размером 200-400 нм, позволяет снизить максимальное напряжение течения в 4-7 раз и в 3 раза повысить пластичность по сравнению с образцами, вырезанными из плиты, полученной по промышленной технологии. Установлено, что меньшим напряжением течения (18 МПа) и большим относительным удлинением (720%) обладает лист, полученный из плиты, наводороживающий отжиг которой завершается формированием однофазной  $\beta$ -структуры.

2. Разработана технологическая схема получения листовых полуфабрикатов из титанового сплава ВТ23, состоящая из наводороживающего отжига до концентрации 0,6-0,8% водорода при температуре 800°C, прокатки при температуре 700°C и вакуумного отжига при 625°C. Данная технология позволяет получить в листовых полуфабрикатах субмикроструктурную ( $\alpha+\alpha_2+\beta$ )-структуру с размером структурных составляющих 200–400 нм.

3. Разработана технологическая схема сверхпластической формовки листа из сплава ВТ23, содержащего 6-6,5% Al, включающая деформацию в защитной атмосфере при температуре 750-800°C и последующую упрочняющую обработку при температурах 450-550°C в течение 4-10 часов, что позволило увеличить прочность с 800-900 МПа до 1100-1300 МПа.

## Выводы по работе

1. Установлено влияние содержания водорода и температуры наводороживающего отжига сплава ВТ23 на фазовый состав и структуру. Показано, что проведение наводороживающего отжига при температуре 900°С с последующим охлаждением со скоростью 1 К/с приводит к изменению структуры сплава от двухфазной ( $\alpha+\beta$ ) до однофазной  $\beta$  при увеличении содержания водорода до 1,0%. Наводороживание при температурах 650 – 850°С вызывает перераспределение легирующих элементов между  $\beta$ - и  $\alpha$ - фазами, обогащение последней алюминием и образование в ней упорядоченных микрообъемов  $\alpha_2$ - фазы ( $Ti_3Al$ ). Наводороживание сплава при 650 °С до концентраций более 0,6 % приводит к формированию трехфазной ( $\alpha(\alpha_2)+\beta+\delta$ )-структуры. Построена диаграмма «фазовый состав– концентрация водорода – температура наводороживающего отжига», показывающая изменение фазового состава сплава при комнатной температуре в зависимости от температуры наводороживающего отжига и содержания водорода.

2. Показано, что низкотемпературный (625 °С) вакуумный отжиг сплава ВТ23 с 0,6-0,8% водорода позволяет получить в нем гетерофазную структуру, содержащую некогерентные частицы  $\alpha_2$ -фазы, обедненные алюминием частицы вторичной  $\alpha$ -фазы, образующиеся в процессе дегазации, и  $\beta$ -фазу.

3. Определен температурно-временной интервал термической стабильности гетерофазной ( $\alpha_2+\alpha_{дег}+\beta$ )-структуры в сплаве ВТ23, сформированной при термоводородной обработке. Установлено, что такая структура термически стабильна при температурах 450-550 °С в течение не менее 100 часов, а при температурах 650-800 °С - от 75 до 5 часов соответственно. Показано, что формирование равновесной ( $\alpha+\beta$ )-структуры приводит к разупрочнению материала. Повысить его прочность возможно проведением упрочняющей термической обработки при температурах 450-550°С, которая может осуществляться в вакууме или защитной атмосфере.

4. Показано, что дополнительное легирование плиты из сплава ВТ23 водородом до 0,6-0,8% позволяет получить из нее лист толщиной 2 мм прокаткой

при температуре 700 °С. Установлено, что выделяющаяся в процессе деформации  $\alpha$ -фаза обогащается алюминием с образованием в ней микрообъемов  $\alpha_2$ -фазы.

5. Изучено влияние водорода на процесс текстуробразования в сплаве ВТ23. Показано, что текстура  $\beta$ -фазы горячекатаной плиты из сплава ВТ23 состоит из двух основных компонентов: текстуры деформации  $\{100\}\langle 100\rangle$  и текстуры динамической рекристаллизации  $\{110\}\langle 100\rangle$ . Установлено, что в процессе наводороживания развитие  $\alpha \rightarrow \beta$  – превращения сопровождается преобразованием текстуры  $\beta$ -фазы в кубическую  $\{100\}\langle 100\rangle$ .

