



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

На правах рукописи

СЛЕЗОВ СЕМЕН СЕРГЕЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ И ИОННО - ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА
СТРУКТУРУ И КОМПЛЕКС СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА С
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ**

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
Мамонов Андрей Михайлович

Москва – 2020

Содержание

	Стр.
Введение.....	5
Глава I. Состояние вопроса и постановка задач исследований	11
1.1 Характеристика титановых сплавов	11
1.1.1 Классификация титановых сплавов	11
1.1.2 Принципы легирования ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов	16
1.1.3 Основные виды структур титановых сплавов	21
1.1.4 Механизмы и параметры пластической деформации ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов	25
1.1.5 Влияние алюминия на физико - механические свойства ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов	30
1.2 Диаграмма состояния системы Ti - Al как основа разработки высококомодульных титановых сплавов	32
1.3 Основные закономерности взаимодействия титана и его сплавов с водородом	38
1.3.1 Наводороживающий отжиг титановых сплавов	44
1.3.2 Влияние дополнительного легирования водородом на фазовые превращения в титановых сплавах.....	46
1.3.3 Влияние водорода на объемные эффекты фазовых превращений в титановых сплавах	50
1.3.4 Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформации титановых сплавов.....	52
1.3.5 Закономерности формирования структуры титановых сплавов при вакуумном отжиге.....	60
1.4 Вакуумное ионно - плазменное азотирование титановых сплавов	64
1.4.1 Особенности формирования структуры азотированного слоя	67
1.4.2 Влияние вакуумного ионно - плазменного азотирования на твердость и коррозионную стойкость титановых сплавов.....	67
1.5 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований....	73

Глава II. Объекты и методы исследования	76
2.1 Объекты исследования	76
2.2 Методы исследования.....	78
Глава III. Закономерности формирования структуры и фазового состава сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при термической и термоводородной обработках	87
3.1 Обоснование выбора состава и термической обработки опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo.....	87
3.2 Формирование фазового состава сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при дополнительном легировании водородом	96
3.3 Обоснование выбора режимов термоводородной обработки и исследование их влияния на структуру, фазовый состав и механические свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo	102
Выводы по Главе III	111
Глава IV. Влияние пластической деформации и термоводородной обработки на фазовый состав, структуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo	112
4.1 Влияние дополнительного легирования водородом на сопротивление пластической деформации сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo	112
4.2 Влияние пластической деформации на фазовый состав, структуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с различным содержанием водорода	121
4.3 Формирование фазового состава, структуры и текстуры сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo после вакуумного отжига	130
Выводы по Главе IV	136
Глава V. Влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на структурное состояние, механические и эксплуатационные свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo	137
5.1 Влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на фазовый состав и механические свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo	138

5.2 Влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно - плазменного азотирования на коррозионную стойкость сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo	144
Выводы по Главе V	151
Выводы по работе	152
Список литературы	155
Приложение	170

Введение

Актуальность темы исследования

Титановые сплавы давно и успешно применяются для производства имплантируемых медицинских изделий различного назначения. Биологическая и механическая совместимость, коррозионная стойкость в среде организма, способность к остеоинтеграции, высокая удельная прочность, малая магнитная восприимчивость, обеспечивающая возможность и эффективность МРТ - диагностики, определяют весомые преимущества титана и его сплавов перед другими металлическими материалами для изготовления имплантатов, в том числе высоконагруженных компонентов эндопротезов крупных суставов человека. Разработка и внедрение новых наукоемких технологий обработки титановых сплавов существенно расширяет возможности их применения, обеспечивая высокую износостойкость, функциональность, ресурс эксплуатации.

В настоящее время для изготовления имплантатов наиболее часто используются сплавы ВТ6 (Ti-6Al-4V), ВТ20, ВТ1-0 (Grade 1, 2), Ti-6Al-7Nb, сплавы на основе никелида титана (Nitinol) и др.

В отличие от имплантатов, применение титановых сплавов для изготовления силовых ортопедических инструментов, особенно режущих и ударных инструментов для обработки плотных костных структур, весьма ограничено. Это обусловлено их недостаточной поверхностной твердостью и неудовлетворительной износостойкостью. Кроме того, одним из ключевых требований к крупногабаритным режущим ортопедическим инструментам (типа разверток, рашпелей, долот и др.), определяющих точность обработки костных структур, является жесткость конструкции, которая определяется, кроме геометрических параметров, модулем упругости материала. С этих позиций для изготовления подобных инструментов предпочтительными являются высокомодульные титановые сплавы с повышенным содержанием алюминия. Опыт изготовления инструментов из таких сплавов отсутствует.

Титановые сплавы с содержанием алюминия ≥ 7 масс. % имеют низкую технологическую пластичность, склонны к охрупчиванию из-за образования в их структуре упорядоченной α_2 - фазы. Возможности управления их структурой и механическими свойствами термической обработкой ограничены. Указанные проблемы могут быть успешно решены применением водородных технологий - водородного пластифицирования (ВП) и термоводородной обработки (ТВО), а применение вакуумного ионно - плазменного азотирования (ВИПА) позволяет повысить поверхностную твердость, износостойкость и сопротивление коррозии.

С учетом этого актуальной является разработка комплексной технологии изготовления и обработки ортопедических режущих инструментов из высококомодульных титановых сплавов, основанной на сочетании водородных технологий и вакуумного ионно - плазменного азотирования.

Для разработки таких технологий необходимо решить ряд металловедческих и технологических задач, определяющих научную и практическую актуальность диссертации.

Цель и задачи

Цель диссертационной работы состояла в установлении влияния обратимого легирования водородом и вакуумного ионно - плазменного азотирования на структуру, фазовый состав, технологические и эксплуатационные свойства опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo и разработке на этой основе комплексной технологии получения и обработки заготовок высокофункциональных хирургических инструментов для ортопедии и травматологии.

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

1. Установить влияние обратимого легирования водородом на структуру и фазовый состав опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo.
2. Разработать режимы термоводородной обработки, направленные на получение различных типов структур, и установить их влияние на механические свойства сплава.

3. Определить влияние дополнительного легирования водородом на сопротивление горячей пластической деформации и кристаллографическую текстуру деформированных образцов сплава.

4. Установить влияние вакуумного ионно - плазменного азотирования на глубину модифицированных поверхностных слоев и твердость образцов из сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с различной структурой.

5. Определить влияние ТВО и ВИПА на механические свойства и коррозионную стойкость образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo.

Научная новизна:

1. Уточнена температурно - концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo - водород в интервале концентраций водорода от исходной до 1,0 %¹ и температур от 750 до 1070 °С. Показано, что легирование водородом приводит к снижению температуры $\alpha+\beta/\beta$ превращения с 1030 до 910 °С (при 1,0 % водорода) и повышает температуру разупорядочения α_2 - фазы на 50 °С. При концентрации водорода более 0,6 % в сплаве реализуется сдвиговое $\beta \rightarrow \gamma$ - превращение в процессе закалки.

2. Установлено, что введение 0,3 и 0,6 % водорода снижает предел текучести сплава на 115 - 210 МПа при температурах деформации 850 и 800 °С, соответственно. Показано, что максимальное деформационное разупрочнение сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo при осадке наблюдается при содержании водорода 0,6 % и температуре деформации 800 °С в основном за счет динамической рекристаллизации α - фазы.

3. Установлено, что термоводородная обработка, включающая наводороживающий отжиг в интервале температур 850 - 750 °С до концентрации 0,6 % и последующий двухступенчатый вакуумный отжиг при температурах 550 °С (1,5 часа) и 650 °С (4 часа), приводит к формированию бимодальной структуры

¹ Здесь и далее по тексту содержание легирующих элементов приведено в массовых процентах

с глобулярной первичной $\alpha(\alpha_2)$ - фазой размером 2 - 5 мкм и мелкодисперсной вторичной α - фазой в β - матрице.

4. Показано, что сформированная ТВО бимодальная структура сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo обеспечивает наибольшую эффективность последующего вакуумного ионно - плазменного азотирования - максимальную микротвердость поверхности (610 ед.HV_{0,05}) и глубину упрочненного слоя (150 мкм). Дополнительное нанесение покрытия из нитрида титана (TiN) значительно повышает коррозионную стойкость сплава.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Установлено влияние обратимого легирования водородом, горячей пластической деформации и вакуумного ионно - плазменного азотирования на формирование фазового состава, поверхностной и объемной структуры, кристаллографической текстуры, а также физико - механических и эксплуатационных свойств опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo. Разработаны технологические схемы и режимы термоводородной обработки опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo, обеспечивающие повышение предела прочности на 60 - 80 МПа и твердости на 6 - 11 ед.HRC по сравнению с отожженным состоянием.

2. Показано, что введение в сплав 0,3 и 0,6 % водорода позволяет осуществлять его горячую пластическую деформацию при температурах 800 - 850 °С и сопротивлении деформации на уровне 100 - 150 МПа, что соответствует режимам, принятым для промышленных конструкционных ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов.

3. Разработана комплексная технология обработки заготовок из сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo, включающая насыщение водородом до концентрации 0,6 %, горячую пластическую деформацию при температурах 800 - 850 °С, вакуумный отжиг при температурах 550 °С и 650 °С, вакуумное ионно - плазменное азотирование при температуре 600 °С и нанесение покрытия TiN, обеспечивающая повышение предела прочности по сравнению с отожженным состоянием с 1020 до 1100 МПа, достижение микротвердости 610 ед.HV_{0,05}, глубины градиентного

упрочненного слоя 150 мкм, повышение коррозионной стойкости. Результаты диссертации использованы в АО «Имплант МТ» для разработки технологий обработки режущих ортопедических инструментов из титановых сплавов и их применения в производстве, что подтверждается соответствующим актом использования.

Методология и методы исследования

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

Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследования: металлографический и рентгеноструктурный анализы, испытания на растяжение и сжатие при нормальной и повышенной температурах, испытания на трехточечный изгиб и ударную вязкость, испытания на коррозионную стойкость, измерение твердости и микротвердости.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности формирования фазового состава и структуры опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo при дополнительном легировании водородом и термической обработке.

2. Влияние легирования водородом до 0,3 и 0,6 % на технологическую пластичность сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при горячей пластической деформации при температурах 800 и 850 °С.

3. Влияние легирования водородом, горячей пластической деформации при температурах 800 и 850 °С и последующего вакуумного отжига по разработанным режимам на формирование фазового состава, структуры и кристаллографической текстуры сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo.

4. Влияние низкотемпературного вакуумного ионно - плазменного азотирования на фазовый состав, глубину и микротвердость поверхностного слоя образцов из сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo.

5. Влияние комплексной технологии обработки на механические и эксплуатационные свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно - технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO).

Апробация результатов

Материалы диссертационной работы доложены на 10 научно - технических конференциях и семинарах, в том числе: XV Международной конференции «Ti-2017 в СНГ», г. Екатеринбург, 2017; XLIII, XLIV, XLV Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения», г. Москва, 2017, 2018, 2019; XXIII Международной молодежной научной конференции «Туполевские чтения», г. Казань, 2017; XIX Международной научно - технической Уральской школе - семинаре металлургов - молодых ученых, г. Екатеринбург, 2018; Научные чтения им. чл.-корр. РАН Ивана Августовича Одингга. «Механические свойства современных конструкционных материалов», г. Москва, 2018; 18-й Международной конференции «Авиация и космонавтика - 2019», Москва, 2019; Научно - техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 2019.

Результаты проведенных исследований опубликованы в 18 научных работах, из них 5 в изданиях, входящих в перечень ВАК, 2 из которых в журналах, включенных в международные системы цитирования.

Глава I. Состояние вопроса и постановка задач исследований

1.1 Характеристика титановых сплавов

1.1.1 Классификация титановых сплавов

Тенденции развития авиационно - космической техники, военно -морского флота, медицины требуют расширения производства конструкционных металлов и сплавов, обладающих особым сочетанием свойств, которые смогут обеспечить кардинальное повышение важнейших функциональных характеристик изделий. К таким материалам относится титан и его сплавы. Благодаря сочетанию уникальных природных свойств, таких как: малая плотность, высокая удельная прочность, высокое сопротивление коррозии и значительная прочность при повышенных температурах, титан и его сплавы являются незаменимыми материалами в современной промышленности. Все это обеспечило активное развитие титановой металлургии в последние десятилетия [1, 2].

Чистый титан претерпевает аллотропическое превращение из гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры (α - фазы) в кубическую объемноцентрированную (β - фазу) с ростом температуры выше 882,5 °С [3, 4]. Элементы, которые, растворяясь в титане, вызывают лишь небольшое изменение температуры полиморфного превращения (например, Sn) или приводят к ее повышению (Al, O), известны как α - стабилизаторы. К ним относятся простые металлы или элементы внедрения - обычно непереходные элементы [3]. Легирующие добавки, которые приводят к понижению температуры фазового превращения, называются β - стабилизаторами: обычно они являются переходными или благородными металлами, т.е. металлами, которые, подобно титану, имеют незаполненные или полностью заполненные d - электронные оболочки. Конечно, в сплавах однофазная α - область не граничит непосредственно с однофазной β - областью, как в чистом титане, вместо этого они разделены двухфазной ($\alpha + \beta$) - областью, ширина которой растет с увеличением концентрации легирующего элемента. Основываясь на данных закономерностях, технические сплавы титана подразделяют на [5-7]:

- 1) α - сплавы, структура которых представлена α - фазой;
- 2) псевдо - α - сплавы, структура которых представлена α - фазой и малым количеством β - фазы или интерметаллидов (не более 5 %);
- 3) ($\alpha + \beta$) - сплавы, структура которых представлена α и β - фазами. Сплавы этого типа также могут содержать небольшое количество интерметаллидов;
- 4) псевдо - β - сплавы со структурой, представленной одной β - фазой после закалки или нормализации из β - области. Их химический состав превышает вторую критическую концентрацию. Структура этих сплавов в отожженном состоянии представлена α - фазой и большим количеством β - фазы;
- 5) β - сплавы, структура которых представлена термодинамически стабильной β - фазой;
- 6) сплавы на основе интерметаллидов ($TiAl$, Ti_3Al , Ti_2AlNb).

Кроме того, выделяют титановые сплавы переходного класса, занимающие по своей структуре и протекающим в них превращениям промежуточное положение между ($\alpha + \beta$) - и псевдо - β - сплавами.

Б.А. Колачевым и В.А. Ливановым была предложена классификация титановых сплавов по структуре в закаленном состоянии. В зависимости от этого титановые сплавы делятся на [7]:

- 1) сплавы мартенситного класса, структура которых после закалки с температур выше A_{c3} представлена мартенситом α' или α'' ;
- 2) сплавы переходного класса, структура которых после закалки с температур выше A_{c3} представлена мартенситом α' (α'') и β - фазой;
- 3) β - сплавы, структура которых после закалки представлена β - фазой.

По свойствам в закаленном состоянии сплавы мартенситного класса разбиваются на две подгруппы [8]:

- а) твердеющие при закалке (их структура представлена α' - мартенситом);
- б) мягкие после закалки (их структура представлена α'' - мартенситом).

По способности упрочнения при старении титановые сплавы можно разделить на [8]:

- а) термически неупрочняемые;
- б) термически упрочняемые.

По стабильности β - фазы после закалки из β - области можно выделить три подгруппы титановых сплавов [8]:

- а) с механически нестабильной β - фазой;
- б) с механически стабильной β - фазой;
- в) с термодинамически стабильной β - фазой.

Классификация титановых сплавов по структуре в закаленном состоянии была уточнена А.А. Ильиным [8], в которой показана целесообразность различать β - фазу, механически не стабильную по отношению к напряжениям и по отношению к пластической деформации.

По способу производства титановые сплавы делятся на: деформируемые, литейные и порошковые (гранулированные).

По назначению титановые сплавы разделяют на:

- 1) конструкционные (общего назначения);
- 2) жаропрочные;
- 3) криогенные;
- 4) коррозионностойкие;
- 5) функциональные.

По уровню прочности различают сплавы:

- 1) малопрочные;
- 2) сплавы средней прочности;
- 3) высокопрочные.

К малопрочным относят сплавы с временным сопротивлением разрыву менее 650 МПа. К сплавам средней прочности – от 700 до 1000 МПа, к высокопрочным – более 1000 МПа [8].

Учитывая, что при практическом использовании классификации титановых сплавов по структуре в отожженном состоянии возникают затруднения, связанные с тем, что при изменении режимов отжига можно получить разнообразные структуры, С.Г. Глазунов и В.Н. Моисеев ввели понятие о коэффициенте β -

стабилизации (K_β) [9 – 12]. Коэффициент β - стабилизации сплавов показывает, насколько титановый сплав близок по составу ко второй критической концентрации ($C''_{кр}$). Коэффициент K_β определяют по соотношению 1.1 [8]:

$$K_\beta = \frac{C_1}{C_{1кр}} + \frac{C_2}{C_{2кр}} + \frac{C_3}{C_{3кр}} + \dots + \frac{C_i}{C_{икр}}, \quad (1.1)$$

где:

$C_1, C_2, C_3 \dots C_i$ - содержание различных β - стабилизаторов;

$C_{1кр}, C_{2кр}, C_{3кр} \dots C_{икр}$ - критические концентрации ($C''_{кр}$), выше которых в соответствующих двойных системах фиксируется закалкой только β - фаза с ω - фазой внутри нее или без неё, а мартенситное превращение подавляется.

Описывая многокомпонентные титановые сплавы, также применяют понятие молибденового эквивалента $[Mo]_{эвб}$, принимая, что действие всех β - стабилизаторов можно выразить эквивалентным содержанием молибдена, при котором количество β - фазы, её стабильность к превращениям в двойном сплаве Ti - Mo будет таким же, как и в рассматриваемом сплаве [13]. Молибденовый эквивалент определяют по соотношениям 1.2 и 1.3:

$$[Mo]_{эвб} = \frac{x_i C''_{Mo}}{C''_i}, \quad (1.2)$$

где C''_i и C''_{Mo} - вторая критическая концентрация легирующего элемента и молибдена, соответственно [8].

При оценке молибденового эквивалента сложнолегированного сплава действие различных β - стабилизаторов считают аддитивным, а влиянием α - стабилизаторов и нейтральных упрочнителей пренебрегают [13].

$$[Mo]_{эвб} = \%Mo + \frac{\%Ta}{4} + \frac{\%Nb}{3,3} + \frac{\%W}{2} + \frac{\%V}{1,4} + \frac{\%Cr}{0,6} + \frac{\%Mn}{0,6} + \frac{\%Fe}{0,5} + \frac{\%Co}{0,9} + \frac{\%Ni}{0,8}, \quad (1.3)$$

Таким образом, молибденовый эквивалент и коэффициент β - стабилизации исходят из одного и того же принципа. Отличие состоит только в том, что $[Mo]_{эвб}$ даёт абсолютные эквивалентные значения, а K_β - относительные. Эти коэффициенты дают лишь приблизительную оценку β - стабилизации титановых сплавов, так как при расчёте не учитывается влияние α - стабилизаторов и

нейтральных упрочнителей, а действие β - стабилизаторов считается аддитивным. Между этими характеристиками наблюдается простое соотношение 1.4 [8, 12]:

$$K_{\beta} = \frac{[Mo]_{\text{эке}}}{C_{\text{кр}Mo}} = \frac{[Mo]_{\text{эке}}}{11}, \quad (1.4)$$

Введенное Розенбергом в работе [14] понятие эквивалента α - стабилизаторов и нейтральных упрочнителей по алюминию $[Al]_{\text{эке}}^{\text{стр}}$ позволяет оценить влияние алюминия и нейтральных упрочнителей на структуру и свойства многокомпонентных титановых сплавов, а также условия образования упорядоченной α_2 - фазы, которая снижает термическую стабильность сплавов.

Потеря термической стабильности двойных сплавов Ti – Al происходит в интервале концентраций от 8 до 9 % масс. Олово и цирконий смещают эту концентрацию в меньшую сторону. Например, действие 1% Al эквивалентно 3 % Sn и 6 % Zr, а влияние кислорода на термическую стабильность сплавов системы Ti – Al в 10 раз превышает действие алюминия. Влияние углерода и удвоенного азота на условия образования α_2 - фазы в количествах, снижающих термическую стабильность, приравнивают к действию кислорода. Таким образом, эквивалент α - стабилизаторов и нейтральных упрочнителей по алюминию можно описать в виде соотношения 1.5:

$$[Al]_{\text{эке}} = \%Al + \frac{\%Sn}{3} + \frac{\%Zr}{6} + 10 \times [\%O + \%C + 2 \times (\%N)] \quad (1.5)$$

Основываясь на результатах работ [6, 8, 15], в таблице 1.1 представлены эквиваленты легирующих элементов по молибдену и алюминию и коэффициенты β - стабилизации для отечественных промышленных титановых сплавов разных классов.

Таблица 1.1 - Эквиваленты легирующих элементов по молибдену и алюминию и коэффициент β -стабилизации для отечественных промышленных титановых сплавов разных классов

Класс сплавов	Марка сплава	K_{β}	$[Mo]_{\text{экв}}$	$[Al]_{\text{экв}}$
α -сплавы	BT1-0, BT5	0	0	0,8 - 7
Псевдо- α -сплавы	OT4, BT18У, BT20	$\leq 0,25$	$\leq 2,75$	2 - 9
$(\alpha + \beta)$ -сплавы	BT6, BT9, BT16, BT23	0,3 - 0,9	3,3 - 10	4 - 8,5
Псевдо- β -сплавы	BT19, BT35	1,4 - 2,4	15,5 - 26,5	4 - 5
β -сплавы	4201	$\geq 2,5$	$\geq 27,5$	≥ 1

1.1.2 Принципы легирования ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов

Кислород и азот, являясь примесями внедрения, сильно снижают пластичность титана, повышая при этом его прочностные характеристики. Это объясняют взаимодействием растворенных атомов этих элементов с дислокациями. Азот, по сравнению с кислородом, оказывает более сильное упрочняющее действие, так как энергия взаимодействия атомов азота с дислокациями в титане больше, чем энергия взаимодействия атомов кислорода [13].

Углерод как примесь внедрения оказывает меньшее влияние на прочностные свойства титана, чем кислород и азот. Однако если концентрация углерода превышает предел растворимости (0,5 %), то углерод значительно снижает пластичность титана вследствие появления карбидов [13].

Из - за проявления в титане и его сплавах водородной хрупкости, что приводит к резкому снижению механических свойств, водород является одним из наиболее вредных примесей внедрения. Водород, внедряясь в титан, приводит к расширению области существования β - фазы и сужению области α - фазы (рисунок 1.1) [13].

Железо и кремний, являясь примесями замещения, оказывают значительно меньшее влияние на свойства титана, чем примеси внедрения.

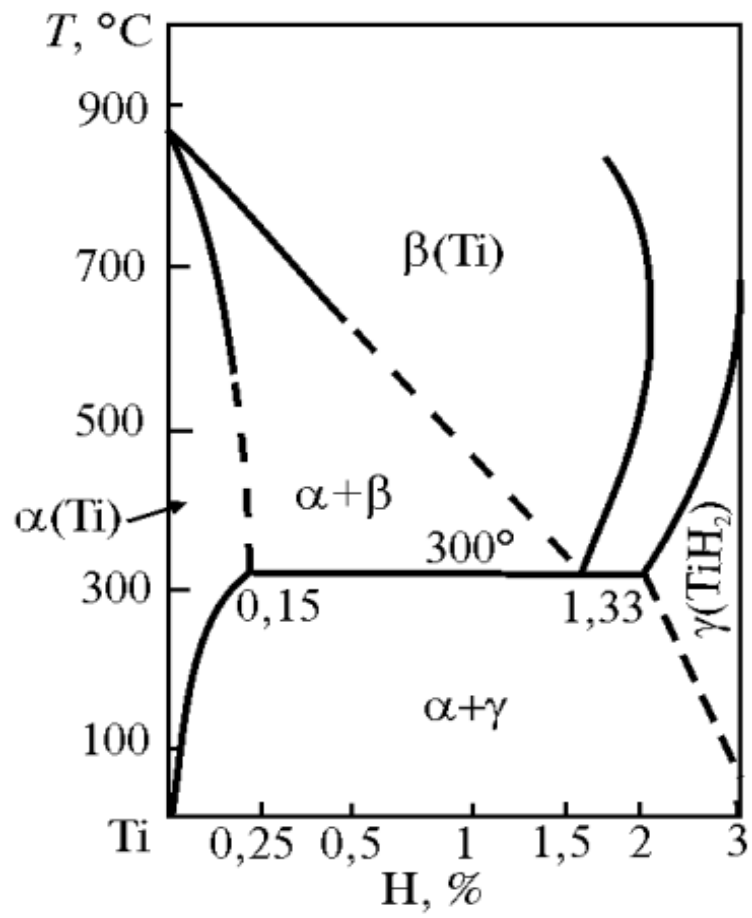


Рисунок 1.1 - Фазовая диаграмма системы Ti – H [13]

При малых концентрациях они почти не влияют на его пластичность. В некоторых случаях ими дополнительно легируют титановые сплавы для повышения жаропрочности [13].

Все легирующие элементы, вводимые в титановые сплавы, в зависимости от их влияния на температуру полиморфного превращения ($T_{\text{пт}}$), разделяют на три группы [13]:

1) α - стабилизаторы - элементы, повышающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ - превращения. К ним относятся алюминий, галлий, индий, углерод, кислород и азот;

2) β - стабилизаторы, т. е. элементы, понижающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ - превращения. Эти элементы можно подразделить:

- изоморфные β - стабилизаторы ($\beta_{\text{и}}$ - стабилизаторы). К ним относятся ОЦК металлы - ванадий, ниобий, тантал, вольфрам и молибден. В сплавах титана с этими элементами твердый β - раствор сохраняется до комнатной температуры, не претерпевая эвтектоидного распада;

- эвтектоидообразующие β - стабилизаторы ($\beta_{\text{э}}$ - стабилизаторы). К их числу относятся: кремний, хром, марганец, железо, медь, никель, кобальт и водород. В сплавах титана с этими элементами происходит эвтектоидный распад β - фазы при достаточно низких температурах по реакции $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, где γ - промежуточные фазы Ti_5Si_3 , TiCr_2 , TiMn , TiFe и др.

3) нейтральные упрочнители, мало влияющие на температуру полиморфного превращения в титане, но при этом упрочняющие его. К ним относятся: олово, цирконий, германий, гафний и торий.

Алюминий является одним из наиболее важных легирующих элементов в титановых сплавах и присутствует в большинстве промышленных титановых сплавов. Он является сильным α - стабилизатором и приводит к образованию промежуточной α_2 - фазы (фаза на основе Ti_3Al имеет ГП решетку). Это приводит к охрупчиванию титановых сплавов и вызывает потерю их термической стабильности. Алюминий эффективно упрочняет α - Ti при комнатной и повышенной температурах, снижает плотность титановых сплавов и повышает их механические свойства и сопротивление окислению. Кроме того, алюминий

увеличивает растворимость водорода в α - фазе и затрудняет образование гидридной фазы, поэтому дополнительное легирование алюминием α - титановых сплавов уменьшает их склонность к водородной хрупкости.

Не менее важными легирующими элементами титановых сплавов являются ванадий и молибден. Добавление ванадия резко снижает температуру полиморфного превращения титановых сплавов (рисунок 1.2), например, при содержании в сплаве ванадия больше 15 % закалкой можно полностью зафиксировать β – фазу при комнатной температуре. Особенность данной системы заключается в высокой растворимости ванадия в α - Ti (больше 3 %). Это позволяет создавать титановые сплавы с повышенной технологической пластичностью, упрочняющиеся термической обработкой. Отсутствие в данной системе эвтектоидных реакций и интерметаллидных фаз практически полностью исключает охрупчивание титановых сплавов при любых ошибках в проведении технологических процессов, связанных с нагревом. Очень узкий интервал кристаллизации позволяет применять сплавы системы Ti – V для фасонного литья.

Молибден - один из основных легирующих элементов большинства титановых сплавов. Растворимость его в α - Ti не превышает 1 % (рисунок 1.3), вследствие этого β - стабилизирующий эффект является максимальным. Для фиксации однофазной β - структуры закалкой достаточно иметь в сплаве 11 % Mo. Введение молибдена в титановые сплавы эффективно повышает температуру рекристаллизации, их прочность при комнатной и повышенных температурах, обеспечивает интенсивное растворное упрочнение, увеличивает силы межатомной связи - тем самым заметно повышает модули упругости α - Ti.

Дополнительное легирование хромом приводит к повышению прочности титановых сплавов при сохранении хорошей пластичности и обеспечивает эффективность упрочняющей термической обработки, но только при добавлении молибдена. При температуре 667 °C в системе Ti - Cr проходит инвариантное эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiCr}_2$ и образуется соединение TiCr_2 , которое снижает пластичность, а вводимый молибден тормозит это эвтектоидное превращение.

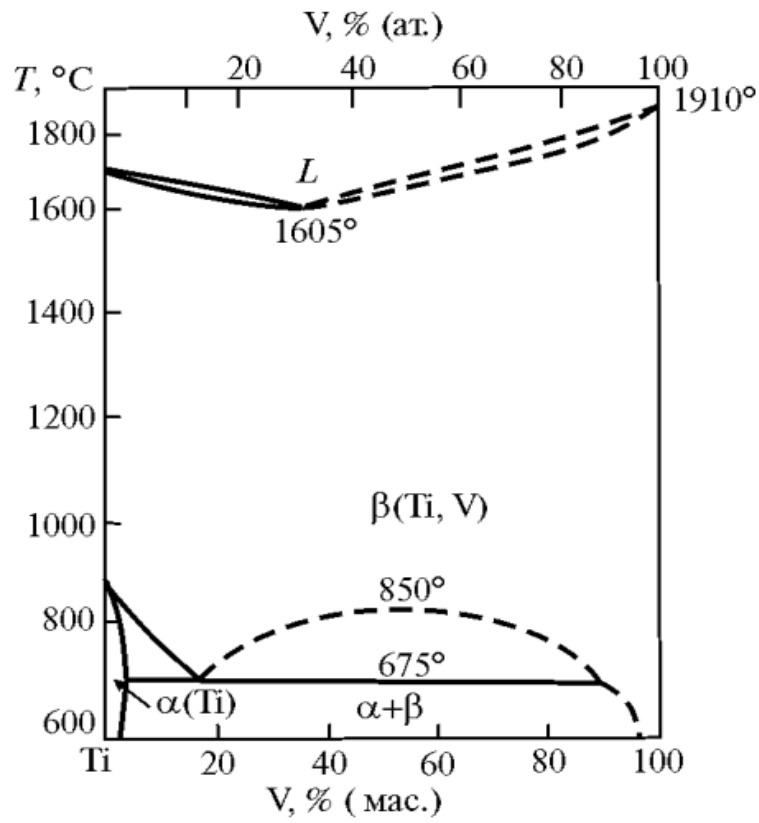


Рисунок 1.2 - Фазовая диаграмма системы Ti - V [13]

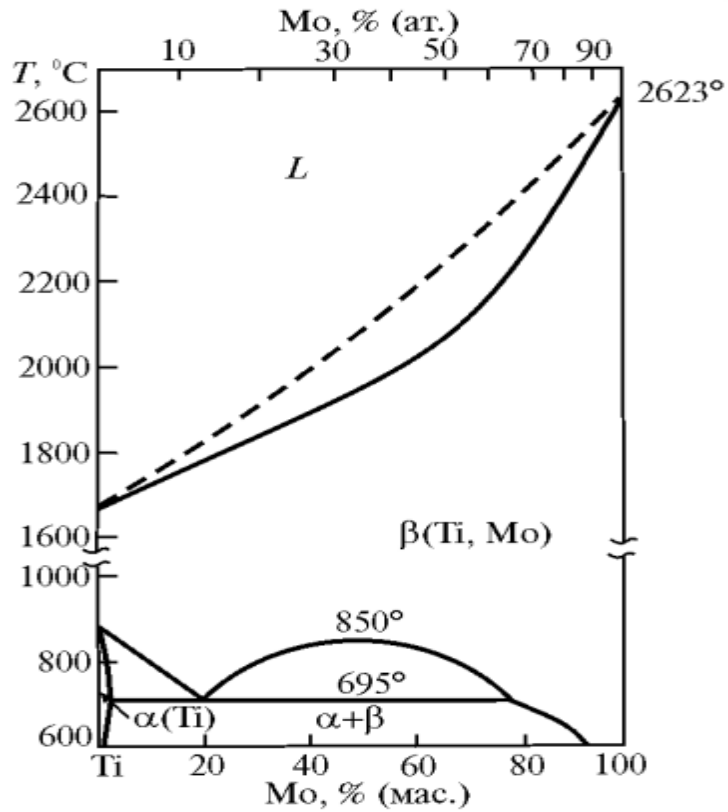


Рисунок 1.3 - Фазовая диаграмма системы Ti - Mo [13]

Введение олова слабо влияет на температуру полиморфного превращения титана, но существенно повышает технологичность сплавов при холодной деформации и увеличивает эффект старения, что обусловлено упрочнением α - фазы.

Палладий и платину добавляют к чистому титану для повышения его коррозионной стойкости в сильных коррозионных средах, в частности в минеральных кислотах [13].

Ниобий несколько снижает температуру рекристаллизации α - Ti, уменьшая силы связи и слабо упрочняет α - растворы. Этот элемент вводят для уменьшения отрицательного влияния упорядочения α - фазы на потерю термической стабильности. Это позволяет увеличить содержание алюминия и нейтральных упрочнителей в титановых сплавах.

Дополнительное легирование кремнием приводит к повышению сопротивления ползучести титановых сплавов, обусловленном растворным упрочнением и блокировкой дислокаций. Однако при содержании кремния, превышающем его предельную растворимость, в α - фазе образуются дисперсные силициды.

1.1.3 Основные виды структур титановых сплавов

Основными типами структур в полуфабрикатах и изделиях из титановых сплавов являются: глобулярная, пластинчатая, корзинчатого плетения, бимодальная (рисунок 1.4) [8].

Глобулярная структура характеризуется размером (b_1) и объемной долей (γ_α) частиц первичной α - фазы и размером исходных β - зерен (D). Основными параметрами структуры пластинчатого типа являются: размер исходных β - зерен (D), размер α - колоний (d), толщина пластин первичной и вторичной α - фаз (b_1 и b_2 соответственно), объемная доля первичной α - фазы (γ_α).

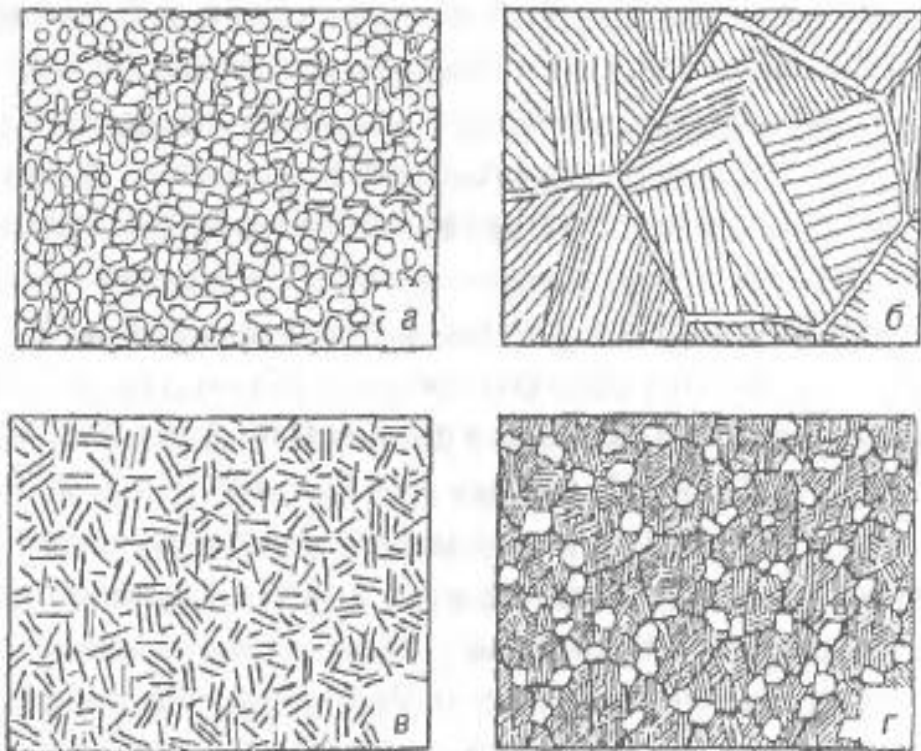


Рисунок 1.4 - Типичные микроструктуры титановых сплавов: а) глобулярная, б) пластинчатая, в) корзинчатого плетения, г) бимодальная [8]

Основное отличие структуры корзиночного плетения от пластинчатой заключается в отсутствие внутризеренной взаимной ориентации α - пластин, вследствие чего они не образуют α - колонии. Параметрами бимодальной структуры являются: размер и объемная доля глобулярных частиц первичной α - фазы (b_1, γ_1), размер исходных β - зерен (D_β) и толщина пластин вторичной α - фазы (b_2). Еще одним элементом структуры при всех ее типах может быть α - оторочка по границам бывших β - зерен [16].

Наиболее легко можно получить пластинчатую структуру. Такая структура формируется в фасонных отливках, полуфабрикатах, деформированных при температурах β - области, отожженных в β - области [16]. Чем выше скорость охлаждения с температур β - области, тем тоньше становятся α - оторочки (если они есть), а все элементы пластинчатой структуры измельчаются. В зависимости от скорости охлаждения толщина α - пластин варьируется от 5 – 10 мкм до долей микрометра, а размеры α - колоний от нескольких сотен микрометров до 3 – 5 мкм. При закалке из β - области в α -, псевдо - α - и ($\alpha + \beta$) - титановых сплавах формируется мартенсит (α' и α'' или ω) тонкопластинчатого строения, а в псевдо - β - сплавах формируется β - структура, иногда с ω - состоянием внутри нее.

Рекристаллизация и рост зерна в β - области в титановых сплавах происходит очень быстро, так что обычно образуется крупнозернистая структура с пластинчатым внутризеренным строением (в α -, псевдо - α - и ($\alpha + \beta$) - сплавах). Следовательно, довольно сложно получить структуру, представленную небольшими бывшими β - зернами с пластинчатым внутризеренным строением.

Формирование глобулярной структуры происходит при деформации в α - (α - сплавы) или ($\alpha + \beta$) - области (псевдо - α - и ($\alpha + \beta$) - сплавы) с последующей динамической или статической рекристаллизацией [8]. Если исходная структура была пластинчатой, то при ($\alpha + \beta$) - деформации при достаточно высокой температуре сфероидизация α - фазовых пластин происходит в результате образования перемычек на двухфазных поверхностях, разделяющих α - и β - фазы и их последующее развитие. Полное преобразование пластинчатой структуры в глобулярную в ($\alpha + \beta$) - титановых сплавах, деформированных со скоростями,

превышающими 10^{-3} c^{-1} , возможно только в процессе отжига после деформации в соответствии с правильно подобранными режимами [17].

Основные закономерности формирования бимодальной (дуплексной) структуры описаны в работе Н. Ф. Аношкина, М. Я. Бруна и Г. В. Шахановой [18]. При температурах $(\alpha + \beta)$ - области (в результате рекристаллизации, если металл нагартован) происходит формирование смеси равноосных зерен α - и β - фаз. При охлаждении с этой температуры α - зерна не изменяются, а β - зерна испытывают полиморфное превращение (β переходит в α), что приводит к образованию пластинчатой $(\alpha + \beta)$ - структуры. Количество первичной α - фазы определяется температурой нагрева: чем ближе эта температура к температуре полиморфного превращения, тем меньше α - фазы. Оптимальным количеством α - фазы (γ_1) считают от 7,5 до 30 % [19]. Регулируя скорость охлаждения с температур $(\alpha + \beta)$ - области и накладывая дополнительное термическое воздействие возможно управлять строением пластинчатой составляющей бимодальной структуры [20].

Формирование бимодальной структуры со строго регламентированными параметрами усложняется сильным изменением количества первичной α - фазы в верхней части $(\alpha + \beta)$ - области с изменением температуры (примерно на 10 – 20 % на каждые 10 °С). Следовательно, необходимо очень точное соблюдение температурных режимов обработки относительно $T_{\text{пп}}$. Кроме того, температура $(\alpha + \beta)/\beta$ - перехода ($T_{\text{пп}}$) для каждого конкретного сплава зависит от колебаний содержания легирующих элементов и примесей в пределах технических стандартов, что усложняет процесс получения данной структуры.

На практике реально формирующиеся микроструктуры титановых сплавов отличаются от идеализированных схем, приведенных на рисунке 1.4. В структурах глобулярного типа зерна могут быть не равноосными, а несколько вытянутыми и даже искривленными. В бимодальной структуре первичные α - зерна также могут иметь не полиэдрическую форму, а вытянутую в направлении деформации. В пластинчатой структуре α - колонии могут быть нечетко сформированы.

1.1.4 Механизмы и параметры пластической деформации ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов

Рассматривая механизмы пластической деформации для титана и его сплавов, необходимо иметь в виду, что пластическая деформация кристалла может происходить скольжением, двойникованием, путем пограничных процессов и диффузионной ползучести. Пластическая деформация титана и его сплавов может осуществляться как в кубической модификации при высоких температурах, так и в гексагональной модификации при комнатной температуре. Достаточно чистый титан может деформироваться до 90 % при комнатной температуре за счет скольжения и двойникования в различных плоскостях гексагональных кристаллов.

Предел текучести α - титана при комнатной температуре возрастает с увеличением концентрации примесей, особенно кислорода. При достижении определенной концентрации примесей деформация становится невозможной.

Повышение температуры приводит к снижению критического напряжения сдвига, следовательно, при нагреве деформация титановых сплавов существенно облегчается. Процессы пластической деформации напрямую зависят от температуры, скорости и схемы напряженного состояния, а также от параметров структуры.

В отличие от многих других металлов с гексагональной структурой, скольжение в α - титане происходит преимущественно по призматическим $\{10\bar{1}0\}$ и пирамидальным плоскостям в направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, а не по базисной плоскости $\{0001\}$ (рисунок 1.5 а).

Это отличие обусловлено следующими причинами [21 – 23]:

1) соотношение осей c/a , равное для титана $\approx 1,587$, меньше теоретического для идеальной плотноупакованной гексагональной структуры (1,633), поэтому в титане наиболее плотно упакованы и наиболее удалены друг от друга не плоскости базиса, а плоскости $\{10\bar{1}0\}$;

2) энергия дефектов упаковки в базисной плоскости α -титана значительно больше, чем в призматических плоскостях $\{10\bar{1}0\}$.

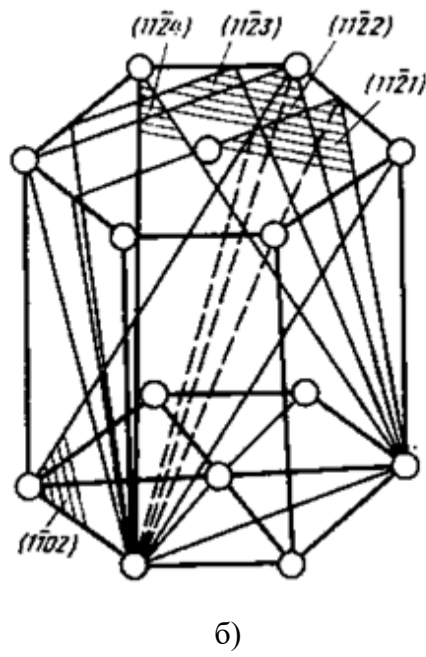
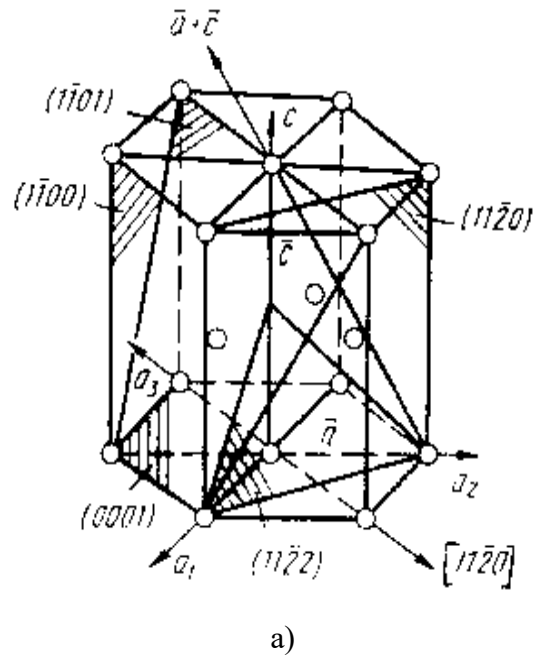


Рисунок 1.5 - Основные плоскости и направления скольжения (а) и двойникования (б) в α -титане [10]

Пластическая деформация монокристаллов титана скольжением при комнатной и криогенной (до -196°C) температурах происходит в основном вдоль призматических плоскостей $\{10\bar{1}0\}$ в направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [22, 24]. Однако, в процессе деформации возможен переход от призматического скольжения в плоскостях $\{10\bar{1}0\}$ к пирамидальному скольжению в плоскостях $\{10\bar{1}1\}$. Только при определенных условиях ориентации монокристаллов технической чистоты может наблюдаться скольжение в базисной плоскости $\{0001\}$ в направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ [24]. Атомы примесей внедрения, располагаясь в октаэдрических порах, сильно затрудняют скольжение по плоскостям $\{10\bar{1}0\}$, вследствие чего происходит скольжение по пирамидальным плоскостям $\{10\bar{1}1\}$ [22, 24].

Еще одним способом деформации титана является деформация двойникованием (рисунок 1.5 б). Двойники $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}3\}$ расширяют кристаллическую решетку титана вдоль оси c , а двойники $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ и $\{11\bar{2}4\}$ сжимают ее [7, 22, 25, 26].

Системы двойникования в α - титане напрямую зависят от температуры деформации [7, 22, 25, 26]. При криогенных температурах наиболее часто встречаются двойники $\{11\bar{2}4\}$ с наименьшей энергией, менее часто формируются двойники $\{11\bar{2}2\}$ и $\{11\bar{2}1\}$ с промежуточной энергией и реже всего образуются двойники $\{10\bar{1}2\}$ с наибольшей энергией. При комнатной температуре доминируют двойники $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$ и $\{11\bar{2}2\}$. В интервале $0 - 400^{\circ}\text{C}$ двойникование происходит вдоль плоскостей $\{11\bar{2}2\}$, а выше 400°C – вдоль $\{10\bar{1}1\}$. При температурах, близких к 800°C , преобладают двойники $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$ [22]. Склонность α - титана к двойникованию возрастает с увеличением размера зерна и уменьшением концентрации примесей внедрения [22, 24].

Соотношение между вкладом скольжения и двойникования в пластическую деформацию β - титановых сплавов зависит от характера легирования и содержания легирующих элементов. Скольжение в β - титановых сплавах происходит в основном вдоль плоскостей $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$. Во всех случаях

скольжение происходит в направлениях $\langle 111 \rangle$, наиболее плотноупакованных атомами (рисунок 1.6) [27].

Деформация двойникованием в β - титане развивается, как правило, по системам $\{112\} \langle 111 \rangle$ для стабильных β - титановых сплавов и $\{332\} \langle 113 \rangle$ для сплавов с метастабильной β - фазой. Эти закономерности объясняются тем, что атермическая ω - фаза в β - матрице затрудняет процесс распространения $\{112\}$ двойников в отличие от двойникования вдоль плоскостей $\{332\}$. Однако существует предположение, что двойникование $\{332\}$ обусловлено нестабильностью атомов в метастабильной β - фазе.

Механизмы пластической деформации $(\alpha + \beta)$ - титановых сплавов в сильной степени зависят от их состава, величины и формы зерна, объемной доли фаз и кристаллографической текстуры [23]. В сплавах, представленных двумя фазами - α и β , пластическая деформация начинается в более мягкой фазе и переходит в более твердую.

Пластичность $(\alpha + \beta)$ - титановых сплавов снижается вследствие различия прочностных свойств α и β - фаз. Из - за различия в прочностях сплав деформируется неравномерно вследствие локализации деформации скольжением. Это приводит к преждевременному накоплению дефектов в локальных участках и разрушению при малой деформации.

На характер пластической деформации $(\alpha + \beta)$ - титановых сплавов с пластинчатой структурой большое влияние оказывают размеры α - колоний [28]. С увеличением размера колоний линии скольжения становятся толще, расстояние между следами скольжения и вертикальные смещения по следам возрастают. Грубое скольжение приводит к неоднородности пластической деформации и как следствие пониженной пластичности $(\alpha + \beta)$ - титановых сплавов с крупнопластинчатой структурой.

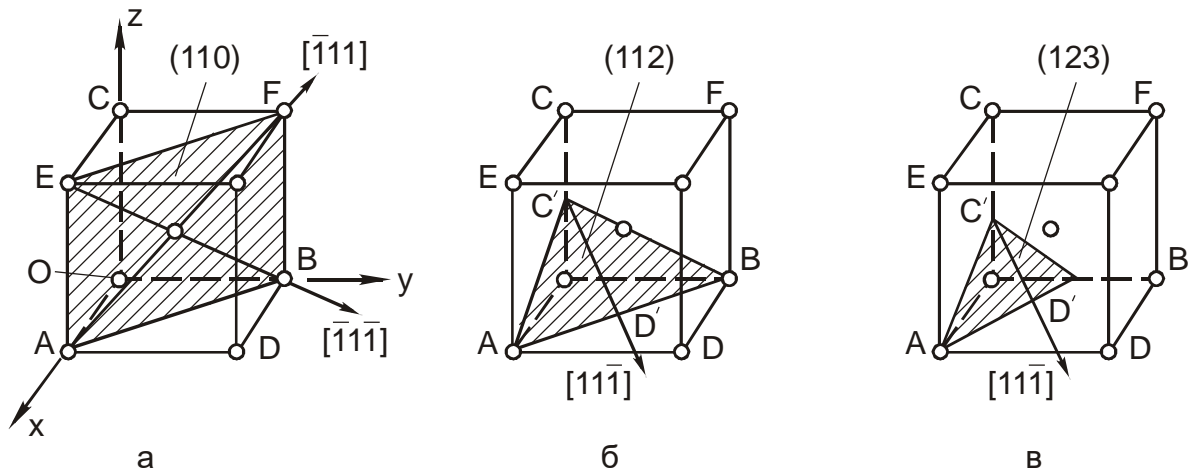


Рисунок 1.6 - Типичные плоскости и направления скольжения в β - титане: а - AF $[\bar{1}11]$; EB - $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$; б - C'D' $[11\bar{1}]$; в - C'D' $[11\bar{1}]$ [22]

Следы грубого скольжения, образовавшиеся на ранних стадиях деформации сплавов с крупнозернистой структурой, развиваются интенсивней последующих, что приводит к меньшей реализации запаса пластичности, заложенного в материале, чем при тонком скольжении в сплавах с мелкозернистой равноосной структурой.

Авторы работы [29] полагают, что при определенных условиях даже при комнатной температуре в двухфазных ($\alpha + \beta$) - титановых сплавах пластическая деформация может осуществляться преимущественно по границам раздела α - и β - фаз без нарушения их сплошности. При этом в соседних зернах нет макроскопической деформации, но α - пластины интенсивно изгибаются. При повышении температуры деформации происходит изменение количества α - и β - фаз, их химический состав, форма и размеры, и, как следствие, изменение напряжений течения ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов [23].

1.1.5 Влияние алюминия на физико - механические свойства ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов

Основным легирующим элементом практически всех промышленных титановых сплавов является алюминий. Это связано с рядом преимуществ перед остальными легирующими компонентами, которыми он обладает, таких как:

- 1) доступность и сравнительно низкая цена;
- 2) низкая плотность, практически в два раза меньше плотности титана;
- 3) алюминий повышает прочность титановых сплавов, сохраняя при этом удовлетворительную пластичность;
- 4) с увеличением концентрации алюминия повышается жаропрочность титановых сплавов;
- 5) алюминий повышает модуль упругости титановых сплавов;
- 6) алюминий увеличивает растворимость водорода в α - фазе и затрудняет образование гидридной фазы, поэтому увеличение содержания алюминия в α -

титановых сплавах - эффективный способ уменьшения их склонности к водородной хрупкости [29].

Повышение содержания алюминия в титановых сплавах приводит к ухудшению стойкости к солевой коррозии, а также к уменьшению их технологической пластичности. Исходя из этого, существует опасность при работе сплавов с повышенным содержанием алюминия в интервале температур 250 – 550 °С в солевой среде [30].

Рассмотрим подробнее влияние алюминия на модули упругости титановых сплавов.

Модуль Юнга E определяется как наклон линейного участка кривой напряжение - деформация $\sigma(\epsilon)$, которая может быть получена в результате статических или квазистатических (т.е. при очень низкой частоте) испытаний на растяжение. Кроме того, наклон начального участка $\sigma(\epsilon)$ может быть получен из измерения скорости звука в образце соответствующей формы согласно соотношению [31]:

$$v_s = \sqrt{E/P_d} \quad (1.6)$$

где E – модуль упругости;

P_d – плотность вещества.

Волновые колебания килогерцовой частоты, распространяющиеся вдоль металлического стержня, являются соизмеримыми с его длиной. При продольных или поперечных модах колебаний скорость распространения упругой волны v вдоль образца контролируется просто статическим модулем Юнга $v_{L,T} = \sqrt{E/P_d}$. Для определения модуля сдвига необходимы данные о скорости распространения крутильных колебаний $v_{\text{крут}} = \sqrt{G/P_d}$. В частном случае вынужденных колебаний (методика с использованием трехсоставного осциллятора) модуль Юнга может быть определен из следующего соотношения [31]:

$$E = 4 P_d \cdot f^2 \cdot l^2 \quad (1.7)$$

где f - резонансная частота колебаний стержня длиной l

Модуль Юнга и модуль сдвига были измерены авторами работы [32] для серии сплавов системы Ti - Al в области составов 0 – 40 % (по массе) [0 – 54 % (ат.)] Al, включающих интерметаллические соединения: α_2 - фазу (Ti₃Al) и γ - фазу (TiAl). Так как $E = 2,6G$ (считая $\nu = 0,3 = \text{const}$), можно полагать, что кривые зависимостей E и G от какого - либо общего параметра будут параллельными. Приведенные ниже примеры подтверждают это. На рисунке 1.7 представлена концентрационная зависимость модуля Юнга E , которая позволяет выявить два важных свойства сплавов системы Ti - Al:

- 1) добавление алюминия приводит к быстрому росту модуля;
- 2) аномалии проявляются при составах, соответствующих соединениям (изолированный максимум) и TiAl (точка перегиба на кривой).

Аналогичные аномалии были также обнаружены на кривой зависимости температуры Дебая θ_D от концентрации Al (рисунок 1.8). Вообще этот параллелизм модуля упругости и температуры Дебая предполагается уже из того факта, что θ_D может быть вычислена из данных по измерению скорости звука с использованием ультразвукового метода. Существующий и намечающийся максимумы на концентрационных зависимостях E и θ_D являются показателями повышения устойчивости решетки, которое происходит при естественной тенденции к резкому возрастанию характеристик направленности связей в сплавах титана с простыми металлами в окрестности стехиометрических составов [33].

1.2 Диаграмма состояния системы Ti - Al как основа разработки высокомодульных титановых сплавов

Диаграмма Ti - Al является важнейшим инструментом создания промышленных титановых сплавов, аналогично диаграмме Fe - C для сталей [12]. Алюминий, благодаря близости по своим металлохимическим свойствам (атомному радиусу, значению электроотрицательности и ионизационному потенциалу) к титану, создает широкую область образования твердых растворов и соединений в системе Ti - Al.

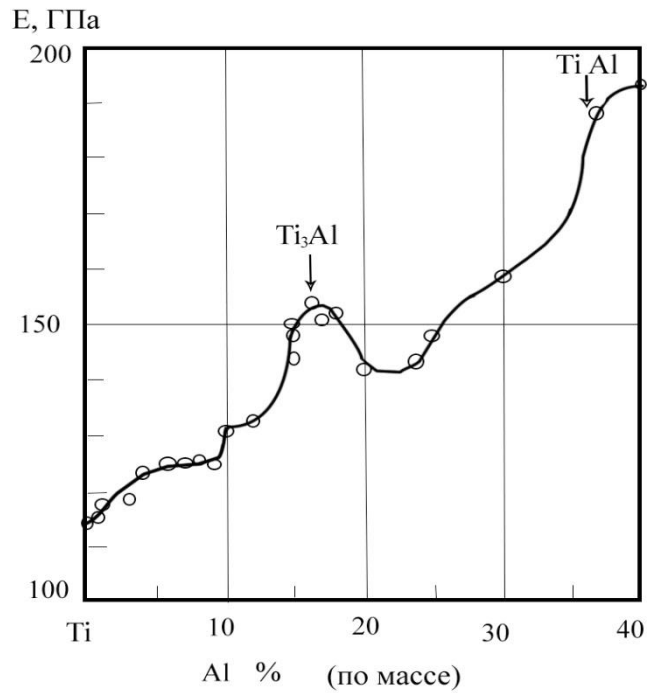


Рисунок 1.7 - Концентрационная зависимость модуля Юнга E сплавов системы титан - алюминий [31]

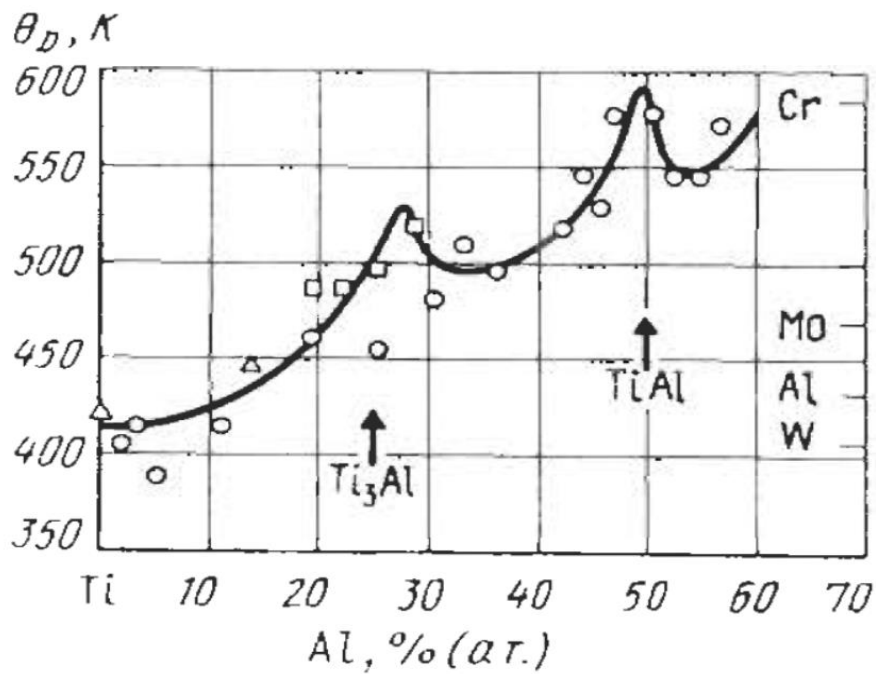


Рисунок 1.8 - Влияние содержания Al на величину температуры Дебая θ_D (калориметрические измерения) сплавов Ti - Al в литом (o) и упорядоченном (\square) состояниях и после других видов термообработки (Δ). Для сравнения приведены значения θ_D ряда чистых металлов [31]

Исходя из этого, алюминий является основным легирующим элементом промышленных титановых сплавов, повышающий их прочность, жаропрочность, жаростойкость и ряд других технологических и эксплуатационных свойств [34, 35].

По результатам первых исследований была построена диаграмма состояния Al - Ti, которая имела широкие области твердых растворов на основе α - и β - Ti и соединение TiAl (γ). Соединение TiAl₃ практически не имело области гомогенности. Авторы работ [36, 37] показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочения α - Ti, связанные с образованием новых промежуточных фаз. Другие исследования приводили к открытию новых соединений Ti₃Al, Ti₂Al [38, 39], TiAl₆ и TiAl₂ [40]. Однако более поздние исследования, кроме уже имеющихся соединений TiAl, TiAl₃, подтвердили только существование двух фаз Ti₃Al [41, 42] и TiAl₂ [43].

Условия и температуры образования соединений Ti₃Al и TiAl₂, а также положения границ фазовых областей $\alpha/(\alpha+\alpha_2)$, долгое время вызывали споры у исследователей. Согласно результатам рентгеноструктурных и металлографических исследований авторов работы [42], соединение Ti₃Al образуется по реакции (β - Ti) \rightarrow Ti₃Al при температуре 1125 °С. По данным дифференциального, термического и электронно - микроскопического анализом, соединение Ti₃Al образуется при упорядочении α - Ti в интервале температур 850 – 1180 °С. По данным работы [44], возможно существование двух модификаций фазы TiAl₂. Высокотемпературная фаза δ , которая образуется в результате перитектической реакции при температурах выше 1400 °С, распадается по эвтектоидной реакции при температурах выше 1000 °С на смесь TiAl₂, и TiAl₃. Кроме того, подтверждено наличие соединения Ti₉Al₂₃ [44].

На рисунке 1.9 представлен последний вариант диаграммы состояния Ti - Al, с которым согласился и который использует весь научный мир в области материаловедения [45].

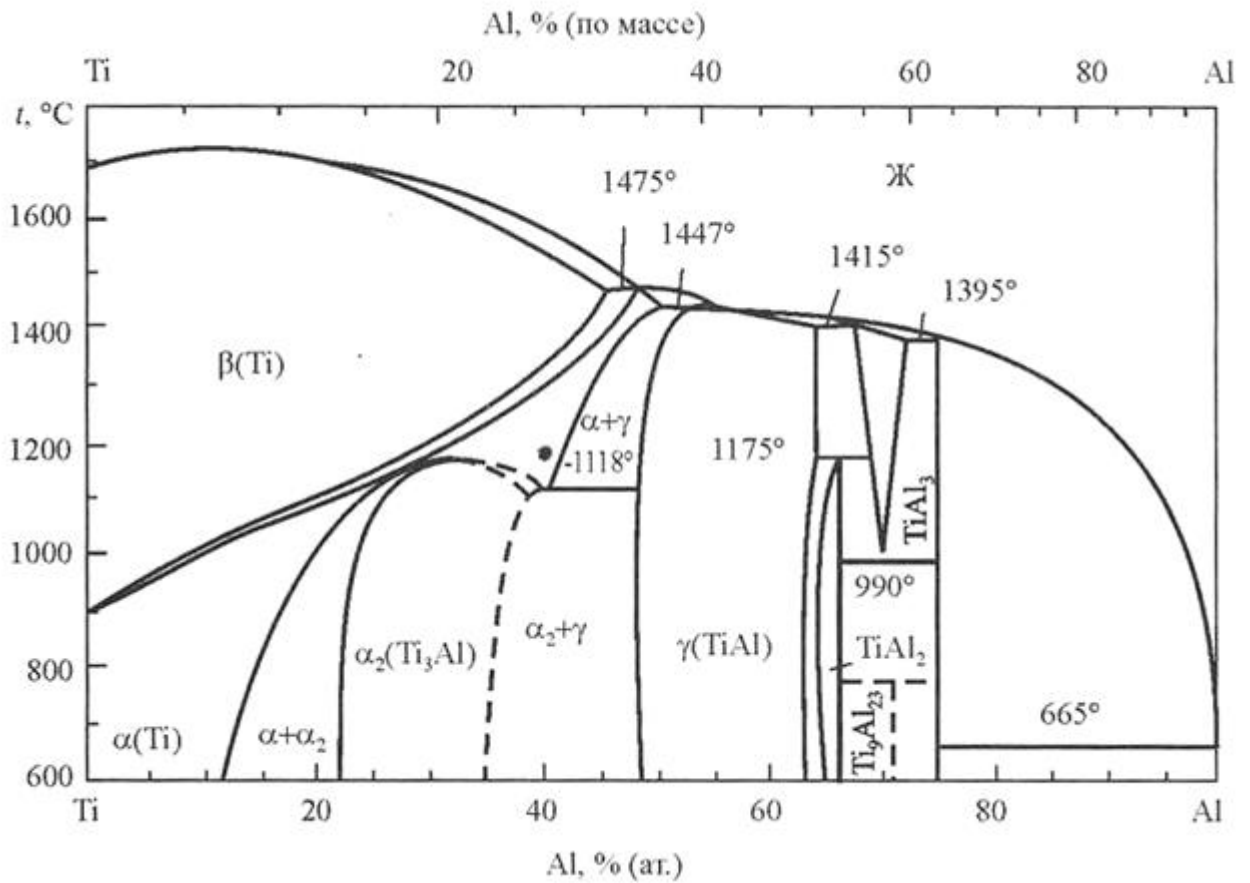


Рисунок 1.9 - Обобщённый вариант диаграммы состояния системы титан-алюминий по данным работы [45].

Данная диаграмма состояния характеризуется наличием неупорядоченных β - и α - фаз и упорядоченных фаз α_2 (Ti_3Al) и γ ($TiAl$) [7, 45, 46]. Область гомогенности α_2 - фазы располагается от 22 % до 35 % ат. Al, а γ - фазы - от 51 % Al и более. Твердый раствор на основе соединения Ti_3Al имеет ГПУ кристаллическую структуру типа DO_{19} , аналогичную структуре типа Mg_3Cd , близкую к решётке α - Ti , но отличающуюся упорядоченным расположением атомов титана и алюминия (рисунок 1.10 а). Результаты испытаний сплавов с содержанием 40 – 50 % (ат.) Al методами высокотемпературной рентгенографии показали, что α - фаза образуется непосредственно из жидкости по реакции $L + \beta \rightarrow \alpha$ при температуре 1475 °C [47]. γ - твердый раствор образуется по перитектической реакции $L + \alpha \rightarrow \gamma$ при температуре 1447 °C и имеет упорядоченную тетрагонально искаженную ГЦК решетку типа $L1_0$, аналогичную сверхструктуре $CuAu$, в которой плоскости (100), заполненные атомами титана, чередуются с плоскостями, занятыми атомами алюминия (рисунок 1.10 б). Параметры решётки α_2 - фазы: $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha} = 0,577 \text{ нм}$, $c_{\alpha_2} = c_{\alpha} = 0,462 \text{ нм}$, $c/a = 0,795$ нм (рисунок 1.11) [7, 44].

Кроме того, в системе $Ti - Al$ имеет место эвтектоидный распад $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, происходящий при температуре 1118 °C [47]. По данным работы [48], соединение $TiAl_3$ образуется в результате перитектической реакции $L + Ti_5Al_{11} (\zeta) \rightarrow TiAl_3$ при температуре 1395 °C и имеет ОЦ тетрагональную структуру собственного типа с параметрами $a = 0,5446 \text{ нм}$, $c = 0,8608 \text{ нм}$.

В свое время, ζ - фаза также возникает по перитектической реакции $L + TiAl \rightarrow \zeta$ при температуре 1415 °C и эвтектоидно распадается на $TiAl_2 + TiAl_3$ при температуре 990 °C. Соединение $TiAl_2$ обладает ОЦ тетрагональной структурой типа $HfGa_2$ с параметрами $a = 0,3976 \text{ нм}$, $c = 2,4360 \text{ нм}$. Фаза Ti_9Al_{23} вероятно образуется при температуре 780 °C в результате перитектоидной реакции. Кристаллическая структура Ti_9Al_{23} предварительно идентифицирована как тетрагональная с параметрами решетки $a = 0,384 \text{ нм}$, $c = 3,346 \text{ нм}$.

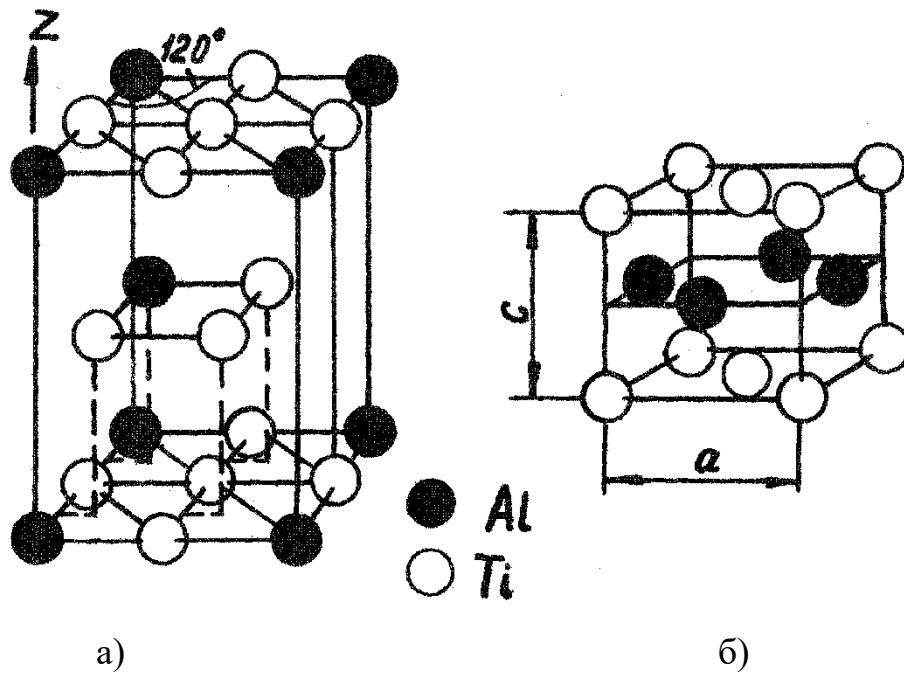


Рисунок 1.10 - Кристаллическая структура интерметаллидов Ti_3Al (а) и $TiAl$ (б) [7].

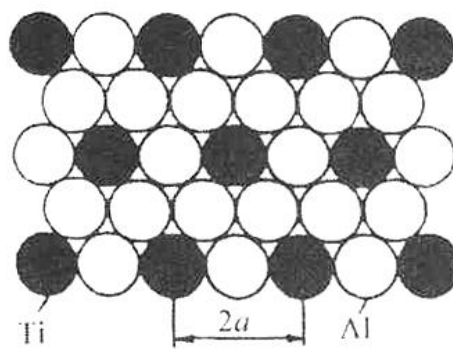


Рисунок 1.11 - Расположение атомов титана и алюминия в плоскости (0001) / α_2 - фазы [7]

1.3 Основные закономерности взаимодействия титана и его сплавов с водородом

Основными принципами взаимодействия титана и его сплавов с водородом являются:

- обратимость взаимодействия металлов с водородом;
- возможность управления фазовыми и структурными превращениями путем временного легирования сплавов водородом;
- положительное влияние обратимого легирования водородом на механические, физико - химические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов.

Обратимое легирование водородом подразумевает введение заданного количества водорода в титановые сплавы без изменения их агрегатного состояния только на время выполнения технологических операций и последующую их дегазацию до безопасных концентраций. Это позволяет управлять структурными и фазовыми превращениями в титановых сплавах, существенно влияющими на свойства материала. Контролируемое и обратимое введение водорода в металл позволяет формировать специфические структуры и комплекс физико - механических свойств, которые невозможно достигнуть традиционными способами термической обработки.

Основным инструментом для разработки режимов термоводородной обработки титановых сплавов является диаграмма состояния Ti - H (рисунок 1.12) [49 – 58]. Система Ti - H представлена следующими фазами:

- а) α - твердый раствор водорода в α - фазе;
- б) β - твердый раствор водорода в β - фазе;
- в) δ - гидрид с гранецентрированной кубической решеткой;
- г) ε - гидрид с тетрагонально искаженной гранецентрированной решеткой с соотношением осей $c/a < 1$;
- д) γ - метастабильный гидрид с гранецентрированной решеткой с соотношением осей $c/a < 1$.

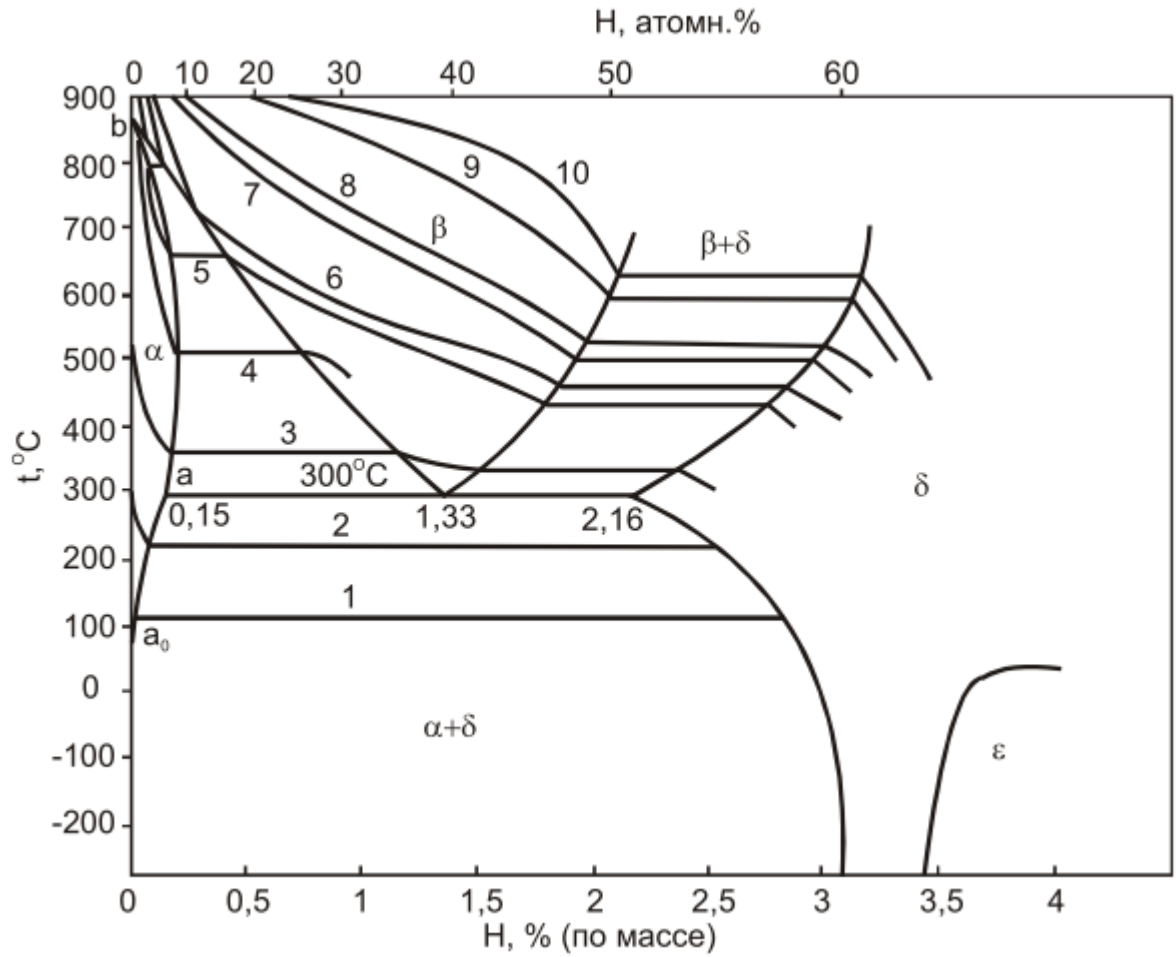


Рисунок 1.12 - Диаграмма состояния системы титан - водород и изобары равновесного давления водорода, Па: 1 - $1,33 \cdot 10^{-6}$; 2 - $1,33 \cdot 10^{-3}$; 3 - 1,33; 4 - 10^2 ; 5 - $5 \cdot 10^2$; 6 - 10^3 ; 7 - $5 \cdot 10^3$; 8 - 10^4 ; 9 - $5 \cdot 10^4$; 10 - 10^5 [58]

Помимо однофазных областей, на диаграмме состояния Ti-H существуют и двухфазные, такие как: $\alpha + \beta$, $\alpha + \delta$ и $\beta + \delta$. Так, при температуре 300 °C в результате эвтектоидной реакции происходит распад β - фазы на $\alpha + \delta$. При этом эвтектоидная концентрация водорода составляет от 38 до 41 % (ат.) со средним значением ~39 % (ат.) [1,33 % (масс.)].

По результатам термодинамического анализа диаграммы состояния Ti - H было установлено, что линии состава α - фазы в равновесии с β - фазой (линии ab) имеют ретроградный характер [56]. В последствии данные результаты были подтверждены экспериментально.

Максимальная растворимость водорода в β - фазе значительно выше, чем в α - фазе (0,15 % (масс.)) и составляет 2,16 % (масс.). С понижением температуры растворимость водорода в α - титане сильно уменьшается и при комнатной температуре находится в интервале 0,002 – 0,005%. Это связано с тем, что квазиions водорода располагаются в тетраэдрических порах ГП решетки α - фазы, объем которых меньше объема атома водорода. Это приводит к термодинамической неустойчивости такого твердого раствора [19, 57].

Высокая растворимость водорода в β - фазе обусловлена тем, что водород занимает в ОЦК решетке β - фазы тетраэдрические междуузлия, радиус которых (0,044 нм) практически совпадает с атомным радиусом водорода (0,046 нм) [58]. Вследствие этого свободная энергия твердого раствора не повышается, что обуславливает хорошую растворимость водорода в β - фазе и ее стабилизацию.

Гидрид δ имеет структуру типа CaF₂, в которой атомы титана занимают узлы ГЦК решетки, а атомы водорода расположены в тетраэдрических междуузлиях. С повышением концентрации водорода происходит незначительное увеличение периодов решетки δ - фазы.

В результате непрерывного сжатия кубической элементарной ячейки δ - гидроксида вдоль оси [001] и расширения вдоль других осей [010] и [100] при содержании водорода более 3,5 % по массе образуется стабильный ϵ - гидрид. Он обладает искаженной ГЦК решеткой типа ThH₂ с соотношением осей $c/a < 1$ [58].

При пересыщении α - фазы водородом, при малых его концентрациях, образуется метастабильный γ - гидрид (TiH) в виде тонких плоских или слегка изогнутых пластин. В соединении TiH атомы водорода находятся в тетраэдрических междоузлиях ГЦК решетки вдоль чередующихся плоскостей {110}. Выделение таких гидридов в окружающей α - матрице приводят к высоким упругим напряжениям вследствие значительной разницы удельных объемов гидрида и α - титана.

Основными стадиями взаимодействия водорода с титановыми сплавами являются [58]:

1. Массоперенос водорода в газовой фазе;
2. Физическая адсорбция водорода на поверхность металла;
3. Хемосорбция водорода на поверхности;
4. Переход водорода из поверхностного слоя в приповерхностный слой;
5. Диффузия атомов водорода в объеме металла с образованием твердого раствора атомарного водорода;
6. Формирование гидридов.

Процесс взаимодействия водорода с титаном и его сплавами начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз. Существует условное деление адсорбции на физическую и химическую (или хемосорбцию). Вследствие высокой адсорбционной способности титана и его значительной химической схожести с водородом, смена стадий физической адсорбции и хемосорбции при дополнительном легировании происходит достаточно быстро [58 – 65].

В процессе хемосорбции происходит распад молекул водорода на атомы и его диффузия вглубь металла. Т.к. атомы водорода обладают высокой диффузионной подвижностью, то их поглощение начинается при довольно низких температурах. Образование гидридной пленки на поверхности титана происходит вследствие протекания процессов хемосорбции и влияет на скорость поглощения водорода. Это связано с неплотным строением этой пленки. Лимитирующей стадией дальнейшего взаимодействия водорода с титаном является объемная диффузия, скорость которой определяется коэффициентом диффузии. Зависимость

коэффициента диффузии водорода D в титановых сплавах от температуры описывается уравнением Аррениуса [58]:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1.8)$$

где:

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

Q – энергия активации диффузии;

D_0 – предэкспоненциальный множитель.

Скорость диффузии водорода в титане на порядок выше скоростей диффузии других атомов внедрения (кислорода, азота) [31] и на несколько порядков выше скоростей диффузии атомов замещения [66].

Кинетика поглощения водорода существенно зависит от типа и параметров структуры титана и его сплавов. Например, образцы с пластинчатой структурой поглощают водород более интенсивно, чем образцы с равноосной структурой [58]. Это связано с более высокими значениями коэффициентов диффузии водорода в титане с пластинчатой структурой, по сравнению с равноосной.

Термоводородная обработка позволяет управлять механизмом фазовых превращений и формированием структур в титановых сплавах в результате следующих эффектов [19, 58, 67 – 69]:

а) Водород, являясь довольно сильным β - стабилизатором, существенно снижает температуру $(\alpha+\beta)/\beta$ - перехода (A_{c3}), увеличивая количество β - фазы, а также приводит к подавлению роста зерна при нагреве до β - области и уменьшению плотности дислокаций, накопленных в результате фазовых превращений.

б) Водород расширяет область стабильности β - фазы, снижая температуры мартенситных превращений (M_n , M_s , A_n , A_c) и уменьшая критические скорости охлаждения. Это увеличивает прокаливаемость сплавов и позволяет получить большее количество стабилизированных водородом метастабильных фаз, при более «мягких» температурно - скоростных условиях охлаждения.

в) Водород, неравномерно распределяясь между α - и β - фазами, вызывает перераспределение легирующих элементов между ними. Это приводит к снижению предела текучести β - фазы за счет обеднения ее β - стабилизаторами. За счет различной растворимости водорода в α - и β - фазах и сильного его влияния на объемные эффекты, появляется возможность управления морфологией и размером частиц α - фазы.

г) Высокое содержание водорода в титане и его сплавах приводит к образованию гидридов, обладающих значительно большим удельным объемом, по сравнению с α - и β - фазами.

д) При дополнительном легировании водородом титановых сплавов α - и псевдо - α - классов реализуется эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного превращения. В совокупности с низкой температурой данные процессы открывают возможности накопления достаточно большого количества дефектов кристаллической решетки, наследуемых при последующем нагреве.

е) Большое различие коэффициентов диффузии водорода и легирующих элементов позволяет получить из β - фазы, в процессе дегазации при относительно невысоких температурах, мелкодисперсные частицы α - фазы. Эти частицы сильно отличаются по химическому составу от первичной α - фазы. Это позволяет создавать такие структуры в титановых сплавах, которые получить стандартными методами термической обработки практически невозможно.

Термоводородная обработка позволяет расширить возможности управления структурой, фазовым составом и свойствами титановых сплавов, совершенствуя технологические процессы производства полуфабрикатов, деталей и конструкций за счет таких эффектов как [19, 58, 67, 70, 71]:

а) снижение напряжения течения металла при горячей пластической деформации, диффузионной сварке, компактировании порошков и гранул в несколько раз;

б) увеличение предельных степеней деформации до появления первой трещины в определенном интервале температур;

- в) возможность преобразования грубых пластинчатых структур в более благоприятные мелкозернистые и глобулярные;
- г) уменьшение усилий резания и повышение ресурсности инструмента;
- д) улучшение условий адгезии;
- е) уменьшения окисляемости титановых сплавов за счет создания защитной водородной атмосферы.

1.3.1 Наводороживающий отжиг титановых сплавов

Введение водорода в титан и его сплавы возможно как в процессе плавки, так и в литые и деформированные заготовки. А процесс наводороживания титановых сплавов возможен только в твердом состоянии материала. Это связано с относительно низкой растворимостью водорода в жидком титане (0,1 % масс.) при температуре плавления и давлении 0,1 МПа (1 атм.). Оптимальными концентрациями водорода в титановых сплавах при разработке большинства технологических процессов водородной технологии считаются 0,3 – 0,6 %. Вследствие этого, для введения такого количества водорода в жидкий титан необходимо создать очень большое давление атмосферы водорода в процессе плавки, порядка 0,9 – 3,6 МПа (9 – 36 атм.), что практически неосуществимо [72]. Исходя из этого, титан и его сплавы наводороживают в твердом состоянии.

Введение водорода в твердый титан возможно вне зависимости от агрегатного состояния и вида первого. Так, например, титан и его сплавы активно поглощают водород из соляной, серной кислоты, водяного пара, углеводородов, гидридов [31]. Однако вследствие трудностей контроля концентраций введенного водорода и замедления процессов его поглощения из-за образования оксидной пленки на поверхности образцов, наводороживание титана в указанных средах является нецелесообразным.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов дополнительного легирования титановых сплавов водородом является метод Сивертса [58]. В основе этого метода лежит наводороживание в среде

газообразного молекулярного водорода, где исключен контакт образца с кислородом, что позволяет оптимизировать скорость процесса насыщения и контролировать концентрации введенного в образцы водорода. Основной особенностью насыщения водорода в установке Сивертса, устройство и принцип работы которой будут подробно описаны в главе 2 «Объекты и методы исследования», является обратимое равновесие между внутренним давлением в твердом растворе и внешним давлением газообразного водорода, которое устанавливается при температурах ниже 400 °С. Это позволяет изменять концентрацию водорода в образце, изменяя внешнее давление. Исходя из этого, главным преимуществом данного метода является контроль вводимого водорода по давлению водорода в установке и обеспечение максимально точного введения заданных концентраций в образцы.

В установке Сивертса между металлом и молекулярным водородом устанавливается равновесное давление, соответствующее уравнению Бореллиуса [12]:

$$p = \psi C^2 e^{\frac{\Delta\bar{H}}{RT}} \quad (1.9)$$

где:

ψ – 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 преобразуется в закон Сивертса:

$$C = const \sqrt{p} \quad (1.10)$$

Исходя из того, что давление в стандартной установке Сивертса не может превышать 0,1 МПа и процесс поглощения водорода сопровождается разогревом

поверхности, то наводороживание до относительно больших концентраций водорода проводят в несколько этапов. В противном случае единовременное введение больших количеств водорода может привести к пережогу.

При реализации водородных технологий необходимо помнить что, в результате очень высокой диффузионной подвижности атомы водорода скапливаются в плоскостях скольжения и двойникования. Это затрудняет перемещение дислокаций и приводит к ухудшению деформационной способности металла [31]. Образование γ - гидридов в виде пластин вдоль наиболее плотноупакованных плоскостей в результате пересыщения α - фазы водородом полностью тормозит движение дислокаций. Это приводит к хрупкому разрушению материала по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей вследствие их слабого сцепления.

Данное явление получило название: водородная хрупкость. Наиболее склонными к водородной хрупкости оказались α - и псевдо - α - титановые сплавы, ввиду малой объемной доли β - фазы.

Также следует учитывать, что скорость поглощения водорода титановыми сплавами напрямую зависит от температуры наводороживающего отжига. Оптимальными температурами насыщения титановых сплавов водородом являются 750 - 850 °С. При данных температурах наблюдается наибольшая начальная скорость поглощения водорода. При более высоких температурах скорость снижается из-за увеличения равновесного давления водорода, а при более низких - из - за снижения диффузионной подвижности водорода в титане.

1.3.2 Влияние дополнительного легирования водородом на фазовые превращения в титановых сплавах

Процессы формирования структур наводороженных титановых сплавов при различных видах термического воздействия определяются механизмом и кинетикой превращений, которые испытывает водородосодержащая β - фаза [58].

Следует также отметить, что на кинетику распада β - фазы оказывает влияние ее $[Mo]$ эквивалент и коэффициент K_β . В случае если $[Mo] < 11$ и $K_\beta < 1$, то кинетику распада β - фазы на начальных стадиях определяет перераспределение атомов водорода, а если $K_\beta > 1$, то для начала распада β - фазы необходимо еще перераспределение легирующих элементов с образованием обедненных и обогащенных ее объемов.

Формирование структур наводороженных титановых сплавов в процессе непрерывного охлаждения зависит не только от температуры нагрева, но и от скорости охлаждения.

При охлаждении со скоростью выше первой критической ($v_{кр}^1$) формируется структура, которая содержит в себе метастабильные фазы, химический состав которых соответствует составу исходной β - фазы. Зарождение новых фаз при этом происходит сдвиговым путем гомогенно, а формирование конечной структуры протекает по бездиффузионному механизму и мартенситной кинетике путем движения когерентной межфазной границы [19]. Данная структура может быть представлена α' - или α'' - мартенситом в зависимости от режима наводороживания и концентрации введенного водорода.

При скорости охлаждения ниже второй критической ($v_{кр}^2$) зарождение и формирование равновесных фаз происходит уже гетерогенно - сдвиговым путем. В данном случае рост новых фаз контролируется диффузией и происходит путем перемещения некогерентной границы, а сформировавшаяся структура представлена фазами равновесного состава - α_p и/или β_p .

Переход от гомогенного к гетерогенному зарождению происходит при уменьшении скорости охлаждения в интервале скоростей от $v_{кр}^1$ до $v_{кр}^2$, при этом мартенситный механизм роста фаз сменяется диффузионным.

Реализация обоих механизмов зарождения и роста фаз приводит к химической неоднородности β - фазы (β_n) и продуктов её распада ($\alpha_n, \alpha_n'', \alpha_n'$). При уменьшении скорости охлаждения по сравнению с $v_{кр}^1$ эта неоднородность

усиливается и достигает максимума, а при приближении к $v_{кр}^2$ постепенно снижается.

Исходя из результатов исследований, проведенных авторами [58], следует, что дополнительное легирование титановых сплавов водородом приводит к интенсивному снижению критических скоростей охлаждения.

Так, например, структура сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn с исходным содержанием водорода после охлаждения со скоростью 250 К/с представлена α' - мартенситом. С уменьшением скорости охлаждения до 100 К/с происходит переход механизма превращения β - фазы от сдвигового к промежуточному и α' - мартенсит становится неоднородным по химическому составу. При дальнейшем уменьшении скорости охлаждения происходит формирование неоднородных по химическому составу α_H - и β_H - фаз. Понижение скорости охлаждения до 5 К/с (охлаждение на воздухе) и менее вызывает процессы упорядочения в микрообъемах α - фазы. И уже при скоростях охлаждения менее 0,5 К/с структура сплава представлена ($\alpha + \beta + \alpha_2$) - фазами с однородной по химическому составу β - фазой (рисунок 1.13) [73].

При легировании сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn водородом происходит снижение $v_{кр}^1$ и $v_{кр}^2$ охлаждения (см. рисунок 1.13). Так, например, при скоростях охлаждения выше $v_{кр}^1$ и концентрациях водорода от 0,003 до 0,1 %, структура сплава представлена α' - фазой. В интервале 0,1 – 0,6 % Н - ($\alpha'' + \beta$), а при содержании водорода более 0,6% структура сплава представлена β - фазой. При охлаждении сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn с содержанием водорода 0,1 – 0,6% со скоростями ниже $v_{кр}^1$ происходит формирование из β - фазы по промежуточному механизму неоднородных по составу α'' , α_H и β_H - фаз. В сплаве с 0,3 и 0,4% Н фаза α_2 образуется при меньших скоростях охлаждения по сравнению со сплавом с большим или меньшим содержанием водорода. В сплаве с концентрацией водорода более 0,6 % при охлаждении со скоростями меньшими 0,5 К/с выделяется гидрид TiH₂, вызванный образованием α_2 - фазы, обогащенной алюминием.