6. Установлено, что при завершении процесса наводороживания исходной плиты из сплава ВТ23 в  $\beta$ -области в полученном из нее листе после вакуумного отжига формируется структура с размером структурных составляющих 200-400 нм, при окончании процесса в двухфазной ( $\alpha(\alpha_2)+\beta$ )-области – 200-1000 нм.

7. Разработана технология получения листового полуфабриката с субмикроструктурной структурой из горячекатаной плиты высокопрочного титанового сплава ВТ23, содержащего 6-6,5% Al. Она включает наводороживающий отжиг до концентрации 0,6-0,8 масс. % водорода при температуре 800°С, соответствующей  $\beta$ -области, прокатку при 700°С с суммарной степенью обжатия не менее 80% и вакуумный отжиг при температуре 625°С. Технология обеспечивает наилучшее для сверхпластической формовки сочетание механических свойств: наименьшее напряжение течения (18 МПа) и наибольшее относительное удлинение (720 %).

8. Разработана технологическая схема сверхпластической формовки листа из сплава ВТ23, содержащего 6-6,5% Al, включающая деформацию в защитной атмосфере при температуре 750-800°С и последующую упрочняющую обработку при температурах 450-550°С в течение 4-10 часов. Технология позволяет увеличить прочность материала в изделии после формовки с 800-900 МПа до 1100-1300 МПа.

### Список литературы:

1. Ильин А.А. Титановые сплавы: состав, структура, свойства. Справочник/Б.А. Колачев, И.С. Польшкин. – Москва: ВИС-МАТИ, 2009. – 520 с.
2. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / Под ред. Б. С. Митина. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с
3. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов/В.А. Ливанов, В.И. Елагин. - Москва: Металлургия, 1972. – 480 с.
4. Глазунов С.Г. Конструкционные титановые сплавы/ В.Н. Моисеев. - М.: Металлургия, 1974.– 368 с.
5. Братухин А.Г. , Колачев Б.А. , Садков В.В. и др. Технология производства титановых самолетных конструкций. – М.: Машиностроение, 1995. – 448 с.
6. Братухин А.Г., Аношкин Н.Ф., Моисеев В.Н. и др. Применение титановых сплавов для авиационных конструкций. – Титан, 1993, №1, с.71-81.
7. Климов В.Т., Садков В.В. Титановые сплавы в конструкциях пассажирских самолетов // Титан, 1998, №10, с.10-15.
8. Братухин А.Г., Новожилов Г.В., Мишин В.И., Куликов Ф.Р. Применение сплавов титана в конструкции магистральных пассажирских и тяжелых транспортных самолетах // Титан, 1996, №1(9), с.52-59.
9. Братухин А.Г. Свариваемые титановые сплавы в Российской авиационной технике // Титан, 1998, №1(10), с. 3-10.
10. Балабуев П.В. Титановые сплавы в изделиях АНТК им. О.К. Антонова // Титан, 1998, №10, с.15-19.
11. Борисова Е.А. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов/ Г.А. Бочвар, М.Я. Брун, Б. А. Колачев. - М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
12. Ильин А.А. Водородная технология титановых сплавов/ Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов.- М.: «МИСиС», 2002. – 392 с.
13. Ильин А.А. Механизмы и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. - М.: Наука, 1994. – 304 с.

14. Ильин А.А. Явление обратимого легирования водородом и водородные технологии металлических материалов//Науч. Тр. МАТИ-РГТУ им К. Э. Циолковского, 1998, вып. 1 (73), с. 38-43.
15. Чечулин Б.Б. Титановые сплавы в машиностроении/ С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн. – Ленинград: Машиностроение, 1977. – 248 с.
16. Горынин И. В. Титан в машиностроении/ Б. Б. Чечулин. – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с
17. Белов С.П. Металловедение титана и его сплавов/ М.Я. Брун, С.Г. Глазунов и др. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
18. Колачев Б. А. Технология термической обработки металлов и сплавов: Учебник для вузов/ Р.М. Габидуллин, Ю.В. Пигузов. – М.: Металлургия, 1980. - 280 с.
19. Колачев Б.А. Титановые сплавы разных стран/ И.С. Полькин, В.Д. Талалаев. - М.:ВИЛС, 2000. – 316 с.
20. Ильин А.А., Мамонов А.М., Петров В.А. Закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах ВТ23 и ВТ20, легированных водородом, при термической обработке// Науч. Тр. МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского. – М.: ЛАТМЭС, 1998, вып. 2 (74), с. 31-35.
21. Гармата В.Л. Титан./ А.Н. Петрунько, Ю.Г. Олесов, Р.А. Сандлер. - М.: Металлургия, 1983. –373 с.
22. Курдюмов А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов. Учебник для вузов. 2-е изд., доп. и перераб./ М.В. Пикунов М.: МИСИС, 1996. - 504 с.
23. Винтайкин Е.З. Мартенситные превращения в металлах и сплавах. Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. — М.: ВИНТИ, 1983, т. 17, с. 3—63.
24. Ильин А.А. Изменение уровня микронапряжений в  $\beta$ -фазе закаленных титановых сплавов ВТ23 и ВТ22 при непрерывном нагреве и старении/ А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, В.М. Майстров и др. – Изв. вузов. Цв. Металлургия. - 1987. - №2. - с. 93-97.

25. Хорев А.И. Теория и практика создания современных титановых сплавов для перспективных конструкций / Технология машиностроения. - 2007. - №66. – с.12.
26. Хорев А.И. Опыт применения титановых сплавов в народном хозяйстве. – М.:ЦНИИТЭМС, 1977. 37 с.
27. Глазунов С.Г. Рождение титановых сплавов – новых конструкционных материалов // В кн. Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков. – ВИАМ, 1994, с.132-134.
28. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической техники / Под ред. А.Г. Братухина. – М.: изд-во МАИ, 2001. – 412 с.
29. Хорев А.И., Хорев М.А. Современные титановые сплавы в авиакосмической технике // НТЖ РИА «Авиакосмическая техника и технология», 1997, № 1, с. 15-22.
30. Цвиккер У. Титан и его сплавы/ М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
31. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Носов В.К., Скворцова С.В. Влияние термической обработки и легирования водородом на структуру и деформируемость титановых сплавов при нормальной температуре // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. - №5. – С. 17-21.
32. Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Термоводородная обработка – новый вид обработки титановых сплавов // Перспективные материалы. – 1997 - №1. – С. 5-14.
33. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М. и др. Влияние термоводородной обработки на структуру и свойства отливок из титановых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. - №5. – С. 10-13.
34. Габидуллин Э.Р., Носов В.К., Ильин А.А. Кинетические параметры взаимодействия водорода с титаном // Металлы. – 1995. - №6. – С. 71-75.