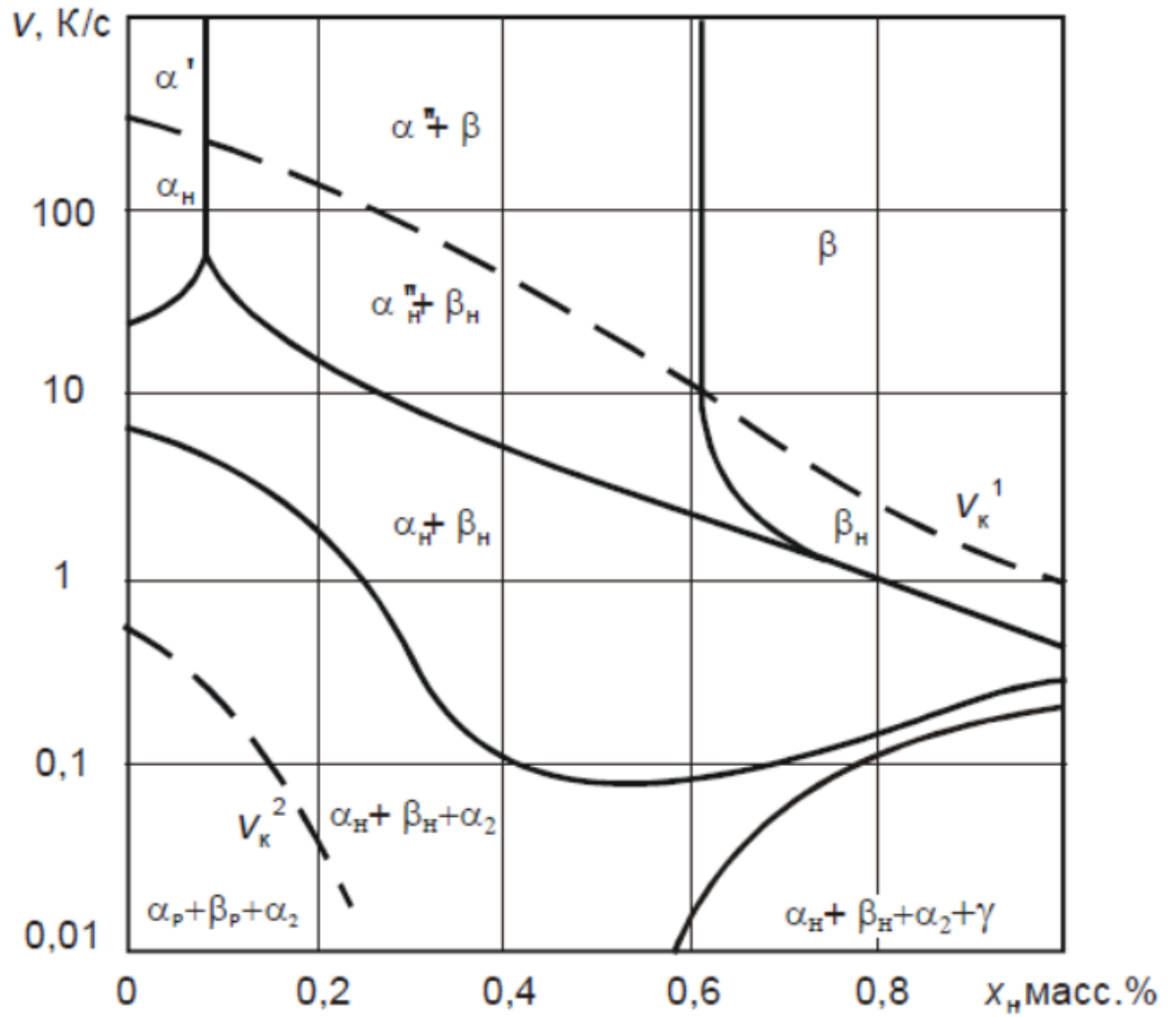


Рисунок 1.13 - Диаграмма «фазовый состав - концентрация водорода - скорость охлаждения» для сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn [58]

При закалке титановых сплавов из β - фазы формируются α' , α'' - мартенсит, и происходит мартенситное превращение особого рода $\beta \rightarrow \omega$ [6, 7, 19]. Дополнительное легирование водородом повышает термодинамическую стабильность β - титана, снижая температуры начала и конца мартенситного превращения и увеличивая температурный интервал прямого и обратного мартенситного превращения. Гидрирование псевдо - α и $\alpha + \beta$ - сплавов приводит к тому, что при закалке из β - области образуется α'' - мартенсит вместо α' . Это обусловлено сильным β - стабилизирующим действием водорода.

Например, в сплаве Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn при закалке из β - области и содержании водорода от 0,1 до 0,6 % формируется ($\alpha'' + \beta$) структура (рисунок 1.14) [73]. Кроме того, увеличение концентрации водорода повышает температуру разупорядочения α_2 - фазы на 50 °С. При закалке с температуры ниже температуры полиморфного превращения в структуре сплава присутствует первичная α - фаза. Закалка сплава с содержанием водорода более 0,6 % с температур ниже 800 °С сопровождается диффузионно - кооперативным фазовым превращением с образованием γ - гидроксида (рисунок 1.14).

1.3.3 Влияние водорода на объемные эффекты фазовых превращений в титановых сплавах

Объемный эффект превращения - размерное несоответствие фаз в титановых сплавах - прежде всего характеризуется величиной упругой энергии α/β межфазной границы. Эта величина определяется атомными объемами исходной и новой фаз.

Водород, преимущественно растворяясь в β - фазе, увеличивает ее атомный объем (Ω_β), в то время как атомный объем α - фазы (Ω_α) практически не меняется, т. к. растворимость водорода в ней мала. Применительно к титану и его сплавам объемный эффект превращения (Δ) рассчитывается по соотношению:

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} = \frac{\Omega_\alpha - \Omega_\beta}{\Omega_\beta} \cdot 100\% \quad , \quad \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Omega_\beta - \Omega_\alpha}{\Omega_\alpha} \cdot 100\% \quad (1.11)$$

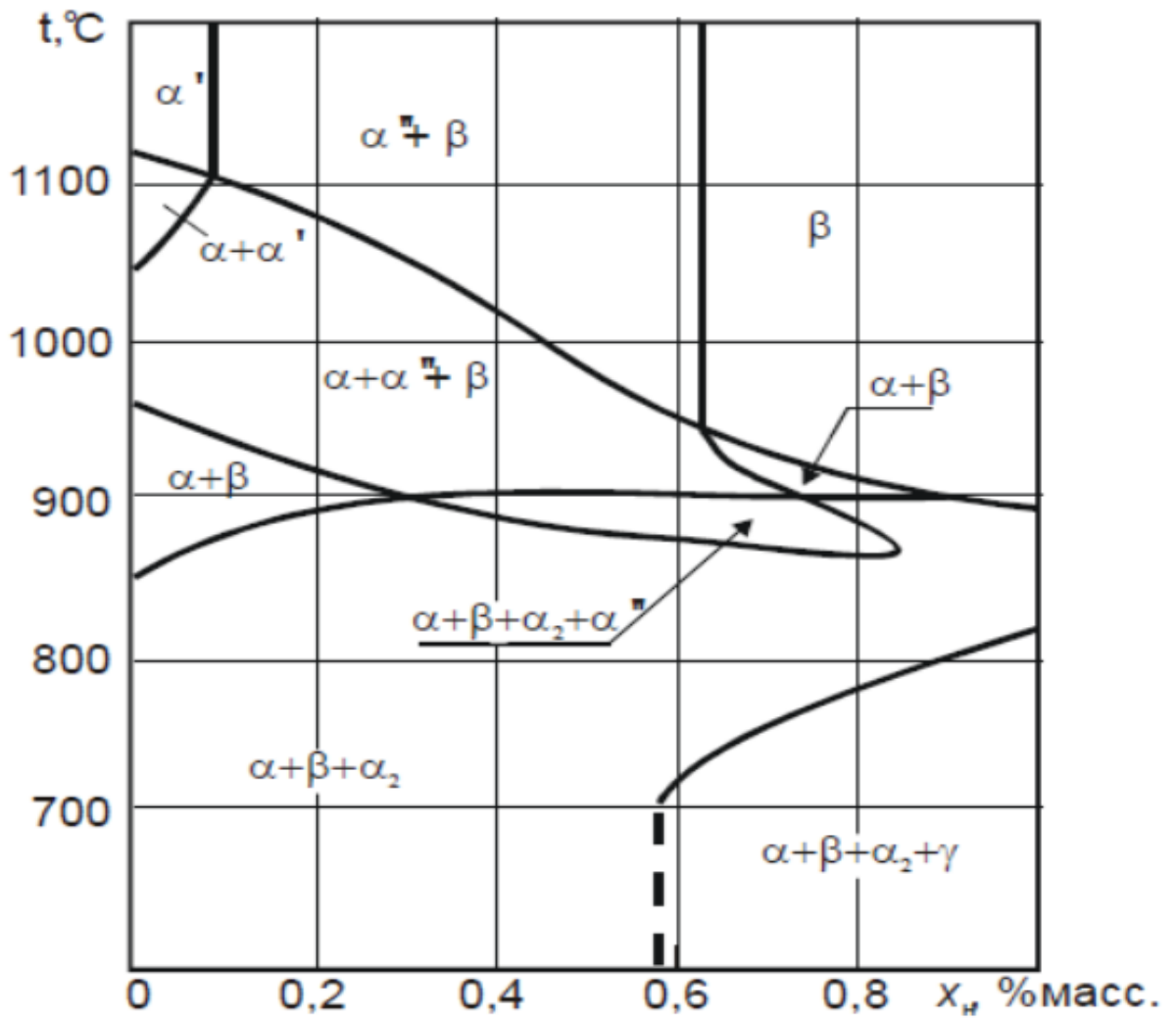


Рисунок 1.14 - Диаграмма фазового состава закаленного сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn, легированного водородом [73]

где Ω_α и Ω_β - атомные объёмы α - и β - фаз.

Атомные объёмы α - и β - фаз рассчитываются исходя из параметров их решеток, полученных по результатам рентгеноструктурного анализа:

$$\Omega_\alpha = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^2 c, \quad \Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2} \quad (1.12)$$

При наводороживании титановых сплавов происходит существенное изменение объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения по абсолютному значению. Например, при легировании $\alpha + \beta$ - титановых сплавов водородом до концентраций 0,3 % происходит рост атомного объема β - фазы и уменьшение объемного эффекта превращения. При повышении концентрации водорода происходит рост объемного эффекта по модулю и он становится отрицательным. Это происходит из - за выделения γ - и/или δ - гидридов в следствии пересыщения α - и β - фаз водородом, которые сопровождаются значительными объемными эффектами из - за разницы плотностей гидридов и титана. Аналогичные закономерности выявлены и при легировании псевдо - α - титановых сплавов водородом [58, 59].

Дополнительное легирование титановых сплавов водородом позволяет изменять знак и влиять на величину объемного эффекта $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения от 10 до 17 %. Это создает возможности управления структурообразованием и формирования новых структур и свойств титановых сплавов. Известно, что при малых объемных эффектах фазовых превращений происходит зарождение и рост новой фазы в глобулярной форме, а при больших - формирование пластинчатой структуры.

1.3.4 Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформации титановых сплавов

Введение водорода в титановые сплавы может вызывать как разупрочняющее, так и упрочняющее действие на напряжение течения и сопротивление пластической деформации. Это зависит от ряда факторов, таких

как: режим наводороживания, размер образца, структура материала, скорость, схема, температура деформации, принадлежность сплава к тому или иному классу и т.д. Повышение технологической пластичности титановых сплавов в процессах обработки давлением за счет дополнительного легирования водородом в работах В.К. Носова и Б.А. Колачева получило понятие водородное пластифицирование (ВП) [58, 70]. Данный эффект основан на снижении усилий и/или температуры пластической деформации наводороженных титановых сплавов. В зависимости от соотношения между температурой деформации и температурами начала процессов возврата и рекристаллизации, пластическая деформация делится на холодную, неполную холодную, неполную горячую и горячую деформации [74]. Неполная деформация характеризуется неполнотой протекания процессов, при холодной - возврата, при горячей - рекристаллизации. В большинстве работ авторы заменяют термин «неполная деформация» на «теплая», указывая температурный интервал неполной холодной и неполной горячей деформации [75].

Исходя из анализа результатов исследований, приведенных в работах [58, 70, 76 – 87], можно сделать вывод, что наиболее целесообразно применять ВП для титановых сплавов с низкой технологической пластичностью и высоким сопротивлением деформации. К данной группе сплавов относятся: высокопрочные и сильнолегированные ($\alpha + \beta$) - сплавы, жаропрочные α -, псевдо - α - и ($\alpha + \beta$) - сплавы, высокожаропрочные сплавы на основе α_2 - фазы с повышенным содержанием алюминия и орто - сплавы.

Действие водорода на напряжение течения титановых сплавов зависит от фазовой области, в которой проводится пластическая деформация. Так, например, при деформации в α - области водород оказывает разупрочняющее действие, в β - области - упрочняющее, а в ($\alpha + \beta$) - области могут наблюдаться оба этих эффекта.

Для высокопрочных ($\alpha + \beta$) - сплавов наибольший эффект ВП проявляется в условиях холодной деформации. Несмотря на высокое содержание β - стабилизаторов (V, Mo), пластичность этих сплавов в нормальных условиях достаточно низкая. Это связано с тем, что даже при небольших степенях деформации (5 – 10%) происходит распад механически нестабильной β - фазы с

образованием α'' - мартенсита, что и приводит к разрушению. Водород стабилизирует β - фазу, предотвращая $\beta \rightarrow \alpha''$ - превращение, что приводит к повышению пластичности сплавов [75].

Повышение технологической пластичности жаропрочных титановых сплавов обеспечивается легированием β - стабилизирующими элементами, такими как ванадий, молибден, ниобий. Это приводит к снижению температуры полиморфного превращения и позволяет получить достаточно большое количество более пластичной, по сравнению с α - фазой, β - фазы при более низких температурах и тем самым снизить температуры деформации. Однако данный способ увеличения технологической пластичности снижает жаропрочность этих сплавов. В данном случае целесообразным будет применение ВП для снижения усилий при горячей деформации жаропрочных титановых сплавов, в частности, в изотермических условиях [67, 76]. Временное легирование водородом позволяет сделать жаропрочные титановые сплавы легкодеформируемыми, а при последующей дегазации восстанавливает их жаропрочные свойства.

Исследование влияния дополнительного легирования водородом на деформируемость отечественного жаропрочного ($\alpha + \beta$) - титанового сплава ВТ9 авторы работ [70, 88] проводили на образцах $\varnothing 13 \times 18$ при изотермической осадке в интервале температур 700 – 950 °С со скоростями деформации ϵ_0 , равными $9,2 \cdot 10^{-3}$, $4,6 \cdot 10^{-2}$ и $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Концентрация водорода в образцах составила 0,003; 0,2; 0,36 %. Установлено, что водород приводит к снижению предела текучести сплава в интервале температур 700 – 900 °С. Например, удельное усилие осадки при степени деформации 70 % у образца с содержанием водорода 0,36 % при 800 °С такое же, как и у образца с исходным содержанием водорода при 900 °С. А при температуре 950 °С и скорости деформации $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ предел текучести сплава с 0,003; 0,2 и 0,36 % составляет 82, 55 и 74 МПа, соответственно.

Деформация титановых сплавов на основе интерметаллидов титана, в частности на основе α_2 - фазы, затруднена ввиду высокого содержания в них алюминия. Несмотря на протекающие в них разупрочняющие процессы полигонизации и рекристаллизации в процессе горячей пластической деформации,

данные сплавы являются труднодеформируемыми ввиду низкой пластичности α_2 - фазы и высокого модуля упругости. При формоизменении данной группы сплавов в изотермических условиях требуются более высокие температуры деформации и дорогостоящие материалы инструмента, такие как высокожаропрочные сплавы на никелевой основе. Все это существенно повышает стоимость технологий производства. Применение ВП к данной группе сплавов позволит снизить температуры деформации за счет снижения температуры полиморфного превращения и повышения технологической пластичности [75].

По данным работ [58, 71, 75] температуры $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta) \rightarrow \beta$ - перехода сплава Ti-9Al с исходным содержанием водорода составляют 1065 и 1090 °С, соответственно. Дополнительное легирование сплава водородом до концентрации 0,1 % снижает температуры переходов до 910 и 980 °С, а при содержании в сплаве 0,4 % H двухфазная $\alpha + \beta$ - область наблюдается в интервале температур 915 – 320 °С. На рисунке 1.15 показаны результаты испытаний цилиндрических образцов на осадку литого сплава Ti-9Al с различным содержанием водорода.

Деформация образцов сплава Ti-9Al с исходным содержанием водорода при температурах однофазной β - области (1150 – 1200 °С) происходит без образования трещин до высоких степеней. Однако с понижением температуры до 1000 °С происходит разрушение образцов при степени деформации 50 %. Дополнительное легирование водородом до концентрации 0,1 % позволяет деформировать образцы при температуре 1000 °С до 80 - 90 % без разрушения. Дальнейшее увеличение концентрации водорода до 0,15 - 0,3 % в еще большей степени повышает технологическую пластичность сплава. Так, например, легирование 0,3 % H снижает удельные усилия осадки сплава в 6 раз при 1000 °С и степени деформации 50 %.

В монографии [58] приводятся результаты исследования влияния водорода на технологическую пластичность $\alpha + \alpha_2$ - титанового сплава при горячей пластической деформации (рисунок 1.16).

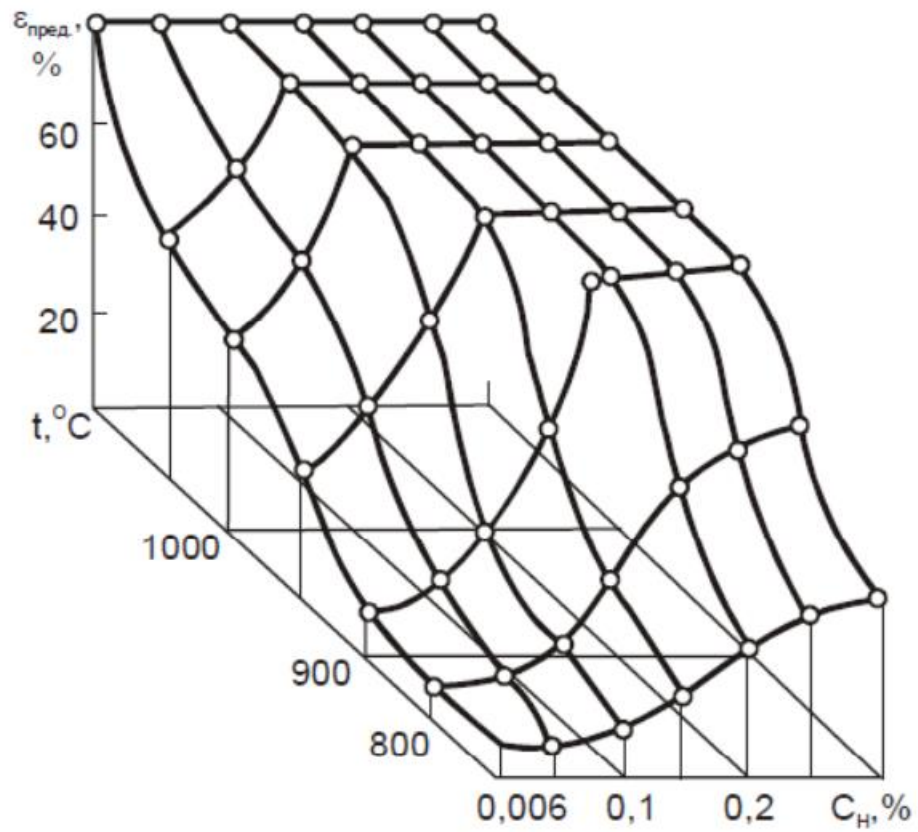


Рисунок 1.15 - Влияние температуры и содержания водорода на предельную степень деформации при осадке ($\epsilon_{пр}$) сплава Ti-9Al при начальной степени деформации $\epsilon_0 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [70]

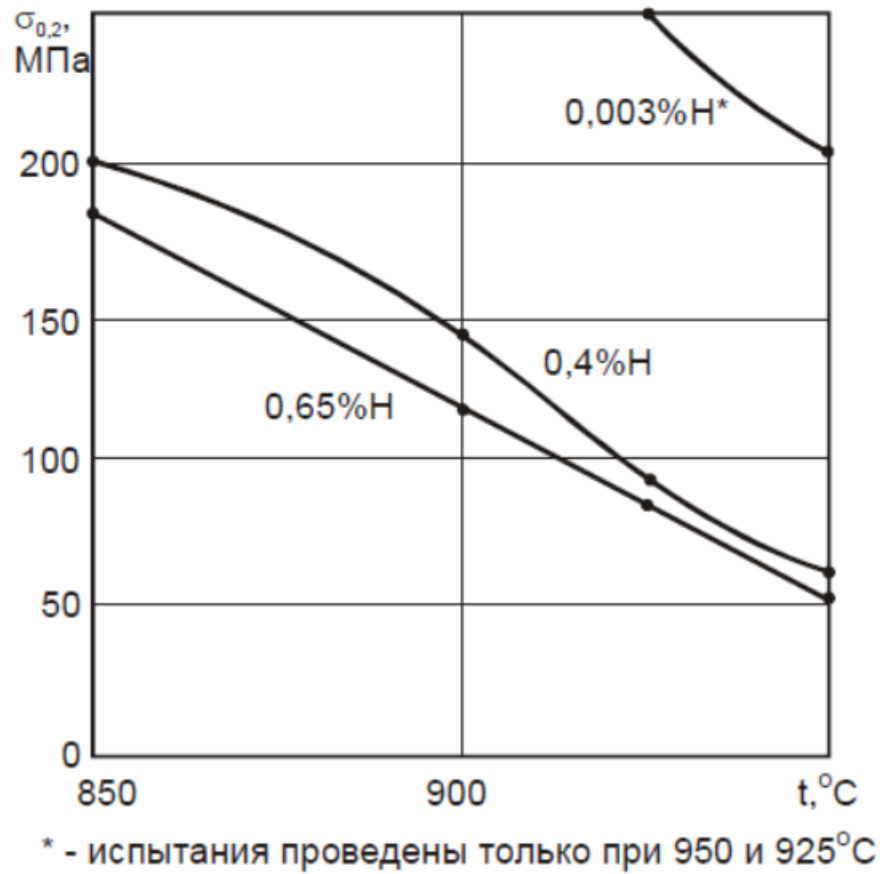


Рисунок 1.16 - Влияние температуры на условный предел текучести сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn с содержанием 0,003; 0,4 и 0,65 % водорода [58]

Образцы сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn после вакуумного отжига при 1200 °С (β - область - имитации литой структуры) подвергали изотермической осадке при температурах 850, 900, 925 и 950 °С и скорости деформации $\epsilon_0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Введение 0,4 и 0,65 % позволило осадить образцы до максимально возможной для используемого оборудования степени деформации 60 % без образования трещин. Из рисунка 1.16 видно, что водород приводит к снижению предела текучести сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn при всех температурах деформации.

Кривые зависимости удельных усилий осадки от степени деформации ($q - \epsilon$) при всех температурах и концентрациях водорода имеют достаточно схожий характер (рисунок 1.17). Максимальный спад удельных усилий осадки наблюдается при степенях деформации от 20 до 40 %, за исключением сплава с 0,65 % H при температуре деформации 950 °С (кривая 1 на рисунке 1.17).

При дальнейшем увеличении степени деформации происходит упрочнение сплава, связанное с процессами деформационного упрочнения. Максимальную технологичность сплав показывает при температуре 950 °С и концентрации водорода 0,3 %.

Из рисунка 1.17 видно, что дополнительное легирование водородом позволяет снизить температуру деформации сплава на 100 °С (линии 3, 7, 8). Так, деформация сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn с исходным содержанием водорода при температуре 950 °С и сплава с 0,4 и 0,65 % H при 850 °С проходит в практически одинаковых силовых условиях. А введение в сплав 0,65 % H снижает удельные усилия осадки сплава до 90 - 100 МПа при температуре деформации 900 °С. Оптимальные условия деформации сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn ($C_H = 0,4 \%$ $T_{\text{деф}} = 925 \text{ °С}$) авторам реализовать не удалось ввиду низкой стойкости штампов из сплава ЖС6К при данной температуре.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что дополнительное легирование водородом позволяет проводить изотермическую штамповку $\alpha + \alpha_2$ - сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn при температурах 850 - 900 °С, что соответствует режимам деформации промышленных конструкционных $\alpha + \beta$ - сплавов.

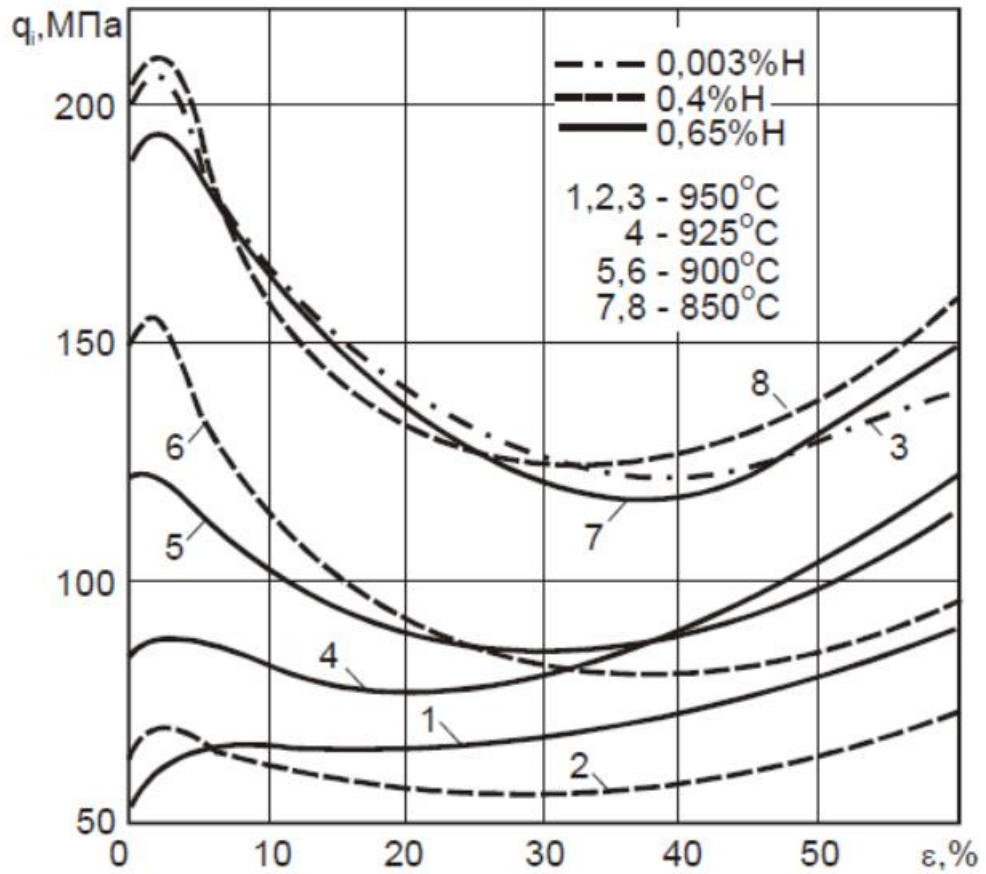


Рисунок 1.17 - Зависимость удельных усилий осадки сплава Ti-9Al-1Mo-3Zr-4Sn с 0,003; 0,4 и 0,65 % водорода от степени деформации при различных температурах [58]

Таким образом, повышение содержания водорода в титановых сплавах оказывает на механизм их деформации такое же влияние, как и повышение температуры деформации [89].

Кроме того, уникальность применения водородного пластифицирования заключается в возможности удаления водорода из титановых сплавов после деформации до безопасных концентраций посредством последующего вакуумного отжига, а также в восстановлении и даже улучшении их механических свойств.

1.3.5 Закономерности формирования структуры титановых сплавов при вакуумном отжиге

Заключительным этапом применения водородных технологий в процессе обработки титановых сплавов является вакуумный отжиг (В.О.) [53, 58]. В.О. направлен на снижение содержания водорода в титановых сплавах до безопасных концентраций для предотвращения развития водородной хрупкости в процессе их эксплуатации. Конечная концентрация водорода должна быть в 1,5 - 3 раза меньше критической, которая не превышает, как правило, 0,01% для всех промышленных титановых сплавов.

Удаление водорода при вакуумном отжиге происходит за счет:

- а) диффузии водорода из объема металла к его поверхности;
- б) перехода атомов водорода из объема металла на его поверхность;
- в) образование молекул водорода;
- г) переноса водорода в газовом пространстве печи под действием градиентов давления, создаваемых вакуумными насосами.

Температура вакуумного отжига определяется конкретным режимом термоводородной обработки и заданным конечным структурным состоянием материала. Она должна превышать температуру растворения оксидной пленки, препятствующей диффузии водорода на поверхность (550 – 600°C) и в большинстве случаев быть ниже температуры полиморфного превращения (A_{c3}). Это связано с снижением пластических свойств и сопротивления усталости,

вызванном формированием β - превращенной пластинчатой структуры в процессе охлаждения из β - области [72].

Время выдержки в процессе В.О. зависит от ряда факторов, таких как: начальная концентрация водорода, геометрия отжигаемых полуфабрикатов, мощность откачных систем и т.д. Наиболее интенсивное выделение водорода из титановых сплавов происходит в начальные моменты дегазации. Термоциклирование, применение ступенчатого вакуумного отжига или удаление водорода в потоке аргона поможет избежать осложнений данного процесса [40, 53, 58]. Все эти особенности следует учитывать при разработке режимов В.О.

Помимо снижения содержания водорода, вакуумный отжиг решает задачи структурообразования в титановых сплавах.

Формирование фазового состава и структуры титановых сплавов зависит не только от температуры, но и от изменения концентрации водорода в процессе вакуумного отжига. Так, в процессе дегазации термодинамически стабилизированные водородом фазы претерпевают превращения при непрерывно изменяющейся концентрации водорода. При этом перераспределение легирующих элементов не успевает пройти полностью и это приводит к формированию структур, которые практически невозможно получить стандартными методами обработки.

Правильно разработанный или подобранный режим вакуумного отжига позволяет изменять конечную структуру и получать принципиально новые типы структур, которые обеспечат требуемый уровень физико - механических и эксплуатационных свойств изделий.

Основываясь на изученных закономерностях и возможностях практической реализации, авторами работы [58] было выделено 5 базовых схем термоводородной обработки (рисунок 1.18), основанных на управлении механизмами фазовых превращений в титановых сплавах, легированных водородом.

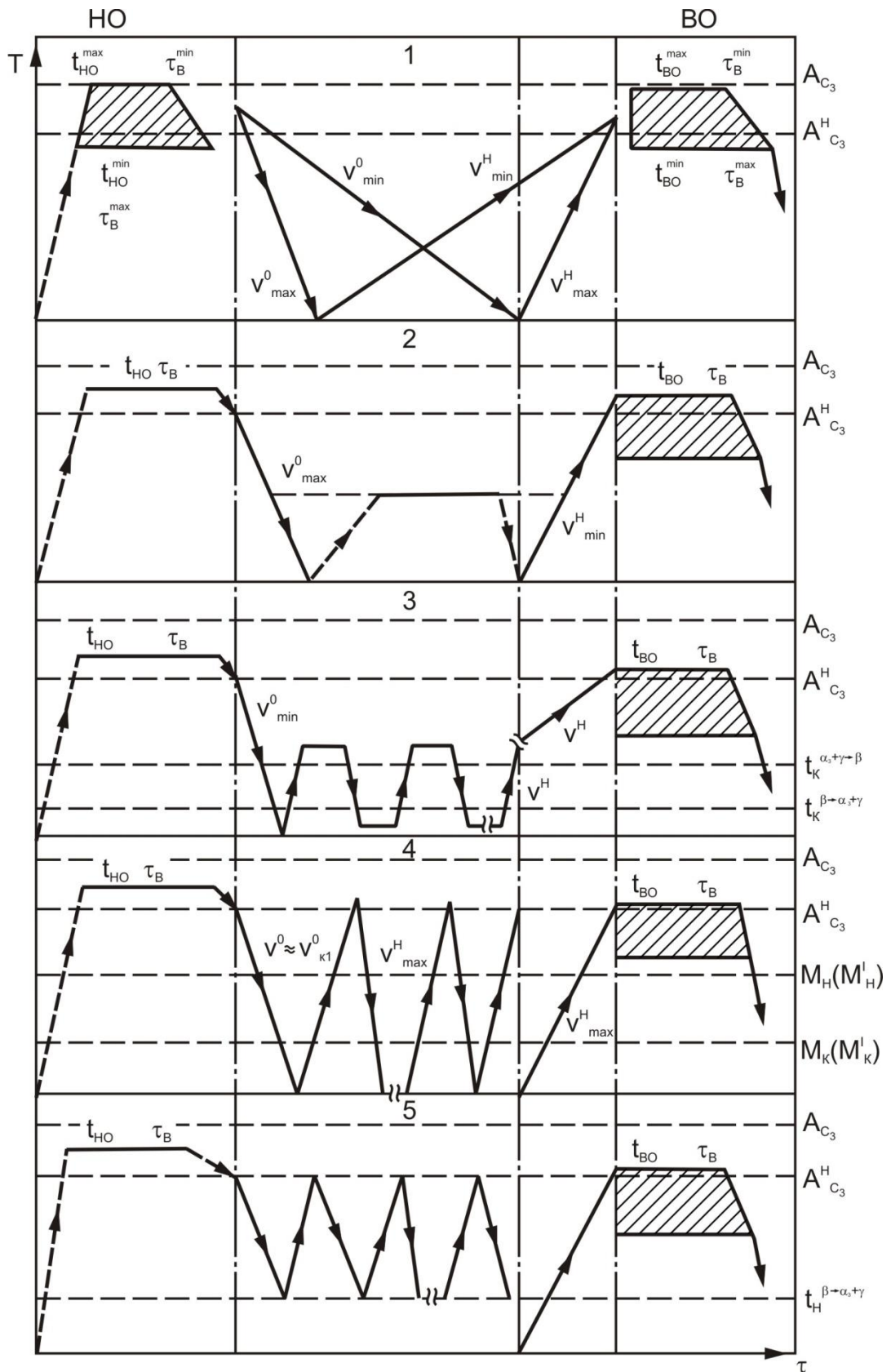


Рисунок 1.18 - Принципиальные схемы ТВО, основанные на управлении механизмом различных фазовых превращений в сплавах на основе титана [58]

1. Схема основана на атермическом распаде водородосодержащей β - фазы. В зависимости от класса сплава, распад β - 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 β - зерна при наводороживающем ($Ac_3^H < t_{н.о.} < Ac_3$) и вакуумном отжиге ($Ac_3^H < t_{в.о.} < Ac_3$). При этом $V_{max}^{(0)}$ должна соответствовать V_{min}^H , а $V_{min}^{(0)} - V_{max}^H$. Необходимо учитывать, что полученная при данном режиме микроструктура может быть недостаточно однородна вследствие протекания фазовых превращений в атермических условиях.

2. Схема, направленная на фиксацию максимального количества метастабильной β - фазы в структуре с последующим старением при температурах 400 – 550 °С в печах с воздушной атмосферой или в вакууме. Это позволяет получить дисперсную и однородную структуру и провести гетерогенизацию структуры даже однофазных α - сплавов.

3. Схема, основанная на протекании эвтектоидного распада β - фазы, термоциклирование (многократное проведение) которого приводит к накоплению большого количества дефектов кристаллического строения, которые инициируют гетерогенный распад и процессы рекристаллизации. При этом, для реализации эвтектоидного превращения должна быть максимально возможная концентрация водорода, а скорости нагрева и охлаждения - достаточными для реализации прямого и обратного эвтектоидного превращения. Температура последующего вакуумного отжига при данном режиме должна быть не слишком высокой, чтобы не допустить рост зерна.

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. Реализация данного способа возможна только при $\beta \leftrightarrow \alpha'$ - превращении, для которого характерно

появление большого числа аккомодационных дислокаций. Поэтому для предотвращения реализации мартенситного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha''$ концентрация водорода выбирается исходя из максимального снижения $A_{C_3^H}$ и M_n . При реализации данного режима термоводородной обработки скорость охлаждения до комнатной температуры должна быть близка к $V_{кр}^{(1)}$.

5. Схема, основанная на многократно реализуемом $\beta \leftrightarrow \alpha$ - превращении. Температура нагрева, скорости нагрева и охлаждения должны обеспечить мартенситное зарождение и диффузионный рост зародыша новой фазы. ТВО по этой схеме позволяет решать те же задачи, что и по схеме 4, но при более «мягких» температурно - скоростных режимах.

Каждая из схем ТВО может быть реализована самостоятельно, однако при их сочетании возможно получение наиболее эффективных конечных результатов.

1.4 Вакуумное ионно - плазменное азотирование титановых сплавов

В настоящее время одной из наиболее перспективных и целесообразных технологий модифицирования поверхности сплавов на основе титана и алюминидов титана является вакуумное ионно - плазменное азотирование.

Процесс ионного азотирования в плазме тлеющего разряда включает стадии вакуумирования, катодной очистки, нагрева тлеющим разрядом, азотирования и охлаждения [90]. Катодное распыление активирует поверхность и разрушает оксидные пленки. Данные процессы происходят в течение 5 – 6 минут при напряжении 1100 – 1400 В и давлении 13,3 – 26,6 Па. За счет тлеющего разряда между катодом (деталью) и анодом происходит бомбардировка поверхности катода ионами газа, что приводит к ее разогреву до температуры насыщения. При этом давление газа в рабочей камере может колебаться от 0,8 – 1,2 кПа до 0,2 – 13 ГПа [91].

Основными преимуществами ионной обработки материалов являются:

– высокая скорость насыщения и значительное сокращение общего времени процесса, получение диффузионных слоев заданного состава и строения,

возможность регулирования процессов за счет постепенной контролируемой подачи активных ионов;

- возможность обработки пассивирующихся материалов;
- высокая экономическая эффективность процесса, повышенный коэффициент использования электроэнергии, а также насыщающих газов;
- нетоксичность процесса, соответствие требованиям по охране окружающей среды.

Вследствие возможности интенсификации процессов насыщения азотом при данном методе, для титана и его сплавов применяют низкотемпературное ионное азотирование (500 – 800 °С) [92]. Контролируя подачу азота, возможно уменьшение количества нитридов в поверхностных слоях, что приводит к снижению хрупкости упрочненного слоя. Однако данный метод обработки имеет ряд недостатков [90, 93, 94]:

1) проведение процесса термодиффузионного азотирования при повышенных температурах приводит к структурным изменениям в объеме изделия, что ухудшает его комплекс механических свойств;

2) повышенные температуры в процессе азотирования приводят к изменению микрогеометрии поверхности, что делает невозможным применение данной технологии в качестве финишной обработки готовых деталей;

3) из-за низких показателей адгезионной прочности конденсационных нитридных покрытий, в процессе эксплуатации готовых изделий происходит их отслоение;

4) использование низкотемпературного ионного азотирования требует длительных выдержек (не менее 5 часов).

В МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского совместно с ОАО «НИАТ» был разработан метод вакуумной ионно-плазменной обработки поверхности. Он позволяет соединить в модифицированной установке «Булат» ионно-вакуумное азотирование и нанесение нитридных покрытий на поверхность изделий. Реализация данного метода позволяет снизить температуру процесса до 500 – 600 °С, а продолжительность поверхностной обработки до 1 часа. Данная обработка

происходит в среде аргона или азота (20 % N + 80 % Ar), давление в камере достигается в $3 \cdot 10^{-3}$ Па [95].

Процесс вакуумной ионно - плазменной обработки поверхности основан на трех основополагающих факторах:

1. Реакция в насыщающей среде - на данной стадии происходит два процесса: насыщение поверхности изделия элементами азота и их диффузия;
2. Реакция на границе фаз - адсорбция активных частиц, образующихся в поверхностном слое насыщения;
3. Диффузия - перемещение адсорбированных частиц вглубь металла.

Формирование модифицированных поверхностей титановых сплавов происходит в несколько стадий [96]. После активации поверхности изделий адсорбированные ионы азота диффундируют вглубь металла. Вследствие этого формируются диффузионные слои, отличающиеся друг от друга фазовым составом и степенью легирования отдельных фаз азотом. Протяженность этих слоев зависит от типа структуры, ее адсорбционной способности [97] и от скорости диффузии атомов азота. Например, скорость диффузии атомов азота в решетке α - фазы на несколько порядков ниже, чем в β - фазе. Однако его растворимость в α - фазе намного выше, чем в β - фазе. Это инициирует $\beta \rightarrow \alpha$ - превращение или образование нитридов титана Ti_2N (ϵ - фаза) и TiN (δ - фаза) [98].

Применение вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) позволяет существенно изменять физико - химические свойства поверхности титановых сплавов за счет структурных превращений при температурах, не превышающих 600 °С. Это приводит к формированию градиентной поверхностной структуры титановых сплавов, которая по своим свойствам будет обладать повышенной стойкостью к износу, высоким сопротивлением воздействию высокотемпературной окислительной среды, повышенной стойкостью к фреттинг - коррозии, при этом не влияя на основные механические свойства во всем объеме изделий.

1.4.1 Особенности формирования структуры азотированного слоя

Последовательность образования фаз при вакуумном ионно - плазменном азотировании описывается изотермической горизонталью на диаграмме состояния Ti - N (рисунок 1.19) [90].

По окончании процесса ионного азотирования на поверхности титановых сплавов формируется нитридная и диффузионная зона. Поверхностный слой при этом имеет золотистый цвет и обладает высокими значениями микротвердости. Это обусловлено формированием моонитрида титана TiN (δ - фаза) толщиной до 10 мкм. Ниже образуется подслоя промежуточного нитрида Ti₂₋₃N (ϵ - фаза), который проявляется в виде трех сверхструктурных модификаций упорядоченного твердого раствора (ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3). Далее располагается зона твердого раствора азота. С уменьшением этой зоны по мере углубления в материал происходит снижение микротвердости титановых сплавов. Авторами работы [90] была представлена схема изменения фазового состава азотированного слоя при комнатной температуре от поверхности к центру образца: $\delta \rightarrow \delta + \epsilon \rightarrow \alpha + \epsilon \rightarrow \alpha \rightarrow \text{Ti}_\alpha$. Аналогичные закономерности были получены и при исследовании влияния ионного азотирования на титановые псевдо - α - и ($\alpha + \beta$) - сплавы и сплавы на основе интерметаллидов титана.

1.4.2 Влияние вакуумного ионно - плазменного азотирования на твердость и коррозионную стойкость титановых сплавов

Технология низкотемпературного (500 – 650 °С) вакуумного ионно - плазменного азотирования (ВИПА) сплавов на основе титана и его интерметаллидов является одной из наиболее перспективных и целесообразных на сегодняшний день. Она обеспечивает кардинальное повышение микротвердости, износостойкости и сопротивления коррозии готовых изделий. Однако формирование конечных свойств изделий напрямую зависит от выбранного режима данной технологии обработки.