35. Скворцова С.В., Ильин А.А., Засыпкин В.В. И др. Фазовые и структурные превращения в сплавах титана с  $\beta$ -эвтектоидными стабилизаторами под действием водорода // *Металлы*. – 2006. - №3. – С. 56-64.
36. Ильин А.А., Мамонов А.М., Носов В.К., Майстров В.М. О влиянии водорода на диффузионную подвижность атомов металлической подрешетки  $\beta$ -фазы титановых сплавов // *Металлы*. – 1994. - №5. – С. 99-103.
37. Мамонов А.М., Ильин А.А., Овчинников А.В. Влияние водорода на фазовый состав и структуру жаропрочного титанового сплава ВТ25У // *Металлы*. – 1995. -№6. – С. 46-51.
38. Мамонов А.М., Ильин А.А. Фазовые и структурные превращения в водородосодержащем жаропрочном титановом сплаве при дегазации // *Металлы*. – 1994. - №5. – С. 104-108.
39. Коллеров М.Ю., Ильин А.А., Скворцова С.В. Мартенситные превращения и эффекты неупругого поведения в водородосодержащих титановых сплавах // *Металлы*. – 1994. - №5. – С. 118-125.
40. Колачев Б.А. Гидридные системы/ А.А. Ильин, В.А. Лаврененко, Ю.В. Левинский. - Москва, Металлургия, 1992, 352 с.
41. Колачев Б.А., Егорова Ю.Б., Глезер А.М. Исследование теплофизических свойств сплавов Ti-H // *Металлы*. – 1994. - №5. – С. 85-91.
42. Осинцев О.Е. Диаграммы состояния двойных и тройных системы. Фазовые равновесия в сплавах. - Москва, Машиностроение, 2009, 352 с.
43. Ливанов В.А. Водород в титане/ А.А. Буханова, Б.А. Колачев // Москва, Металлургия, 1962. – с. 246.
44. Титановые сплавы: Металловедение титана и его сплавов / С.П. Белов, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов, А.А. Ильин и др.; Под общ. редакцией Б.А. Колачева, С.Г. Глазунова. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
45. Ильин А.А., Колеров М.Ю., Экимян М.Г. Новый тип диаграмм «фазовый состав – температура нагрева – скорость охлаждения» титановых сплавов. – М., 1989. – 5 с. (Деп. в ВНИИМИ №Д07857).
46. Ильин А.А. Новый вид термической обработки титановых сплавов - термоводородная обработка // В кн.: «Повышение стойкости деталей

- машин и инструмента». Материалы НТК ЦНИИ Информации. М., 1989. – С. 38–39.
47. Ильин А.А., Колачев Б.А. О термоводородной обработке титановых сплавов // В кн.: «Термическая, химико-термическая и лазерная обработка сталей и титановых сплавов». ППИ. – Пермь, 1989. – С. 97–101.
  48. Перспективные направления водородной технологии титановых сплавов / В.Д. Талалаев, Б.А. Колачев, Ю.Б. Егорова, А.А. Ильин, А.В. Мальков, В.В. Шевченко // Авиационная промышленность. 1991, №1. – С. 27–30.
  49. Ильин А.А., Колачев Б.А., Мамонов А.М. Термоводородная обработка титановых сплавов // В кн.: «Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов». – М.: ВИЛС, 1991. – С. 132–142.
  50. Ильин А.А., Колачев Б.А., Михайлов Ю.В. Термоводородная обработка титановых сплавов разных классов // В кн.: «Металловедение и технология цветных сплавов». – М.: Наука, 1992. – С. 92–98.
  51. Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Научные основы и принципы построения технологических процессов термоводородной обработки титановых сплавов // Металлы (РАН). 1994, №4. – С. 157–168.
  52. Ильин А.А., Мамонов А.М., Носов В.К. Научные основы, технологии и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов // Наука, производство и применение титана в условиях конверсии. Труды Международной научно-технической конференции по титану стран СНГ: Т. 1. – М.: ВИЛС, 1994. – С. 500–527.
  53. Thermohydrogen Treatment – the Base of Hydrogen Treatment of Titanium Alloys / A.A. Ilyin, I.S. Polkin, A.M. Mamonov, V.K. Nosov // Proc. of the 8th World Conference on “Titanium-95”. – Birmingham (UK), 1995. – P. 2462–2469.
  54. Ilyin A.A., Mamonov A.M., Nosov V.K. Thermohydrogen Treatment: Scientific Basics and Future Application // Proc. of the 2nd Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing. – South Korea, 1995. – P. 697–705.
  55. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К. Возможности и перспективы водородной технологии титановых сплавов // Известия вузов. Цветная

- металлургия. 2001, №4. – С. 57–64.
56. Goltsov V.A. The Phenomenon of Controllable Hydrogen Phase Naklep and the Prospects for its Use in Metal Science and Engineering: (A New Paradigm of Metal Science) // Proc. of the Intern. Symp. on Metal-Hydrogen Systems (Miami Beach, Fla., Apr. 13–15, 1981). – Oxford etc.: Pergamon press, 1982. – P. 211–223.
  57. Белова С.Б., Колачев Б.А., Мамонов И.М. Параметры диффузии элементов замещения в  $\alpha$ - и  $\beta$ -титане / В сб.: «Научные труды МАТИ им. К.Э. Циолковского» // М.: ИЦ «МАТИ»–РГТУ им. К.Э. Циолковского. 2002, Вып. 5 (77). – С. 5–9.
  58. Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. Гидридные системы. – М.: Metallurgy, 1992. – 352 с.
  59. Константы взаимодействия металлов с газами / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. – М.: Metallurgy, 1987. – 368 с.
  60. Попов А.А. Теория превращений в твердом состоянии. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004. – 168 с.
  61. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов / Пер. с англ. – М.: Metallurgy, 1988. – 223 с.
  62. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Экимян М.Г. Влияние температуры нагрева и скорости охлаждения на фазовый состав сплава VT23 // МиТОМ, 1987, №3. – С. 60–63.
  63. Ильин А.А., Мамонов А.М., Носов В.К., Майстров А.М. О влиянии водорода на диффузионную подвижность атомов металлической подрешетки  $\beta$ -фазы титановых сплавов // Металлы (РАН). 1994, №5. – С. 99–103.
  64. Металловедение и технология металлов: Учебник для вузов / Ю.П. Солнцев, В.А. Веселов, В.П. Демянцевич и др.; Под науч. редакцией проф. Ю.П. Солнцева. – М.: Metallurgy, 1988. – 512 с.
  65. Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. – М.: Metallurgy, 1976. – 184 с.

66. Физико-механические свойства легких конструкционных материалов / Б.А. Колачев, С.Я. Бецофен, С.Я. Бунин, В.А. Володин. – М.: Металлургия, 1995. – 442 с.
67. Titanium'2003: Science and Technology: Proc. of the 10th World Conf. on Titanium, 13–18 July 2003, Hamburg, Germany. V. 1–5. – 3425 p.
68. Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 118 с.
69. Senkov O.N., Jones J.J. Solute Strengthening in Beta Titanium–Hydrogen Alloys // Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing. – Anaheim, California, 1996, TMS, 1997. – P. 117–124.
70. Ильин А.А., Носов В.К. К вопросу о соотношении прочности  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в титановых сплавах при разной температуре // ДАН СССР, 1988, Т. 301, №1. – С. 134–138.
71. Бокштейн С.З., Зюлина Н.П., Маркович О.В. Внутренние поверхности раздела, диффузия и сверхпластичность титановых сплавов // В кн.: «Материаловедение и обработка цветных сплавов». – М.: Наука, 1992. – С. 125–141.
72. Анисимова Л.И. Анализ диаграмм деформации титановых сплавов, легированных водородом // ФММ. 1999, Т. 87, №5. – С. 94–103.
73. Механизм фазовых и структурных превращений и формирование текстуры в листовых полуфабрикатах из титановых титановых сплавов//Металлы, 2007, №5, с.12-22.
74. Б.А. Колачев, В.К. Носов. Водородное пластифицирование и сверхпластичность титановых сплавов. // ФММ. 1984, т.57, вып.2, 288-297.
75. Submicrocrystalline Titanium Alloys: Structure and Mechanical Properties / G.A. Salichshev, R.M. Galeev, O.A. Valiakhmetov and al. // Proc. of the 9th World Conf. on Titanium. Titanium'99. Science and Technology. CRISM "Prometey", S.-Petersburg, Russia, 1999. – P. 651–658.
76. Fine Grain Billet Processing of Titanium Alloys / G.A. Salichshev, R.M. Galeev, O.A. Valiakhmetov, S.V. Zerebtsov, M.F.X. Gigliotti and B.P. Bewlay // Proc. of the 9th World Conf. on Titanium. Titanium'99. Science