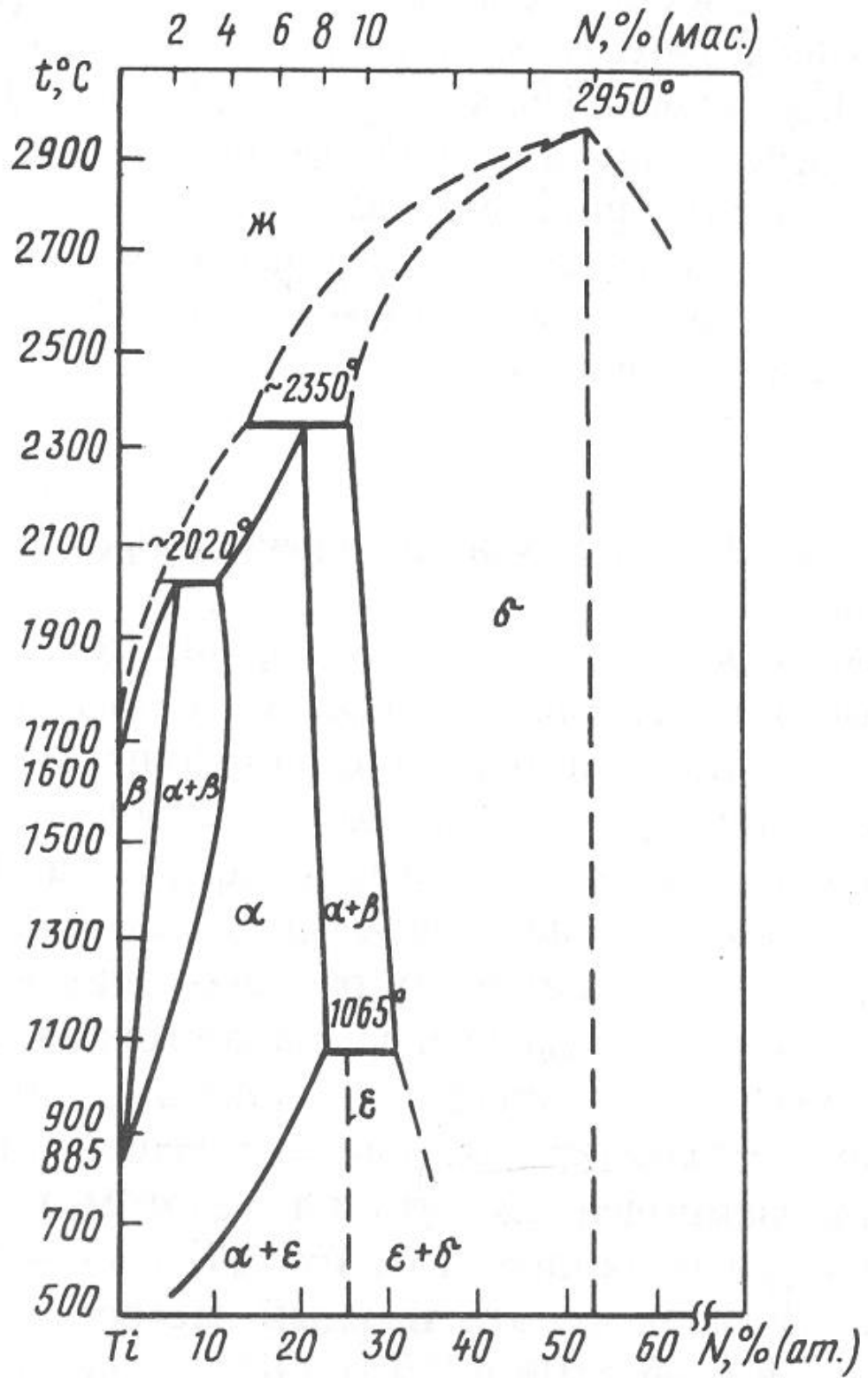


Рисунок 1.19 - Диаграмма состояния системы Ti - N [90]

Автором работы [99] были проведены исследования влияния различных режимов ВИПА на глубину и микротвердость модифицированного поверхностного слоя промышленных титановых сплавов: ВТ1-0, ВТ5, ВТ6, ВТ16, ВТ23 (таблица 1.2). Установлено, что ВИПА при 550 °С нелегированного титана повышает его микротвердость на 180 ед. $HV_{0,05}$, а при 600 °С - на 360 ед. $HV_{0,05}$. Это связано с образованием большего количества нитридов на поверхности образцов при температуре азотирования 600 °С. Микротвердость образцов из сплава ВТ5 увеличивается с 340 ед. $HV_{0,05}$ в исходном состоянии до 520 ед. $HV_{0,05}$ после ВИПА при 550 °С и до 750 ед. $HV_{0,05}$ после ВИПА при 600 °С. Аналогичные закономерности были получены и при исследовании сплавов ВТ6, ВТ16 и ВТ23. ВИПА при 550 °С приводит к увеличению микротвердости образцов из данных сплавов на 170 – 180 ед. $HV_{0,05}$, а при 600 °С - на 300 – 315 ед. $HV_{0,05}$ [94, 99].

Кроме того, автором работы [100] получены аналогичные результаты исследований влияния ВИПА на микротвердость сплава на основе алюминиды титана Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr, представленные в таблице 1.3. Из данной таблицы видно, что все выбранные автором режимы ВИПА приводят к повышению микротвердости образцов.

Кроме того, сильное влияние на формирование структуры и фазового состава азотированного слоя оказывает не только температура и продолжительность процесса, но и исходные состав и структура титановых сплавов. Так, авторы работы [97] пришли к выводу, что более крупные частицы α - фазы способствуют росту количества нитридов и уменьшению глубины приповерхностного слоя. А также с изменением температуры азотирования происходит изменение фазового состава поверхностного слоя. Так, при 550 °С формируется ϵ - нитрид (Ti_2N), а при 600 °С к ϵ - нитридам добавляется δ - нитрид (TiN).

Таблица 1.2 - Влияние режимов ВИПА на фазовый состав, глубину диффузионной зоны (h) и микротвердость поверхности образцов из промышленных титановых сплавов [99].

Сплав	Режим азотирования	Фазовый состав поверх. слоев	h, мкм	HV _{0,05} до азотирования	HV _{0,05} после азотирования	ΔHV _{0,05}
BT1-0	550°C, 60 мин	α+ Ti ₂ N+(TiN)	20	220	400	180
	600°C, 30 мин	α+ Ti ₂ N+TiN	36		580	360
BT5	550°C, 60 мин	α+ Ti ₂ N+(TiN)	20	340	520	180
	600°C, 30 мин	α+ Ti ₂ N+TiN	36		750	410
BT6	550°C, 60 мин	α+β Ti ₂ N+(TiN)	26	355	530	175
	600°C, 30 мин	α+β Ti ₂ N+TiN	50		670	315
BT16	550°C, 60 мин	Ti ₂ N+(TiN)	26	320	500	180
	600°C, 30 мин	α+(β) Ti ₂ N+TiN	54		620	300
BT23	550°C, 60 мин	Ti ₂ N+(TiN)	26	350	520	170
	600°C, 30 мин	α+(β) Ti ₂ N+TiN	54		650	300

Таблица 1.3 - Влияние ВИПА по различным режимам на микротвердость и глубину диффузионной зоны азота образцов сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr [100].

Свойства поверхности	Исходное состояние	После азотирования при температуре, °С	
		600	650
Средняя микротвердость HV _{0,05}	369	539	581
Средняя глубина диффузионной зоны, мкм	-	47	36

В работе [101] были проведены исследования влияния различных режимов ВИПА на коррозионную стойкость титановых сплавов различных классов: VT1-0, VT20, VT6, VT16, VT22. Результаты полученных исследований показали, что ВИПА при 550 °С - 60 мин. и при 600 °С - 30 мин приводит к значительному повышению и смещению в положительную область стационарных потенциалов всех исследуемых сплавов (рисунок 1.20). Это наглядно свидетельствует об улучшении коррозионных свойств сплавов. Кроме того, снижается плотность тока пассивного состояния ($i_{\text{пас}}$) образцов после азотирования по обоим режимам для всех исследуемых сплавов (таблица 1.4). ВИПА при 550 °С приводит к снижению скорости коррозии (ρ_0) всех сплавов в 1,5 – 6,7 раз. Аналогичные закономерности были получены и после ВИПА при 600 °С, кроме сплавов VT20 и VT6. Для них величина ρ_0 практически не изменяется.

Авторы работ [100, 102] получили аналогичные результаты при исследовании титанового сплава Ti-14Al-3Nb-3V-0,5Zr (7115). ВИПА приводит к существенному увеличению стационарного потенциала и снижению плотности тока при испытаниях сплава в 3 % - ном водном растворе NaCl.

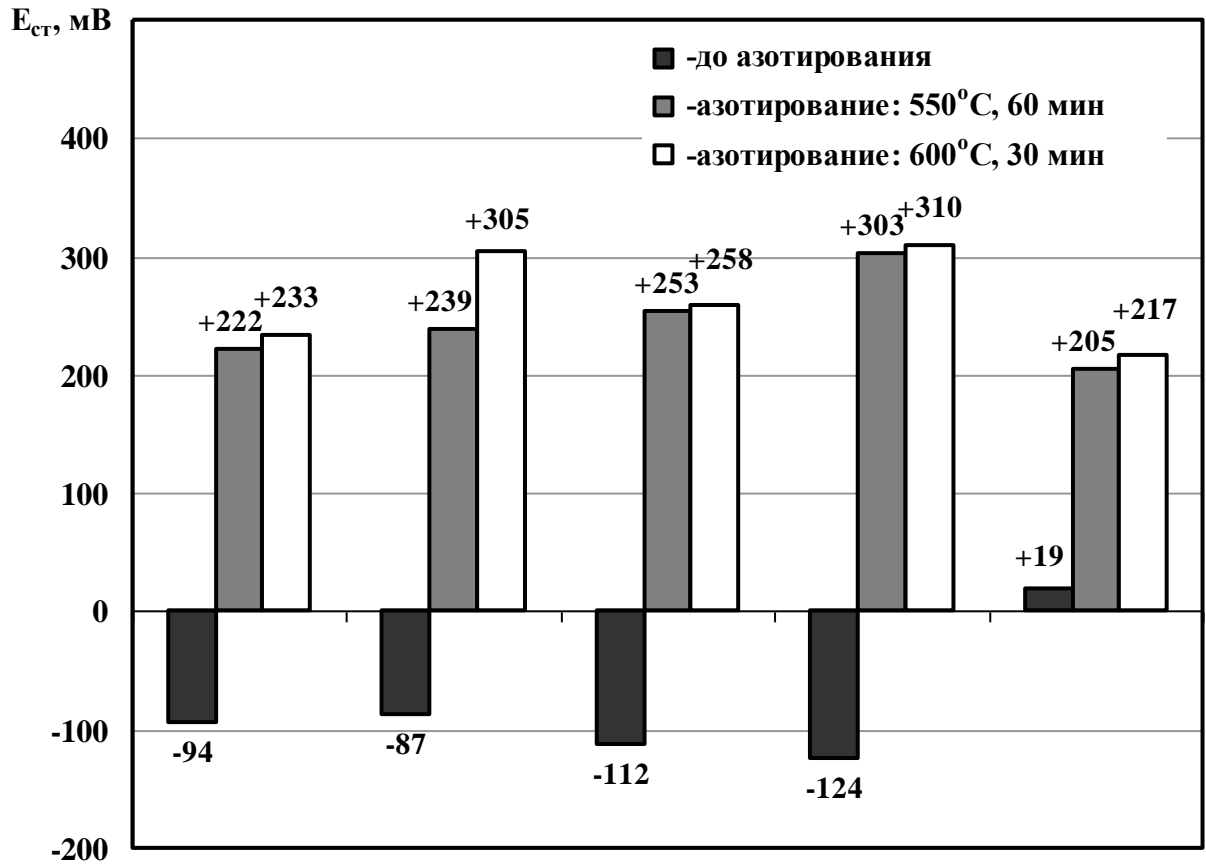


Рисунок 1.20 - Влияние ионно - вакуумного азотирования на величину стационарных потенциалов образцов из титановых сплавов в 3 % - ном водном растворе NaCl [101]

Таблица 1.4 - Электрохимические характеристики полированных образцов из титановых сплавов в исходном состоянии и после ионно-вакуумного азотирования [101].

Обработка	Сплав	$E_{ст}$, мВ	Скорость коррозии · 10 ⁻⁵ ρ_o , г/м ² ·ч	$i_{пас}$, А/см ²
До азотирования	BT1-0	-094	1,43	$6 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-5}$
	BT20	-87	0,93	$6,7 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$
	BT6	-112	1,61	$7,75 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-6}$
	BT16	-124	5,81	$2 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-6}$
	BT22	+19	8,94	$1 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-6}$
Азотирование: 550°C, 60 мин	BT1-0	+222	0,80	$1 \cdot 10^{-8} \div 3 \cdot 10^{-6}$
	BT20	+239	0,62	$2 \cdot 10^{-8} \div 3,25 \cdot 10^{-6}$
	BT6	+253	0,98	$2,25 \cdot 10^{-8} \div 1,25 \cdot 10^{-5}$
	BT16	+303	2,32	$9 \cdot 10^{-8} \div 4 \cdot 10^{-5}$
	BT22	+205	1,34	$3 \cdot 10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-5}$
Азотирование: 600°C, 30 мин	BT1-0	+233	1,12	$1 \cdot 10^{-8} \div 2,75 \cdot 10^{-6}$
	BT20	+305	0,93	$2 \cdot 10^{-8} \div 6,6 \cdot 10^{-6}$
	BT6	+258	1,61	$2,5 \cdot 10^{-8} \div 9,25 \cdot 10^{-6}$
	BT16	+310	3,35	$9 \cdot 10^{-8} \div 4 \cdot 10^{-5}$
	BT22	+217	1,43	$5 \cdot 10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-5}$

1.5 Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований

Проведенный анализ литературных источников показал, что применение титановых сплавов с повышенным содержанием алюминия для изготовления легкого, эргономичного, высокоресурсного, износостойкого режущего медицинского инструмента, удовлетворяющего современным требованиям хирургов - травматологов и ортопедов весьма перспективно. Однако, низкая технологическая пластичность, недостаточная поверхностная твердость,

неудовлетворительная износостойкость ограничивают использование данной группы титановых сплавов для изготовления силовых ортопедических инструментов.

В ряде рассмотренных в обзоре работ авторами показано, что одной из наиболее перспективных комплексных технологий обработки титановых сплавов с интерметаллидным упрочнением является технология, включающая термоводородную обработку, водородное пластифицирование и вакуумную ионно - плазменную обработку.

Термоводородная обработка, основанная на обратимом легировании титановых сплавов водородом, позволяет управлять их фазовым составом и создавать структуры, которые достичь стандартными методами термической обработки практически невозможно, обеспечивая при этом требуемый уровень механических свойств изделий. Применение водородного пластифицирования позволяет решить проблемы низкой технологической пластичности титановых сплавов с повышенным содержанием алюминия за счет временного увеличения в них объемной доли более пластичной (по сравнению с α - фазой) β - фазы, что приводит к снижению предела текучести, усилий и температур деформирования при горячей пластической деформации. Применение вакуумного ионно - плазменного азотирования повышает твердость, износостойкость и коррозионную стойкость изделий из титановых сплавов за счет создания модифицированных поверхностных слоев.

Возможности применения подобных комплексных технологий обработки и влияние их на структуру, фазовый состав, механические, технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов с интерметаллидным упрочнением практически не изучены и являются актуальной металловедческой задачей. Важным также является изучение кристаллографической текстуры штампованных полуфабрикатов, например, заготовок под рашпили, используемых при эндопротезировании тазобедренных суставов человека. В литературе имеются данные о закономерностях формирования кристаллографических текстур при обратимом легировании титановых сплавов с водородом. Однако, эти вопросы не

достаточно изучены для титановых сплавов с высоким содержанием алюминия и требуют дополнительных исследований.

Цель настоящей работы состояла в установлении влияния обратимого легирования водородом и вакуумного ионно – плазменного азотирования на структуру, фазовый состав, технологические и эксплуатационные свойства опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo и разработке на этой основе комплексной технологии получения и обработки заготовок высокофункциональных хирургических инструментов для ортопедии и травматологии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние обратимого легирования водородом на структуру и фазовый состав опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo.

2. Разработать режимы термоводородной обработки, направленные на получение различных типов структур, и установить их влияние на механические свойства сплава.

3. Определить влияние дополнительного легирования водородом на сопротивление горячей пластической деформации и кристаллографическую текстуру деформированных образцов сплава.

4. Установить влияние вакуумного ионно - плазменного азотирования на глубину модифицированных поверхностных слоев и твердость образцов из сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с различной структурой.

5. Определить влияние ТВО и ВИПА на механические свойства и коррозионную стойкость образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo.

Глава II. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Исследования проводились на образцах из опытного $\alpha + \alpha_2 + \beta$ - сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo. Образцы были получены из горячекатаных прутков диаметром 20 мм, опытная партия которых была получена по стандартной технологии, принятой для жаропрочных титановых сплавов. Данный сплав является аналогом отечественного промышленного сплава BT9, но содержание алюминия в нем превышает предельную растворимость в α - Ti. Химический состав сплава приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

Легирующие элементы, (масс. %)				Примеси					
Ti	Al	Zr	Mo	Fe	Si	O	C	N	H
основа	8,7	1,5	2,0	0,15	0,1	0,12	0,01	0,01	0,006

Исходные прутки проходили токарную и фрезерную обработку для получения образцов:

1. $\varnothing 15 \times 10$ мм - для металлографических, рентгеноструктурных исследований и определения микротвердости;

2. $\varnothing 10 \times 50$ мм - для проведения кратковременных испытаний на разрыв по ГОСТ 1497-84, тип IV;

3. $\varnothing 10 \times 13$ мм - для определения сопротивления деформации при осадке в изотермических условиях по ГОСТ 8817-82;

4. $11 \times 11 \times 55$ мм - для проведения испытаний на ударную вязкость по ГОСТ 9454-78, тип 1 с концентратором вида U;

5. $13 \times 70 \times 6$ мм - для проведения испытаний на трехточечный изгиб по ГОСТ 14019-2003;

6. $13 \times 30 \times 6$ мм - для исследования стойкости к солевой коррозии в 0,9 % водном растворе NaCl.

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась по стандартной методике [34, 103, 104]. После удаления окисленных и альфированных слоев на алмазных кругах образцы подвергали тонкой шлифовке на наждачной бумаге различной зернистости (от №40 до M14). Следующим этапом была электрополировка поверхности образцов в стеклянном водоохлаждаемом сосуде в растворе электролита состава: 4 части уксусной «ледяной» кислоты (CH_3COOH , плотность $1,05 \text{ г/см}^3$) и 1 часть хлорной кислоты (HClO_4 , плотность $1,6 \text{ г/см}^3$). Катодом служила аустенитная нержавеющая сталь, анодом - сам образец. Напряжение на электродах составляло 35 – 50 В. Электрополировку могли проводить в несколько этапов при появлении питтинг - коррозии на поверхности образцов с дискретным изменением напряжения.

В случае необходимости, при сильном растрове поверхности шлифа, использовали механическую полировку на шлифовальных кругах Neris. Применяемое сукно имело шероховатость 6 и 3 мкм - для грубой полировки и 0,05 мкм - для тонкой полировки. Связующим веществом служили алмазные суспензии с размером фракций 6, 3 и 0,05 мкм, соответственно.

После окончания электрополировки (или механической полировки) поверхность шлифа подвергали химическому травлению при комнатной температуре. Время выдержки зависело от химического состава и типа структуры образцов и варьировалось в интервале от 5 до 10 секунд. Процесс травления происходил смачиванием поверхности шлифа стандартным раствором: 3 мл плавиковой кислоты (HF) + 6 мл азотной кислоты (HNO_3) + 141 мл дистиллированной воды (H_2O) или более мягким раствором на основе глицерина: 5 мл плавиковой кислоты (HF) + 45 мл азотной кислоты (HNO_3) + 50 мл глицерина.

Подготовку образцов к рентгеноструктурному анализу осуществляли по стандартной методике [34, 105]. Шлифовку осуществляли до формирования гладкой ювенильной поверхности и затем подвергали химическому травлению на глубину около 0,01 мм в реактиве следующего состава: 1 часть плавиковой кислоты (HF) и 3 части азотной кислоты (HNO_3).

2.2 Методы исследования²

Химический состав прутков из опытного титанового сплава был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа на анализаторе ElvaXMEG-01.

Нагрев образцов под закалку осуществляли в высокотемпературной электропечи с воздушной атмосферой СНОЛ 6/12 (до 1250 °С). Для определения температуры образцов в печи использовали термопару типа ХА. Охлаждение со скоростью выше 30 К/с проводили в воде с температурой 20 – 22 °С.

Насыщение образцов водородом проводили термодиффузионным способом в среде высокочистого водорода в установке Сивертса (рисунок 2.1) до концентраций $X_H = 0,2; 0,4; 0,6, 0,8$ и $1,0$ % с абсолютной погрешностью до 0,02 %. Предварительно камеру с образцами вакуумировали до давления порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Наводороживание осуществляли при температурах 750 – 850 °С. Процесс гидрирования включал в себя:

1. Нагрев в вакууме и выдержка при заданной температуре;
2. Напуск водорода и выдержка;
3. Охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 К/с.

Охлаждение со скоростью 1 К/с обеспечивали обдувом воздухом от вентилятора реторты с образцами, удаленной из рабочего пространства нагревательной печи.

Установка Сивертса (см. рисунок 2.1) включает в себя вакуумную систему, источник водорода (порошковый гидрид титана), систему очистки водорода от газовых примесей, газовый баллон, в котором путем контролируемого напуска водорода создается заданное его давление, манометр и предварительно вакуумированную реторту с образцом.

Принцип действия установки Сивертса основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум [106].

² Основные экспериментальные результаты получены на оборудовании ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно - космические материалы и технологии»

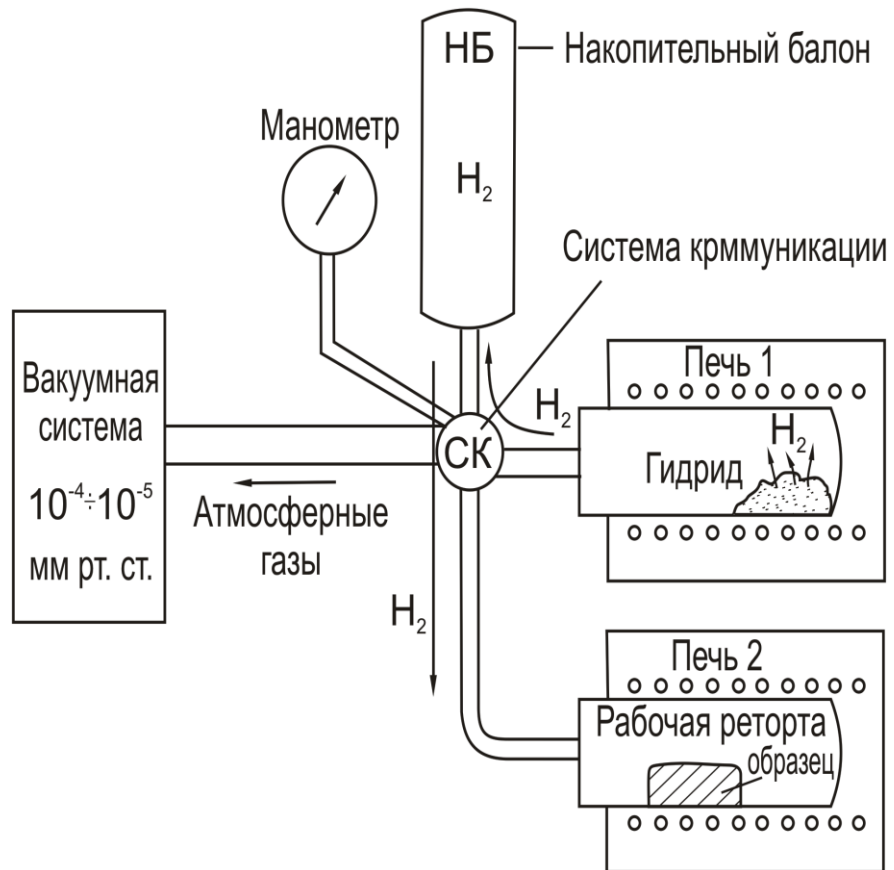


Рисунок 2.1 - Принципиальная схема вакуумно-водородной печи

Выделившийся газообразный молекулярный водород собирается в баллон до достижения давления, определяемого требуемой концентрацией в образцах.

Процесс поглощения водорода образцами контролировался ртутным манометром непосредственно в процессе наводороживания. О завершении процесса сорбции водорода судили по установлению давления в замкнутой системе и контролировали по изменению массы образцов с помощью точных электронных лабораторных весов A&D HR - 150AG (абсолютная погрешность не выше 0,0001 г). После поглощения заданного количества водорода реторта с образцами охлаждается в потоке воздуха от вентилятора.

Конечное содержание водорода рассчитывали по формуле 2.1:

$$C_K = \frac{m_{обр.}^{конечная} - m_{обр.}^{начальная}}{m_{обр.}^{конечная}} \times 100\% , \quad (2.1)$$

где:

C_K – конечная концентрация водорода, [масс. %];

$m_{обр.}^{начальная}$ – масса образца до наводороживания;

$m_{обр.}^{конечная}$ – масса образца после наводороживающего отжига.

Вакуумный отжиг образцов проводили в печи модели «ВЕГА - 3М» в интервале температур 550 – 900 °С. Время выдержки выбиралось таким образом, чтобы содержание водорода в процессе дегазации уменьшалось до безопасной концентрации ($\leq 0,006$ %). Скорость охлаждения с печью в вакууме составляет 0,02 К/с.

Концентрация водорода после вакуумного отжига определялась спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/РСІ и специализированным программным обеспечением, разработанным в Институте спектроскопии РАН [107].

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе AXIO Observer.Alm (KarlZeissJena, Германия) при увеличениях до 1000 крат. Использовали метод светлого поля в воздушной среде. Полученные изображения анализировали с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.6.

Данный комплекс позволяет провести оценку количества фаз различными методами, в т. ч. методом секущих. Измерение проводили по двум полям зрения.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) осуществляли на дифрактометре модели ДРОН-4 с квазифокусирующей схемой по Брэггу - Brentano при ускоряющем напряжении 35 кВ и анодном токе 25 мА в фильтрованном медном ($\text{CuK}\alpha$) излучении, при комнатной температуре. При этом скорость съемки составляла 2 град./мин., скорость счета импульсов устанавливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000 имп./с.

Рентгеноструктурный анализ позволяет определить качественный фазовый состав образцов [108, 109]. Значение угла отражения измеряли по центру массы дифракционных максимумов, а интенсивность отражений - графическим методом по максимальному значению. По данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали периоды кристаллических решеток фаз [109]. Величину интегральных интенсивностей рассчитывали как произведение высоты на полуширину дифракционного максимума. Объемную долю фаз рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов по формуле:

$$I_i = \frac{J_i}{\sum_{i=1}^n J_i} \quad (2.2)$$

где:

J_i – интегральная интенсивность i - го дифракционного максимума;

n – количество отражений

Изотермическую осадку образцов в торец при различных температурах осуществляли согласно ГОСТ 8817-82 на универсальной испытательной машине FP-100 с усилием 100 кН при постоянной скорости деформирования 3,7 мм/мин, соответствующей начальной скорости деформации $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Сопротивление деформации оценивали по удельному усилию сжатия при осадке (q), рассчитанному по методике [110]. Испытания на осадку проводили до достижения образцом конечной высоты (h_f), вычисленной по формуле:

$$h_1 = h(1-X/100), \quad (2.3)$$

где:

h – высота образца до осадки, мм;

X – относительная деформация, %.

Деформационное разупрочнение сплава оценивали по относительной величине спада удельного усилия осадки:

$$\Delta q/q_{\max} = (q_{\max} - q_{\min})/q_{\max}, \quad (2.4)$$

где q_{\max} и q_{\min} – максимальное и минимальное удельные усилия осадки на кривых $q - \epsilon$.

Для описания текстуры применяли модифицированный метод обратных полюсных фигур (ОПФ) по Харрису (с поправками Морриса по нормировке для металлов с гексагональной и кубической решетками) [111-113]. Стандартные стереографические треугольники для гексагональной и кубической решеток показаны на рисунке 2.3.

В качестве бестекстурного эталона использовали порошок опытного сплава.

Полюсную плотность (P_{hkl}) рассчитывали по формуле, предложенной Моррисом [105, 114]:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^{эм.}}{\sum_{\Delta} A_{hkl} \cdot \left(\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^{эм.}} \right)}, \quad (2.5)$$

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).

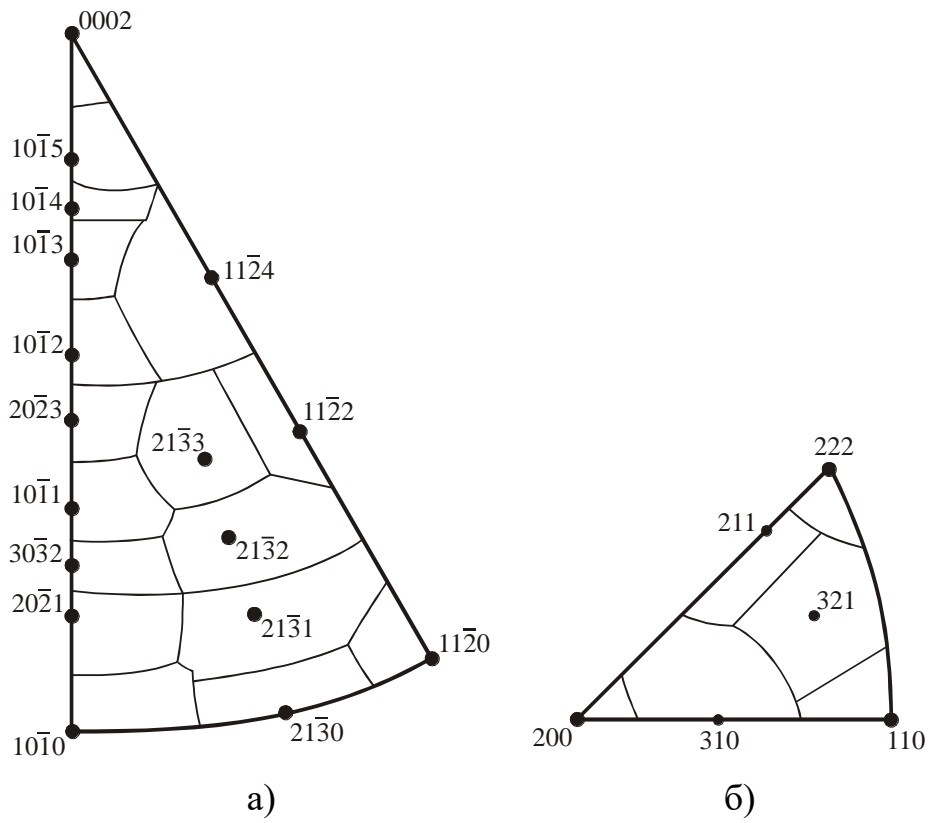


Рисунок 2.3 - Стандартные стереографические треугольники кристаллов с г. п. решеткой (а) и о. ц. к. решеткой (б), поделенные на области A_{hkl} [105]

Измерение твердости по методу Роквелла проводили по ГОСТ 9013-59 на приборе BUEHLER Macromet 5100T алмазным конусом с углом у вершины 120° и закругленным радиусом в 0,2 мм по шкале HRC с нагрузкой 1500 Н.

Низкотемпературное вакуумное ионно - плазменное азотирование (ВИПА) проводили в модифицированной установке «Булат-6Т» в смеси газов азота и аргона при температуре 600°C , токе дуги 100 – 150 А, опорном напряжении 40 – 60 В, при общем давлении газа в камере 3×10^{-3} Па. После ВИПА на часть образцов конденсационным методом наносили слой нитрида титана TiN.

Глубину диффузионной зоны азота после ВИПА определяли, используя метод косого шлифа. С поверхности образца снимали слой под углом 3° протяженностью 5 мм. Поверхность образца имела класс чистоты не ниже 10, согласно ГОСТ 2789-59.

Глубину модифицированного слоя определяли путем измерения микротвердости на приборе Micromet 5101 алмазной пирамидой с нагрузкой 50 г, согласно ГОСТ 9450-76.

Кратковременные механические испытания на растяжение проводили, согласно ГОСТ 1497-84, на универсальной машине «TIRATEST 2300». Диаметр и расчетную длину образцов измеряли на инструментальном микроскопе ВМИ-1 с точностью $\pm 0,01$ мм. Механические свойства определяли, в соответствии с ГОСТ 1497-84, по первичным кривым растяжения в координатах: нагрузка - абсолютное удлинение. Испытания на трехточечный изгиб образцов после различных режимов обработки проводили, согласно ГОСТ 14019-2003, на универсальной машине «TIRATEST 2300».

Испытания на ударную вязкость осуществляли по ГОСТ 9454-88 на образцах с U-образным вырезом на маятниковом копре ПСВ-30.

Для оценки уровня кратковременных механических свойств использовали следующие параметры: временное сопротивление разрыву (σ_B), предел текучести ($\sigma_{0,2}$), относительное удлинение (δ), относительное сужение (ψ) [115].

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики [116]. Величины абсолютной и относительной погрешностей

измерений по основным методам исследования рассчитывались с доверительной вероятностью $\alpha = 0,95$ (приведены в таблице 2.2). В том случае, если ошибка метода зависит от погрешности прибора, то для него в таблице приведена абсолютная погрешность, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра - относительная погрешность.

Исследование коррозионной стойкости образцов из опытного сплава проводили в растворе Рингера (0,9 % водный раствор NaCl) при температуре 37 ± 1 °С в условиях естественной аэрации по стандартным методикам [117, 118]. Для исследований использовали стеклянную трехэлектродную термостатированную ячейку, вспомогательный электрод из платиновой проволоки. В качестве электрода сравнения применялся хлор - серебряный электрод. Исследуемый образец погружали в испытательный раствор и, измеряя его потенциал с помощью вольтметра в течение 90 мин. до достижения стационарного значения, получали хронограмму потенциала. За стационарный потенциал принимали значение, изменяющееся за последние 30 мин не более, чем на 30 мВ [118]. Значения электродного потенциала, измеренные по отношению к электроду сравнения, пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода ($E_{н.в.э.}$). Для этого к значениям измеренных потенциалов ($E_{х.с.э.}$) прибавляли значение потенциала электрода сравнения [119] по водородной шкале ($E_{AgCl/Ag}$):

$$E_{н.в.э.} = E_{х.с.э.} + E_{AgCl/Ag} = E_{х.с.э.} + 200 \text{ мВ} \quad (2.6)$$

По достижении образцом стационарного значения потенциала начинали поляризацию образца. Потенциодинамические коррозионные испытания осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Скорость изменения потенциала составляла 0,2 мВ/с. По полученным данным строили анодную поляризационную кривую в координатах: плотность тока i (А/см²) - потенциал E (мВ).

Таблица 2.2 - Абсолютная и относительная ошибка опыта

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

Глава III. Закономерности формирования структуры и фазового состава сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при термической и термоводородной обработках

3.1 Обоснование выбора состава и термической обработки опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

Традиционно, разработка новых сплавов на основе интерметаллидов титана TiAl и Ti₃Al ведется для создания высокожаропрочных и жаростойких материалов для производства ответственных деталей летательных аппаратов [45, 121 – 126]. Однако применение данных сплавов возможно не только в областях, связанных с высокими температурами и воздействием агрессивной окислительной среды. Так, титановые сплавы нашли широкое применение в медицине, в частности из них давно и успешно изготавливают имплантируемые медицинские изделия различного назначения. Это стало возможным благодаря их хорошей биологической и механической совместимости, высокой коррозионной стойкости в среде организма, способности к остеоинтеграции, высокой удельной прочности, малой магнитной восприимчивости, обеспечивающей возможность и эффективность МРТ - диагностики [126 – 129].

В настоящее время производственные кампании успешно изготавливают имплантируемые изделия из сплавов VT6 (Ti-6Al-4V), VT20, VT1-0 (Grade 1, 2), Ti-6Al-7Nb, сплавов на основе никелида титана (Nitinol) и др. Однако применение титановых сплавов для изготовления медицинских инструментов для установки имплантатов, в частности, режущих и ударных силовых ортопедических инструментов для обработки плотных костных структур при эндопротезировании крупных суставов человека, весьма ограничено. Это связано с неудовлетворительными показателями поверхностной твердости, износостойкости и жесткости конструкции [130].

Применение титановых сплавов с повышенным содержанием алюминия позволит решить данные проблемы и даст возможность изготовить высокоресурсный, износостойкий режущий медицинский инструмент, типа

разверток, рашпилей, долот и др. (рисунок 3.1), применяемый в травматологии и ортопедии.

Химический состав нового титанового сплава выбирался из условия необходимости обеспечения высоких показателей жесткости, износостойкости и эксплуатационных характеристик по сравнению с существующими сплавами, применяемыми в медицине.

Исходя из этого, содержание алюминия в опытном сплаве Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo составило 8,7 % масс. Такое содержание алюминия обеспечивает высокий модуль упругости сплава ≈ 140 ГПа (см. рисунок 1.7) [31], за счет увеличения прочности межатомных связей в кристаллической решетке α - фазы. Высокие значения модуля упругости в сочетании с геометрией обеспечивают высокую жесткость конструкции изделия.

Однако, одной из основных проблем титановых сплавов с содержанием алюминия, превышающим его предельную растворимость в α - титане, является низкая технологическая пластичность. Исходя из этого, в состав нового сплава было введено 2 % масс. Мо. Молибден, являясь β - стабилизатором, стабилизирует более пластичную β - фазу и согласно литературным данным повышает модуль упругости α - титана [13]. Однако его содержание в сплаве не должно быть слишком высоким во избежание сильного понижения температуры полиморфного превращения.

Введение в сплав 1,5 % нейтрального упрочнителя циркония обеспечит повышение прочности, при этом не повлияет на фазовые превращения в сплаве [8, 13].

Согласно значениям $[Mo]_{\text{экв}} = 2,3$ % и $K_{\beta} = 0,21$, рассчитанным по формулам 1.3 и 1.4 (см. главу I), полученный опытней сплав Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo можно отнести к псевдо - α - классу с интерметаллидной α_2 - фазой на основе Ti_3Al . При этом его состав находится практически на границе между псевдо - α - и ($\alpha+\beta$) - классами.



Рисунок 3.1 - Хирургические инструменты для эндопротезирования тазобедренного сустава
[130]

Прокатку прутков из опытного титанового сплава до $\varnothing 20$ мм проводили по стандартной технологии, принятой для производства жаропрочных титановых сплавов. Температура начала прокатки соответствовала β - области, а заканчивалась прокатка при температурах ($\alpha+\beta$) - области. Исследование фазового состава и структуры образцов, вырезанных из исходных прутков, проводили методами металлографического и рентгеноструктурного анализов при нормальной температуре. Результаты исследований показали, что структура и фазовый состав опытного сплава в горячекатаном состоянии (рисунок 3.2) представлены деформированными α - пластинами с толщиной 1,0 – 1,2 мкм и малым количеством β - фазы (около 9 %).

Для проведения дальнейших исследований необходимо было привести опытный сплав в равновесное состояние (далее данное состояние будет приниматься за исходное). Для этого образцы отжигали в вакууме при температуре 900 °С в течение 1 часа. В процессе вакуумного отжига происходит рекристаллизация исходной пластинчатой α - фазы и образование квазиглобулярной структуры (рисунок 3.3) с полиэдрической α - фазой размером 3 – 8 мкм и периодами решетки $a_\alpha = 0,2925$ нм и $c_\alpha = 0,4688$ нм и прослойками β - фазы по границам α - зерен с периодом $a_\beta = 0,324$ нм. Объемная доля β - фазы, определенная по соотношению интегральных интенсивностей рефлексов (10.2) α - фазы и (200) β - фазы составила около 10 %.

Кроме того, в фазовом составе сплава после отжига была идентифицирована упорядоченная α_2 - фаза по наличию сверхструктурного рефлекса $\alpha_2(110)$ на малых брэгговских углах дифрактограммы.

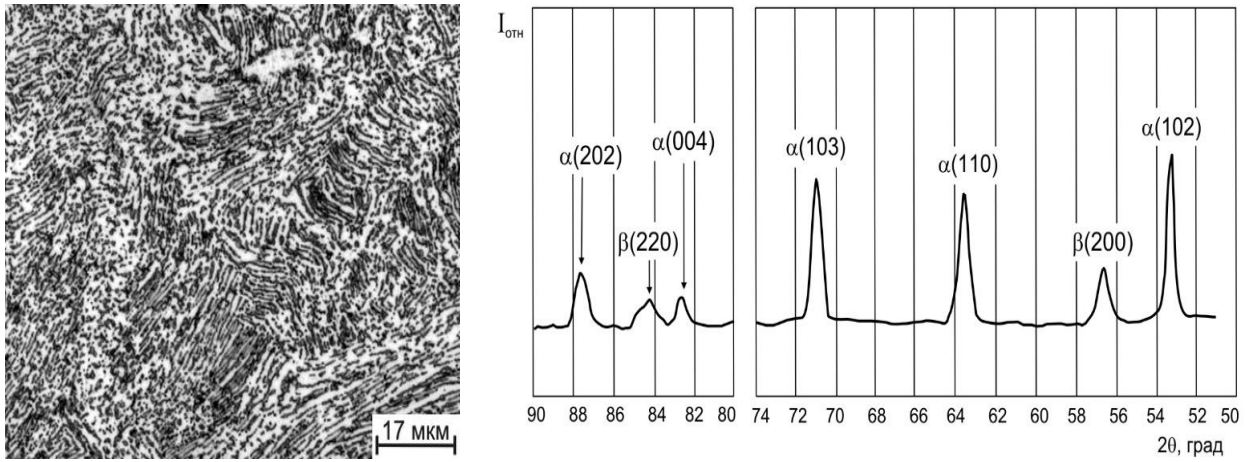


Рисунок 3.2 - Участки дифрактограммы и микроструктура опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo в состоянии поставки

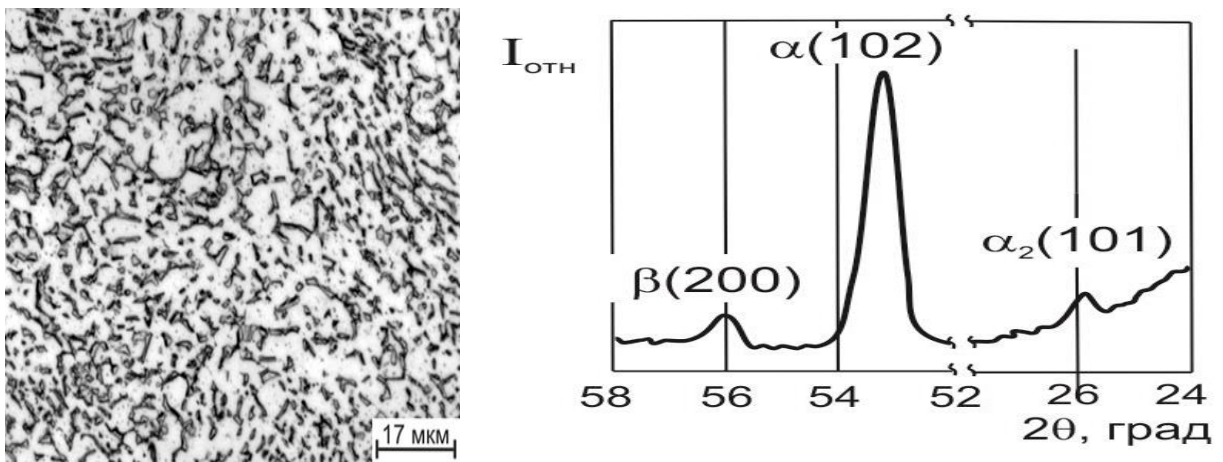


Рисунок 3.3 - Участки дифрактограммы и микроструктура опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo после отжига по режиму: 900 °C - 1 час

Разработка режимов дальнейшей обработки опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, направленных на управление фазовым и структурным состоянием материала, основывается на температурных интервалах его фазовых областей. Исходя из этого, на начальном этапе исследований необходимо определить температуру $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$ - перехода (A_{c3}). Одним из наиболее простых и легко реализуемых методов определения температуры полиморфного превращения является метод пробных закалок.

Закалку образцов $\varnothing 15 \times 10$ мм проводили в печи с воздушной атмосферой в интервале температур 750 – 1070 °С. После нагрева до заданной температуры образцы выдерживали в течении 20 – 30 минут для завершения диффузионных процессов и охлаждали в воде. Качественное и количественное изменение фазового состояния сплава определяли с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализов.

Закалка с температур 1070 °С и 1050 °С приводит к формированию в образцах типичной мартенситной структуры, представленной пластинами α' - мартенсита. С учетом того, что α' - мартенсит и α - фаза имеют одинаковую ГП кристаллическую решётку, то разделить их пики на дифрактограмме практически невозможно. Исходя из этого о формировании мартенситной структуры судили по результатам металлографических исследований (рисунок 3.4 а, б). Периоды решетки α' - мартенсита $a_{\alpha'}$ и $c_{\alpha'}$ составили 0,297 нм и 0,466 нм, соответственно.

Понижение температуры нагрева под закалку до 1020 °С приводит к образованию в структуре сплава небольшого количества малолегированной α - фазы (рисунок 3.5 а). Это подтверждается и результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.5 б). На полученных дифрактограммах наблюдали незначительную асимметрию дифракционных максимумов α' - мартенсита, вызванную наложением на них пиков α - фазы с аналогичной кристаллической решеткой, но отличающейся по химическому составу.

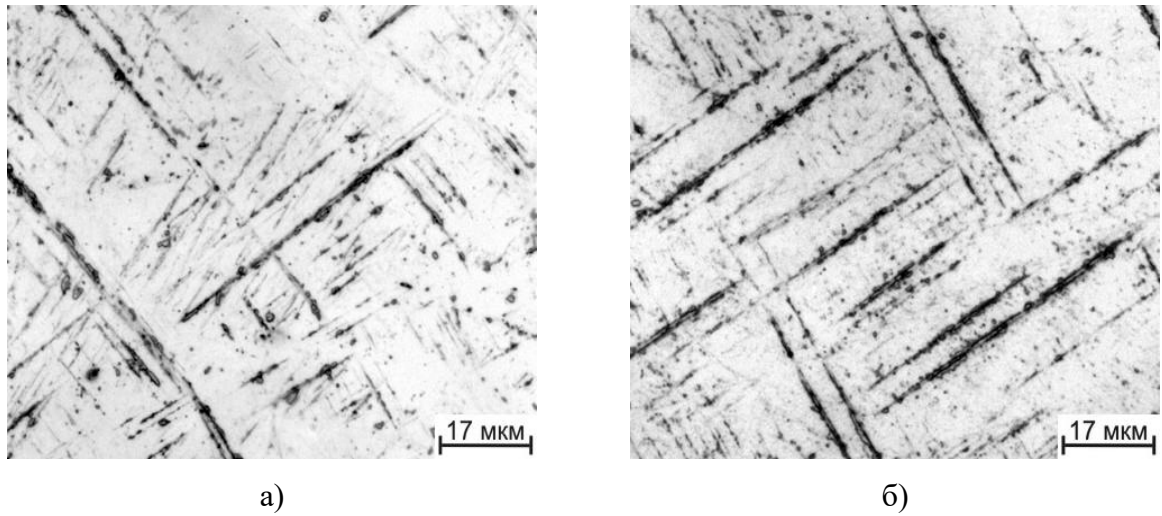


Рисунок 3.4 - Микроструктура опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo после закалки в воде с разных температур: а) 1070 °С, б) 1050 °С

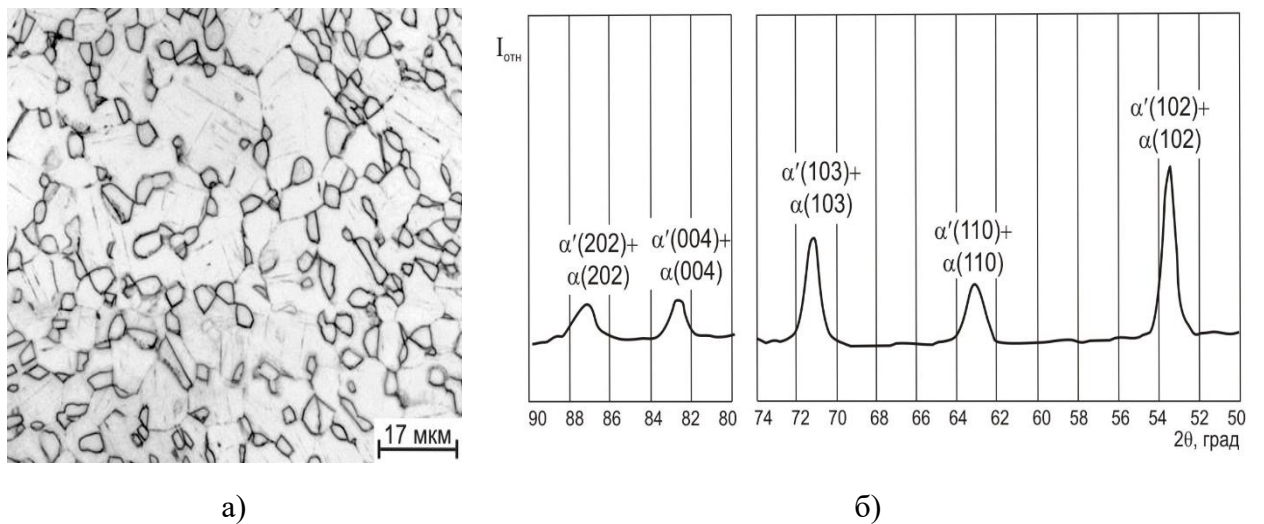


Рисунок 3.5 - Микроструктура (а) и участки дифрактограммы (б) опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, закаленного в воде с температуры 1020 °С

Появление первичной α - фазы в структуре закаленного сплава увеличивает содержание β - стабилизаторов и снижает содержание Al в α' - мартенсите, что приводит к увеличению периодов его кристаллической решетки до значений $a_{\alpha'} = 0,298$ нм и $c_{\alpha'} = 0,469$ нм. Кроме того, наличие частиц α - фазы свидетельствует о близости данной температуры закалки к температуре полиморфного превращения (A_{c3}) опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo.

С понижением температуры нагрева под закалку до 1000 °С и 950 °С в структуре образцов (рисунок 3.6 а, б) происходит увеличение количества α - фазы и размера ее частиц. Кроме того, уменьшается количество α' - мартенсита, о чем свидетельствует снижение интегральных интенсивностей его дифракционных максимумов. При температуре 950 °С происходит переход от α' - к α'' - мартенситу (рисунок 3.6 в). Дифракционные максимумы α - фазы смещены в сторону больших брегговских углов вследствие обогащения ее алюминием, который приводит к уменьшению периодов ее кристаллической решетки.

При закалке с температуры 900 °С фазовый состав и структура образцов представлена только α - фазой с периодами решетки $a_{\alpha} = 0,298$ нм и $c_{\alpha} = 0,468$ нм и β - фазой (рисунок 3.7 а, б). С понижением температур нагрева под закалку до 850 °С и ниже происходит увеличение содержания алюминия в α - фазе, о чем свидетельствует уменьшение периодов ее решетки до $a_{\alpha} = 0,295$ нм и $c_{\alpha} = 0,464$ нм. Процесс упорядочения α - фазы подтверждается появлением сверхструктурного рефлекса $(10.1)\alpha_2$ на дифрактограммах.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что температура полиморфного превращения $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$ (A_{c3}) опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo составила 1030 °С (± 5 °С, с учетом погрешности при определении температуры в печи). Кроме того, было установлено, что температура упорядочения α - фазы составила 850 °С.

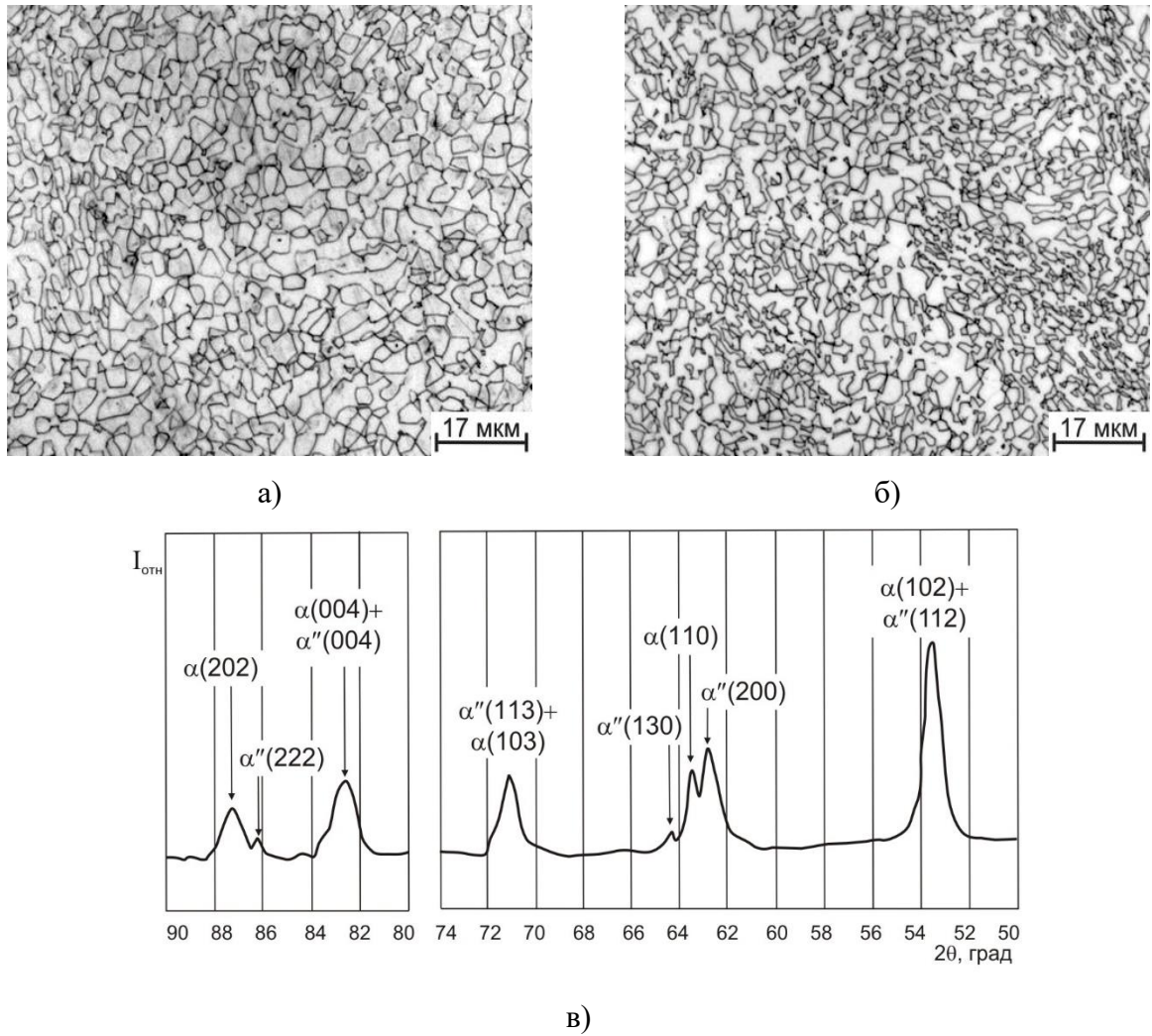


Рисунок 3.6 - Микроструктура и участки дифрактограммы опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, закаленного в воде с температур: 1000 °C (а) и 950 °C (б, в)

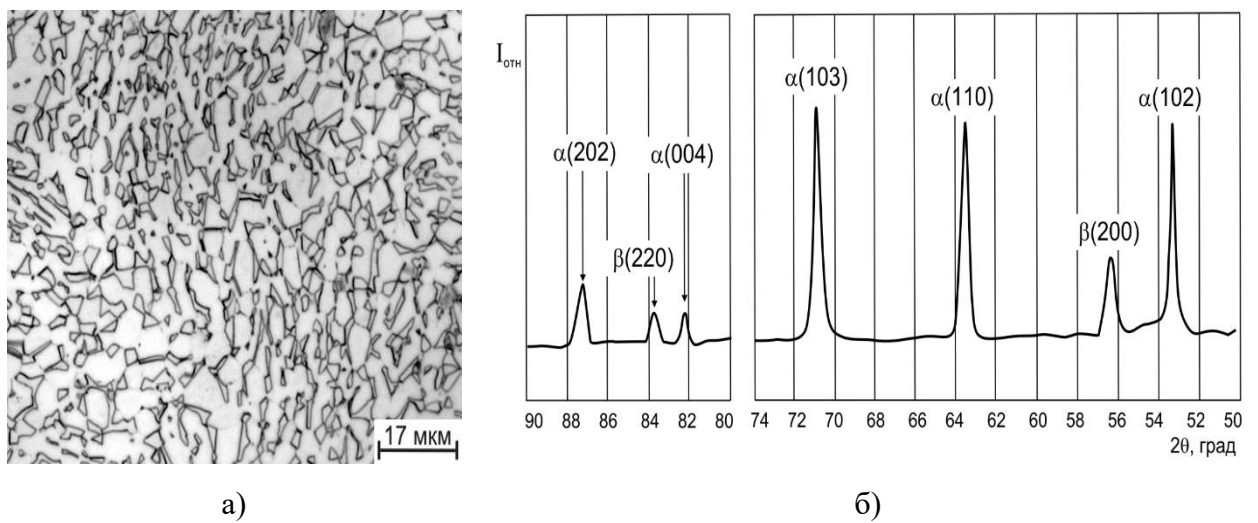


Рисунок 3.7 - Микроструктура (а) и участки дифрактограммы (б) опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, закаленного в воде с температуры 900 °C

3.2 Формирование фазового состава сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при дополнительном легировании водородом

Вследствие того, что водород является сильным β - стабилизатором, дополнительное легирование им титановых сплавов приводит к расширению области стабильности β - фазы, снижая температуру $\beta/(\alpha+\beta)$ - превращения. Причем, как показывает анализ литературных данных, наиболее интенсивно температура A_{c3} снижается при введении в титановые сплавы до 0,6 % H, а при последующем увеличении концентрации водорода интенсивность ее снижения уменьшается, и в интервале концентраций водорода от 0,8 до 1,0 %, эта температура практически не изменяется [58, 68, 106]. Кроме того, введение водорода в титановые сплавы на основе интерметаллида Ti_3Al увеличивает температуру разупорядочения α_2 - фазы приближая ее к температурной границе β - области [58, 131, 132].

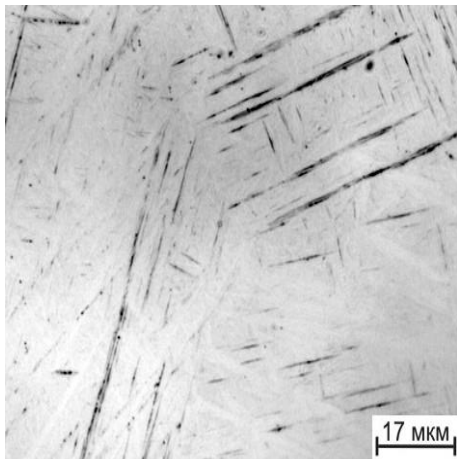
Исходя из этого, на следующем этапе работы были определены основные закономерности взаимодействия опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с водородом и оценено его влияние на температуру полиморфного превращения. Для этого образцы $\varnothing 15 \times 10$ мм наводороживали в установке Сивертса до концентраций от 0,2 % до 1,0 % при температуре 800 °C. После полного поглощения образцами водорода их охлаждали с максимально возможной для данной установки скоростью (1 К/с) для торможения $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения. Далее, используя метод пробных закалок, было определено влияние дополнительного легирования водородом на температуру полиморфного превращения, структуру и фазовый состав сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo при повышенных температурах. Для этого образцы с различным содержанием водорода нагревали в печи с воздушной атмосферой до температур 600 – 1030 °C (с интервалами 10 – 50°C), выдерживали в течении 30 – 90 минут (в зависимости от температуры нагрева), для обеспечения полного завершения диффузионных процессов и охлаждали в воде.

Анализ результатов металлографических и рентгеноструктурных исследований образцов с содержанием водорода 0,2 %, закаленных с температуры 1030 °С, показал, что фазовый состав и структура сплава представлены крупными пластинами α'' - мартенсита и малым количеством β - фазы (рисунок 3.8 а, б). Закалка сплава с тем же содержанием водорода с температуры 1000 °С приводит к появлению в структуре небольшого количества α - частиц, что свидетельствует о близости данной температуры к границе между однофазной β - и двухфазной ($\alpha+\beta$) - областями. После закалки сплава, легированного 0,2 % водорода, с температур ниже температуры 850 °С на рентгеновских дифрактограммах фиксируется α_2 - фаза (рисунок 3.8 в, г).

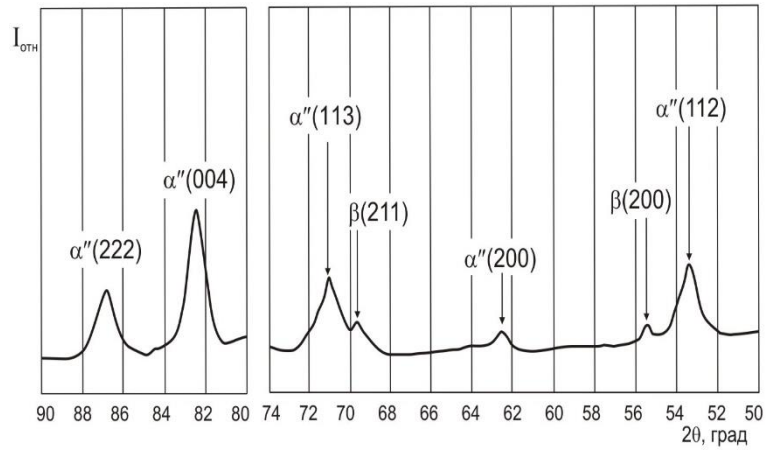
Введение в сплав 0,4 и 0,6 % водорода понижает температуру $\beta/(\alpha+\beta)$ - превращения до 970 и 930 °С, соответственно. Кроме того, водород повышает устойчивость α_2 - фазы к разупорядочению [133], тем самым увеличивая температуру ее растворения на 30 – 40 °С по сравнению со сплавом с исходным содержанием водорода. Примеры структур сплава с данным содержанием водорода после закалки с различных температур приведены на рисунке 3.9. Так, закалка сплава с 0,4 и 0,6 % водорода с температур выше температуры полиморфного превращения сопровождается частичным мартенситным превращением $\beta \rightarrow \alpha''$ с образованием тонкопластинчатого α'' - мартенсита в β - матрице. Причем в сплаве с 0,6 % водорода данное превращение выражено в меньшей степени.

С понижением температур нагрева под закалку образцов с тем же содержанием водорода до 950 и 930 °С происходит подавление мартенситного превращения и формирование частично фрагментированных пластин α - фазы толщиной 1 – 2 мкм в теле и по границам зерен β - матрицы.

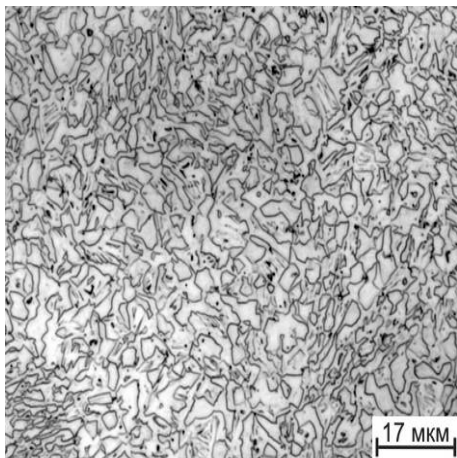
Закалка образцов с тем же содержанием водорода с более низких температур приводит к увеличению объемной доли α - фазы и появлению в структуре сплава упорядоченной α_2 - фазы.



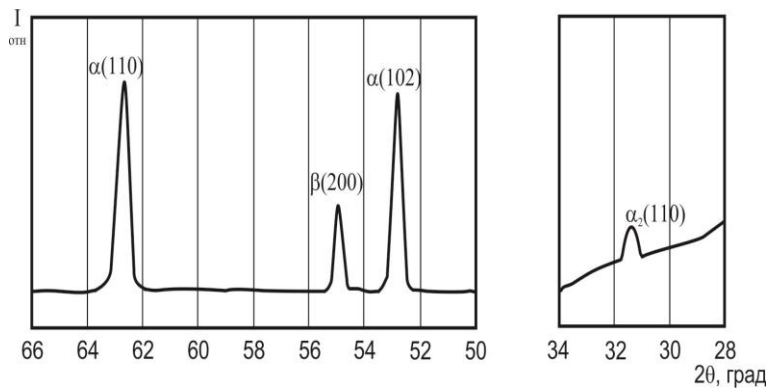
а)



б)

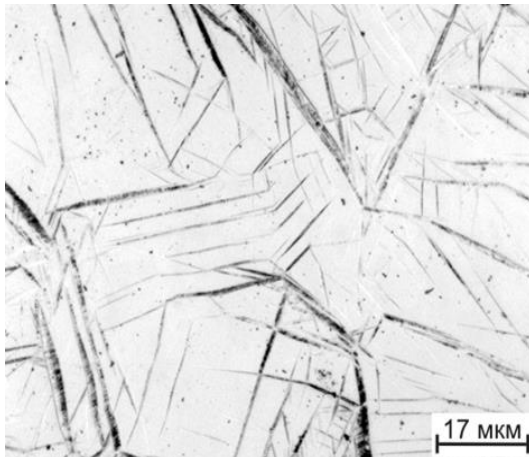


в)

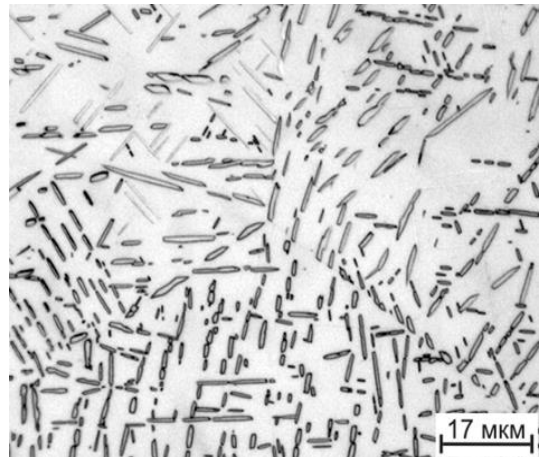


г)

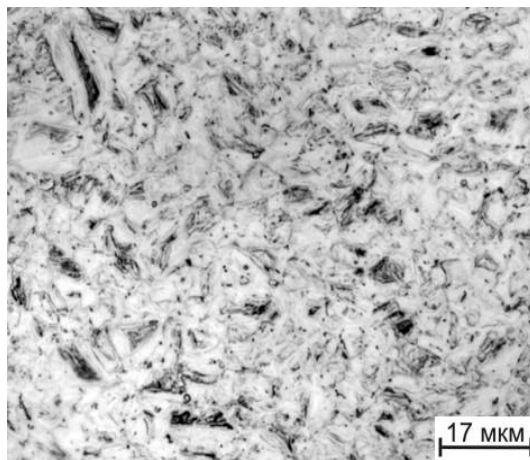
Рисунок 3.8 - Микроструктура (а, в) и участки дифрактограмм (б, г) опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, легированного водородом до 0,2 % и закаленного в воде с температур 1030 °С (а, б) и 850 °С (в, г)



а)



б)



в)

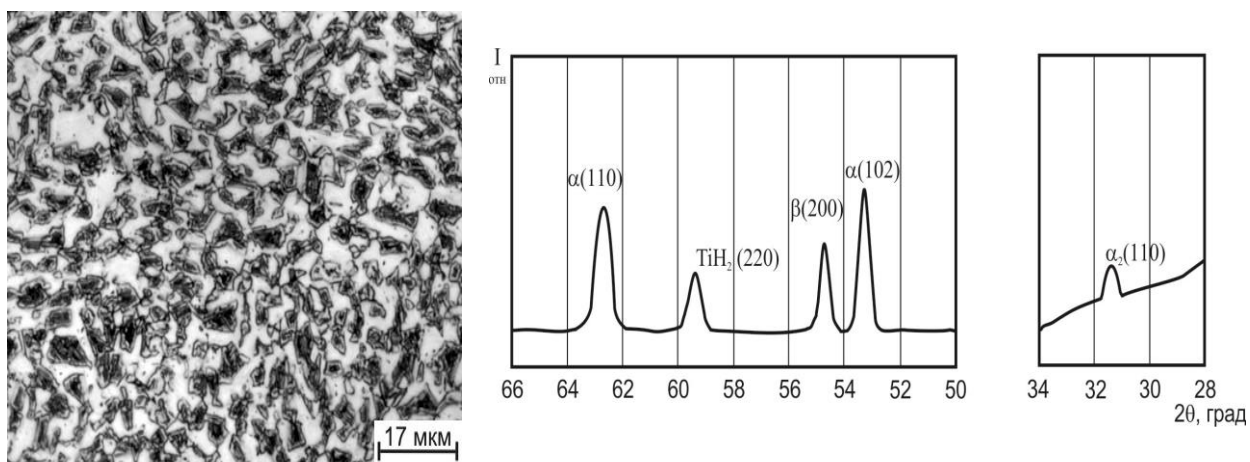
Рисунок 3.9 - Микроструктура опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, легированного водородом до 0,4 (а, б) и 0,6 (в) % и закаленного в воде с температур 1050 (а), 950 (б), 830 (в) °С

Закалка сплава с 0,8 % водорода с температур ниже 750 °С сопровождается диффузионно - кооперативным фазовым превращением с образованием гидрида (δ). Причиной данного мартенситоподобного $\beta \rightarrow \delta$ - превращения по - видимому является пересыщение β - фазы водородом и снижение ее устойчивости по отношению к гидриду. Это приводит к выделению гидридной фазы преимущественно вблизи β/α - границы. Рефлексы δ - фазы четко просматриваются на дифрактограммах (рисунок 3.10). Это подтверждается и резким снижением количества β - фазы в сплаве и ее периодов решетки (рисунок 3.11). Аналогичные закономерности были получены автором работы [134] при исследовании взаимодействия жаропрочных титановых сплавов с интерметаллидным упрочнением с водородом. Кроме того, как видно из рисунка 3.11 б, с понижением температур нагрева под закалку сплава с содержанием водорода от 0,2 % до 0,8 % периоды решетки β - фазы увеличиваются вследствие уменьшения ее объемной доли (рисунок 3.11 а) и повышения в ней концентрации водорода.

В таблице 3.1 приведены обобщенные данные о фазовом составе опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с исходной концентрацией водорода (0,006 %) и дополнительно легированного водородом от 0,2 % до 0,8 % в интервале температур 1070 °С – 700 °С.

Таблица 3.1 - Влияние температуры нагрева под закалку и концентрации водорода на фазовый состав сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

X _H , масс. %	Температура нагрева под закалку, °С							
	1070	1020	1000	950	900	850	800	≤ 750
исходное	α'	$\alpha+\alpha'$	$\alpha+\alpha'+\beta$	$\alpha+\alpha''+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	-
0,2	-	$\alpha''+\beta$	$\alpha+\alpha''+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	-
0,4	-	$\alpha''+\beta$	$\alpha''+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	-
0,6	-	-	-	$\alpha''+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	$\alpha+\beta+\alpha_2$
0,8	-	-	-	β	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	$\alpha+\beta+\alpha_2$	$\alpha+\beta+\alpha_2$ + δ

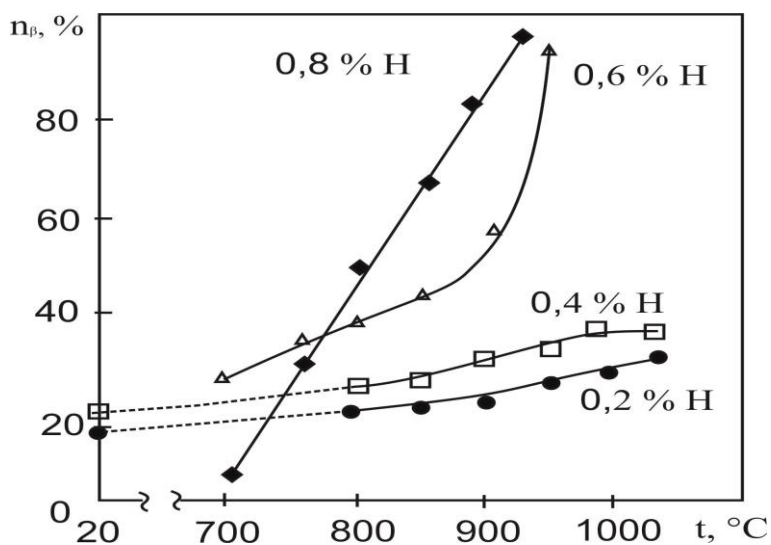


а)

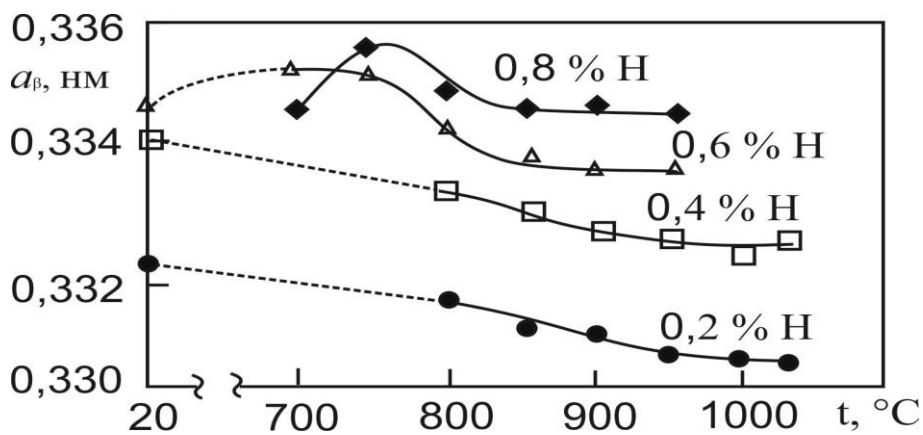
б)

Рисунок 3.10 - Микроструктура (а) и участки дифрактограммы (б) опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, легированного водородом до 0,8 % и закаленного в воде с температуры

700 °С



а)



б)

Рисунок 3.11 - Зависимости количества β -фазы (а) и ее периодов решетки (б) от концентрации водорода и температуры нагрева под закалку

По результатам полученных металлографических и рентгеноструктурных данных и с учетом классических представлений о формировании фазового состава и структуры титановых сплавов при термической [7] и термоводородной [19, 58, 59] обработках была уточнена температурно - концентрационная диаграмма фазового состава системы опытный сплав Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo - водород, представленная на рисунке 3.12.

Анализ данной диаграммы показывает, что дополнительное легирование опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo водородом расширяет область стабильности β - фазы, снижая температуру $\beta/\alpha+\beta$ перехода на 120 °С (при 1,0 % водорода) и увеличивает объемную долю β - фазы при температурах $\alpha(\alpha_2) + \beta$ - области. Кроме того, увеличение в сплаве концентрации водорода приводит к повышению температуры разупорядочения α_2 - фазы на 50 °С. Закалка сплава с содержанием водорода более 0,6 % с температур ниже 750 °С сопровождается диффузионно - кооперативным фазовым превращением с образованием гидрида.

Построенная диаграмма является основным «инструментом» при проектировании технологических схем и режимов термоводородной обработки, а также технологии водородного пластифицирования.

3.3 Обоснование выбора режимов термоводородной обработки и исследование их влияния на структуру, фазовый состав и механические свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

На основании уточненной температурно - концентрационной диаграммы фазового состава были разработаны и реализованы на образцах $\varnothing 15 \times 10$ мм два режима наводороживающего отжига (Н.О.). Н.О. проводили в установке Сивертса в интервале температур 850 – 750 °С до концентраций водорода 0,3 и 0,6 %. Данный температурный интервал соответствует $(\alpha + \alpha_2 + \beta)$ - области на диаграмме сплав - водород.

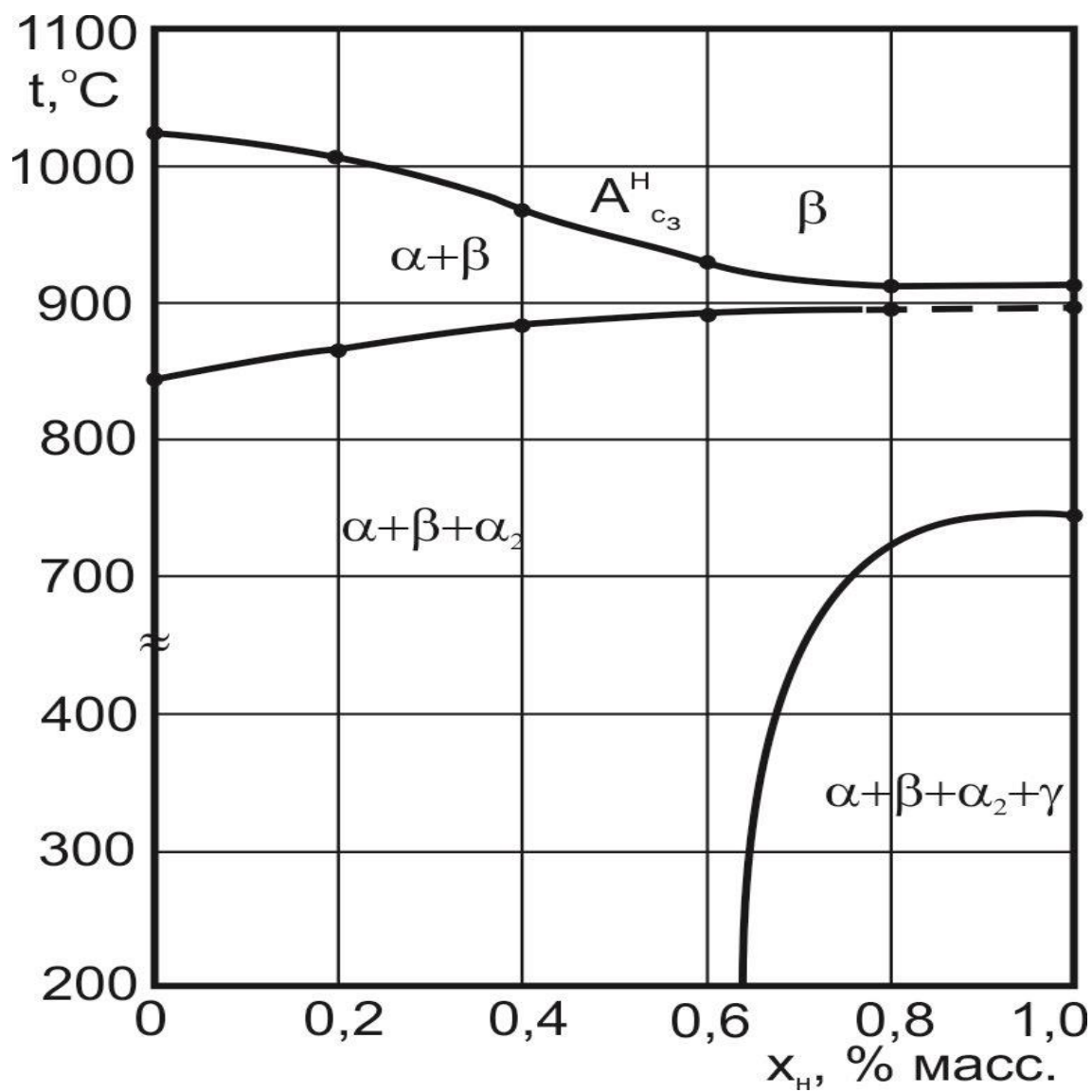
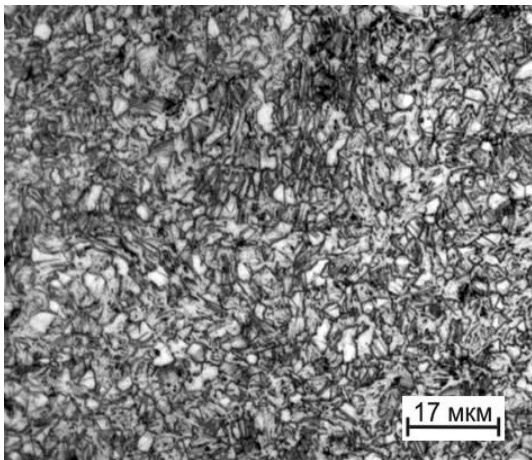


Рисунок 3.12 - Температурно - концентрационная диаграмма фазового состава системы опытный сплав Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo - водород

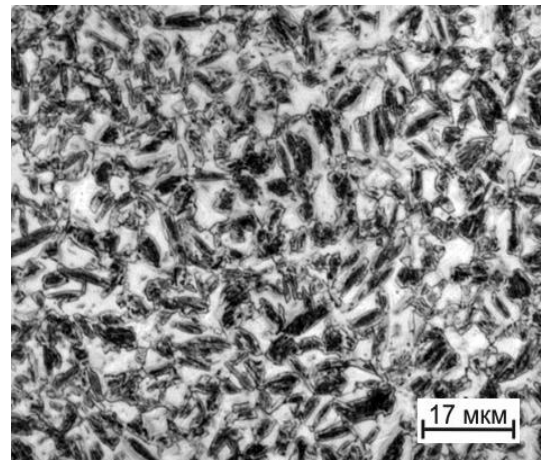
Это обусловлено необходимостью формирования при последующем вакуумном отжиге бимодальной структуры с глобулярной первичной α - фазой и мелкодисперсной вторичной α - фазой которая, как показал анализ литературных источников, обеспечивает наиболее сбалансированное сочетание механических и эксплуатационных свойств сплавов с высоким содержанием алюминия. Кроме того, такая температура обеспечивает фиксацию достаточного количества метастабильной β - фазы и сохраняет первичную α - фазу, обогащенную алюминием, в структуре сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo.

Постепенное понижение температуры в процессе наводороживания до 750 °C обеспечивает наиболее интенсивную кинетику поглощения водорода. Выдержка в течение 1 ч при достижении заданного содержания водорода обеспечивает его равномерное распределение по объему образцов. По достижении заданной концентрации водорода сплав охлаждался до нормальной температуры с максимально достижимой в водородной установке скоростью. Это необходимо для предотвращения атермического распада β - фазы с формированием неоднородных структур и минимизации количества выделяющихся гидридных фаз.

Результаты рентгеноструктурного и металлографического анализов показывают, что введение 0,3 % водорода не изменяют фазовый состав сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo при нормальной температуре. Структура сплава после охлаждения (рисунок 3.8 а) содержала первичную α - фазу, β - фазу и небольшое количество α_2 - фазы, образовавшейся в микрообъемах первичной α - фазы вследствие ее упорядочения. Гидрирование до выбранной концентрации привело к увеличению объемной доли β - фазы до 20 % при комнатной температуре. Кроме того, дополнительное легирование водородом увеличивает параметр решетки β - фазы a_β до 0,3347 нм. Это подтверждается смещением пиков β - фазы на дифрактограмме в сторону меньших брегговских углов. Размеры частиц первичной α - фазы уменьшаются до 2 - 3 мкм, а периоды решетки a_α и c_α до 0,2916 и 0,4681 нм, соответственно. Это происходит за счет увеличения концентрации алюминия в объемах первичной α - фазы при уменьшении ее объемной доли.



а)



б)

Рисунок 3.8 - Микроструктура образцов опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo после насыщения водородом до концентраций 0,3 (а) и 0,6 % (б)

Аналогичные результаты были получены и при исследовании сплава с 0,6 % Н. Водород увеличивает объемной долю β - фазы до 30 % при комнатной температуре и приводит к укрупнению частиц первичной α - фазы до 3 - 5 мкм. В процессе охлаждения сплава с 0,6 % Н с температуры наводороживающего отжига происходит выделение очень малых объемов мелкодисперсной вторичной α - фазы в результате атермического $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения. Это проявляется в виде участков повышенной травимости в структуре образцов (рисунок 3.8 б). Однако периоды решетки первичной α - фазы по - прежнему уменьшаются до значений $a_{\alpha} = 0,2901$ нм и $c_{\alpha} = 0,4651$ нм. Это связано с резким увеличением в ней концентрации алюминия.

Обязательной заключительной операцией большинства водородных технологий является вакуумный отжиг [53, 58, 135]. Его проводят с целью удаления водорода из полуфабрикатов и изделий до безопасных концентраций (0,005 – 0,008%), чтобы предотвратить развитие водородной хрупкости при эксплуатации.

Кроме того, в зависимости от режимов вакуумного отжига возможно формирование различных типов структур, которые будут определять комплекс механических свойств изделий из титановых сплавов и эффективность их дальнейшей обработки.

Разработка режимов вакуумного отжига (В.О.) титановых сплавов определяется особенностями удаления водорода при дегазации. Во первых, температура В.О. должна быть не ниже 550 °С. Это необходимо для растворения тонкой оксидной пленки, образовавшейся на поверхности титановых сплавов и препятствующей выходу атомов водорода. Во вторых, при выборе верхней температурной границы В.О. следует учитывать изменение атомных объемов α - и β - фаз при обратимом легировании водородом, а также объемные эффекты $\beta \leftrightarrow \alpha$ - превращений, определяющие размеры и морфологию частиц α - фазы, а также фазовый состав сплава.

Кроме того, легирование водородом приводит к понижению температуры $A_{\alpha\beta}$, что в некоторых случаях обуславливает необходимость начинать вакуумный отжиг при более низких температурах, а затем, по мере удаления водорода, повышать их.

Время выдержки в процессе В.О. определяется скоростями поверхностных реакций, диффузии водорода к поверхности металла и диффузионной подвижностью основных легирующих элементов, а также геометрическими параметрами изделий.

Дополнительное легирование водородом приводит к увеличению в титановых сплавах атомного объема β - фазы и уменьшению атомного объема α - фазы [58]. Атомный объем последней уменьшается за счет повышения в ней концентрации алюминия. Вследствие этого, увеличение концентрации водорода в сплаве Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, должно приводить к росту объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения при последующей его дегазации. Большие значения объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения в процессе вакуумного отжига создают высокие упругие напряжения на когерентной границе α - зародыша с β - матрицей, что на ранних этапах роста приводит к потере когерентности этой границы, т.е. «отрыву» зародыша. Дальнейший рост частиц α - фазы определяется диффузионным перераспределением основных легирующих элементов между α - и β - фазами. В.О. при относительно низких температурах (650 – 700°C) замедляет перераспределение этих элементов, что затрудняет диффузионный рост частиц первичной α - фазы и приводит к формированию мелкодисперсной «вторичной» α - фазы [73, 136].

Исходя из вышеперечисленных закономерностей, были разработаны и опробованы на образцах опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo два режима вакуумного отжига:

1) одноступенчатый при температуре 850 °C в течение 3 часов, для образцов с $X_H = 0,3$ % (ТВО1);

2) двухступенчатый: 550 °C, 1,5 часа + 650 °C, 4 часа, для образцов с $X_H = 0,6$ % (ТВО2).

При обоих режимах конечная концентрация водорода составляла не более 0,008 %.

Реализация первого режима В.О. приводит к формированию типичной для титановых сплавов глобулярной ($\alpha + \beta$) - структуры, с объемной долей α - фазы около 90 %. Это происходит за счет того, что при $\beta \rightarrow \alpha$ - превращении процессы роста α - фазы преобладают над процессами её зарождения. Кроме того, высокая температура В.О. обеспечивает полное перераспределение основных легирующих элементов между α - и β - фазами. Результаты металлографического и рентгеноструктурного анализов (рисунок 3.9) подтвердили отсутствие вторичной α - фазы в структуре сплава. Средний размер частиц α - фазы составил около 5 мкм, а значения ее периодов решетки достаточно близки к значениям в исходном состоянии и составляют: $a_\alpha = 0,2929$ нм и $c_\alpha = 0,4609$ нм.

Относительно низкая температура В.О. по второму режиму обеспечивает преобладание процессов зарождения вторичной α - фазы над процессами роста первичной, за счет пониженных коэффициентов диффузии основных легирующих элементов, а также иных причин энергетического характера. Это приводит к формированию бимодальной структуры сплава (рисунок 3.10 а) с глобулярной первичной $\alpha(\alpha_2)$ - фазой с размерами от 2 до 5 мкм, мелкодисперсной вторичной α - фазой ($< 0,5$ мкм) и β - фазой (в прослойках). Вторичная α - фаза содержит меньше алюминия, чем первичная. За счет того, что первичная $\alpha(\alpha_2)$ - фаза обогащена алюминием, периоды ее решетки меньше чем у вторичной, что приводит к смещению ее дифракционных максимумов в сторону больших брэгговских углов, и на дифрактограмме наблюдается заметное раздвоением всех пиков α - фазы (рисунок 3.10 б).

Наличие упорядоченной α_2 - фазы в структуре сплава подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа образцов после обоих режимов В.О. (рисунок 3.9 б и 3.10 б). Причем в сплаве, обработанном по второму режиму, она локализуется только в объемах первичной α - фазы.

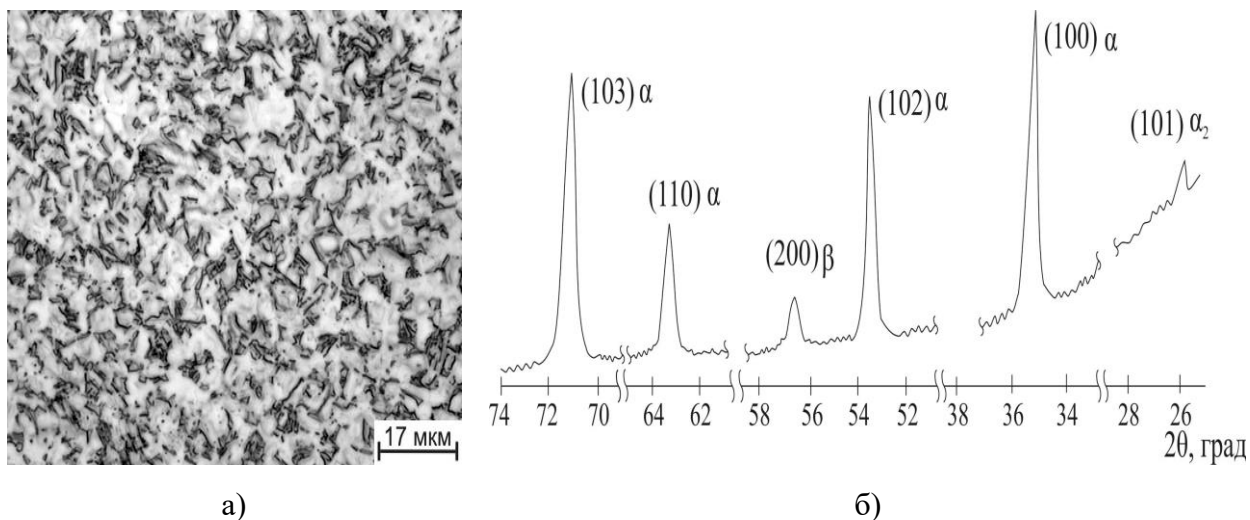


Рисунок 3.9 - Микроструктура (а) и участки дифрактограммы (б) опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo после ТВО с 0,3 % N и вакуумным отжигом при температуре 850 °C в течение 3 часов

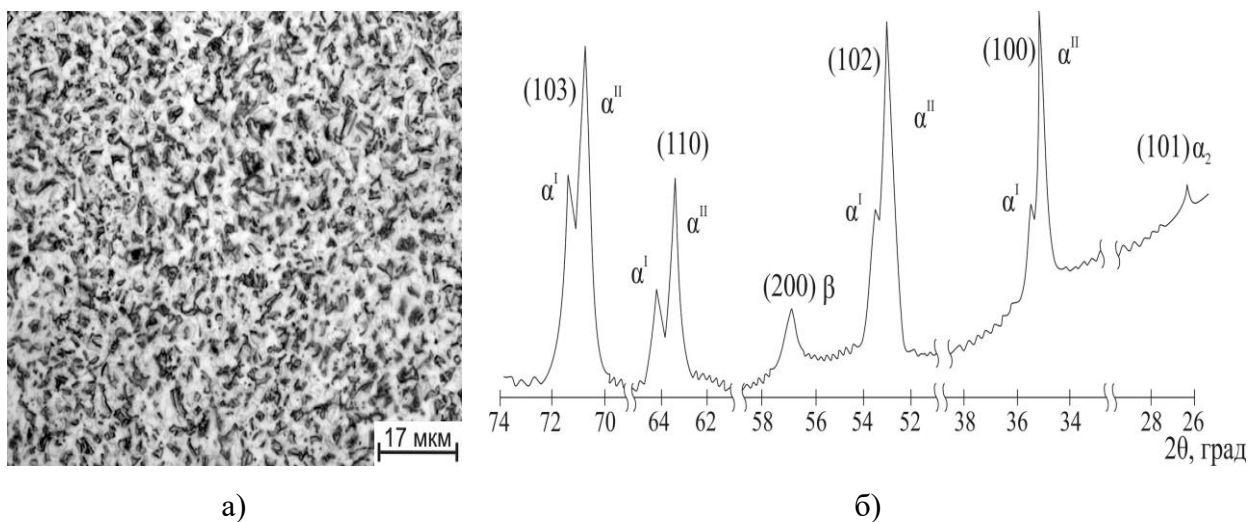


Рисунок 3.10 - Микроструктура (а) и участки дифрактограммы (б) опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo после ТВО с 0,6 % N и вакуумным отжигом по режиму: 550 °C, 1,5 часа + 650 °C, 4 часа

На следующем этапе работы было оценено влияние разработанных режимов термоводородной обработки на механические свойства опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo. Значения прочностных и пластических характеристик сплава определяли по первичным диаграммам в координатах «нагрузка - удлинение», полученным в ходе испытаний на растяжение при комнатной температуре стандартных образцов с диаметром рабочей части 5 мм. Результаты испытаний приведены в таблице 3.2.