- and Technology. CRISM "Prometey", S.-Petersburg, Russia, 1999. – P. 1563–1568.
77. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
  78. Полуфабрикаты из титановых сплавов / В.К. Александров, Н.Ф. Аношкин, А.П. Белозеров и др. – М.: ВИЛС, 1996. – 581 с.
  79. Zwicker U., Schleicher H. Titanium Alloys Deformability Improvement Technique during Hot Pressure Shaping. USApatent№2892742, grade 148-11,5; 1959.
  80. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. – М.: Наука, 2002. – 438 с.
  81. И.И. Новиков, Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. – М.: Металлургия, 1981. – 168 с.
  82. J. V. Sirina, I.L. Fedotov, V.K. Portnoy, A.A. Ilyin, A.M. Mamonov. Effect of hydrogen on superplasticity of titanium alloys. // Materials science. Forum. Vols. 170-172, 1994, pp. 299-304.
  83. В.К. Портной, И.И. Новиков, А.А. Ильин и др. Влияние водорода на сверхпластичность листов сплава ВТ6. // Металлы (РАН), 1995, № 6, с. 89-94.
  84. Hirt G., Winkler P.J. Superplasticity in advanced materials. // Proc. III Intern. Conf. Osaka, 1991, pp. 783-788.
  85. Пат. РФ 2573158. Способ изготовления листовых сплавов альфа-бета-Ti-Al-V-Mo-Fe / Косака Едзи, Гудипати Пхани // Бюл. – 2016. - №2 – С.50
  86. Б.А. Колачев, В.К. Носов, В.А. Ливанов и др. Влияние водорода на технологическую пластичность сплава Ti-9% Al.// Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1972, №4, с.137-142.
  87. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 264 с.
  88. R.I. Lederich, S.M.L. Sastry, I.E. O'Neal and W.R. Kerr. Advanced Processing Methods for Titanium. TMS-AIME. Warrendale, PA, 1982, p.115.
  89. Lederich R.I., S.M.L. Sastry, I.E. O'Neal. Microstructural Refinements for Superplastic Forming Optimization in Titanium Alloys. // Fifth Inter. Conf. on

- Titanium. Titanium Science and Technology. Munich, 1984, Vol. 2; pp.695-702.
90. Deformation Mechanisms and Tensile Superplasticity in Nanocrystalline Materials / R.S. Mishra, S.X. McFadden, R.Z. Valiev and A.K. Mukherjee // JOM, 1999, Jan. – P. 37–40.
  91. Zhao L.K., Zhang S.Q., Yan M.G. Improvement in the superplasticity of Ti-6Al-4V alloy by hydrogenation. //Superplasticity and Superplastic Forming. Proc. Intern. Conf. TMS, Blaine, Washington, 1988, pp.459-464.
  92. Shaoping Zhang, Linruo Zhao. Effect of Hydrogen on Superplasticity and Microstructure of Ti-6Al-4V Alloy. // J. Alloys and Compounds. 1995.-212, №2, p.233-236.
  93. Hirt G., Winkler P.J. Superplasticity in Advanced Materials // Proc. of III Intern. Conf. Osaka, 1991. – P. 783–788.
  94. О благоприятном влиянии водорода на технологическую пластичность титановых сплавов / Б.А. Колачев, С.А. Вигдорчик, А.В. Мальков, В.К. Носов // Технология легких сплавов (ТЛС). 1974, №7. – С. 32–35.
  95. Shaoping Z., Linruo Z. Effect of Hydrogen on Superplasticity and Microstructure of Ti–6Al–4V Alloy // J. Alloys and Compounds. 1995, №2. –
  96. Rosenblum M.E., Smith P.R., Froes F.N. Microstructure of Superplastic Forming of Titanium Alloys // Proc. of the 5th Inter. Conf. on Titanium. Titanium’80, Science and Technology. Kyoto, Japan, 1980. – P. 1015–1024.
  97. Factors Influencing the Ductility of Superplastic Ti–6Al–4V Alloy / N. Furushiro, H. Ishibashi, S. Shimoyama and S. Hori // Proc. of the 5th Inter. Conf. on Titanium. Titanium’80, Science and Technology. Kyoto, Japan, 1980. – P. 903–1000.
  98. Tissler R.J., Lederich R.J. Advanced Superplastic Titanium Alloys // Proc. of the 8th World Conference on “Titanium–95”. Birmingham (UK), 1995. – P. 596–603.
  99. Ogawa A., Iizumi H., Minakawa K. Superplasticity and Post-SPF Properties of SP-700 // Proc. of the 8th World Conference on “Titanium–95”. Birmingham (UK), 1995. – P. 588–595.