Анализ данных результатов показывает, что формируемые структуры в процессе ТВО по обоим режимам повышают как прочностные характеристики опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, так и его твердость. Однако ТВО по второму режиму приводит к снижению пластичности образцов из опытного сплава более, чем в 2 раза.

Таблица 3.2 - Механические свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo в исходном состоянии и после ТВО по обоим режимам

№ п.п.	Режимы обработки	Механические свойства				
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %	HRC
1	Отжиг: $t = 900$ °C, 1 час	1020	960	14	30	32
2	ТВО1 Н.О. $t = 850 \rightarrow 750$ °C, $X_H = 0,3$ %; В.О. $t = 850$ °C, 3 часа	1080	1020	11	25	38
3	ТВО2 Н.О. $t = 850 \rightarrow 750$ °C, $X_H = 0,6$ %; В.О. $t = 550$ °C, 1,5 часа + 650 °C, 4 часа	1100	1060	6	9	43

Выводы по Главе III

1. Методом пробных закалок определена температура полиморфного $\beta/\alpha+\beta$ - превращения опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, которая составила 1030 °С. Установлены закономерности формирования фазового состава сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo, легированного водородом. Показано, что введение в сплав 1,0 % H снижает $T_{\text{пр}}$ на 120 °С. Показано, что с увеличением концентрации водорода в сплаве до 1,0 % повышается температура разупорядочения α_2 - фазы на 50 °С.

2. Уточнена температурно - концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo - водород в интервале концентраций водорода от 0,006 до 1,0 % и температур от 750 до 1070 °С. Определено, что насыщение водородом до концентраций выше 0,6 % приводит к реализации сдвигового гидридного $\beta \rightarrow \delta$ - превращения при закалке с температур ниже 750 °С.

3. Разработаны и реализованы на образцах сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo два режима термоводородной обработки, включающие насыщение водородом в интервале температур 850 – 750 °С до концентраций 0,3 и 0,6 % и два режима вакуумного отжига: 1) 850 °С, 3 часа; 2) 550 °С, 1,5 часа + 650 °С, 4 часа.

4. Установлено, что легирование водородом до концентраций 0,3 и 0,6 % не изменяет фазового состава сплава при комнатной температуре, а приводит к увеличению объемной доли β - фазы до 20 и 30 %, соответственно. Реализация первого режима В.О. формирует типичную глобулярную ($\alpha + \beta$) - структуру со средним размером α - частиц около 5 мкм. В.О. по второму режиму приводит к формированию бимодальной структуры сплава с глобулярной первичной $\alpha(\alpha_2)$ - фазой размерами 2–5 мкм, мелкодисперсной вторичной α - фазой ($< 0,5$ мкм), обедненной алюминием, и β - фазой.

5. Установлено, что сформировавшиеся в процессе термоводородной обработки по данным режимам структуры благоприятно влияют на механические свойства сплава, увеличивая его предел прочности на 60 – 80 МПа и твердость на 6 – 11 ед.HRC по сравнению с отожженным состоянием.

Глава IV. Влияние пластической деформации и термоводородной обработки на фазовый состав, структуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

4.1 Влияние дополнительного легирования водородом на сопротивление пластической деформации сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

Одним из наиболее важных критериев при производстве деформированных полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов является их технологическая пластичность, т.к. она определяет не только возможность изготовления изделия, но и его экономическую целесообразность. Высокое содержание алюминия в титановых сплавах (более 7 %) снижает их технологическую пластичность и повышает сопротивление пластической деформации. Это происходит вследствие образования упорядоченной α_2 - фазы в структуре сплава и увеличения прочности межатомных связей в кристаллической решетке α - фазы.

Как показывает анализ литературных данных, дополнительное легирование водородом титановых сплавов с интерметаллидным упрочнением позволяет улучшить их характеристики технологической пластичности при горячей пластической деформации [58, 70, 81, 86]. Это происходит за счет того, что водород, являясь сильным β - стабилизатором, повышает объемную долю более пластичной (по сравнению с α - фазой) β - фазы, что позволяет снизить как температуру, так и усилия деформации данной группы титановых сплавов. Применение водородного пластифицирования позволит изготавливать заготовки хирургического инструмента из труднодеформируемого титанового сплава с интерметаллидным упрочнением, например, методом изотермической штамповки при пониженных температурно - силовых параметрах деформации, характерных для промышленных титановых сплавов.

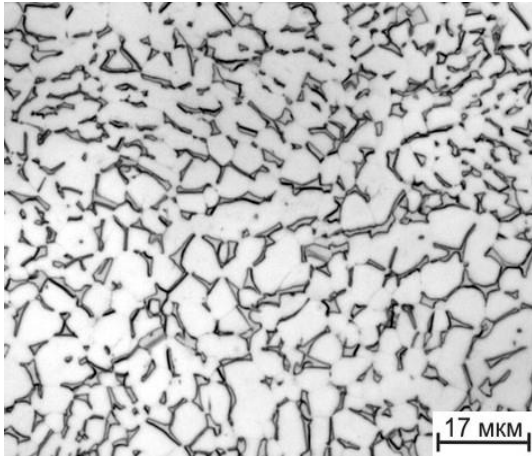
Исходя из этого, на следующем этапе работы было изучено влияние дополнительного легирования водородом до концентраций 0,3 и 0,6 % на сопротивление горячей пластической деформации опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo. Для этого были проведены испытания на изотермическую осадку в торец

образцов диаметром 10 мм и высотой 13 мм с содержанием водорода 0,006, 0,3 и 0,6 % при температурах деформации 800 и 850 °С и постоянной скорости деформирования 3,7 мм/мин, соответствующей начальной скорости деформации $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

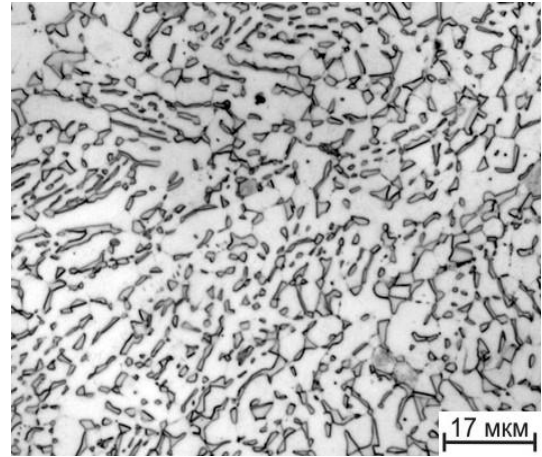
Объемная доля β - фазы в структуре сплава с исходным содержанием водорода при температурах 800 и 850 °С составляет 10 и 15 % , соответственно (рисунок 4.1 а, б). Легирование водородом до концентрации 0,3 % не изменяет фазового состава при данных температурах, а приводит к увеличению объемной доли β - фазы до 20 и 30 % (рисунок 4.1 в, г). Объемная доля β - фазы в сплаве с 0,6 % Н при температуре 800 °С составляет 30 %, а при 850 °С - 60 % (рисунок 4.1 д, е).

Результаты испытаний на осадку показали, что предел текучести сплава с исходным содержанием водорода при температурах осадки 800 и 850 °С составил 340 и 220 МПа, соответственно (рисунок 4.2). Дополнительное легирование водородом до 0,3 % снижает предел текучести сплава ($\sigma_{0,2}$) на 115 МПа при температуре деформации 850 °С и на 160 МПа при 800 °С. Наиболее интенсивное снижение предела текучести при изотермической осадке происходит при введении в сплав 0,6 %. При температуре деформации 800 °С его значение составило 130 МПа, а при 850 °С - 95 МПа.

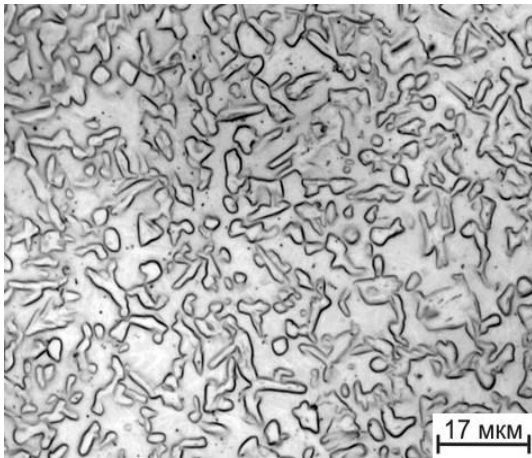
Такое снижение предела текучести опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при выбранных температурах осадки обусловлено, прежде всего, увеличением объемной доли стабилизированной водородом β - фазы. Эта фаза более пластична при данных температурах деформации, чем α - фаза, которая сильно упрочнена алюминием. Однако напряжение течения, соответствующее условному пределу текучести, характеризует поведение сплава только на начальных стадиях пластической деформации и не отражает его структурные изменения в процессе ее развития [130].



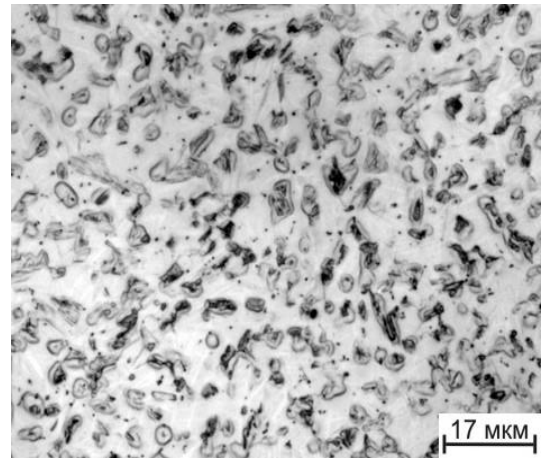
а)



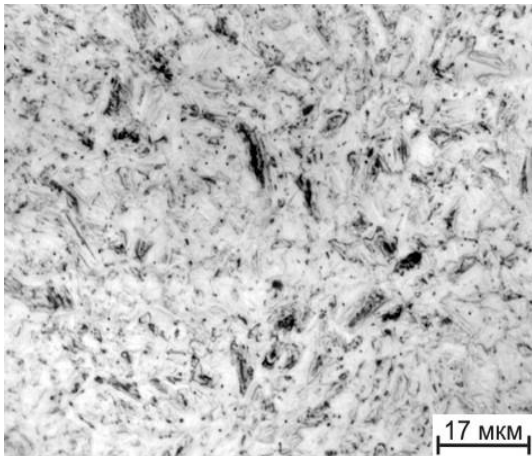
б)



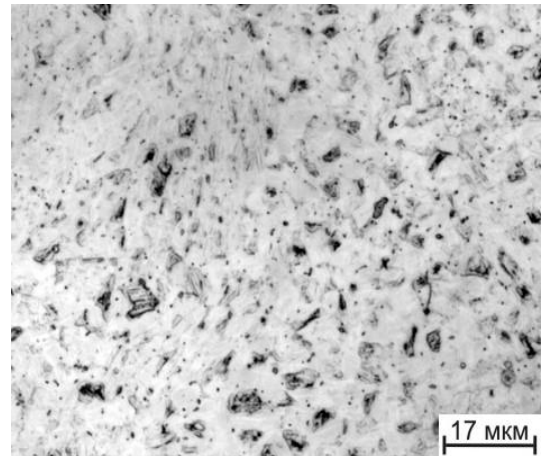
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.1 - Микроструктуры опытного титанового сплава $Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo$ с содержанием водорода 0,006 (а, б), 0,3 (в, г) и 0,6 (д, е) %, закаленного в воде с температур 800 (а, в, д) и 850 (б, г, е) °C

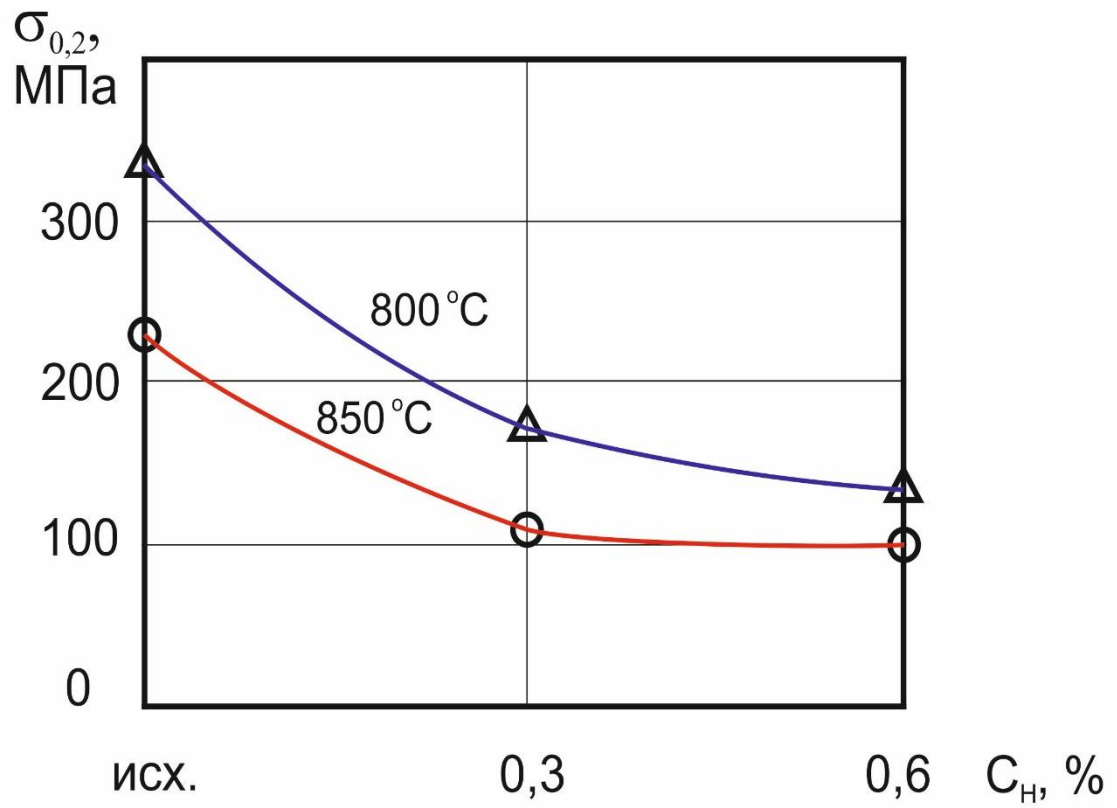
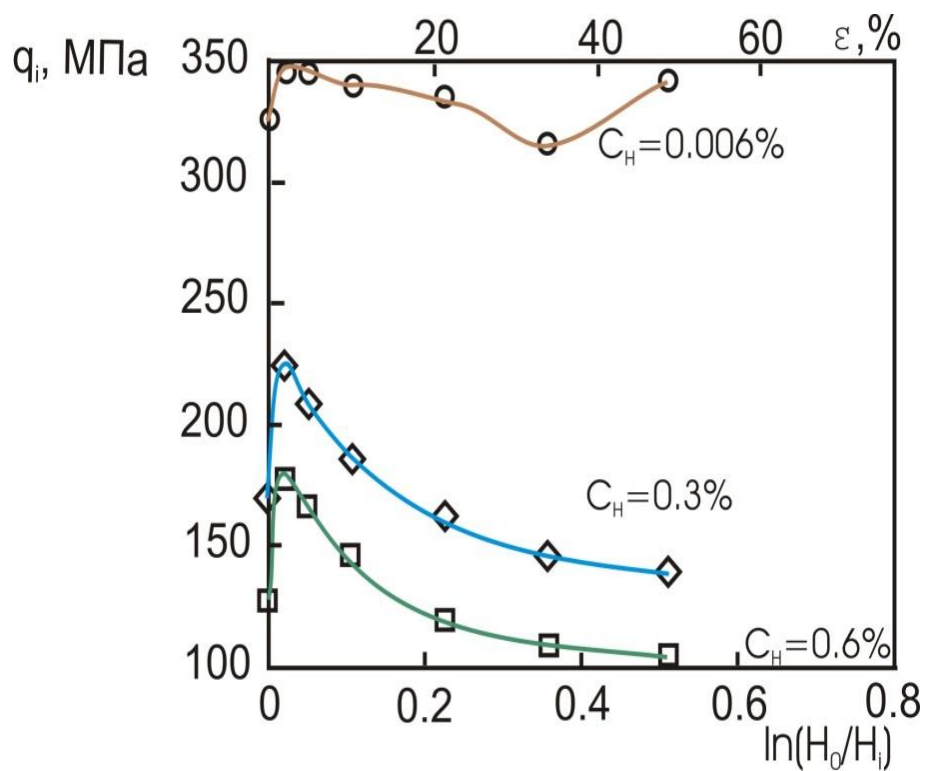


Рисунок 4.2 - Влияние концентрации водорода и температуры деформации на предел текучести опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при изотермической осадке

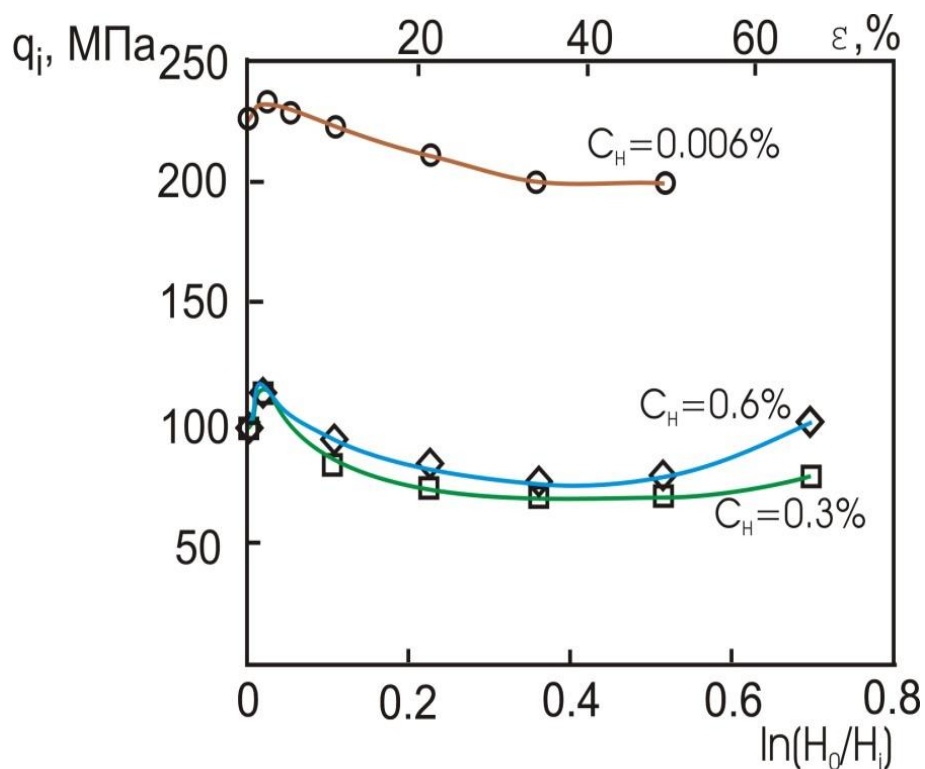
Как видно из рисунка 4.3, полученные зависимости характеризуются резким повышением удельных усилий осадки на начальной стадии деформации $\varepsilon = 1 - 2 \%$ ($\varphi = 0 - 0,02$). В большей степени это проявляется у образцов с различным содержанием водорода, осаженных при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение степени деформации характеризуется снижением напряжения течения сплава с различной интенсивностью.

Начальное значение q для образцов с исходным содержанием водорода, осаженных при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$, составило 325 МПа (рисунок 4.3 а). Дополнительное легирование сплава водородом до концентраций $0,3$ и $0,6 \%$ снижает удельные усилия осадки образцов до значений 167 и 132 МПа , соответственно. Начальная стадия деформирования характеризуется деформационным упрочнением сплава и повышением удельных усилий осадки до 348 МПа для образцов с исходным содержанием водорода и 215 и 171 МПа для образцов с $0,3$ и $0,6 \%$ водорода. При дальнейшем увеличении степени деформации образцов с исходным содержанием водорода до 30% ($\varphi = 0,3$) кривая зависимости $q - \varepsilon(\varphi)$ характеризуется наличием спадающей ветви, при этом происходит снижение удельных усилий осадки и достижение их минимального значения - 312 МПа . Однако при более высоких степенях деформации (при $\varepsilon = 30 - 50 \%$) наблюдается деформационное упрочнение сплава с исходным содержанием водорода и повышение значений q до 340 МПа .

Гидрирование опытного сплава $\text{Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo}$ водородом до концентраций $0,3$ и $0,6 \%$ приводит к снижению удельных усилий осадки образцов при степенях деформации $\varepsilon > 2 \%$ ($\varphi > 0,02$). Введение в сплав $0,3 \%$ Н позволяет снизить удельные усилия осадки в $1,5$ раза (при $\varepsilon = 55 \%$). Минимальное значения q при температуре деформации $800 \text{ }^\circ\text{C}$ и степени деформации $\varepsilon = 55 \%$ было получено для образцов с $0,6 \%$ Н и составило 104 МПа .



a)



б)

Рисунок 4.3 - Зависимости удельного усилия осадки (q_i) опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo от степени деформации и содержания водорода при температурах осадки 800 (а) и 850 °C (б)

Деформационное поведение опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo с исходным содержанием водорода при температуре 850 °С подобно поведению сплава с 0,3 и 0,6 % водорода при температуре осадки 800 °С. На начальной стадии деформации наблюдается незначительное увеличение q с 232 МПа до 235 МПа. Дальнейшая деформация образцов характеризовалась снижением усилий осадки до степени деформации $\varepsilon = 50$ % и достижением ее минимального значения 197 МПа. Кривые зависимости $q - \varepsilon(\varphi)$ для образцов с 0,3 и 0,6 %, осаженных при температуре 850 °С, состоят из участков деформационного упрочнения с повышением удельных усилий осадки на 6 – 7 МПа, участков деформационного разупрочнения с достижением минимальных значений q 71 и 86 МПа, соответственно, и участков деформационного упрочнения при степенях деформации $\varepsilon > 55$ % с повышением значений усилий деформирования до 77 и 99 МПа.

Внешний осмотр образцов, осаженных при температурах 800 и 850 °С, показал, что все образцы деформировались до степеней 50 – 70 % без образования трещин на их поверхностях и разрушения.

Степень деформационного разупрочнения опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo в зависимости от концентрации водорода и температуры деформации (рисунок 4.4) оценивали, используя относительную величину спада удельного усилия осадки $\Delta q/q_{\max}$ (см. главу 2).

Легирование опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo водородом до концентрации 0,3 % приводит к резкому повышению значений показателя деформационного разупрочнения $\Delta q/q_{\max}$ при выбранных температурах осадки. В большей степени это проявляется при температуре деформации 800 °С, при этом значение спада удельного усилия осадки повышается более, чем в 4 раза. При дальнейшем увеличении концентрации водорода до 0,6 % деформационное разупрочнение сплава происходит менее интенсивно при обеих температурах деформации.

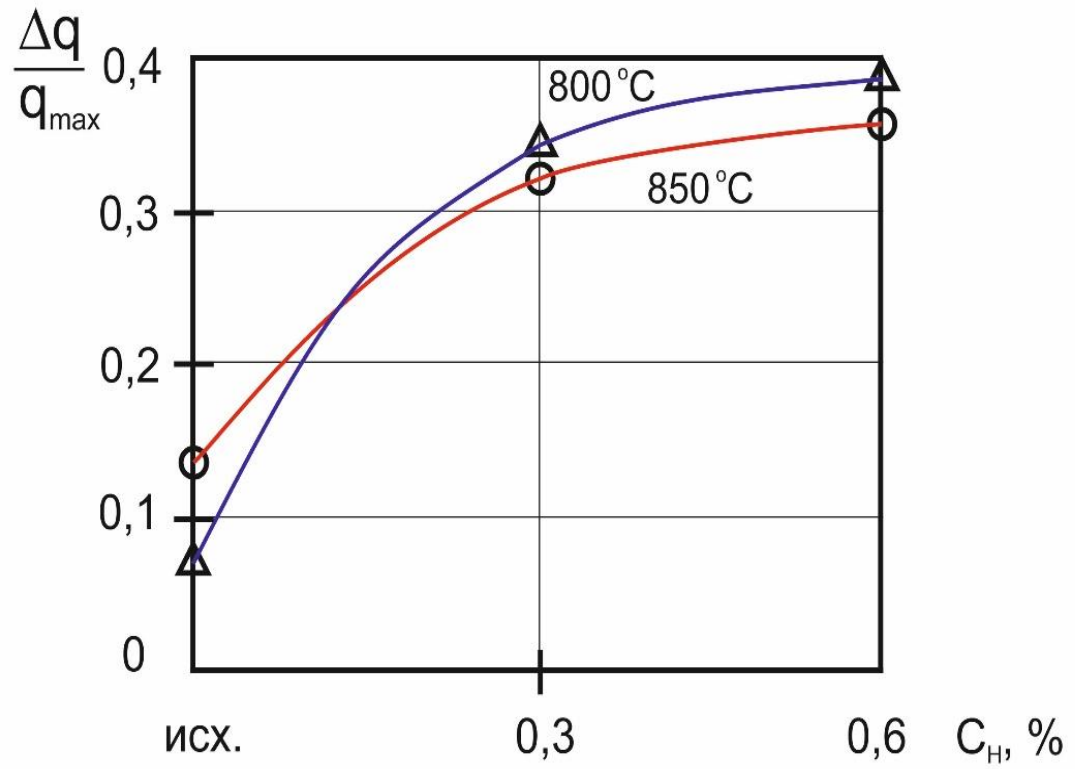


Рисунок 4.4 - Зависимости относительной величины спада удельного усилия осадки опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo от концентрации водорода и температуры деформации

Таким образом, анализ представленных зависимостей и литературных источников позволяет сделать вывод, что процессы разупрочнения сплава при его деформации контролируются процессами динамической рекристаллизации $\alpha(\alpha_2)$ - фазы и динамической полигонизации β - фазы. Кроме того, деформационное упрочнение сплава с исходным содержанием водорода при температуре осадки 800 °С и степени деформации $\varepsilon > 30$ % и сплава с 0,3 и 0,6 % Н при температуре 850 °С и $\varepsilon > 55$ % характеризуется деформационным упрочнением β - фазы и усилением влияния контактного трения образцов о бойки при осадке. Причем вклад тех или иных деформационных механизмов напрямую зависит от химического состава фаз и их объемных долей (в зависимости от концентрации водорода в сплаве), плотности дислокаций и других дефектов кристаллических решеток, определяющих прочность каждой фазы. Так, дополнительное легирование сплава водородом увеличивает объемную долю β - фазы, снижая в ней концентрацию молибдена, а также уменьшает объемную долю α - фазы, повышая в ней содержание алюминия. Это приводит к снижению прочности β - фазы и увеличению прочности межатомных связей в кристаллической решетке α - фазы за счет увеличения степени ее упорядоченности.

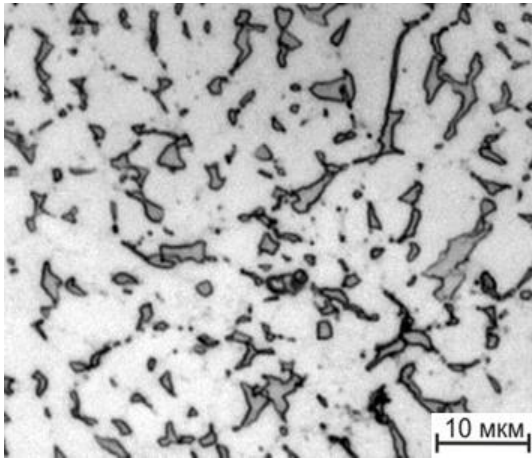
Однако снижение интенсивности разупрочнения сплава при изменении концентрации водорода от 0,3 до 0,6 %, повышении температуры деформации и уменьшении объемной доли $\alpha(\alpha_2)$ - фазы (рисунок 4.1) позволяет предположить, что основной вклад в разупрочнение сплава вносит динамическая рекристаллизация $\alpha(\alpha_2)$ - фазы. Кроме того, осуществление горячей пластической деформации сплава с температуры, более близкой к температуре полиморфного превращения (850 °С), приводит не только к снижению его общего сопротивления деформации, но и к интенсивности его разупрочнения.

4.2 Влияние пластической деформации на фазовый состав, структуру и кристаллографическую текстуру сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с различным содержанием водорода

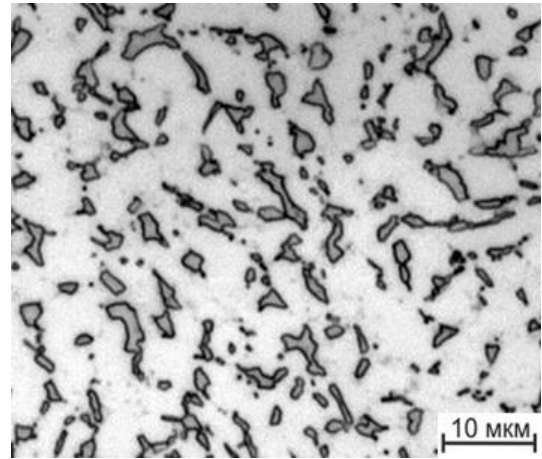
На следующем этапе работы были определены закономерности формирования фазового состава и структуры в образцах из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo с различным содержанием водорода в процессе деформации при температурах 800 и 850 °С.

Проведенный металлографический анализ показал, что в образцах с исходным содержанием водорода после деформации при обеих температурах формируется структура, представленная в основном рекристаллизованной $\alpha(\alpha_2)$ - фазой с размерами частиц 5 – 8 мкм (рисунок 4.5 а, б). Введение в сплав 0,3 % Н приводит к уменьшению объемной доли рекристаллизованной $\alpha(\alpha_2)$ - фазы в структуре сплава после осадки с температур 850 и 800 °С до 60 – 70 %, соответственно, при этом ее размеры уменьшаются до 3 – 5 мкм (рисунок 4.5 в, г). Объемная доля рекристаллизованной $\alpha(\alpha_2)$ - фазы в сплаве с 0,6 % Н после деформации составила порядка 35 – 40 %, а ее размеры 2 – 3 мкм (рисунок 4.5 д, е). Данные закономерности подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа.

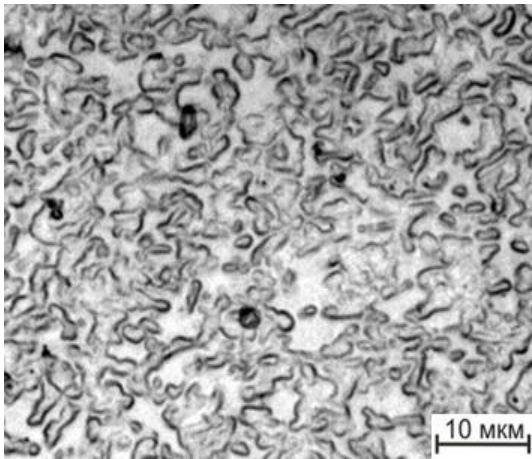
С повышением содержания водорода в сплаве после деформации при обеих температурах происходит увеличение интенсивности дифракционных максимумов β -фазы и снижение интенсивности рефлексов α -фазы.



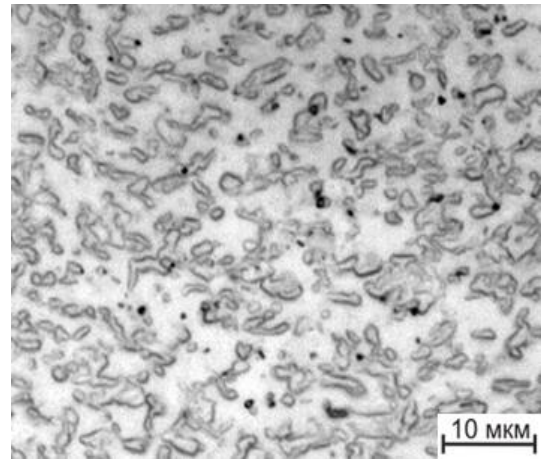
а)



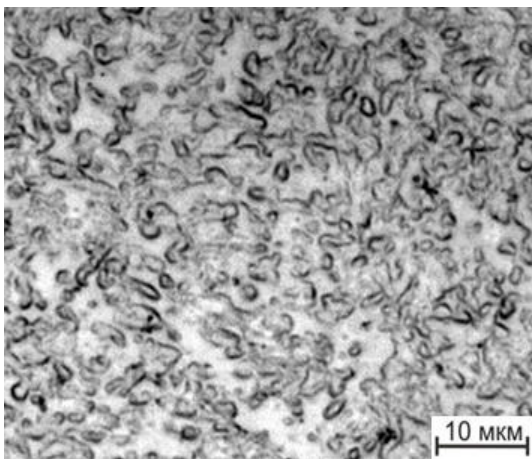
б)



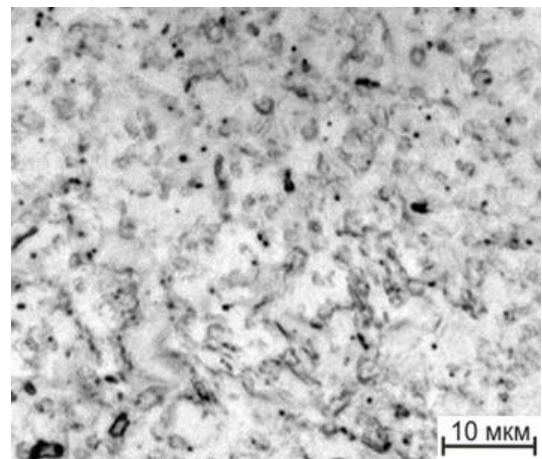
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.5 - Микроструктуры опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с содержанием водорода 0,006 (а, б), 0,3 (в, г) и 0,6 (д, е) % после осадки при температурах 800 (а, в, д) и 850 (б, г, е) °С

Наиболее ярко это выражено на дифрактограммах, снятых с образцов после деформации при температуре 850 °С (рисунок 4.6), более близкой к температуре полиморфного превращения. Кроме того, водород увеличивает концентрацию алюминия в α - фазе, что приводит к уменьшению периодов ее кристаллической решетки и смещению ее дифракционных максимумов в сторону больших брэгговских углов.

Большое влияние на механические и эксплуатационные свойства изделий оказывает кристаллографическая текстура фаз и структурных составляющих α -фазы. Поэтому на следующем этапе были проведены исследования текстуры, сформировавшейся в образцах с содержанием водорода 0,006, 0,3 и 0,6 %, в процессе их деформации при температурах 800 и 850 °С. Для определения текстуры осажденные образцы разрезали по схеме, приведенной на рисунке 4.7, и проводили рентгеновскую съемку с двух направлений А и В, которые соответствуют направлению нормали (НН) и перпендикулярному направлению (ПН) к плоскости осадки. По полученным рентгеновским дифрактограммам вычисляли полюсные плотности по данным расчета интегральных интенсивностей дифракционных максимумов α - и β - фаз и строили обратные полюсные фигуры для каждой фазы.

При качественном анализе полученных обратных полюсных фигур необходимо учитывать, что формирующаяся в деформированных образцах кристаллографическая текстура зависит от сложного напряженно-деформированного состояния материала, которое состоит из зон стесненной деформации и радиального течения металла, затрудненного напряжениями, возникающими вследствие трения металла о бойки, температуры и степени деформации. Кроме того, необходимо учитывать особенности протекающих фазовых и структурных превращений в сплаве при его дополнительном легировании водородом и охлаждении с температуры деформации.

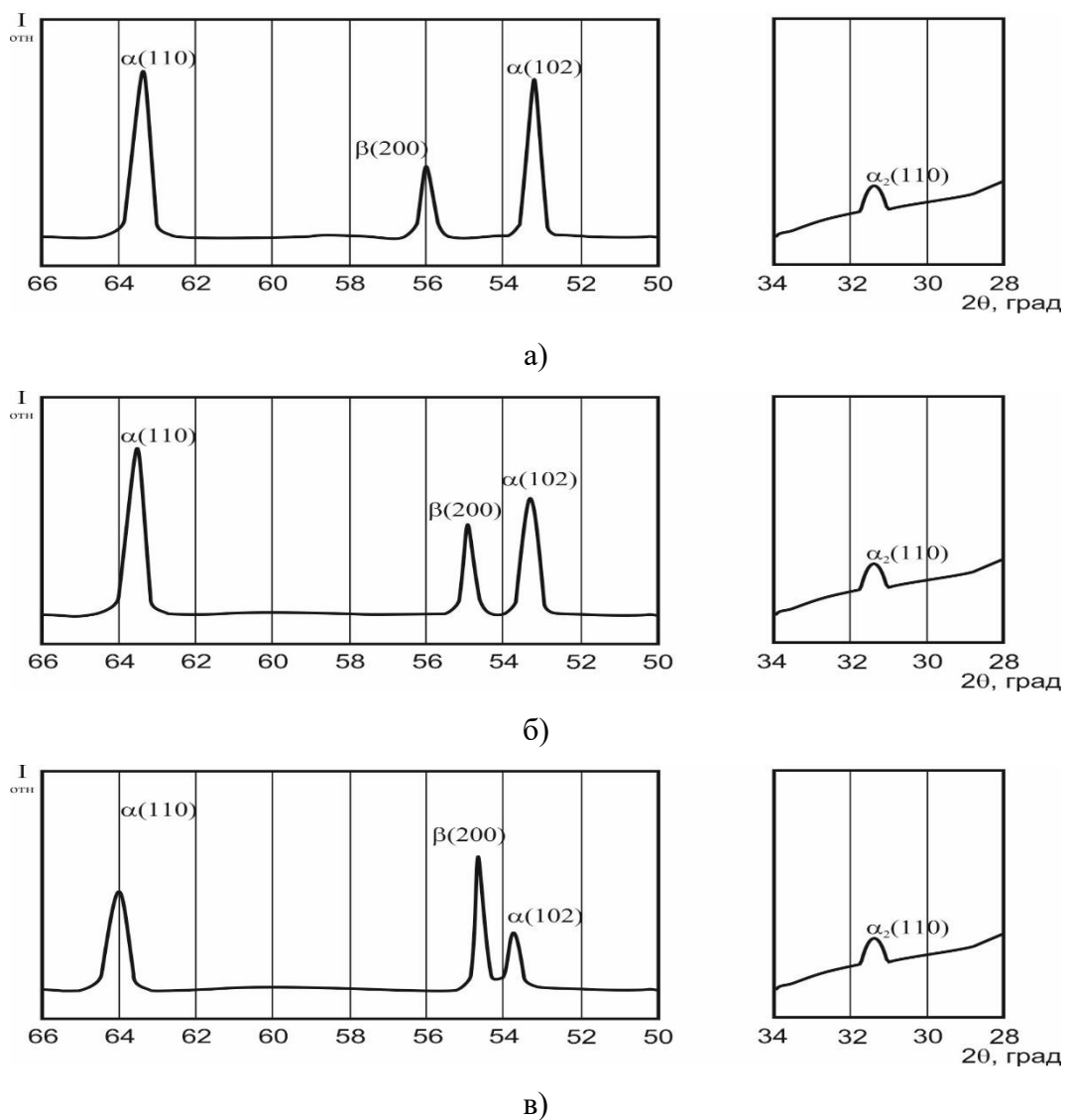


Рисунок 4.6 - Участки дифрактограмм опытного титанового сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo с содержанием водорода 0,006 (а), 0,3 (б) и 0,6 (в) % после осадки при температуре 850 °С

Направление осадки

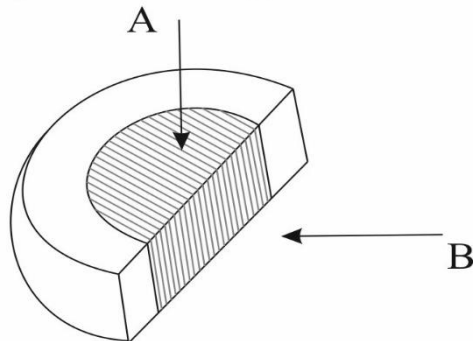


Рисунок 4.7 - Схема разрезки и направления (А, В) рентгеновской съемки (зоны съемки заштрихованы) образцов после осадки.

Так, сформировавшаяся текстура α - фазы будет сочетать в себе текстуру деформации и текстуру $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения, протекающего при охлаждении сплава с температуры осадки. При этом, с увеличением объемной доли β - фазы при температурах деформации вклад текстуры превращения в итоговую текстуру α - фазы будет возрастать. Также необходимо учитывать влияние текстуры рекристаллизации α - фазы на распределение полюсной плотности в образцах, которое зависит от количества α - частиц, претерпевших динамическую рекристаллизацию в процессе горячей пластической деформации [137].

Анализ обратных полюсных фигур образцов с исходным содержанием водорода, осаженных с температуры 800 °С (рисунок 4.8 а), показывает формирование в них текстуры деформации β - фазы, характеризующейся высокими значениями полюсных плотностей кристаллографических плоскостей (200) и (110) параллельно плоскости осадки (направление съемки А, см. рисунок 4.7). Это вызвано относительно малой объемной долей β - фазы (около 30 %) в сплаве при данной температуре осадки и, соответственно, высокой интенсивностью ее деформации. Формирование текстуры α - фазы происходит в процессе деформирования образцов и обусловлено ее деформацией и рекристаллизацией, а также реализацией $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения при охлаждении с температуры деформации. В последнем случае текстура α - фазы определяется ориентационными соотношениями Бюргерса [138]. Однако построенная ОПФ с плоскости осадки образцов с исходным содержанием водорода характеризуется равномерным распределением полюсных плотностей основных базисных, призматических и пирамидальных плоскостей α - фазы (типа (001), (100), (110), (102), (103), (201)).

Введение 0,3 % водорода увеличивает объемную долю β - фазы в сплаве при температуре деформации 800 °С до 50 %. Это приводит к снижению интенсивности текстуры деформации β - фазы и уменьшению значений полюсной плотности кристаллографических плоскостей (200) и (110) в 1,5 – 2 раза (рисунок 4.8 б), а также к появлению пиков β (211) на дифрактограммах.

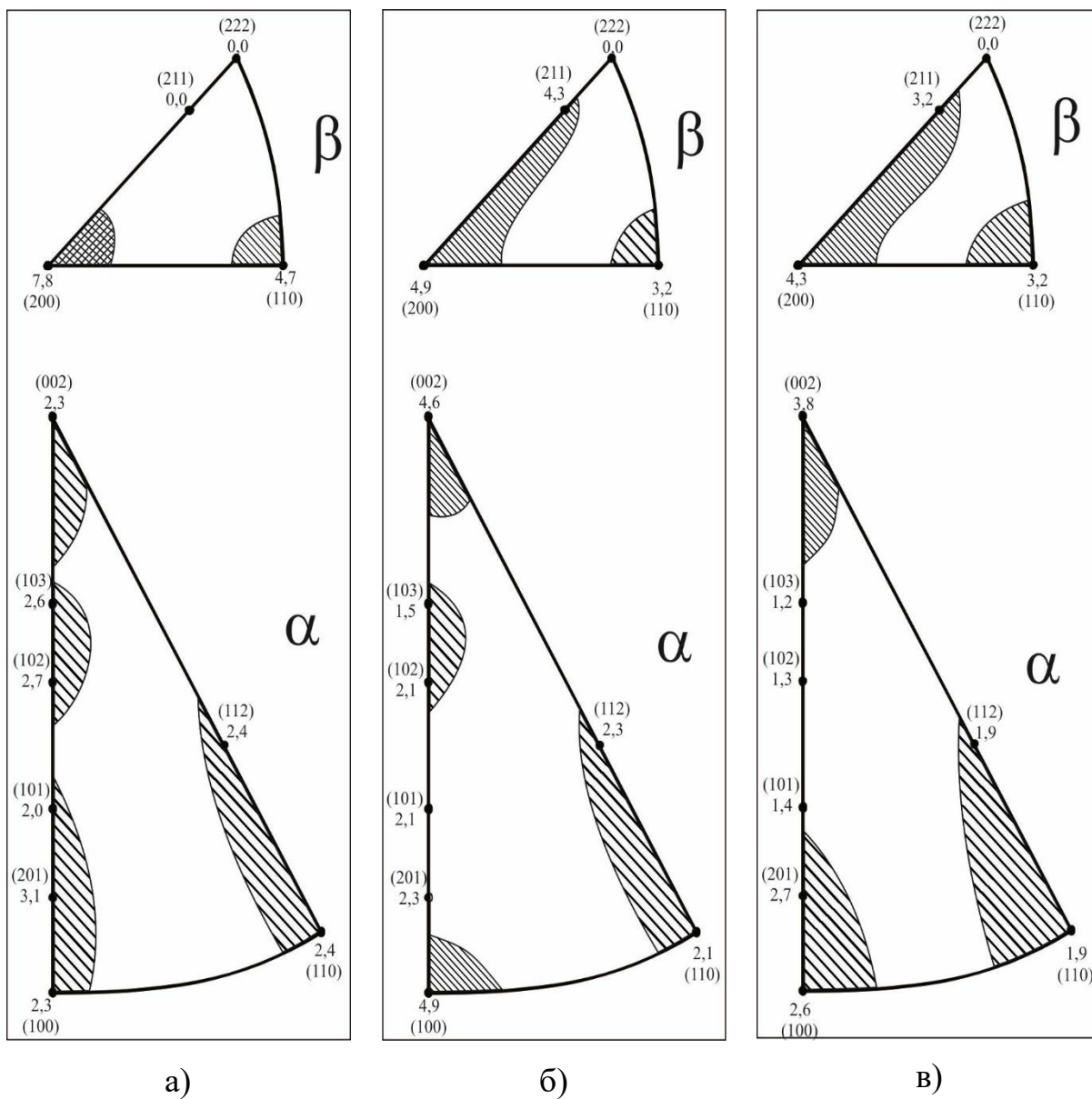


Рисунок 4.8 - Обратные полюсные фигуры, снятые в направлении А с образцов, осаженных при температуре 800 °С и содержащих 0,006 (а), 0,3 (б) и 0,6 (в) % водорода

Данные закономерности текстуробразования обусловлены снижением интенсивности деформации β - фазы вследствие увеличения ее объемной доли.

Уменьшение объемной доли α - фазы вследствие легирования сплава водородом приводит к увеличению доли ориентировок плоскостей базиса (001), характерных для текстуры деформации ГП металлов, и призмы (100) перпендикулярно направлению осадки. Полусная плотность данных плоскостей возрастает в 2 раза.

Анализ обратных полюсных фигур, снятых с деформированных при температуре 800 °С образцов с содержанием водорода 0,6 % (рисунок 4.8 в), показывает их качественное сходство с ОПФ образцов, деформированных при той же температуре с 0,3 % водорода, но при этом наблюдается уменьшение значений полюсных плотностей для плоскостей базиса и призмы. По - видимому, это связано с преобладанием процессов рекристаллизации α - фазы и $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения над процессами деформации α - фазы вследствие ее малой объемной доли (около 30 %) в сплаве при данных температурно - концентрационных параметрах.

Анализ ОПФ этих же образцов, снятых в направлении В (см. рисунок 4.7), показал, что у образцов с исходным содержанием водорода по - прежнему формируется текстура деформации β - фазы, при этом соотношения полюсных плотностей плоскостей (200) и (110) меняются на противоположные ($P_{200} = 4,9$; $P_{110} = 6,0$). При увеличении концентрации водорода до 0,3 и 0,6 % полюсные плотности данных плоскостей в образцах после деформации уменьшаются и, соответственно, снижается текстура β - фазы. В образцах, легированных водородом, доли ориентировок базисных плоскостей в плоскости осадки возрастает. Полусная плотность этих плоскостей увеличивается в 1,8 раза для образцов с 0,3 % и в 2,3 раза для образцов с 0,6 % водорода по сравнению с ненаводороженными образцами, при этом полусная плотность других ориентировок уменьшается. Это вызвано большей интенсивностью деформации и рекристаллизации α - фазы вследствие уменьшения ее объемной доли в образцах с водородом в процессе осадки, в отличие от образцов с исходным содержанием водорода.

Анализируя ОПФ образцов с различным содержанием водорода, осаженных при температуре 850 °С, видно, что у образцов с исходным содержанием водорода формируется текстура (рисунок 4.9 а), аналогичная текстуре образцов с таким же содержанием водорода после деформации при температуре 800 °С (полученной при съемке в направлении А). Съемка этих же образцов в направлении В показала достаточно равномерное распределение полюсной плотности кристаллографических плоскостей β - фазы (200) и (110). Интенсивность базисной текстуры α - фазы резко возрастает (более чем в 2,5 раза (рисунок 4.9 б)), с увеличением содержания водорода в сплаве до 0,3 %. Это объясняется существенным вкладом текстуры деформации в общую текстуру α - фазы. В деформированных образцах с 0,6 % водорода (рисунок 4.9 в) происходит снижение полюсной плотности ориентировок плоскостей базиса (001) по сравнению с образцами с 0,3 % водорода. Данная закономерность объясняется усилением доли текстуры рекристаллизации α - фазы вследствие уменьшения ее объемной доли - как за счет высокого содержания водорода, так и за счет большей близости данной температуры деформации к температуре полиморфного превращения. Кроме того, при съемке данных образцов в направлении В, мы наблюдаем существенный рост доли ориентировок плоскостей призмы (110), что свидетельствует о преобладании $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения в процессе текстурообразования образцов.

Таким образом, конечный характер текстуры образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo после деформации будет определяться преобладанием деформационных процессов, напрямую зависящих от соотношения объемных долей α - и β - фаз.

Так, в образцах с исходным содержанием водорода после деформации при обеих температурах формируется текстура деформации β - фазы вследствие ее малой объемной доли при выбранных температурах осадки.

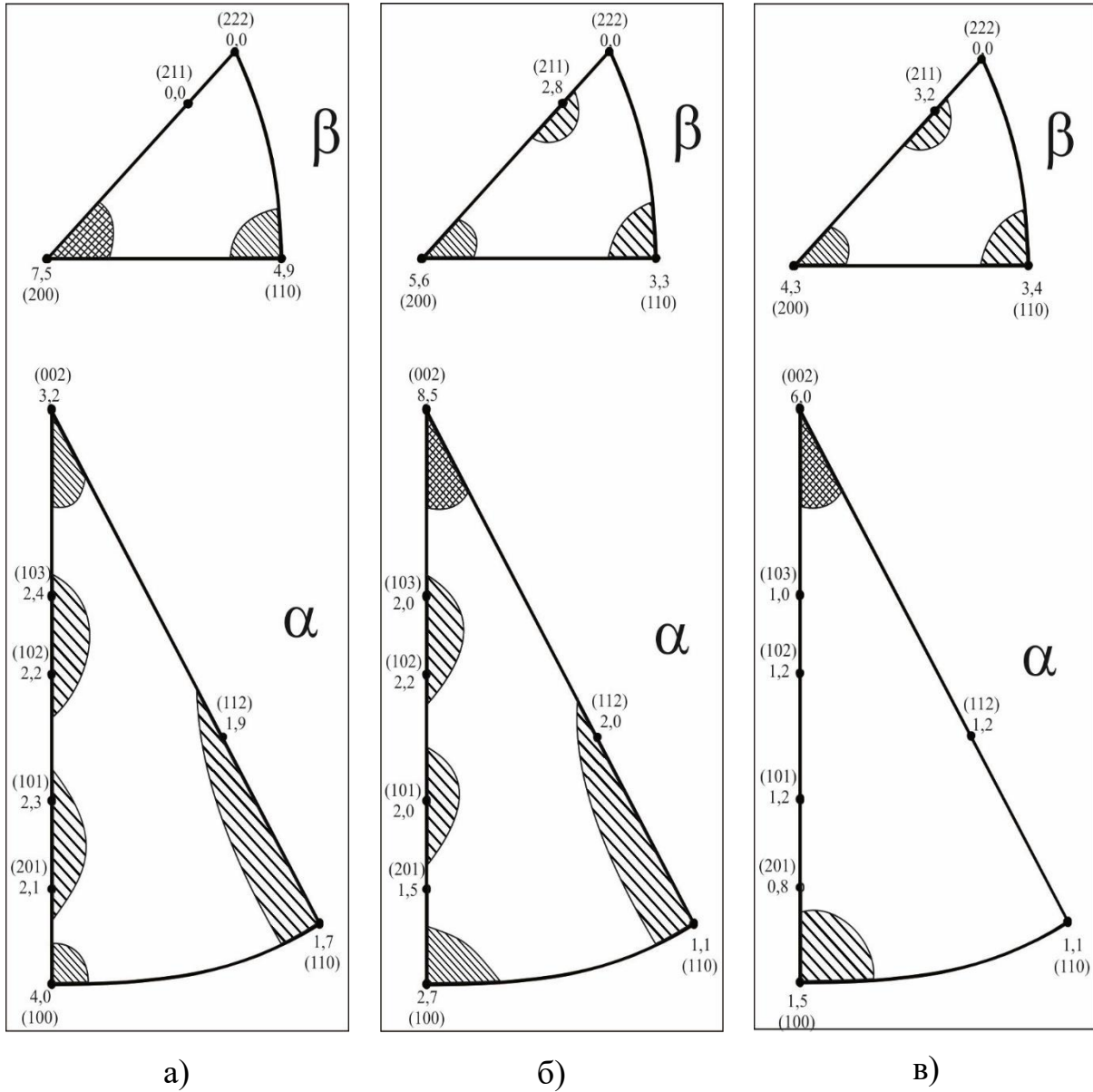
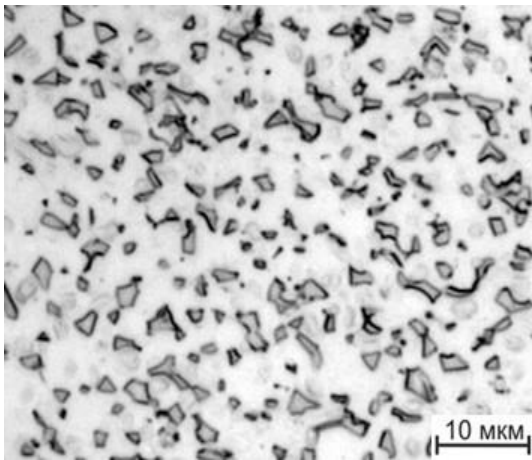


Рисунок 4.9 - Обратные полюсные фигуры, снятые в направлении А с образцов, осаженных при температуре 850 °С и содержащих 0,006 (а), 0,3 (б) и 0,6 (в) % водорода

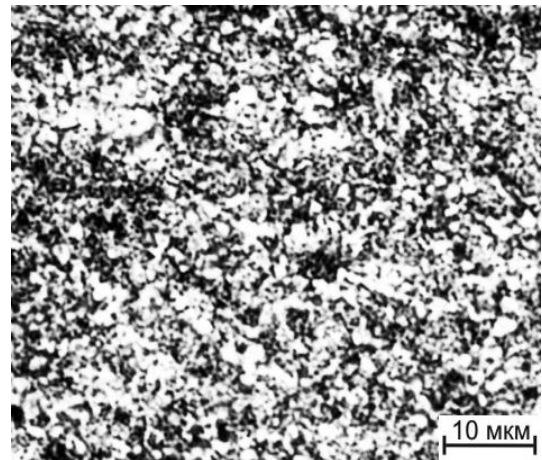
Легирование сплава водородом до 0,3 % приводит к снижению текстуры β - фазы и увеличению доли текстуры деформации и рекристаллизации α - фазы, что вызвано уменьшением объемной доли и увеличением интенсивности ее деформации. Текстура образцов с 0,6 % Н после деформации при обеих температурах определяется высокой объемной долей β - фазы и характеризуется в основном процессами динамической рекристаллизации α - фазы и $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения, протекающего при охлаждении от температур осадки.

4.3 Формирование фазового состава, структуры и текстуры сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo после вакуумного отжига

Определяющее влияние на эксплуатационные свойства изделий из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo будут оказывать тип и параметры структуры, а также кристаллографическая текстура, сформировавшиеся в процессе заключительной операции термоводородной обработки - вакуумного отжига. Поэтому на следующем этапе работы были определены закономерности формирования структуры и кристаллографической текстуры в образцах с различным содержанием водорода, осаженных с температур 800 и 850 °С, в процессе вакуумного отжига по разработанным режимам (см. главу 3). Как показали результаты рентгеноструктурного и металлографического анализов, в процессе вакуумного отжига в деформированных образцах формируется структура, достаточно близкая по морфологическим и размерным параметрам к структуре образцов после ТВО по разработанным режимам, не подвергавшихся деформации. Так, вакуумный отжиг при температуре 850 °С деформированных образцов с 0,3 % Н активизирует процессы сфероидизации частиц α - фазы и приводит к формированию равновесной однородной ($\alpha + \beta$) - структуры глобулярного типа (рисунок 4.10 а).



а)



б)

Рисунок 4.10 - Микроструктура образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo с содержанием водорода 0,3 (а) и 0,6 % (б) после осадки при температуре 850 °С и вакуумного отжига по режимам 1 (а) и 2 (б)

В результате двухступенчатого вакуумного отжига в образцах с 0,6 % Н, деформированных при обеих температурах, формируется структура бимодального типа (рисунок 4.10 б). Она содержит первичную α - фазу, мелкодисперсную вторичную α - фазу (размером менее 0,5 мкм), сформировавшуюся при изотермическом распаде β - фазы на первой ступени вакуумного отжига и последующего $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения в процессе удаления водорода на второй ступени, и β - фазу. Ввиду малых размеров вторичная α - фаза металлографически не выявляется.

Из-за малой объемной доли β - фазы (< 10%) в деформированных образцах после вакуумного отжига по разработанным режимам и недостаточного количества ее дифракционных максимумов, полученных на дифрактограммах, корректно оценить ее вклад в итоговую текстуру не представляется возможным. Исходя из этого, анализ текстуры данных образцов проводили по обратным полюсным фигурам, построенным только для α - фазы (рисунок 4.11 и 4.12).

Вакуумный отжиг образцов с 0,3 % Н, осаженных с температур 800 и 850 °С по первому режиму (рисунок 4.11), приводит к снижению полюсной плотности базисных плоскостей 001, причем наиболее это выражено для образцов, деформированных при температуре 850 °С (P_{002} снижается более, чем в 2 раза). Кроме того, происходит увеличение полюсных плотностей призматических плоскостей (100). Их значения приближаются к значениям полюсной плотности базиса P_{002} .

Аналогичные закономерности наблюдаются при реализации вакуумного отжига образцов с 0,6 % Н, осаженных с тех же температур по второму режиму. Причем данный вакуумный отжиг приводит к одновременному увеличению как P_{100} , так и P_{001} , обеспечивая относительно равномерное распределение полюсных плотностей основных плоскостей α - фазы.

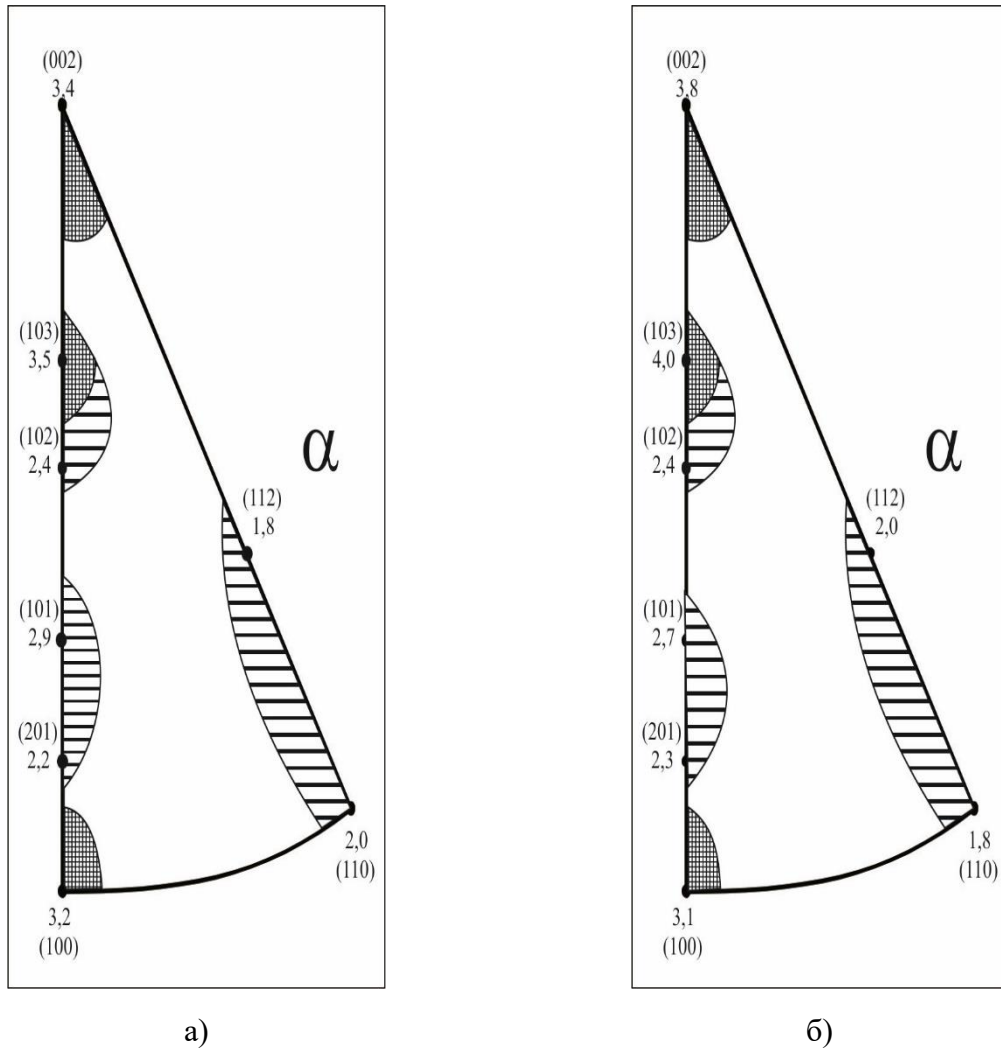


Рисунок 4.11 - Обратные полюсные фигуры, снятые в направлении В с образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo с содержанием водорода 0,3 % после осадки при температурах 800 (а) и 850 (б) °С и вакуумного отжига по первому режиму

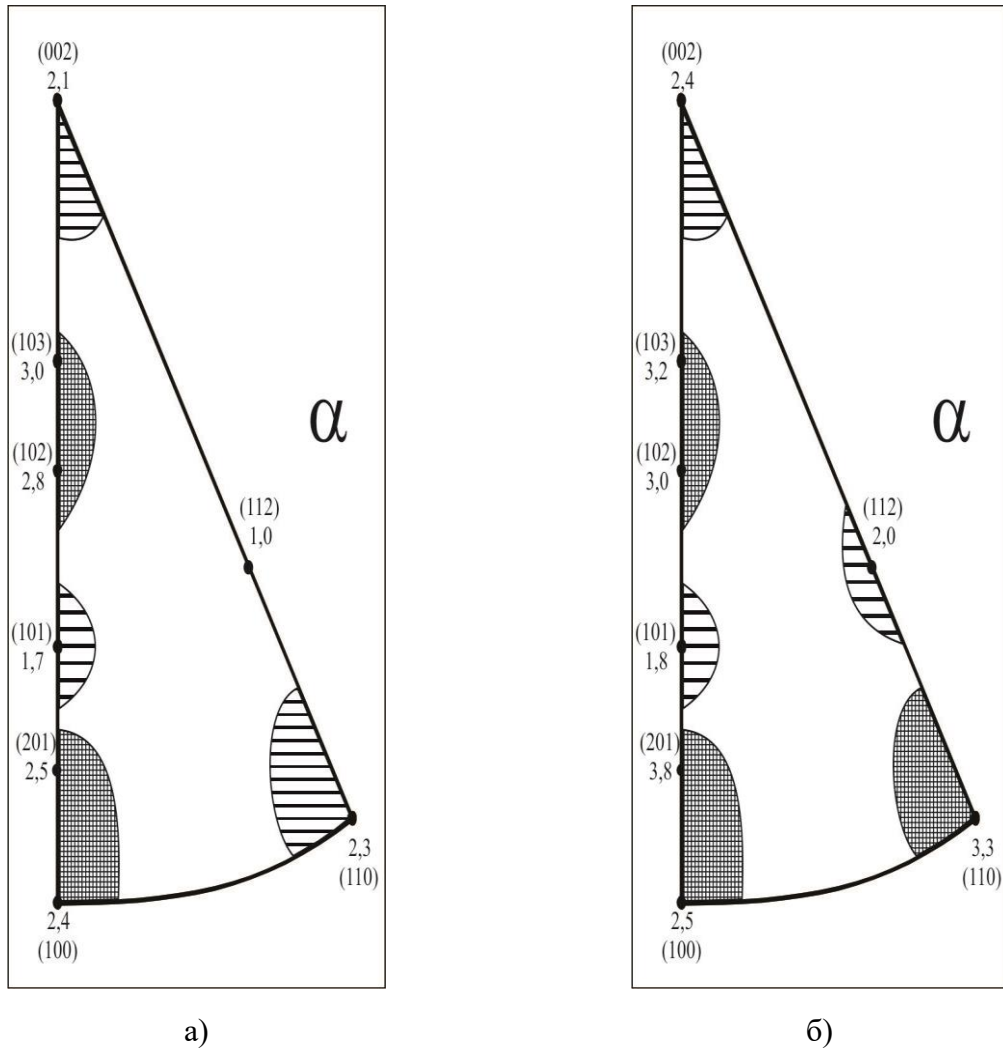


Рисунок 4.12 - Обратные полюсные фигуры, снятые в направлении В с образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo с содержанием водорода 0,6 % после осадки при температурах 800 (а) и 850 (б) °С и вакуумного отжига по второму режиму

Таким образом, реализация данных режимов вакуумного отжига снижает интенсивность базисной текстуры, характерной для образцов, легированных водородом и деформированных при температурах 800 и 850 °С, и формирует текстуру, подобную текстуре образцов с исходным (0,006 %) содержанием водорода после деформации при тех же температурах (при некотором различии величин полюсной плотности).

Данные закономерности показывают увеличение вклада текстуры $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения, развивающегося в процессе удаления водорода, в итоговую текстуру образцов. Это обеспечивает возможность управления текстурой образцов, увеличивая или уменьшая долю текстуры данного превращения за счет изменения температуры деформации и концентрации водорода в сплаве. Кроме того, формирование в образцах при вакуумном отжиге кристаллографической текстуры, близкой по типу и количественным параметрам к текстуре образцов, не подвергавшихся термоводородной обработке, показывает, что процессы зарождения и роста α - фазы при дегазации развиваются в соответствии с теми же ориентационными соотношениями, что и при атермическом распаде β - фазы, происходящем в процессе охлаждения ненаводороженных образцов с температур деформации.

Выводы по Главе IV

1. Установлено, что дополнительное легирование сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo водородом до концентраций 0,3 и 0,6 % снижает предел текучести сплава на 115 – 210 МПа при температурах деформации 800 и 850 °С за счет увеличения объемной доли более пластичной β - фазы.

2. Показано, что деформационное разупрочнение сплава в процессе осадки контролируется процессами динамической рекристаллизации $\alpha(\alpha_2)$ - фазы и динамической полигонизации β - фазы и резко возрастает с увеличением концентрации водорода в сплаве до 0,3 % при обеих температурах деформации. Максимальный эффект водородного пластифицирования был получен при введении в сплав 0,6 % H и температуре деформации 800 °С.

3. Определены закономерности влияния пластической деформации на формирование структуры и фазового состава сплава с различным содержанием водорода. Установлено, что структура деформированного сплава с исходным содержанием водорода представлена в основном рекристаллизованной $\alpha(\alpha_2)$ - фазой с размером зерна 5 – 8 мкм при обеих температурах деформации. Легирование водородом до выбранных концентраций приводит к уменьшению объемной доли рекристаллизованной первичной $\alpha(\alpha_2)$ - фазы в деформированном сплаве до 40 – 60 %, а ее размеров до 2 – 5 мкм.

4. Установлено, что легирование водородом до концентраций 0,3 и 0,6 % H приводит к уменьшению значений полюсной плотности (P_{hkl}) плоскостей β - фазы (200) и (110) в 1,5 – 2 раза вследствие снижения интенсивности ее деформации при температурах 800 и 850 °С и к двукратному возрастанию интенсивности базисной (001) и призматической (100) текстур α - фазы. Также показано, что реализация разработанных режимов вакуумного отжига приводит к формированию текстуры в деформированных образцах, схожей по качественным и количественным характеристикам с текстурой осаженных образцов с исходным содержанием водорода.

Глава V. Влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на структурное состояние, механические и эксплуатационные свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo

Одними из наиболее важных характеристик медицинского инструмента, определяющих его работоспособность, надежность и долговечность, являются твердость, износостойкость и коррозионная стойкость материала, из которого он изготовлен. Как отмечалось ранее, применение титановых сплавов для изготовления крупногабаритного режущего медицинского инструмента весьма ограничено ввиду недостаточно высоких показателей этих характеристик. Формирование градиентно - модифицированных поверхностных слоев изделий, сочетающихся с оптимальной структурой объема материала, из которого они изготовлены, позволит решить проблемы повышения их эксплуатационных свойств.

Для обеспечения высокой твердости, износостойкости и коррозионной стойкости изделий из сплавов на основе титана и его интерметаллида Ti_3Al эффективна современная технология низкотемпературного (500 – 650 °C) вакуумного ионно - плазменного азотирования (ВИПА) [102, 140]. Применение данного метода модифицирования поверхности титановых сплавов позволяет в едином цикле проводить вакуумную ионно - плазменную обработку и нанесение нитридных покрытий в модифицированной установке «Булат - 6Т».

При разработке режима ВИПА опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo в первую очередь необходимо учитывать повышенное содержание алюминия в сплаве, которое увеличивает прочность межатомных связей в кристаллической решетке α - фазы, что приведет к снижению диффузионной подвижности азота [140]. Кроме того, наличие ковалентного типа связи, вследствие появления в структуре сплава упорядоченной α_2 - фазы, приведет к частичной блокировке междоузлий решетки, что ухудшит растворимость азота в α - фазе [141].

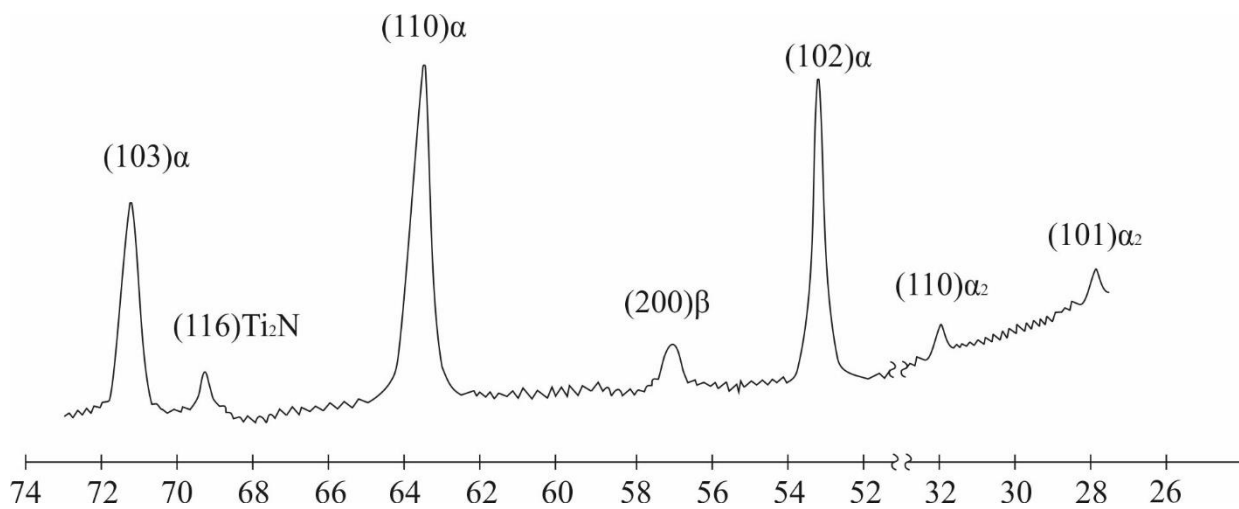
Исходя из этих закономерностей, ВИПА образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, обработанных по различным режимам (В.О. при 900 °C, ТВО1

и TiO₂), проводили при температуре 600 °С в течение 1 часа в смеси азота и аргона. Данная температура на 50 °С выше, чем для конструкционных титановых сплавов, что обеспечит требуемые энергию активации и интенсивность диффузии азота. На часть образцов в конце процесса конденсационным методом наносили слой мононитрида TiN толщиной 2,5 мкм.

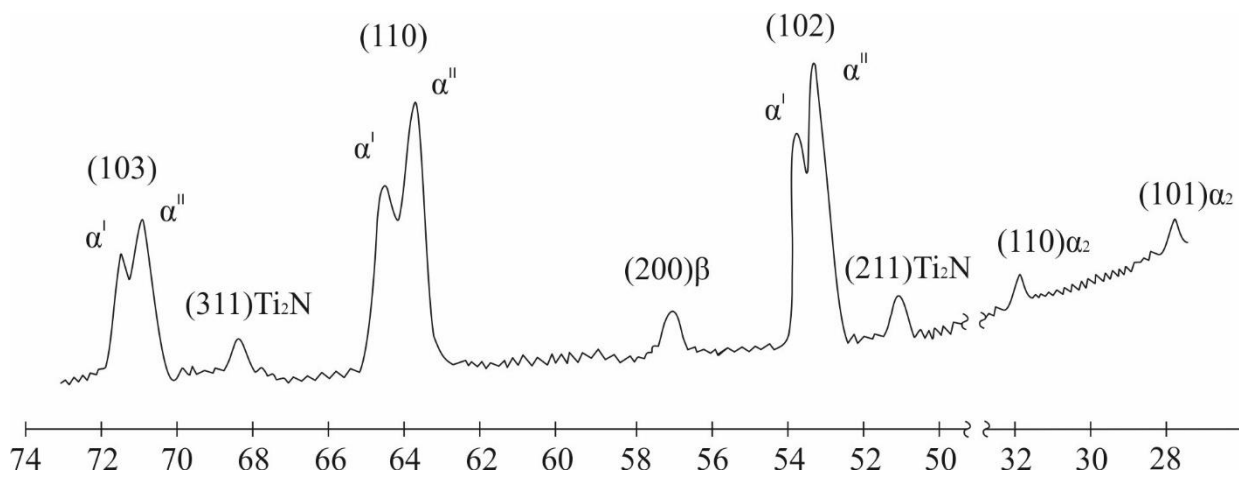
5.1 Влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования на фазовый состав и механические свойства сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что фазовый состав поверхности азотированных образцов после вакуумного отжига при 900 °С и ТВО по первому режиму (рисунок 5.1 а) представлен α -, α_2 -, β - фазами и малым количеством ϵ - нитрида (Ti₂N). Дифрактограмма азотированного образца после ТВО по второму режиму характеризуется явным раздвоением всех дифракционных максимумов α - фазы, что свидетельствует о наличии первичной, обогащенной алюминием, и вторичной α - фаз, а также наличием более интенсивных дифракционных максимумов α_2 - фазы и нитрида Ti₂N (рисунок 5.1 б).

На следующем этапе работы, используя метод косо́го шлифа, были проведены исследования микротвердости азотированных образцов после различных режимов обработки по глубине поверхностного слоя. Результаты данных исследований (рисунок 5.2) показали, что средняя микротвердость поверхности азотированного образца, не подвергавшегося ТВО, составила около 570 ед. HV_{0,05}, а глубина диффузионной зоны азота - около 100 мкм. Азотирование образца, подвергнутого ТВО по первому режиму, приводит к незначительному увеличению микротвердости его поверхности до 580 ед. HV_{0,05} и глубины упроченного слоя до 120 мкм. Это вызвано образованием большего количества нитридов в поверхностном слое данного образца, что подтверждается небольшим увеличением интенсивности пика нитридной фазы на дифрактограмме.



a)



б)

Рисунок 5.1 - Участки дифрактограмм образцов после отжига при 900 °С и ВИПА при 600 °С (а); после ТВО по второму режиму и ВИПА при 600 °С (б)

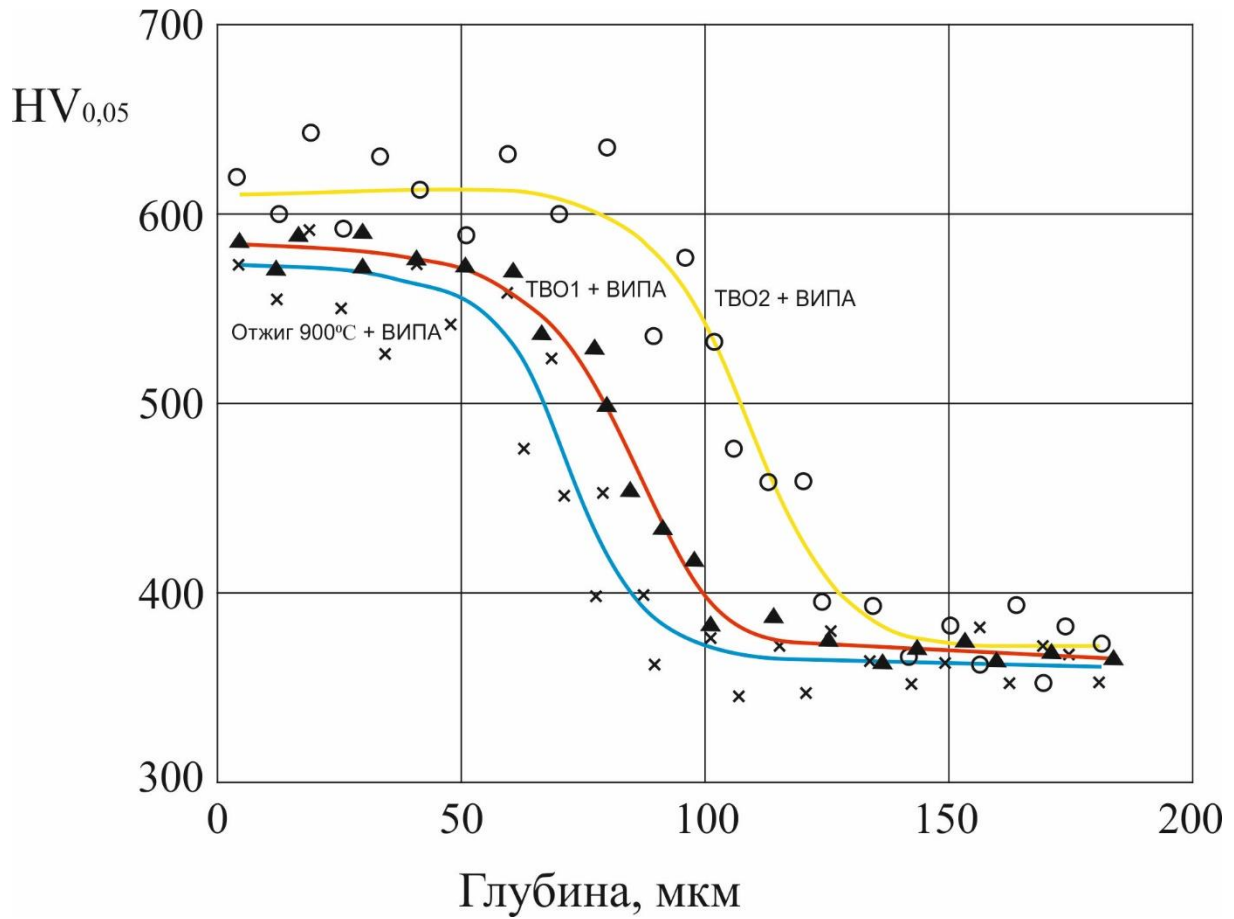


Рисунок 5.2 - Микротвердость поверхностного слоя образцов, обработанных по различным режимам

Это вызвано образованием большего количества нитридов в поверхностном слое данного образца, что подтверждается небольшим увеличением интенсивности пика нитридной фазы на дифрактограмме. Максимальную эффективность ВИПА обеспечивает структура бимодального типа, сформировавшаяся в процессе ТВО по второму режиму. Такое сочетание обработок обеспечивает самые высокие значения микротвердости поверхности (610 ед.НV_{0,05}) и глубины упрочненного слоя около 150 мкм. Это обусловлено наличием мелкодисперсной вторичной α -фазы, обедненной алюминием, которая обеспечивает более глубокую диффузию азота в поверхностные слои. Кроме того, данная фаза обладает высокой протяженностью межфазных границ с β - фазой, которые являются хорошим диффузионным «каналом» для азота. Это подтверждается наличием большего количества пиков нитридов титана на дифрактограмме и большей их интенсивности (рисунок 5.1 б).

Для обеспечения высоких характеристик стойкости к износу при высоких контактных нагрузках изделий из сплавов на основе титана и его интерметаллида Ti₃Al, их коррозионной стойкости в биологических средах эффективно нанесение после ВИПА на их поверхность слоя нитрида титана. Исходя из вышеописанных результатов, на образцы после ТВО по второму режиму в конце процесса азотирования наносили слой мононитрида титана TiN толщиной 2,5 мкм.

Надежность и ресурс эксплуатации хирургического инструмента, применяемого при ортопедических операциях, во многом определяется его жесткостью и ударной вязкостью. Обеспечение высоких значений данных эксплуатационных характеристик позволит увеличить точность обработки плотных и твердых костных структур, например, при проведении операций эндопротезирования крупных суставов и высоконагруженных костей конечностей человека. Однако конечные свойства изделий будут напрямую зависеть от структуры и фазового состава объема материала и его поверхностных слоев, сформировавшихся в процессе его обработки. Поэтому на следующем этапе работы было оценено влияние различных режимов обработки на жесткость и ударную вязкость образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo. Жесткость образцов после различных режимов обработки определялась по результатам испытаний на

трехточечный изгиб (см. главу II). Толщина образцов для данных испытаний выбиралась исходя из толщины рашпиля, применяемого при операциях по замене тазобедренного сустава человека, и составила 6 мм. Кроме того, дополнительно была определена жесткость образцов из нержавеющей стали 40X13 с аналогичными геометрическими параметрами. Данная сталь наиболее часто используется при производстве хирургического инструмента как отечественными, так и зарубежными компаниями по производству имплантатов и инструментов для их установки.

Испытания на трехточечный изгиб и ударную вязкость проводили на образцах из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo после следующих режимов термической, термоводородной и вакуумной ионно-плазменной обработок:

1. Отжига при температуре 900 °С в течении 1 часа;
2. Термоводородной обработки по разработанным режимам;
3. Термоводородной обработки по разработанным режимам и последующего вакуумного ионно - плазменного азотирования при температуре 600 °С в течение 1 часа;
4. Термоводородной обработки по второму режиму, вакуумного ионно - плазменного азотирования и нанесения покрытия из нитрида титана толщиной 2,5 мкм.

Результаты испытаний приведены в таблице 5.1. Как видно из данной таблицы, обработка образцов из сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo по разработанным режимам не приводит к существенным изменениям их жесткости, сохраняя ее значения в пределах значений жесткости образцов, подвергнутых вакуумному отжигу при 900 °С. Кроме того, данные значения достаточно близки к значениям жесткости образцов из нержавеющей стали 40X13. Максимальные значения жесткости образцов обеспечивают технологии обработки, включающие термоводородную обработку по второму режиму, вакуумное ионно - плазменное азотирование и нанесение покрытия из нитрида титана. Это объясняется тем, что сформировавшаяся в процессе ТВО2 структура сплава обеспечивает максимальную глубину упрочненного слоя при последующем ВИПА.

Таблица 5.1 - Средние значения результатов испытаний на трехточечный изгиб и ударную вязкость по 3 - 4 образцам из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo, обработанных по различным режимам

Материал	Вид обработки	Результаты	
		К, Н/мм	КСУ, ² МДж/м
Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo	Отжиг: t = 900 °С, 1 час	9359	0,34
	ТВО1 Н.О. t=850→750 °С, X _H =0,3 %; В.О. t=850 °С, 3 часа	8938	0,48
	ТВО2 Н.О. t=850→750 °С, X _H =0,6 %; В.О. t=550 °С, 1,5 часа + 650 °С, 4 часа	9471	0,15
	ТВО1 + ВИПА ВИПА t=600 °С, 1 час	9045	0,39
	ТВО2 + ВИПА ВИПА t=600 °С, 1 час	9536	0,22
	ТВО2 + ВИПА + TiN TiN t=400→450 °С, 30 мин, 100А	9669	0,19
Сталь 40X13	-	10756	-

Испытания образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo на ударную вязкость (таблица 5.1) показали, что у образцов, вырезанных из исходного прутка и подвергнутых вакуумному отжигу при 900 °С, значения КСУ составили порядка 0,34 МДж/м².

Формирование в образцах глобулярной структуры в результате ТВО по первому режиму увеличивает их ударную вязкость в 1,5 раза. По-видимому, это вызвано усилением прочности межатомных связей α - фазы за счет более высокой концентрации в ней Al. Однако последующее применение ВИПА несколько снижает ударную вязкость данных образцов, при этом сохраняет ее значения выше значений ударной вязкости образцов в отожженном состоянии.

Структура бимодального типа, сформировавшаяся в процессе ТВО по второму режиму, приводит к резкому снижению ударной вязкости образцов по

сравнению с образцами в отожженном состоянии (более, чем в 2 раза). Это обусловлено тем, что в процессе вакуумного отжига образуется обедненная алюминием вторичная α - фаза с меньшей, по сравнению с первичной α - фазой, прочностью межатомных связей. Кроме того, большая дисперсность данной структуры будет способствовать снижению энергии распространения трещины. Применение вакуумных ионно - плазменных технологий обработки поверхности данных образцов незначительно повышают их ударную вязкость за счет формирования более прочного азотированного слоя, обеспечивающего повышение энергии зарождения трещины при статическом и динамическом нагружении.

5.2 Влияние термоводородной обработки и вакуумного ионно - плазменного азотирования на коррозионную стойкость сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo

На заключительном этапе работы была оценена эффективность применения ТВО по разработанным режимам, ВИПА и нанесения покрытия из нитрида титана на коррозионную стойкость образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo в 0,9 % водном растворе NaCl. Предварительно данные образцы были механически отшлифованы и отполированы с применением алмазной пасты до значений шероховатости $R_a = 0,04$ мкм с целью снижения влияния исходной микрогеометрии поверхности на коррозионные свойства.

Для первоначальной оценки коррозионной стойкости образцов после обработки по различным режимам (см. пункт 5.1) необходимо было определить характер изменения их электродных потенциалов в процессе выдержки в испытательном растворе, а также значения установившегося стационарного потенциала ($E_{ст}$). Для этого каждый из образцов перед началом поляризации выдерживался в испытательном растворе в течение 90 минут.

Как видно из представленных на рисунке 5.3 хронограмм, электродный потенциал образцов после вакуумного отжига при 900 °С отрицателен и с увеличением времени выдержки в растворе не достигает положительного значения, оставаясь в отрицательной области.

Применение термоводородной обработки по разработанным режимам (ТВО1 и ТВО2) увеличивает значения электродного потенциала образцов. У образцов, обработанных по первому режиму, его значение по - прежнему остается отрицательным, а термоводородная обработка по второму режиму приводит к существенному увеличению электродного потенциала (до + 50 мВ) по сравнению с отожженным состоянием.

Данные результаты характеризуются различием образовавшихся в образцах структур (см. Главу III) и закономерностями формирования оксидной пленки на их поверхности за время вылеживания (около суток). Так, структура и фазовый состав образцов, подвергнутых вакуумному отжигу при 900 °С и ТВО1, достаточно схожи между собой и представлены $\alpha(\alpha_2)$ - и β – фазами.

Исходя из того, что кислород является α - стабилизатором и будет проникать преимущественно в α - фазу, то повышенное содержание алюминия в α - фазе и наличие упорядоченной α_2 - фазы затрудняет абсорбцию сплавом кислорода, тем самым замедляя образование и рост оксидной пленки на поверхности образцов, что и приводит к их низким значениям электродного потенциала.

В результате ТВО2 формируется структура бимодального типа, которая содержит достаточно большое количество (около 40 %) вторичной α - фазы, обедненной алюминием (по сравнению с первичной). Наличие данной фазы способствует более интенсивной диффузии кислорода в поверхностные слои образцов и большей скорости формирования оксидной пленки, что и приводит к увеличению электродного потенциала образцов более, чем в 5 раз (по сравнению с отожженным состоянием).