100. Cam G., Kocak M. Progress in Superplasticity of Intermetallics. – Review // GKSS, 1996, №96/E3. – 35 p.
101. Van Houtte P. A New Method for the Determination of Texture Functions from Incomplete Pole Figures – Comparison with Older Methods // Gordon and British Science Publishers Inc. ‘Textures and Microstructures’, Vol. 6, 1984. – P. 137–162.
102. Paton N.E., Hamilton C.H. Superplasticity in titanium alloys. Critical Review // Proc. of 5th Intern. Conf. on Titanium. Titanium Science and Technology. Munich, FRG, 1984. – P. 649–672.
103. Сверхпластичность и износостойкость в машиностроении / Г.Б. Строганов, О.А. Кайбышев, О.Х. Фаткуллин, В.И. Мартынов. – М.: Альтекс, 2002. – 322 с.
104. Kaibyshev O.A. Superplasticity of Alloys, Intermetallides and Ceramics. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992. Printed in Germany. – 317 p.
105. Dahms M. and Bunge H.J. ODF Calculation by Series Expansion from Incompletely Measured Pole Figures Using Positivity Condition // Gordon and British Science Publishers Inc. ‘Textures and Microstructures’, Vol. 7, 1987. – P. 171–185.
106. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова, Г.А. Бочвар, М.Я. Браун, С.Г. Глазунов, О.С. Колачев и др.; Под редакцией Н.Ф. Аношкина, А.Ф. Белова, С.Г. Глазунова, В.И. Добаткина. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
107. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
108. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
109. ОСТ 1 90013–81 Сплавы титановые. Марки
110. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 1994. – 328 с.;

111. Анализ составных электронограмм от ОЦК- и ГП-фаз при деформации титановых сплавов / А.Б. Ноткин, Л.М. Утевский, П.В. Терентьева, М.П. Усиков // Заводская Лаборатория. 1973, №8.
112. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.
113. Бородкина М.М., Спектор Э.Н. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. – М.: Metallurgy, 1981. – 272 с.
114. Теория образования текстур в металлах и сплавах / Я.Д. Вишняков, А.А. Бабарэко, С.А. Владимиров, И.В. Эгиз. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
115. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. – М.: Metallurgy, 1969. – 654 с.
116. Смирнов В.С., Дурнев В.Д. Текстурирование металлов при прокатке. – М.: Metallurgy, 1971. – 254 с.
117. Скворцова С.В., Мамонтова Н.А., Засыпкин В.В., Шалин А.В., Ручина Н.В. Исследование влияния водорода на фазовые и структурные превращения в титановом сплаве ВТ23 // Титан. – 2014. – №4. – С. 18-22.
118. Панин П.В. Закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах при термоводородной обработке и пластической деформации: дис. кандидата технических наук. МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского, Москва, 2009. – 203 с.
119. Дзунович Д.А. Формирование текстуры листовых полуфабрикатов титановых сплавов разных классов при пластической деформации и термической обработке: дис. кандидата технических наук. МАТИ-РГТУ им. К. Э. Циолковского, Москва, 2006. – 216 с.
120. Скворцова С.В., Дзунович Д.А., Овчинников А.В., Шалин А.В. Мамонтова Н.А. Влияние химического состава и дополнительного легирования водородом на деформационное поведение титановых сплавов при повышенных температурах // Титан. – 2012. – №4. – С. 6-13.
121. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов. – М.: Metallurgy, 1975. – 272 с.
122. Бабарэко А.А., Эгиз И.В., Хорев А.В., Мартынова Н.Н., Самарин Е.В. Сверхпластичность титановых сплавов разных классов // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. -1995.-№6.-С.9-24.

123. Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М., Мамонтова Н.А. Создание градиентной структуры в титановом сплаве термоводородной обработкой // Технология легких сплавов, М.: ОАО «ВИЛС», – 2011. – №2. – С. 37-41.