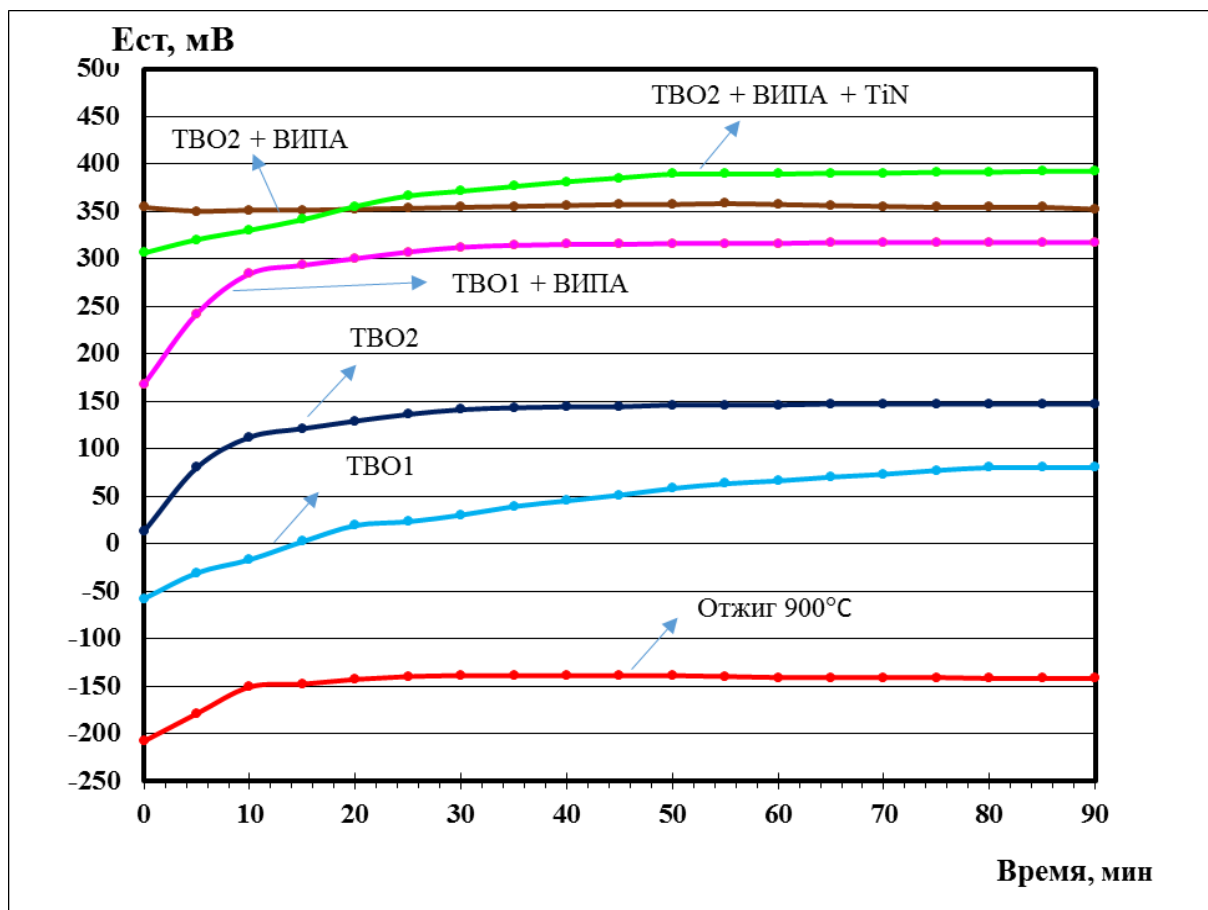


Рисунок 5.3 - Хронограммы изменения потенциала образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-2,0Mo-1,5Zr, обработанных по различным режимам

Применение ВИПА после термоводородной обработки по обоим режимам повышает значения электродного потенциала образцов более, чем на 200 мВ, за счет образования твердого раствора азота в титане и нитрида Ti_2N на их поверхности. При этом у образцов, азотированных после термоводородной обработки по второму режиму, стационарный потенциал устанавливается практически сразу и характеризуется высокими значениями на протяжении всего времени выдержки в испытательном растворе.

Нанесение моонитрида титана толщиной 2,5 мкм на поверхность азотированных образцов после термоводородной обработки по второму режиму приводит к незначительному снижению их электродного потенциала по сравнению с азотированными образцами после ТВО2. Это вызвано увеличением шероховатости поверхности данных образцов и более четко выраженными межзеренными границами нитрида титана. Однако с увеличением времени выдержки значения электродного потенциала данных образцов резко возрастают и достигают максимальной величины.

Значение стационарного потенциала образцов после вакуумного отжига при 900 °С отрицательное и составляет 142 мВ (таблица 5.2). Применение термоводородной обработки по разработанным режимам приводит к увеличению его значений до + 80 (ТВО1) и + 147 (ТВО2) мВ. Вакуумное ионно - плазменное азотирование образцов после термоводородной обработки увеличивает их стационарный потенциал в 2,5 – 4 раза. Максимальное значение стационарного потенциала (+ 392 мВ) было получено при применении комплексной технологии обработки, включающей термоводородную обработку по режиму 2, вакуумное ионно - плазменное азотирование и нанесение на поверхность образцов конденсационным методом покрытия из нитрида титана.

Таблица 5.2 - Результаты потенциодинамических испытаний образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2,0Mo, обработанных по различным режимам, в 0,9 % водном растворе NaCl

Вид обработки	Электрохимические характеристики в 0,9% водном растворе NaCl		Внешний вид поверхности после коррозионных испытаний
	Е _{ст} , мВ	i _{пас} , А/см ²	
Отжиг: t = 900 °С, 1 час	-142	1,04·10 ⁻⁶ - 3·10 ⁻⁶	Коррозионные повреждения отсутствуют
ТВО1 Н.О. t=850→750 °С, X _H = 0,3 %; В.О. t=850 °С, 3 часа	+80	1·10 ⁻⁶ - 2,07·10 ⁻⁶	
ТВО2 Н.О. t=850→750 °С, X _H = 0,6 %; В.О. t=550 °С, 1,5 часа + 650 °С, 4 часа	+147	1·10 ⁻⁶ - 1,14·10 ⁻⁶	
ТВО1 + ВИПА ВИПА t = 600 °С, 1 час	+317	6,43·10 ⁻⁸ - 2,5·10 ⁻⁶	
ТВО2 + ВИПА ВИПА t = 600 °С, 1 час	+352	3,45·10 ⁻⁸ - 2·10 ⁻⁶	
ТВО2 + ВИПА + TiN TiN t = 400→450 °С, 30 мин, 100 А	+392	1,31·10 ⁻⁸ - 1,31·10 ⁻⁶	

Исходя из анализа литературных источников [100, 102, 142] процесс коррозии в титановых сплавах происходит с анодным контролем, т.е. лимитирующей (ограничивающей скорость коррозии) является анодная реакция. Исходя из этого, для более полного исследования влияния разработанных режимов обработки на коррозионную стойкость образцов из опытного титанового сплава использовались анодные поляризационные кривые (рисунок 5.4).

Как видно из рисунка 5.4, анодная поляризационная кривая образцов после отжига при 900 °С характеризуется протяженной областью пассивного состояния, без образования питтингов на их поверхности до значения потенциала 1500 мВ. ТВО по обоим режимам улучшает коррозионную стойкость образцов, снижая плотности тока и сохраняя протяженную пассивную область на анодных кривых.

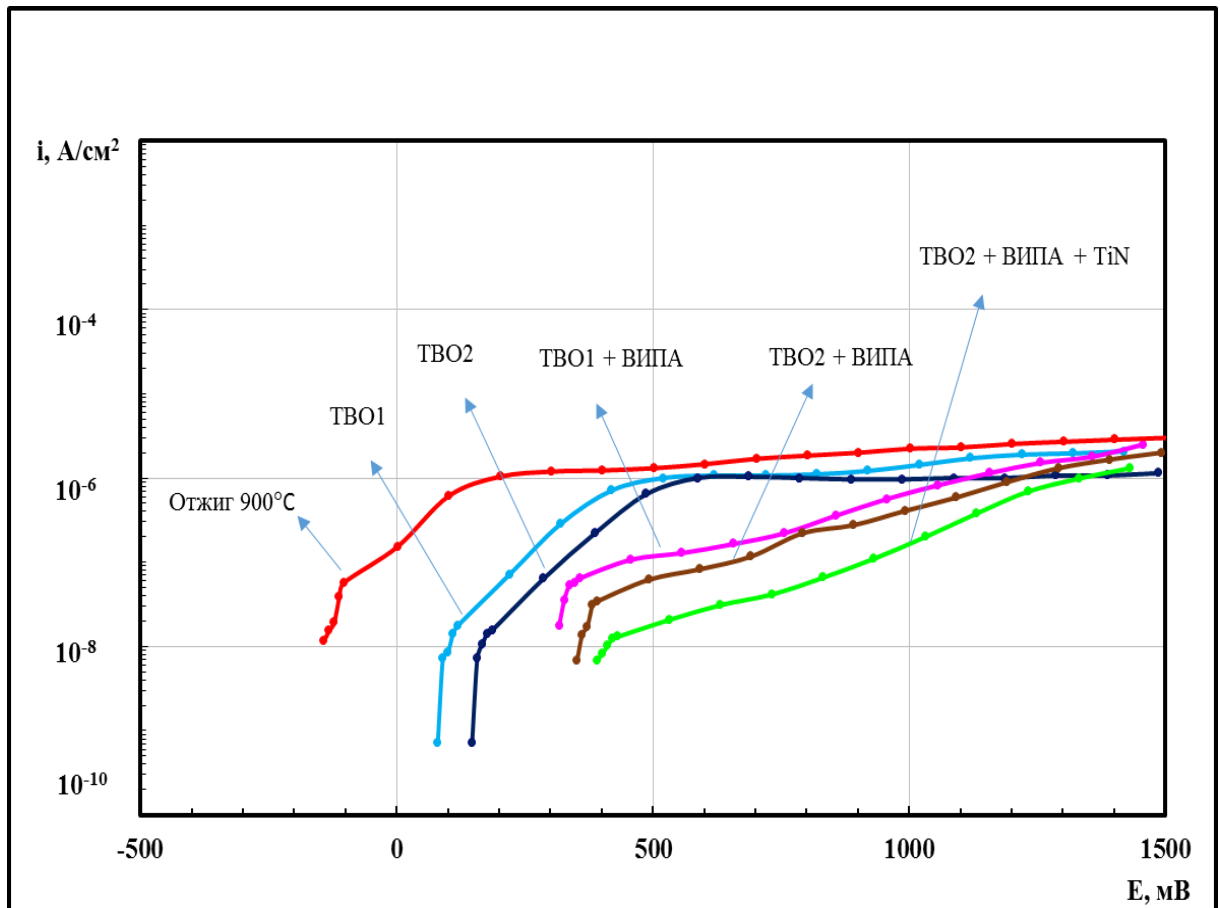


Рисунок 5.4 - Анодные поляризационные кривые образцов из опытного сплава Ti-8,7Al-2,0Mo-1,5Zr, обработанных по различным режимам

Образцы демонстрируют высокие показатели сопротивления коррозии при потенциале 1500 мВ (см. таблицу 5.2) без образования питтингов на их поверхности.

Применение вакуумного ионно - плазменного азотирования после термоводородной обработки приводит к значительному (практически в 20 раз) снижению плотности тока пассивного состояния образцов. Образование питтингов на их поверхности не происходит. Минимальные значения $i_{\text{пас}}$ обеспечивают нанесение на поверхность азотированных образцов после термоводородной обработки по второму режиму нитрида титана. Это обусловлено торможением нитридами, сформировавшимися в поверхностных слоях образцов, выхода ионов основных компонентов сплава.

Таким образом, применение комплексной технологии обработки, включающей термоводородную обработку по режиму 2, вакуумное ионно - плазменное азотирование и нанесение на поверхность образцов мононитрида титана TiN толщиной 2,5 мкм обеспечивает их максимальную коррозионную стойкость в 0,9 % водном растворе NaCl.

Выводы по Главе V

1. Определены закономерности формирования фазового состава упрочненного поверхностного слоя, его глубины и микротвердости на опытном титановом сплаве Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при низкотемпературном вакуумном ионно - плазменном азотировании при 600 °С в течении 1 часа. Установлено, что вакуумное ионно - плазменное азотирование сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo с бимодальной структурой приводит к образованию большего количества нитридной фазы Ti₂N в упрочненных поверхностных слоях образцов и обеспечивает максимальные значения их микротвердости (610 ед.HV_{0,05}) и глубины (около 150 мкм).

2. Определено влияние различных режимов обработки на жесткость и ударную вязкость образцов из сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo. Установлено, что применение разработанной комплексной технологии обработки образцов из сплава Ti-8,7Al-2,0Mo-1,5Zr, включающей термоводородную обработку по второму режиму, вакуумное ионно - плазменное азотирование и нанесение покрытия из нитрида титана TiN обеспечивает максимальные значения их жесткости (9669 Н/мм), которые близки к значениям жесткости образцов из нержавеющей стали 40X13, используемой для изготовления медицинских инструментов. Показано, что глобулярная структура увеличивает ударную вязкость сплава в 1,5 раза, а структура бимодального типа приводит к ее снижению.

3. Оценена эффективность применения ТВО, ВИПА и нанесения покрытия из нитрида титана для повышения коррозионной стойкости сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo в 0,9 % водном растворе NaCl. Установлено, что максимальная коррозионная стойкость образцов сплава достигается при применении комплексной технологии обработки, включающей термоводородную обработку по второму режиму, вакуумное ионно - плазменное азотирование и нанесение на поверхность образцов мононитрида титана TiN толщиной 2,5 мкм.

Выводы по работе

1. Определены основные закономерности формирования структуры и фазового состава опытного сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при дополнительном легировании водородом и термическом воздействии. Уточнена диаграмма фазового состава системы сплав Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo - водород, в интервале концентраций водорода от 0,006 до 1,0 % и температур от 750 до 1070 °С. Установлено, что водород расширяет область стабильности β - фазы в выбранном интервале концентраций, снижая температуру полиморфного $\beta/\alpha+\beta$ - превращения с 1030 до 910 °С (при 1,0 % Н) и расширяет область стабильности упорядоченной α_2 - фазы на 50 °С.

2. Разработаны и реализованы на образцах сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo технологические схемы и режимы термоводородной обработки, формирующие два типа структур - глобулярную и бимодальную. Установлено, что формирование данных типов структур благоприятно влияет на механические свойства сплава, увеличивая его предел прочности на 60 – 80 МПа и твердость на 6 – 11 ед.НRC, по сравнению с состоянием после отжига при 900 °С.

3. Показано влияние дополнительного легирования водородом на сопротивление пластической деформации сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo при температурах 800 и 850 °С. Установлено, что наводороживание сплава до 0,3 и 0,6 % снижает его предел текучести на 115 – 210 МПа за счет увеличения объемной доли более пластичной β - фазы при выбранных температурах деформации, соответствующих $\alpha + \alpha_2 + \beta$ - области. Определено, что деформационное разупрочнение сплава в процессе осадки контролируется процессами динамической рекристаллизации $\alpha(\alpha_2)$ - фазы и динамической полигонизации β - фазы. Установлено, что максимальное разупрочнение сплава достигается при введении 0,6 % Н и температуре деформации 800 °С.

4. Установлено влияние легирования водородом до концентраций 0,3 и 0,6 %, горячей пластической деформации при температурах 800 и 850 °С и

разработанных режимов вакуумного отжига на процессы текстурообразования в сплаве Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo. Показано, что при этих режимах обработки происходит уменьшение значений полюсной плотности (P_{hkl}) плоскостей β - фазы (200) и (110) в 1,5 – 2 раза вследствие снижения интенсивности ее деформации и к двукратному возрастанию интенсивности базисной (001) и призматической (100) текстур α - фазы.

5. Определены закономерности влияния структуры сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo на фазовый состав, глубину и твердость упрочненного поверхностного слоя, сформировавшегося в процессе вакуумного ионно - плазменного азотирования при температуре 600 °С в течении 1 часа. Установлено, что максимальные значения микротвердости (610 ед.HV_{0,05}) и глубины поверхностного слоя (около 150 мкм) обеспечивает ВИПА сплава с бимодальной структурой за счет образования большего количества нитридной фазы Ti₂N.

6. Установлено, что максимальные значения жесткости образцов сплава Ti-8,7Al-1,5Zr-2Mo (9669 Н/мм) обеспечивает комплексная технология обработки, включающая термоводородную обработку по второму режиму, вакуумное ионно - плазменное азотирование при температуре 600 °С в течении 1 часа и нанесение покрытия из нитрида титана TiN толщиной 2,5 мкм. Показано, что сформировавшаяся в процессе термоводородной обработки по первому режиму глобулярная структура сплава увеличивает его ударную вязкость в 1,5 раза, а структура бимодального типа, полученная в результате термоводородной обработки по второму режиму, приводит к ее снижению.

7. Показано, что применение комплексной технологии обработки сплава Ti-8,7Al-2,0Mo-1,5Zr, включающей термоводородную обработку по разработанным схемам, вакуумное ионно - плазменное азотирование при температуре 600 °С в течении 1 часа и нанесение покрытия из нитрида титана толщиной 2,5 мкм, улучшает его коррозионную стойкость в 0,9 % водном растворе NaCl повышая стационарный потенциал и снижая плотность тока пассивного состояния.

8. Разработанная комплексная технология обработки сплава Ti-8,7Al-2,0Mo-1,5Zr, включающая термоводородную обработку (ТВО), водородное пластифицирование (ВП), низкотемпературное вакуумное ионно - плазменное азотирование (ВИПА) и нанесение покрытия из нитрида титана может быть успешно использована при изготовлении крупногабаритного режущего медицинского инструмента типа разверток, рашпелей, долот, фрез и др., применяемого в травматологии и ортопедии, в частности при имплантации эндопротезов крупных суставов человека, что подтверждено актом использования, приведенном в Приложении.

Список литературы

1. Макквиллэн, Л.Д. Титан / Л.Д. Макквиллэн, М.К. Макквиллэн. – М.: Металлургиздат, 1958. – 458 с.
2. Титановые сплавы. Metallographia титановых сплавов / [Е.А. Борисова и др.]; под общ. ред. С.Г. Глазунова, Б.А. Колачёва. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
3. Mcquillan M.K. Phase Transformations in Titanium and its Alloys // Metallurgical Reviews. – 1963. – Iss 8. – pp. 41 – 104.
4. Zwicker U. Titan und Titanlegierungen – Springer-Verlag, 1977. – Berlin. Heidelberg. New-York. – s.114.
5. Сплавы цветных металлов для авиационной техники / В.М. Воздвиженский, А.А. Жуков, А.Д. Постнова, М.В. Воздвиженская; под общ. ред. В.М. Воздвиженского. – Рыбинск: РГАТА, 2002. – 219 с.
6. Metallovedenie титана и его сплавов / С.П. Белов, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов, Б.А. Колачев; под общ. ред. С.Г. Глазунова и Б.А. Колачева. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
7. Колачев, Б.А. Metallovedenie и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – 4-е изд. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.
8. Ильин, А.Н. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник / А.Н. Ильин, Б.А. Колачёв, И.С. Польшкин. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
9. Металлургия титана / под ред. С.Г. Глазунова и Б.А. Колачева. – М.: Металлургия, 1980. – 384с.
10. Солонина, О.П. Жаропрочные титановые сплавы / О.П. Солонина, С.Г. Глазунов. – М.: Металлургия, 1976. – 448 с.
11. Титановые сплавы в машиностроении / Б.Б. Чечулин, С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн. – Ленинград: Машиностроение, 1977. – 248 с.
12. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно - космической технике / Б.А. Колачёв, Ю.С. Елисеев, А.Г. Братухин, В.Д. Талалаев; под. ред. А.Г. Братухина. – М.: Изд - во МАИ, 2001. – 416 с.

13. *Металловедение: в 2 т. Т. 2* / И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, К.К. Портной, Н.А. Белов, Д.В. Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксенов, Ю.В. Евсеев; под общ. ред. В.С. Золоторевского. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 528 с.
14. R.I. Jaffee, N.F. Promisel. *The Science, Technology and Application of Titanium* / Pergamon Press Oxford e.a., 1970. – 1202 p.
15. Колачев, Б.А. *Титановые сплавы разных стран* / Б.А. Колачев, И.С. Полькин, В.Д. Тапалаев. – М.: ВИЛС, 2000. – 316 с.
16. *Полуфабрикаты из титановых сплавов* / В.К. Александров, Н.Ф. Аношкин, А.П. Белозеров и др.; под ред. Н.Ф. Аношкина и М.З. Ерманка. – М.: ОНТИ ВИЛС, 1979. – 512 с.
17. *Titanium 80: Science and Technology. Proc. 4 Int. Conf.* / Kyoto, Japan, May, 1980. – V. 1 – 4. – 3143 p.
18. Аношкин, Н.Ф. *Требования к бимодальной структуре с оптимальным комплексом механических свойств и режимы ее получения* / Н.Ф. Аношкин, Н.Я. Брун, Г.В. Шахова // *Титан*. – 1998. – №1. – С. 35 – 41.
19. Ильин, А.А. *Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах* / А.А. Ильин. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
20. Колачев, Б. А. *Механические свойства титана и его сплавов* / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова. – М.: Metallurgia, 1974. – 544 с.
21. *Наука, производство и применение титана в условиях конверсии* // 1 *Международная конференция по титану стран СНГ*. – М.: ВИЛС, 1994. – 1062 с.
22. Цвиккер, У. *Титан и его сплавы: пер. с нем.* – М.: Metallurgia, 1979. – 512 с.
23. Глазунов, С.Г. *Конструкционные титановые сплавы* / С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев. – М.: Metallurgia, 1974. – 368 с.
24. Корнилов, И.И. *Титан* / И.И. Корнилов. – М.: Наука, 1975. – 305 с.
25. Stocker G. *Erfahrungen beim Elektronenstahlschweißen dickwandiger Bauteile aus der Titanlegierung Ti6Al4V, geglüht. Schweißen und Schneiden*, 1975. – s. 91.

26. Wakashima K., Suzuki Y., Utekawa S. // J. Comp. Mater. – 1979. – т. 13. – №10. – pp. 288 – 302.
27. Физико-механические свойства легких конструкционных материалов / Б.А. Колачев, С.Я. Бецофен, С.Я. Бунин, В.А. Володин. – М.: Metallurgiya, 1995. – 442 с.
28. Перцовский, Н.З. Физика металлов и металловедение / Н.З. Перцовский, М.Я. Брун, Г.В. Шаханова. – 1973. – Т. 36. – №1. – С. 154 – 161.
29. Ливанов, В.А. Водород в титане / В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Б.А. Колачев. – М.: Metallurgiya, 1962. – 246 с.
30. Fedotov, S.G., Dependence of the Elastic Properties of Titanium Alloys on Their Composition and Structure, in Titanium and its Alloys. ed. by I.I. Kornilov, Akademiya Nauk SSSR (1963); Transl. Israel Program for Scientific Translations Ltd., IPST. Cat., 1966. – №1454. – pp. 199 – 215.
31. Коллингз, Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов: пер. с англ. / Е.В. Коллингз; под ред. Б.И. Веркина, В.А. Москаленко. – М.: Metallurgiya, 1988. – 224 с.
32. Materials Properties Handbook. Titanium Alloys / Ed. By R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings. – ASM International. The material Information Society., 1994. – 1176 p.
33. Collings, E.W. Magnetic Investigations of Electronic Bonding and a through 7 Phase Equilibria in the Titanium Aluminum System, in [Wil82]. – 402 p.
34. Физическое металловедение: в 3 т. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов / Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена. – 3-е изд. – М.: Metallurgiya, 1987. – 640 с.
35. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов / А.А. Смирнов. – М.: Наука, 1966. – 488 с.
36. Zwicker U. Beitrag zur Entwicklung warmfester Legierungen. J. Less Common Metals 1. – 1959. – pp. 165 – 184
37. Корнилов, И.И. Титан и его сплавы: сб. статей / И.И. Корнилов, К.Н. Пылаем, М.А. Волкова // АН СССР. – 1963. – №10. – С. 74 – 85.

38. Sato T., Huang Y.- C - Kondo Y. J. Japan. Inst. Metals. – 1959. – V. 23. – №6. – pp. 456 – 480.
39. Ence E., Margolin H. Trans. AIMP, 1961. – V. 221. – №1. – pp. 151 – 157.
40. Грум-Гржимайло, Н.В., Корнилов Н.Н., Пылаева Е.Н., Волкова М.А. // Доклады АН УССР. – 1961. – Т. 137. – №3. – С. 599 – 602.
41. Blackburn M.J. // Trans. AIMP. – 1967. – V. 239. – №8. – pp. 1200 – 1208.
42. Корнилов, И.И. Строение, свойства и применение металлов / И.И. Корнилов, Т.Т. Нартова, О.Н. Андреев. – М.: Наука, 1974. – 213 с.
43. Schull R.D., McAlister A.J., Reno R. C. Titanium Sci. and Technol. Proc. 5th Int. Conf. Munich. – 1984. – V. 3. – pp. 1459 – 1466.
44. Loiseau A., Tendeloo C., Portier R., Ducastelle P. / J. Phys. – 1985. – V. 46. – №4. – pp. 595 – 613.
45. Полькин, И.С. Алуминиды титана и сплавы на их основе / И.С. Полькин, Б.А. Колачев, А.А. Ильин // Технология легких сплавов (ВИЛС). – 1997. – №3. – С. 32 – 38.
46. Ordered intermetallics. Physical Metallurgy and Mechanical Behaviors / Eds. C.T. Liu e.a. Kluwer Academic Publishers, 1992. – 701 p.
47. McCullough C., Valencia J.J., Levi C.G., Mehrabian R. // Acta Metall. – 1989. – V. 37. – №5. – pp. 1321 – 1336.
48. Ternary Alloys / Ed. G. Petzow, G. Effenberg. Weinheim. VCH. – 1990. – V. 3. – 646 p.
49. Керр, В.Р. Использование водорода в качестве легирующего элемента. / В.Р. Керр и др. // Титан-80: Наука, технология, применение: Труды IV Международной конференции по титану. Япония, Киото: пер. с англ. – М.: ОНТИ ВИЛС, 1981. – Т. 4. – С. 216 – 236.
50. Попов, Л.Е. Механические свойства упорядоченных твердых растворов / Л.Е. Попов, Э.В. Козлов. – М.: Металлургия, 1970. – 217 с.
51. Гольдшмидт, Х.Д. Сплавы внедрения: в 2 т. Т. 2 / Х.Д. Гольдшмидт. – М.: Мир, 1971. – 464 с.

52. Гидридные системы / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
53. Вакуумный отжиг титановых конструкций / Б.А. Колачев, В.В. Садков, В.Д. Талалаев, А.В. Фишгойт. – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.
54. Massalski T.V. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM. Metals. Ohio, 1986 – 1987. – v. 1,2. – 2224 p.
55. San-Martin, Manchester F.D. The H - Ti System. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1987. – v.8. – №1. – pp. 30 – 42.
56. Габидуллин, Р.М. Термодинамический анализ системы титан – водород / Р.М. Габидуллин, Б.А. Колачев, А.А. Буханова // Титан. Metallovedenie i tekhnologiya. – М.: ВИЛС, 1978. – С. 419 – 427.
57. Влияние водорода на структуру и физические свойства α -сплавов титана / О.П. Назимов, А.А. Ильин, А.В. Мальков, Л.Н. Звонова // Физико-химическая механика материалов (ФХММ). – 1979. – Т. 15. – №3. – С. 24 – 30.
58. Водородная технология титановых сплавов / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов; под общ. ред. А.А. Ильина. – М.: МИСиС, 2002. – 392 с.
59. Термоводородная обработка титановых сплавов разных классов / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, Ю.В. Михайлов // Metallovedenie i tekhnologiya tsvetnykh spлавov. – М.: Наука, 1992. – С. 92 – 98.
60. Ильин, А.А. Научные основы и принципы построения технологических процессов термоводородной обработки титановых сплавов / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, М.Ю. Коллеров // Металлы (РАН). – 1994. – №4. – С. 157 – 168.
61. Ильин, А.А. Научные основы, технологии и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, В.К. Носов // Наука, производство и применение титана в условиях конверсии: Труды Международной научно-технической конференции по титану стран СНГ. – 1994. – Т. 1. – М.: ВИЛС. – С. 500 – 527.

62. 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. – pp. 2462 – 2469.

63. 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. – pp. 697 – 705.

64. Колачев, Б.А. Возможности и перспективы водородной технологии титановых сплавов / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.К. Носов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – №4. – С. 57 – 64.

65. 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. – pp. 211 – 223.

66. Ильин, А.А. Влияние температуры нагрева и скорости охлаждения на фазовый состав сплава ВТ23 / А.А. Ильин, М.Ю. Коллеров, М.Г. Экимян // МиТОМ. – 1987. – №3. – С. 60 – 63.

67. Колачев, Б.А. Достижения водородной технологии титановых сплавов / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.К. Носов, А.М. Мамонов // Технология легких сплавов. – 2007. – №3. – С. 10 – 26.

68. Ильин, А.А. Фазовые превращения в титановых сплавах, легированных водородом / А.А. Ильин // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1987. – № 1. – С. 96 – 101.

69. Ильин, А.А. Области и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов / А.А. Ильин, А.М. Мамонов, С.В. Скворцова // Металлы. – 2001. – №5. – С. 49 – 56.

70. Носов В.К. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов / В.К.Носов, Б.А.Колачев. – М.: Металлургия, 1986. – 118 с.

71. Влияние водорода на технологическую пластичность сплава Ti-9% Al / Б.А. Колачев, В.К. Носов, В.А. Ливанов и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1972. – №4. – С.137 – 142.

72. Константы взаимодействия металлов с газами / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.

73. Мамонов, А.М. Закономерности формирования фазового состава и структуры в жаропрочном титановом сплаве с интерметаллидным упрочнением при легировании водородом / А.М. Мамонов, Ю.Н. Кусакина, А.А. Ильин // Металлы (РАН). – 1999. – №3. – С. 84 – 87.

74. Губкин, С.И. Пластическая деформация металлов: в 3 т. Т. 3. Теория пластической обработки металлов / С.И. Губкин. – М.: «Металлургиздат», 1961. – 306 с.

75. Носов, В.К., Овчинников А.В. Водородное пластифицирование титановых сплавов: основные закономерности и направления использования / В.К. Носов, А.В. Овчинников // Технология легких сплавов. – 2008. – №3. – С. 10 – 18.

76. Влияние скорости деформации на эффект водородного пластифицирования титанового сплава ВТ20 в интервале температур 500 – 800 °С / И.О. Башкин, Е.Г. Понятовский, О.Н. Сеньков, В.Ю. Малышев // Физика металлов и металловедение. – 1990. – №2. – С. 170 – 177.

77. Овчинников, А.В. Водородное пластифицирование при горячей деформации титанового сплава ВТ20 / А.В. Овчинников, В.К. Носов, Л.А. Елагина // Технология легких сплавов. – 1990. – №4. – С. 42.

78. Влияние водорода на пластичность и сопротивление деформации жаропрочных титановых сплавов в интервале температур теплой деформации / А.В. Овчинников, В.К. Носов, Л.А. Елагина, Л.В. Андреева // Технология легких сплавов. – 1991. – №6. – С. 12.

79. Обоснование и опыт применения водородного пластифицирования при изготовлении полуфабрикатов и изделий из сплава на основе интерметаллида Ti_3Al / В.К. Носов, А.А. Ильин, А.М. Мамонов, А.В. Овчинников // Технология легких сплавов. – 2002. – №3. – С. 18 – 23.

80. Мурзинова, М.А. Влияние водорода на изменение микроструктуры титанового сплава ВТ9 при горячей деформации и вакуумном отжиге / М.А.

Мурзинова, Г.А. Салищев, Д.Д. Афоничев // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 98. – №6. – С. 73 – 81.

81. Гадельшин, М.Ш. Водородное пластифицирование титановых сплавов / М.Ш. Гадельшин, Л.И. Анисимова, Е.С. Бойцова // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2004. – №9 (17). – С. 26 – 29.

82. Влияние фазового состава и условий деформирования на эффект «водородного пластифицирования» водородсодержащих титановых сплавов / А.В. Овчинников, А.А. Ильин, В.К. Носов, Ю.Ю. Щугорев // Металлы. – 2007. – №5. – С. 69 – 76.

83. Овчинников, А.В. Получение листовых полуфабрикатов из жаропрочного титанового сплава ВТ25У с применением водородного пластифицирования / А.В. Овчинников, В.К. Носов, А.А. Ильин // Авиационная промышленность. – 2007. – №4. – С. 29 – 32.

84. Овчинников, А.В. Изотермическая штамповка заготовок лопаток из титанового сплава ВТ20 с применением технологии водородного пластифицирования / А.В. Овчинников, О.А. Поляков, В.К. Носов // Технология легких сплавов. – 2008. – №3. – С. 83 – 90.

85. Овчинников, А.В. Влияние системы легирования на эффективность водородного пластифицирования высокопрочных титановых сплавов / А.В. Овчинников, П.А. Нестеров, В.К. Носов // Сб. трудов Международной конференции "Ti-2009 в СНГ". – Украина, Одесса. – 17-20 мая, 2009. – С. 57 – 60.

86. Влияние водорода на механизм пластической деформации промышленных ($\alpha + \beta$) - титановых сплавов / М.Ю. Коллеров, А.В. Овчинников, М.Б. Афолина, В.С. Мамаев, А.А. Левочкин // Титан. – 2012. – №3. – С. 22 – 27.

87. Использование водородных технологий при производстве деформированных полуфабрикатов из сплава на основе алюминиды титана с повышенным комплексом механических свойств / А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, А.В. Овчинников, В.С. Спектор, О.Н. Гвоздева, В.А. Пожога // Титан. – 2013. – №2. – С. 13 – 17.

88. Эффект водородного пластифицирования при изотермической осадке титанового сплава ВТ9 / В.К. Носов, Л.А. Елагина, С.Б. Белова и др. // Кузнечно-штамповочное производство. – 1985. – № 5. – С. 28 – 30.

89. Анисимова, Л.И. Анализ диаграмм деформации титановых сплавов, легированных водородом / Л.И. Анисимова // – ФММ. – 1999. – Т. 87. – №5. – С. 94 – 103.

90. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б.Н.Арзамасов, А.Г.Братухин, Ю.С.Елисеев, Т.А.Панайоти. – М.: Издательство МГТУ им Н.Э.Баумана, 1999. – 400с.

91. Арзамасов, В.Н. Влияние режимов ионного азотирования на структуру и свойства титановых сплавов / В.Н. Арзамасов, В.И. Громов, М.Д. Сосков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1996. – №5. – С. 26 – 28.

92. Шашков, Д.П. Влияние азотирования на механические свойства и износостойкость титановых сплавов / Д.П. Шашков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – №6. – С. 20 – 26

93. Коррозионное поведение титановых сплавов с нитридными пленками в растворах соляной кислоты / В.Н. Федирко, И.Н. Погрелюк, О.И. Яскив, Д.М. Завербный // Защита металлов. – 1999. – Т.35. – №3. – С. 293 – 295.

94. Низкотемпературное вакуумное ионно - плазменное азотирование титановых сплавов разных классов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, В.С. Спектор, Е.А. Лукина, Л.М. Петров // Технология легких сплавов. – 2008. – №3 – С.103 – 110.

95. Коррозионная стойкость α - и $\alpha + \beta$ - титановых сплавов, подвергнутых вакуумной ионно - плазменной обработке / А.А. Ильин, Л.М. Петров, В.С. Спектор и др. // Международная конференция «Ti – 2008 в СНГ»: Сб. трудов. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 288 – 291.

96. Ильин, А.А. Количественная оценка обеспечения работоспособности титановых сплавов методами вакуумной ионно-плазменной обработки / А.А. Ильин, В.С. Спектор, Л.М. Петров // Авиационная промышленность. – 2005. – №2. – С. 27 – 32.

97. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава VT20 в различных структурных состояниях / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Е.А. Лукина, В.Н. Карпов, О.А. Поляков // *Металлы*. – 2005., – №2. – С. 38 – 44.

98. Влияние фазового состава и структуры на взаимодействие титановых сплавов с азотом при низкотемпературном ионном азотировании / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Л.М. Петров, Е.А. Лукина, А.А. Чернышева // *Металлы*. – 2006. – №5. – С.40 – 46.

99. Лукина, Е.А. Закономерности формирования структуры при ионно-вакуумном азотировании титановых сплавов: диссертация канд. техн. наук: 05.16.01 / Лукина Елена Александровна. – М., 2005. – 167 с.

100. Пожога, В.А. Закономерности формирования структуры, технологических и механических свойств сплава на основе алюминида титана при термоводородной обработке: диссертация канд. техн. наук: 05.16.01 / Пожога Василий Александрович. – М., 2017. – 137 с.

101. Чернышова, Ю.В. Закономерности влияния объемной и поверхностной структуры на электрохимическую коррозию имплантатов из сплавов на основе титана и никелида титана: диссертация канд. техн. наук: 05.16.01 / Чернышева Юлия Владимировна. – М., 2008. – 233 с.

102. Влияние комплексной технологии обработки на структурное состояние, физико-химические и эксплуатационные свойства сплава на основе алюминида титана / А.М. Мамонов, Ю.В. Чернышева, С.М. Сарычев, А.П. Нейман, В.А. Пожога // *Титан*. – 2015. – №3. – С. 38 – 45.

103. Вашуль, Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов: Пер. с нем. / Х. Вашуль. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.

104. Беккерт, М. Справочник по металлографическому травлению: Пер. с нем. / М. Беккерт, Х. Клемм. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.

105. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 1994. – 328 с.;

106. Ливанов, В.А. Водород в титане / В.А. Ливанов, А.А. Буханова, Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1962. – 246 с.

107. Назимов, О.П. Спектральное определение водорода в металлах / О.П. Назимов, А.А. Буханова // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27. – С. 963 – 973.

108. Русаков, А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.

109. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов: методическая рекомендация. – ВИЛС, 1975. – МР 18-36/СМИ-75. – 39 с.

110. Носов, В.К. Построение кривых текучести при изотермической осадке цилиндрических образцов / В.К. Носов, Г.И. Шипунов, А.В. Овчинников // Заводская лаборатория. – 1988. – Т. 54. – №5. – С. 82 – 85.

111. Теория образования текстур в металлах и сплавах / Я.Д. Вишняков, А.А. Бабарэко, С.А. Владимиров, И.В. Эгиз. – М.: Наука, 1979. – 343 с.

112. Вассерман, Г. Текстуры металлических материалов / Г. Вассерман, И. Гревен. – М.: Металлургия, 1969. – 654 с.

113. Смирнов, В.С. Текстурирование металлов при прокатке / В.С. Смирнов, В.Д. Дурнев. – М.: Металлургия, 1971. – 254 с.

114. Бородкина, М.М. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов / М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор. – М.: Металлургия, 1981. – 272 с.

115. Золоторевский, В.С. Механические свойства материалов: Учебник для вузов / В.С. Золоторевский. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.

116. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: в 2 т. Т.1. Методы обработки данных / Н. Джонсон, Ф. Лион. – М.: Мир, 1980. – 512 с.

117. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, А.В. Хорошилов, Г.М. Флорианович. – М.: Физматлит, 2006. – 376 с.

118. ГОСТ 9.912-89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – М.:

Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1989. – 19 с.

119. Фокин, М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов / М.Н. Фокин, К.А. Жигалова. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.

120. Ночовная, Н.А. Интерметаллиды на основе титана. Анализ состояния вопроса / Н.А. Ночовная, В.И. Иванов // Титан. – 2007. – № 1. – С. 44 – 48.

121. Lutjering G., Proske G., Terlinde G. Influence of Microstructure, Texture and Environment on Tensile Properties of Super Alpha 2 // Titanium - 95 Science and Technology: Proceedings of the Eighth World Conference on Titanium (Birmingham, UK 22-26 October 1995). Institute of Materials. – 1996. – Vol. 1. – pp. 332 – 339.

122. Egry I., Brooks R., Holland-Mozitz D., Novakovic R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R. Temperophysical Properties of Titanium Aluminides // Ti-2007 Science and Technology: Proceedings of the 11th World Conference on Titanium (Kyoto, Japan 3-7 June 2007). The Japan Institute of Metals. – 2007. – Vol. 1. – pp. 671 – 674.

123. Roth-Fagaraseanu D., Appel F. TiAl – New Opportunity in the Aerospace Industry // Ti-2003 Science and Technology: Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Hamburg, Germany 13-18 July 2003). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2003. – Vol. 5. – pp. 2899 – 2907.

124. Hervier Z., Belaygue P., Alexis J., Petit J.-A., Uginet J.-F. Titanium Alloys for High Temperature Applications // Ti-2007 Science and Technology: Proceedings of the 11th World Conference on Titanium (Kyoto, Japan 3-7 June 2007). The Japan Institute of Metals. – 2007. – Vol. 2. – pp. 1349 – 1353.

125. Heritier P. Titanium for High Strength Aerospace Forgings // Ti-2007 Science and Technology: Proceedings of the 11th World Conference on Titanium (Kyoto, Japan 3-7 June 2007). The Japan Institute of Metals. – 2007. – Vol. 2. – pp. 1313 – 1317.

126. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications / Donald M. Brunette – Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; London; Mailand; Paris; Singapur; Tokio; Springer, 2001 (Engineering materials)

127. Titanium and Titanium Alloys / Edited by C. Leyens and M. Peters – WILEY – VCH GmbH & Co. KGaA. – 2004. – pp. 412 – 438.

128. Применение материалов на основе титана для изготовления медицинских имплантатов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, А.М. Мамонов, В.Н. Карпов // Металлы. – 2002. – №3. – С. 97 – 104.

129. Материаловедческие и технологические аспекты проектирования высоконагруженных имплантатов из титановых сплавов / В.Н. Карпов, А.М. Мамонов, В.С. Спектор, В.И. Мона, Д.А. Шавырин // Титан. – 2010. – №3. – С. 43 – 51.

130. Влияние легирования водородом на структуру и сопротивление пластической деформации высокомодульного опытного титанового сплава с повышенным содержанием алюминия / А.М. Мамонов, С.С. Слезов, О.А. Поляков, А.П. Нейман, Е.О. Агаркова // Титан. – 2017. – №4. – С. 17 – 23.

131. Формирование термически стабильной структуры в титановом сплаве с повышенным содержанием алюминия при термоводородной обработке / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, О.Н. Гвоздева, В.А. Пожого // Титан. – 2012. – №2. – С. 4 – 10.

132. Мамонов, А.М. Научные основы и технология термоводородной обработки полуфабрикатов и изделий из конструкционных и жаропрочных титановых сплавов: диссертация д-ра техн. наук. ФГБОУ ВПО «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», Москва, 2011 г.

133. Теоретический анализ процессов упорядочения в сплаве на основе Ti_3Al . Влияние водорода на устойчивость интерметаллида Ti_3Al / С.П. Белов, А.А. Ильин, А.М. Мамонов, А.В. Александрова // Металлы (РАН). – 1994. – №2. – С. 76 – 80.

134. Кусакина, Ю.Н. Формирование фазового состава, структуры и свойств жаропрочных титановых сплавов с интерметаллидным упрочнением при термоводородной обработке: диссертация канд. техн. наук: 05.16.01 / Кусакина Юлия Николаевна. – М., 1998. – 198 с.

135. 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.

136. Физико-химические и технологические основы формирования термостабильных структур бимодального типа в жаропрочных титановых сплавах и сплавах на основе алюминидов титана при обратимом легировании водородом / А.М. Мамонов, С.В. Скворцова, Е.О. Агаркова, О.З. Умарова // *Титан*. – 2013. – №3. – С. 9 – 16.

137. Влияние пластической деформации и термоводородной обработки на фазовый состав, структуру и кристаллографическую текстуру высокомодульного титанового сплава / А.М. Мамонов, С.С. Слезов, Е.О. Агаркова, А.П. Нейман, О.А. Поляков // *Титан*. – 2018. – №3. – С. 4 – 10.

138. Ноткин, А.Б. Анализ составных электронограмм от объемноцентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной фаз / А.Б. Ноткин, Л.М. Утевский, П.В. Терентьева, М.П. Усиков // *Заводская лаборатория*. – 1973 – №8.

139. Влияние ионного азотирования на формирование структуры поверхностных слоев титановых сплавов и сталей / А.А. Ильин, Л.М. Петров, С.Я. Бецофен, А.Н. Луценко, Кен Су Со // *Матер. 15 межд. конф. “Взаимодействие ионов с поверхностью” (ВИП-2001)*. – 2001. – Т. 1. – С. 120 – 123.

140. Низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование титановых сплавов разных классов / А.А. Ильин, С.В. Скворцова, В.С. Спектор, Е.А. Лукина, Л.М. Петров // *Технология легких сплавов*. – 2008. – №3. – С. 103 – 110.

141. Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на структуру и свойства поверхности сплава на основе алюминидов титана / А.М. Мамонов, С.М. Сарычев, О.З. Умарова, А.В. Козуютов, И.С. Лобода // *Титан*. – 2014. – №2. – С. 4 – 10.

142. Исследование коррозионной стойкости биоматериалов на основе титана и никелида титана / А.А. Ильин, Д.Е. Гусев, Ю.В. Чернышова, В.Н. Карпов, Е.А. Рощина // Технология легких сплавов. – 2007. – №3. – С. 123 – 130.

ПРИЛОЖЕНИЕ



-171-

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ИМПЛАНТАТЫ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНОЛОГИИ»
АО «ИМПЛАНТ МТ»

тел: +7 (495) 7-403-403
e-mail: amt@implants.ru
адрес: 121552, Москва, ул. Оршанская, дом 5, ком. 1

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора АО «Имплант МТ»



Салтыков В.Н.
2020 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Слезова Семена Сергеевича «Влияние водородной и ионно - плазменной обработки на структуру и комплекс свойств титанового сплава с интерметаллидным упрочнением», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 - «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Слезова С.С. «Влияние водородной и ионно - плазменной обработки на структуру и комплекс свойств титанового сплава с интерметаллидным упрочнением» использованы для разработки технологий обработки крупногабаритных режущих ортопедических инструментов из титановых сплавов. Разработки включены в перспективный план работы конструкторско - технологического отдела и производственной базы предприятия.

Технический директор
АО «Имплант МТ»



Карпов В.Н.